

**Untersuchungen zu
sicherheitstechnisch
bedeutsamen Aspekten
bei der Dekontamination
von Reaktorkühlkreisläufen
in Kernkraftwerken**

Untersuchungen zu sicherheitstechnisch bedeutsamen Aspekten bei der Dekontamination von Reaktorkühlkreisläufen in Kernkraftwerken

Stephan Faust
Isabell Fleck
Uwe Jendrich
Frank Michel

März 2018

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende F&E-Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) unter dem Kennzeichen 4715R01342 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Deskriptoren

Ablagerung aktivierter Korrosionsprodukte, Aktivitätsaufbau, Betriebserfahrung, Dekontaminationsverfahren, Optimierungsansätze, Primärkreisdekontamination FSD, Reaktorkühlkreislauf

Kurzfassung

Der Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen von LWR ist insbesondere auf die Ablagerung aktivierter Korrosionsprodukte zurückzuführen. Im Allgemeinen besteht eine auf den Primärkreiswerkstoffen gebildete Oxidschicht aus einer dünnen inneren Schutzschicht und einer größeren äußeren Schicht, die von einem dynamischen Gleichgewicht aus Löse- und Abscheidevorgängen von Korrosionsprodukten geprägt ist. Die Oxidschichten von DWR- und SWR-Anlagen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und Dicke. ^{60}Co aus cobalthaltigen Werkstoffen findet als harter Gammastrahler bei der Thematik des Aktivitätsaufbaus besondere Beachtung.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Dekontaminationsverfahren entwickelt. In Deutschland kommen HP/CORD UV von AREVA, Nitrox-E von Westinghouse und ASDOC_D (-MOD) von NIS Siempelkamp zur Anwendung. Daneben gibt es einige Verfahren auf dem Markt, die in Deutschland nicht (mehr) zum Einsatz kommen: u. a. LOMI, CAN-DEREM und CITROX. Speziell für Dekontaminationen vor dem Rückbau wurde das EPRI-DFD(X)-Verfahren entwickelt.

In der Vergangenheit wurden in Deutschland und international zahlreiche Primärkreisdekontaminationen (FSD) durchgeführt. Die meisten dieser FSD verliefen ohne Komplikationen und der erreichte Dekontaminationserfolg war oftmals mehr als zufriedenstellend. Aus der Auswertung der Betriebserfahrung (meldepflichtige Ereignisse, IRS-Meldungen) ergeben sich nur wenige Informationen im Zusammenhang mit Dekontaminationen. Die sicherheitstechnische Bedeutung dieser Ereignisse war in den meisten Fällen gering. Im Rahmen von Anlagenbesuchen konnten Informationen zu Planungsdetails und Erfahrungen der Anlagen gewonnen werden.

Aus den Auswertungen ergeben sich die potenziellen technischen Auswirkungen „übermäßiger Grundwerkstoffabtrag“, „Partikelfracht“ und „Gasentwicklung“. Insbesondere im Leistungsbetrieb können diese Auswirkungen erheblich sein und zu Systembeeinträchtigungen führen. In den Empfehlungen in GRS-Weiterleitungsnachrichten wurden die Aspekte „übermäßiger Grundwerkstoffabtrag“ und „Entwicklung reaktiver Gase“ bereits behandelt. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wurden zusätzlich Optimierungsansätze zu den Aspekten „Partikelfracht“, „nicht-reaktive Gase“, „Einbeziehen von Systemen außerhalb des Dekontaminationsbereiches in die Materialverträglichkeitsbetrachtung“, „Berücksichtigung von Vorschädigungen“ und „Gebäude-Statik“ sowie zu organisatorischen bzw. prozessualen Aspekten abgeleitet.

Abstract

The activity build-up in the reactor coolant circuits of LWR is mainly due to the deposition of activated corrosion products. In most cases, the oxide layer on the surface of the primary circuit materials consists of a thin inner layer and a coarse outer layer. Especially the latter one is determined by a dynamic equilibrium of deposition and dissolution processes. Thickness and composition of the oxide layer differ from PWR to BWR. In the context of activity build-up, special attention is paid to ^{60}Co because of its radiological importance.

Several decontamination techniques have been developed for decades. In Germany HP/CORD UV from AREVA, Nitrox-E from Westinghouse, and ASDOC_D (-MOD) from NIS Siempelkamp are used. Beyond this, techniques like, e.g., LOMI, CAN-DEREM, and CITROX are available. They are, however, not used in Germany (anymore). The EPRI-DFD(X) technique was developed particularly for decontamination prior to decommissioning.

A large number of full system decontaminations have been performed in Germany and worldwide, most of them without complications and with great success. When analysing the operating experience (German reportable events, IRS reports), only little information in the context of decontamination can be derived. The safety significance was mostly low. During plant visits, information concerning planning details and plant experience could be gained.

The evaluation revealed the potential impacts “excessive base metal removal”, “particle load”, and “gas formation”. Especially in operating plants, the impact may be remarkable and lead to the disturbance of (safety-significant) systems. Recommendations in information notices published by GRS already dealt with the impacts “excessive base metal removal” and “formation of reactive gases”. Based on the evaluations performed in this project, optimisation approaches concerning the aspects “particle load”, “non-reactive gases”, “inclusion of systems outside the decontamination area into the materials compatibility assessment”, “consideration of pre-existing damages”, and “static of buildings” as well as organisational and procedural aspects have been formulated.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung.....	I
	Abstract.....	II
1	Einleitung	1
2	Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen.....	5
2.1	Korrosion im Primärkreislauf.....	6
2.2	Aktivierung.....	11
2.3	Transportvorgänge und Vorgänge an Grenzflächen	14
2.4	Werkstoffauswahl	19
2.5	Auswirkungen der Wasserchemie (DWR).....	20
2.6	Auswirkungen der Wasserchemie (SWR)	23
2.7	Spezielle Fahrweisen.....	24
2.7.1	Einsatz von Zink	24
2.7.2	Einsatz von ¹⁰ B	26
2.7.3	Einspeisung von Wasserstoff und Edelmetallen	26
2.8	Kühlmittelreinigung	27
2.9	Entwicklung der Dosisleistung	28
3	Dekontaminationsverfahren in Reaktorkühlkreisläufen	31
3.1	Allgemeine Auswahlkriterien für Dekontaminationsverfahren.....	32
3.2	Vergleich der Verfahren.....	34
3.2.1	Allgemeine Wirkungsweise	35
3.2.2	Einsatzgebiete	37
3.3	Vorstellung verschiedener Verfahren	38
3.3.1	HP CORD UV und verwandte Verfahren	39
3.3.2	LOMI und verwandte Verfahren	44
3.3.3	CITROX- und verwandte Verfahren	45
3.3.4	CAN-DECON, CAN-DEREM und verwandte Verfahren.....	47
3.3.5	Weitere chemische Verfahren.....	48

3.3.6	Nicht-chemische Verfahren.....	53
3.3.7	Überblick	57
3.4	Auswirkungen von Dekontaminationsverfahren	59
3.4.1	Generelle Aspekte der Komponentenintegrität.....	59
3.4.2	Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Geometrie	60
3.4.3	Schlussbemerkungen	60
4	Betriebserfahrung mit Dekontamination von Reaktorkühlkreisläufen	61
4.1	Deutsche Betriebserfahrung	61
4.1.1	Dekontamination in KKU /TOP 13/.....	62
4.1.2	Dekontamination in KKP-1 /JÜR 15/.....	64
4.1.3	Dekontamination in KKG /STI 12/, /STE 12/.....	66
4.1.4	Dekontamination in KKS	67
4.1.5	Dekontamination in KKI-1 /FIS 15/.....	67
4.1.6	Dekontamination in KWO /TOP 08/	69
4.1.7	Dekontamination mit ASDOC_D (-MOD)	69
4.1.8	Weitere Ereignisse in deutschen Anlagen in Zusammenhang mit Dekontaminationen.....	74
4.2	Internationale Betriebserfahrung.....	77
4.2.1	FSD der US-DWR-Anlage Indian Point 2 im Jahr 1995	79
4.2.2	FSD in Barsebäck /BAS 08/.....	81
4.2.3	Nicht durchgeführte Dekontamination	82
4.2.4	Ablagerungen an Abstandhaltern.....	82
4.2.5	Behinderte Kühlmittelströmung	83
4.2.6	Hohe Leitfähigkeit im Reaktorkühlkreislauf	84
4.3	Allgemeine Erkenntnisse aus den bisherigen FSD.....	84
5	Auswirkungen bisheriger Dekontaminationen und Ableitung von Optimierungsansätzen für deutsche Anlagen	87
5.1	Auswirkungen von Dekontaminationsverfahren	87
5.1.1	Werkstoffabtrag	88
5.1.2	Partikelfracht.....	88

5.1.3	Entwicklung (reaktiver) Gase	89
5.2	Relevanz der Auswirkungen unter sicherheitstechnischen Aspekten	89
5.3	Bisherige Empfehlungen für Dekontaminationen in deutschen Anlagen ..	90
5.3.1	Qualifikation des Verfahrens, Materialverträglichkeit.....	91
5.3.2	Verfügbarkeit sicherheitstechnisch wichtiger Systeme während FSD	92
5.3.3	Sicherer Abschluss des mit Dekontaminationschemikalien gefüllten Systembereiches	92
5.3.4	Bewertung reaktionsfähiger Gase	93
5.3.5	Prüfungen nach der FSD	94
5.4	Zusätzliche technische Optimierungsansätze	94
5.4.1	Reduzierung der Partikelfracht.....	94
5.4.2	Einbeziehen von Systemen außerhalb des Dekontaminationsbereichs in die Materialverträglichkeitsbetrachtung	95
5.4.3	Berücksichtigung von Vorschädigungen	96
5.4.4	Bewertung nicht-reaktiver Gase.....	96
5.4.5	Gebäude-Statik.....	97
5.5	Organisatorische bzw. prozessuale Aspekte.....	97
5.5.1	Regelung von Verantwortlichkeiten/Schnittstellen.....	98
5.5.2	Verfahrensanweisungen	98
5.5.3	Zentrales Prozessbild/Prozessdatenbank	98
5.6	Schlussfolgerungen	99
6	Zusammenfassung	101
6.1	Aktivitätsaufbau	101
6.2	Dekontaminationsverfahren	102
6.3	Betriebserfahrung	103
6.4	Schlussfolgerungen	104
	Literaturverzeichnis.....	107
	Abkürzungsverzeichnis.....	117
	Tabellenverzeichnis.....	119

	Abbildungsverzeichnis.....	120
A	Anhang: Teilnahme KONTEC-Konferenz	121
A.1	Fachlich-wissenschaftliche Erkenntnisse	121
A.2	Kontaktaufnahmen.....	122

1 Einleitung

Beim Betrieb von Leichtwasserreaktoren bilden sich auf den Innenoberflächen der Primärkreis Komponenten und anderer, mit Reaktorwasser beaufschlagten, Komponenten Beläge, die teilweise aus aktivierten Korrosionsprodukten bestehen. Im Fall von Brennstabschäden können sich auch Spaltprodukte ablagern. Eine Dekontamination dieser Komponenten, d. h. eine Auflösung und ein Austrag der Beläge, kann sinnvoll sein, um die Strahlenbelastung des Personals bei nachfolgenden Arbeiten an diesen Komponenten oder in deren Nähe zu reduzieren. In einigen Anlagen wurden in den 1980er- und 1990er-Jahren Teilsysteme (z. B. Kühlmittelumwälzschleifen in einigen US-SWR) regelmäßig vor der Durchführung von Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten dekontaminiert /EPRI 99/. Im Zusammenspiel mit anderen Maßnahmen konnten so die Personendosen effektiv reduziert werden (siehe Abb. 1.1). Im Wesentlichen in den 1980er- und zu Beginn der 1990er-Jahre wurden Primärkreisdekontaminationen in WWER-Anlagen regelmäßig während der Revisionen durchgeführt, um die Dosisleistung für die anstehenden Arbeiten zu senken /EWN 95/. Bei Anlagen in der Nachbetriebsphase wird üblicherweise eine Systemdekontamination des Reaktorkühlkreises und der angrenzenden Hilfs- und Nebenanlagen durchgeführt, um die Strahlenbelastung während der folgenden Rückbauphase soweit wie möglich zu verringern. Eine Primärkreisdekontamination vor dem Rückbau ist das weltweit am häufigsten durchgeführte Vorgehen /NEE 97/, /BAS 12/.

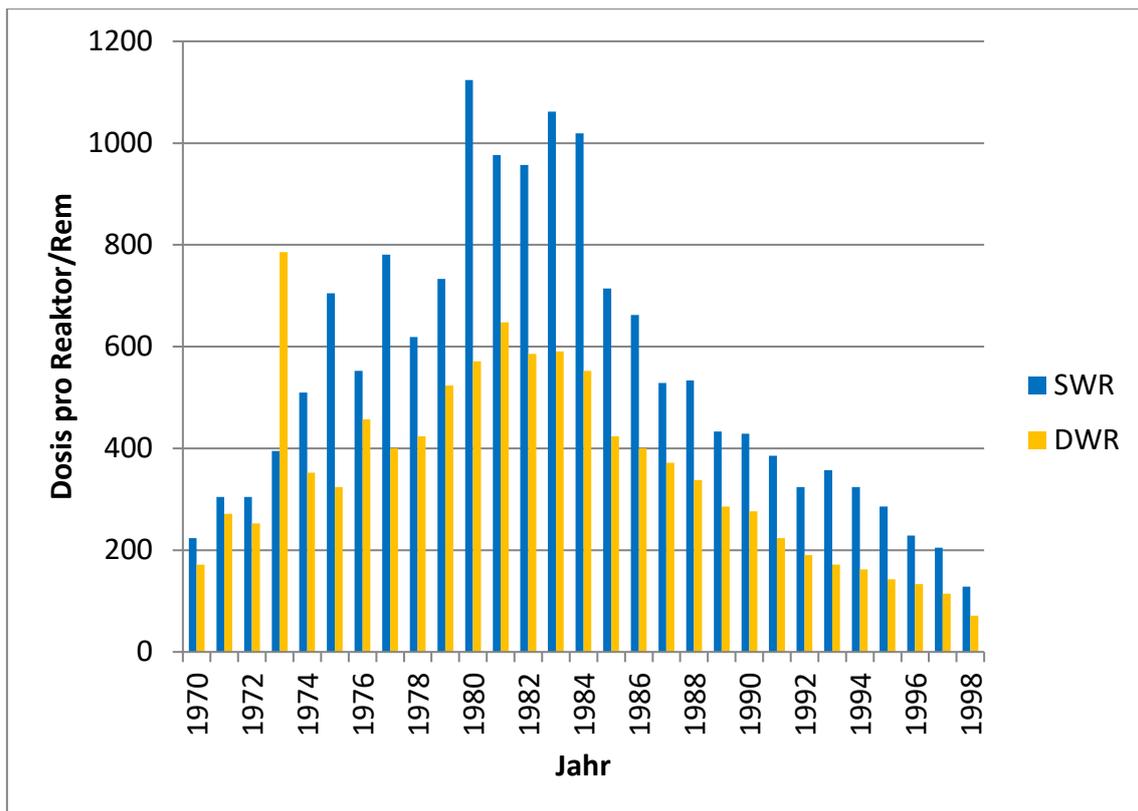


Abb. 1.1 Mittlere jährliche Strahlenexposition des Personals in US-DWR- und -SWR-Anlagen im Zeitraum 1970 - 1998 (nach /EPRI 99/)

Sowohl im Leistungsbetrieb als auch vorlaufend zum Rückbau ist es das Ziel des Aktivitätsaustrags, die Ortsdosisleistung an Orten zu vermindern, die vom Personal begangen werden müssen, insbesondere in Hinblick auf Revisions- und Rückbauarbeiten. Bei Anlagen im Nachbetrieb wird darüber hinaus eine Minimierung des radioaktiven metallischen Abfalls durch eine Erhöhung der Quote freizugebender Bauteile/Komponenten beim Rückbau angestrebt. Allerdings muss der bei der FSD (Full System Decontamination, Primärkreisdekontamination) anfallende Sekundärabfall bei der Abfallbilanz berücksichtigt werden. Nach einer erfolgreichen FSD kann beim weiteren Rückbau meist ein geringerer Aufwand für den Strahlenschutz getrieben werden (z. B. weniger/keine Abschirmungen notwendig). Ein weiterer Vorteil ist, dass anschließend oftmals einfachere, effizientere und/oder preiswertere Zerlegetechniken eingesetzt werden können /NEE 97/, /BAS 12/.

In der Vergangenheit wurden verschiedene Dekontaminationsverfahren entwickelt. Ihre Anwendbarkeit bzw. ihr Dekontaminationserfolg hängt in erheblichem Maße vom Aktivitätsaufbau bzw. der Beschaffenheit der aktivierten Schichten ab, die abgetragen werden

sollen. Weitere Einflussgrößen – auch auf den Oxidschichtaufbau – sind verbaute Werkstoffe, Wasserchemie und Fahrweisen während des Betriebes. Im Laufe der Zeit bzw. mit steigender Betriebserfahrung wurden einige Verfahren konsequent weiterentwickelt bzw. optimiert, was u. a. zu höheren Dekontaminationsfaktoren, besserer Materialverträglichkeit, geringeren Abfallmengen und/oder Kosten führte.

Die angewandten Verfahren sollen die Integrität und Funktionsfähigkeit der beaufschlagten Komponenten sowie weiterer sicherheitstechnisch bedeutsamer technischer Einrichtungen nicht beeinträchtigen. Bei der Durchführung von Dekontaminationsmaßnahmen sind – neben vielen positiven Erfahrungen mit FSD – allerdings verschiedene Ereignisse aufgetreten, bei denen es zu unerwarteten Schädigungen von Komponenten durch Dekontaminationschemikalien oder zu Ansammlungen von Wasserstoff kam.

Übergeordnetes Ziel des Projektes ist es daher, die mögliche Gefährdung technischer Einrichtungen in Kernkraftwerken bei der Dekontamination von Kreisläufen systematisch zu analysieren und aus den gewonnenen Erkenntnissen Optimierungsansätze für die Dekontamination der noch im Leistungs- oder Nachbetrieb verbliebenen deutschen Kernkraftwerke abzuleiten. Dabei werden sowohl werkstofftechnische als auch verfahrenstechnische Gesichtspunkte betrachtet.

Dazu wird im folgenden Kapitel 2 der Stand von Wissenschaft und Technik zur Bildung von Spalt- und Aktivierungsprodukten, ihrem Übertritt in das Reaktorkühlmittel sowie zum Aktivitätsaufbau in DWR und SWR aufgezeigt. Anschließend werden in Kapitel 3 verschiedene Dekontaminationsverfahren vorgestellt, verglichen und ihr Einfluss auf die Komponentenintegrität diskutiert. Kapitel 4 beinhaltet eine Auswertung der deutschen und internationalen Betriebserfahrung zum Thema (Primärkreis-) Dekontamination. Diese drei Kapitel werden in Kapitel 5 inhaltlich zusammengeführt. Dort werden zusammenfassend die Auswirkungen der Dekontamination und deren Relevanz für deutsche Anlagen diskutiert sowie Optimierungsansätze für (Primärkreis-) Dekontamination in den noch im Leistungs- und Nachbetrieb verbliebenen deutschen Anlagen abgeleitet. Kapitel 6 fasst die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse zusammen.

2 Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen

Der Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen trägt wesentlich zu der Strahlungsdosis bei, der das Personal während Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten ausgesetzt ist. Daher sind viele Maßnahmen durchgeführt worden, die aus dem Aktivitätsaufbau resultierende Strahlendosis nach dem ALARA-Prinzip zu reduzieren. Als Resultat hat die berufliche Strahlenexposition in Kernkraftwerken seit Beginn der 1990er-Jahre deutlich abgenommen. Der Erfolg dieser Maßnahmen ist in Abb. 1.1 und Abb. 2.1 zu erkennen /NEA 14/.

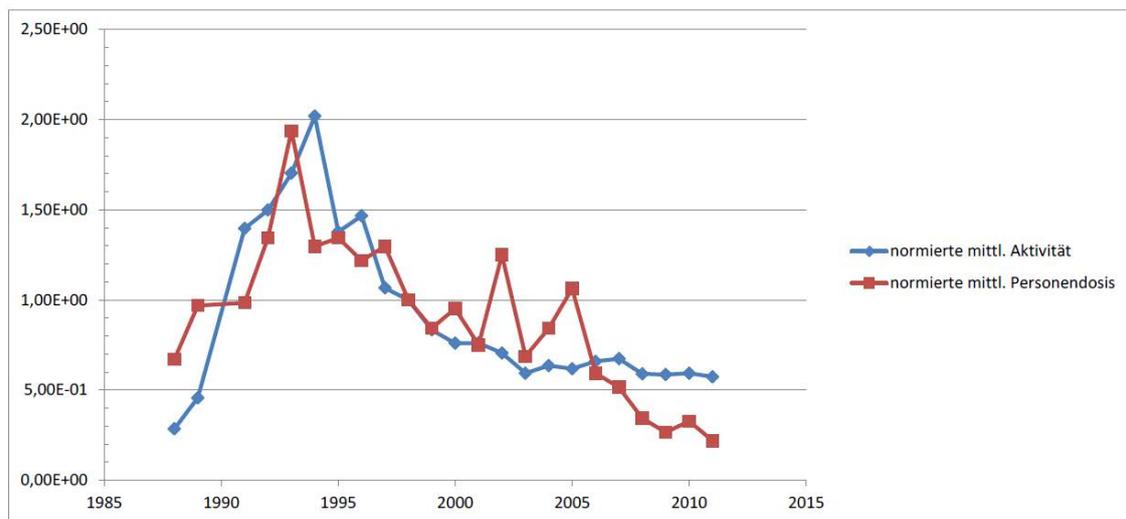


Abb. 2.1 Relative Aktivität (blau) und relative mittlere Personendosis des Eigenpersonals (rot) in einem Konvoi-DWR. Die Werte sind jeweils auf den Zeitpunkt 1998 = 1 normiert /ART 16/

Es werden drei Hauptquellen für den Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen unterschieden. Dazu gehören Spaltprodukte, die aus defekten Brennstäben austreten können, aktiviertes Primärkühlmittel sowie aktivierte Korrosionsprodukte. Letztere haben nach dem Abschalten des Reaktors den größten Anteil an der Aktivierung /RAF 05/. Bei ihnen wird unterschieden zwischen Korrosionsprodukten, die außerhalb des Kerns entstanden sind und solchen, die von den im Kern verbauten Werkstoffen stammen /NEA 14/. Eine wesentliche Rolle bei der Reduzierung des Aktivitätsaufbaus spielt die Wasserchemie des Primärkreislaufs. Sie stellt ein komplexes Aufgabengebiet dar, kann jedoch dazu beitragen, die Verbreitung der Aktivität im System zu reduzieren und Korrosion zu vermindern /IAEA 11/, /NEA 14/. Große Fortschritte in der Reduzierung der Aktivierung wurden durch die Optimierung der Primärwasserchemie, die Zugabe von Additiven (z. B. Zink) und durch Veränderungen in der Werkstoffauswahl erzielt. Eine

Oberflächendekontamination ist ein bewährtes Mittel, um die an den Oberflächen anhaftende Aktivität aus dem System auszutragen /ILG 08/.

2.1 Korrosion im Primärkreislauf

Die im Primärkreis verbauten Werkstoffe sind unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch nicht stabil. Durch die Bildung einer stabilen Oxidschicht, die das Grundmetall vom Primärkühlmittel trennt, wird die Korrosion jedoch stark verlangsamt. Diese oxidischen Schutzschichten, wie sie z. B. auf austenitischem Stahl gebildet werden, bestehen aus einer feinkörnigen und kompakten inneren sowie einer gröberen und inhomogenen äußeren Schicht, wie in Abb. 2.2 dargestellt /IAEA 12/. Auf der inneren Schutzschicht bildet sich eine äußere Oxidschicht, die von einem dynamischen Gleichgewicht aus Löse- und Abscheidvorgängen geprägt ist /BOL 13/, /TOP 13/.

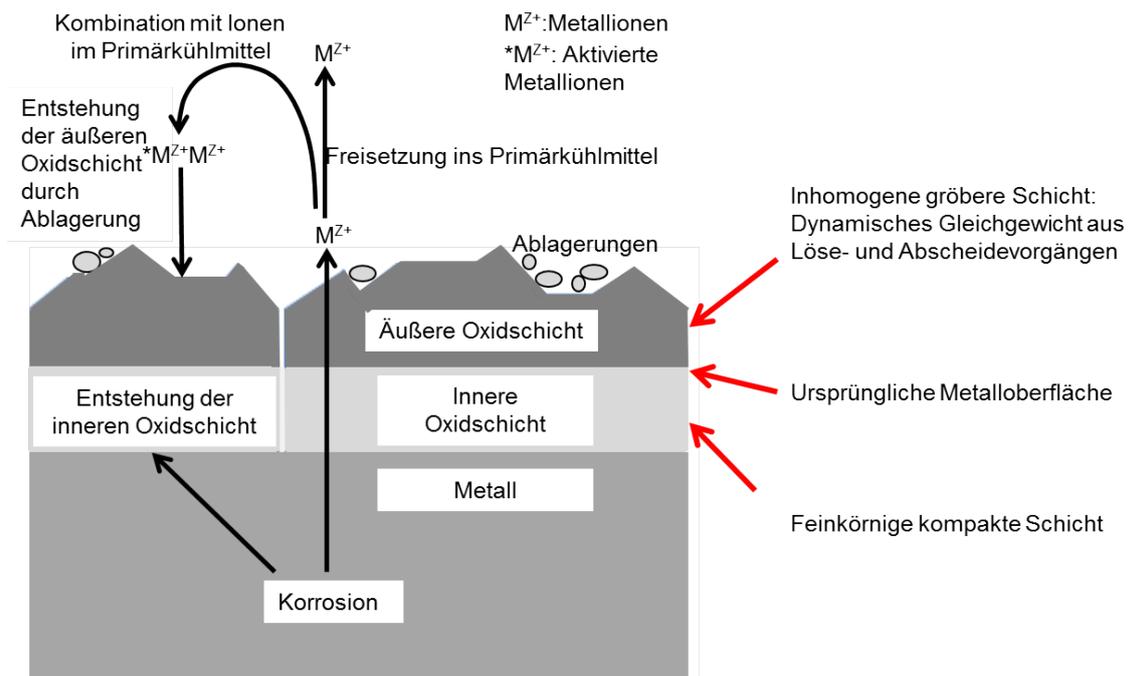


Abb. 2.2 Doppelschicht aus kompakter innerer und gröberer äußerer Oxidschicht und typische Lösungs- und Ablagerungsprozesse (nach /IAEA 12/)

Die innere Oxidschicht wächst dabei von der Oberfläche aus nach innen und bildet sich schnell innerhalb der ersten Wochen des Betriebes durch Korrosion des Grundwerkstoffes. Ihre Zusammensetzung ist durch die physikalischen und chemischen Bedingungen der Umgebung und durch die Zusammensetzung des jeweiligen Werkstoffes bestimmt.

Die Korrosionsgeschwindigkeit zeigt dabei einen asymptotischen Verlauf. Zunächst ist sie hoch, dann langsamer, bis sie – für Werkstoffe mit geschlossenen Passivschichten – schließlich sogar gegen Null geht. Wird diese Schicht z. B. durch Dekontamination entfernt, so steigt die Korrosionsgeschwindigkeit wieder an, bis sich die Schicht neu gebildet hat /EPRI 99/.

Im Bereich hoher Temperaturen (z. B. Primärkreis) ist die Oxidschicht relativ dünn, haftet aber fest an der Oberfläche. In kälteren Bereichen (z. B. Hilfssysteme oder Brennelementlagerbecken) entstehen hingegen eher voluminösere, locker anhaftende Ablagerungen. Aktivierte gelöste Korrosionsprodukte und ggf. Spaltprodukte können in die Oxidschichten eingebaut werden und verursachen entsprechend höhere Ortsdosisleistungen im Bereich der jeweiligen Systeme. Die Zusammensetzung und Dicke der Oxidschichten haben einen großen Einfluss auf die Strahlendosis, der das Personal im Kraftwerk beispielsweise bei Instandhaltungsarbeiten ausgesetzt ist. Neben der baulichen Gestaltung der Anlagen, der Reduzierung der Expositionsdauer des Personals durch automatisierte Prozesse und der Dekontamination der Anlage ist die Reduzierung der im Betrieb erzeugten Radionuklide ein wesentlicher Aspekt bei der Verringerung der Strahlendosis. Es wird daher versucht, die allgemeine Korrosion so weit wie möglich herabzusetzen, um dadurch eine möglichst geringe Kontamination im Primärkreis zu erreichen /IAEA 12/.

Tab. 2.1 zeigt Beispiele für die Ablagerungsdicke und –dichte für Oberflächen auf Rohrleitungen und Dampferzeugerheizrohren in DWR-Anlagen sowie Oberflächen auf Rohrleitungen und Wärmetauscherrohren in SWR-Anlagen.

Tab. 2.1 Typische Eigenschaften von Ablagerungen in DWR- und SWR-Anlagen (nach /EPRI 99/)

Oberfläche	Ablagerungsdicke [μm]	Ablagerungsdichte [g/cm^3]	Spezifisches Gewicht [mg/cm^2]
DWR-Rohrleitungen	3	4	1,2
DWR-DE-Heizrohre	2	4	0,8
SWR-Rohrleitungen	10	3,5	3,5
SWR-Wärmetauscherrohre	50	3,5	17,5

In DWR-Anlagen hat der Werkstoff der Dampferzeuger-Heizrohre aufgrund der großen Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf den Aktivitätsaufbau. Bei einer 4-Loop-Anlage stellen die Dampferzeuger-Heizrohre eine Oberfläche von ca. 17.500 m² dar, der

ganze restliche Primärkreis ca. 4.500 m². Die Chemie des Primärkreises ist daher in der Regel auf die Eigenschaften des Dampferzeuger-Heizrohrwerkstoffs hin optimiert /BOL 13/, /TOP 13/. In DWR von Siemens/KWU handelt es sich dabei um einen hochlegierten Stahl mit den Bezeichnungen X10 NiCrAlTi 32 20 oder 1.4876.

Das Zirconiumdioxid (ZrO₂) der Brennelement-Hüllrohre spielt hingegen beim Aufbau der Oxidschichten auf anderen Komponenten des Reaktorkühlkreislaufs kaum eine Rolle. Es wird weder in die Oxidschichten eingebaut noch ist es Bestandteil des Korrosionsproduktinventars /EPRI 99/.

Die großen Rohrleitungen des Wasser-Dampf-Kreislaufs in SWR-Anlagen sind üblicherweise aus ferritischen Werkstoffen gefertigt, die generell eine erhöhte Korrosionsneigung besitzen. Dazu kommt dessen deutlich größere Oberfläche. Beides sind – neben der unterschiedlichen Wasserchemie – Gründe für die dickeren Oxidschichten im Vergleich zu DWR-Anlagen (vgl. Tab. 2.1). Im Fall von SWR-Anlagen variieren die Schichtdicken auch stärker von Anlage zu Anlage. DWR-Anlagen zeigen auch deshalb geringere Oxidschichtdicken, da der hohe pH-Wert und die reduzierenden Bedingungen der Korrosion entgegen wirken /EPRI 99/. Tab. 2.3 zeigt typische chemische Zusammensetzungen der Oxidschichten für DWR- und SWR-Anlagen, wobei es sich um eine vereinfachte Betrachtung handelt. Im konkreten Fall hängt die Zusammensetzung der Oxidschichten auch von den verbauten Werkstoffen ab. Außerdem sind die Grenzen zwischen innerer und äußerer Oxidschicht in der Realität nicht immer klar erkennbar. Die hier gezeigten Betrachtungen für SWR-Anlagen gelten für NWC- (Normal Water Chemistry) Bedingungen, wie sie in deutschen SWR-Anlagen vorliegen. Bei Anwendung von HWC (Hydrogen Water Chemistry) liegen höhere Gehalte an Chrom und Nickel in den Oxidschichten vor /EPRI 99/.

Tab. 2.2 Grundsätzlicher Aufbau von Oxidschichten in DWR- und SWR-Anlagen (nach /EPRI 99/)

Reaktortyp	Innere Schicht	Äußere Schicht
DWR	Cr ₂ O ₃ Ni _x Fe _{1-x} OFe _y Cr _{2-y} O ₃	NiOFe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
SWR	Ni _x Fe _{1-x} OFe _y Cr _{2-y} O ₃ Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃

In den Oxidschichten in SWR-Anlagen mit NWC ist Chrom aufgrund der oxidierenden Bedingungen in geringerem Maße vertreten. Diese Bedingungen bewirken die Oxidation von Chrom zu Cr(VI), das dann als CrO_4^{2-} vorliegt. Dieses ist sehr gut löslich und wird daher nicht in das Spinell eingebaut. Es verbleibt zunächst gelöst im Kühlmittel und kann durch Ionentauscher in der Kühlmittelreinigung aus dem Kühlkreislauf ausgetragen werden. Unter reduzierenden Bedingungen hingegen, wie im Fall der DWR-Anlagen, liegt das aus Cr-Ni-Stählen freigesetzte Chrom in Form von Cr(III) vor. Dieses wird in Form von FeCr_2O_4 in die Oxidschichten eingebaut oder liegt als unlösliches Cr_2O_3 vor. Unter bestimmten Umständen kann Chrom auch lokal in die Oxidschichten in SWR-Anlagen eingebaut werden, wenn durch die Bildung einer dünnen Schicht auf Cr-Ni-Stählen der Zutritt von Sauerstoff vermindert ist und die Bedingungen an dieser Stelle eher denen in DWR-Anlagen entsprechen /EPRI 99/.

In Leichtwasserreaktoren werden radioaktive Nuklide ausschließlich in den Oxidschichten auf den Oberflächen abgelagert, während der Grundwerkstoff nicht betroffen ist. Die Ausnahme bilden Werkstoffe im Reaktordruckbehälter, welche direkt der Neutronenstrahlung ausgesetzt sind. In gas- oder flüssigmetallgekühlten Reaktoren, die bei höheren Temperaturen betrieben werden, sind die Radionuklide hingegen in der Lage, in größerem Umfang in den Grundwerkstoff zu diffundieren /NEE 97/.

Zu Beginn der Oxidschicht-Bildung werden aktivierte Ionen auch in die innere Schicht eingebaut. Nachdem sich eine äußere Schicht darauf gebildet hat, können immer noch aktivierte Ionen in der inneren Schicht eingebaut werden, allerdings sind die Vorgänge dann wesentlich langsamer. Dies kann durch den Transport der Ionen mit dem Kühlmittel durch Poren in der äußeren Schicht und schließlich Festkörperdiffusion in der inneren Schicht erfolgen. Da die innere Schicht älter ist als die äußere, wurde aufgrund der geringeren Halbwertszeit des ^{58}Co im Inneren ein Abfall der ^{58}Co -Konzentration im Vergleich zu ^{60}Co gefunden /EPRI 99/.

Auf den Strukturmaterialien von Leichtwasserreaktoren lagern sich vor allem Radioisotope von Elementen ab, die in der Lage sind, wasserunlösliche Verbindungen zu bilden oder solche, die über physikalisch-chemische Vorgänge in oberflächliche Oxidschichten eingebaut werden können. Wasserlösliche radioaktive Isotope, wie die von Iod und Cäsium, werden nicht in größerem Umfang eingebaut und tragen daher kaum zum Aktivitätsaufbau bei. Eine Ausnahme bildet bei Iod-Verbindungen die unlösliche Verbindung Silberiodid (AgI), wobei das Silber aus der Korrosion von Dichtungen stammt /NEE 97/.

Abb. 2.3 und Abb. 2.4 zeigen schematisch beispielhaft Zusammensetzungen von Oxidschichten in DWR- bzw. SWR-Anlagen. Es sind die Verläufe der Gehalte an Eisen, Chrom, Nickel und Sauerstoff über die Dicke der Oxidschicht dargestellt. Bei einem Vergleich der beiden Darstellungen fällt die Anreicherung an Chrom im Inneren der Oxidschicht in DWR-Anlagen auf. Im äußeren Bereich überwiegen Nickelferrite. Der Sauerstoffgehalt nimmt, vom Grundwerkstoff ausgegangen, zunächst zu und bleibt dann bei einem Gehalt von etwa 30 % über die Schichtdicke konstant. Der Eisengehalt ist im inneren Bereich, in dem Chromite (z. B. Eisen-Chrom-Oxid, $\text{Fe(II)Cr}_2\text{O}_4$) überwiegen, gering und steigt im Bereich überwiegender Nickelferrite wieder an /EPRI 99/.

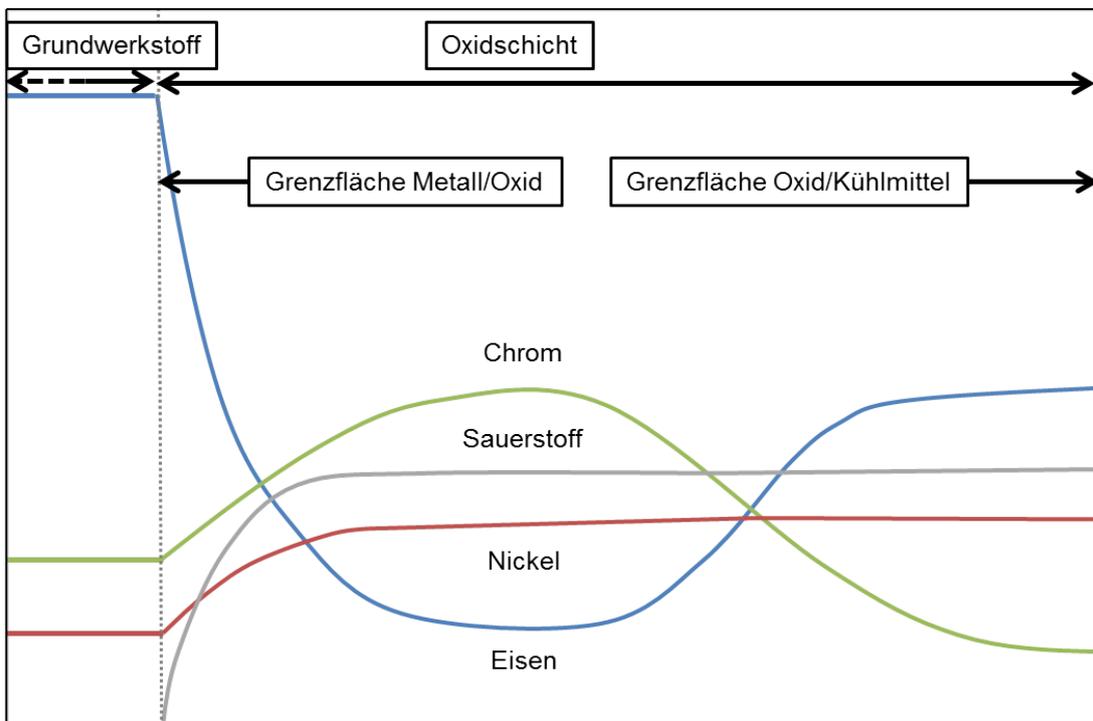


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau einer Oxidschicht in DWR-Anlagen
(nach /EPRI 99/)

Im Vergleich dazu zeigt Abb. 2.4 deutlich, wie sich die oxidierenden Bedingungen in einer SWR-Anlage mit NWC-Bedingungen auf die Verteilung der Elemente in der Oxidschicht auswirken. Der Chromgehalt sinkt, ausgehend vom Grundwerkstoff, stetig ab. Dies ist auf die oben genannte Bildung löslicher Chrom(VI)-Verbindungen zurückzuführen, die nicht in die Oxidschichten eingebaut werden. Die äußere Schicht besteht daher hauptsächlich aus Hämatit (Fe_2O_3) /EPRI 99/.

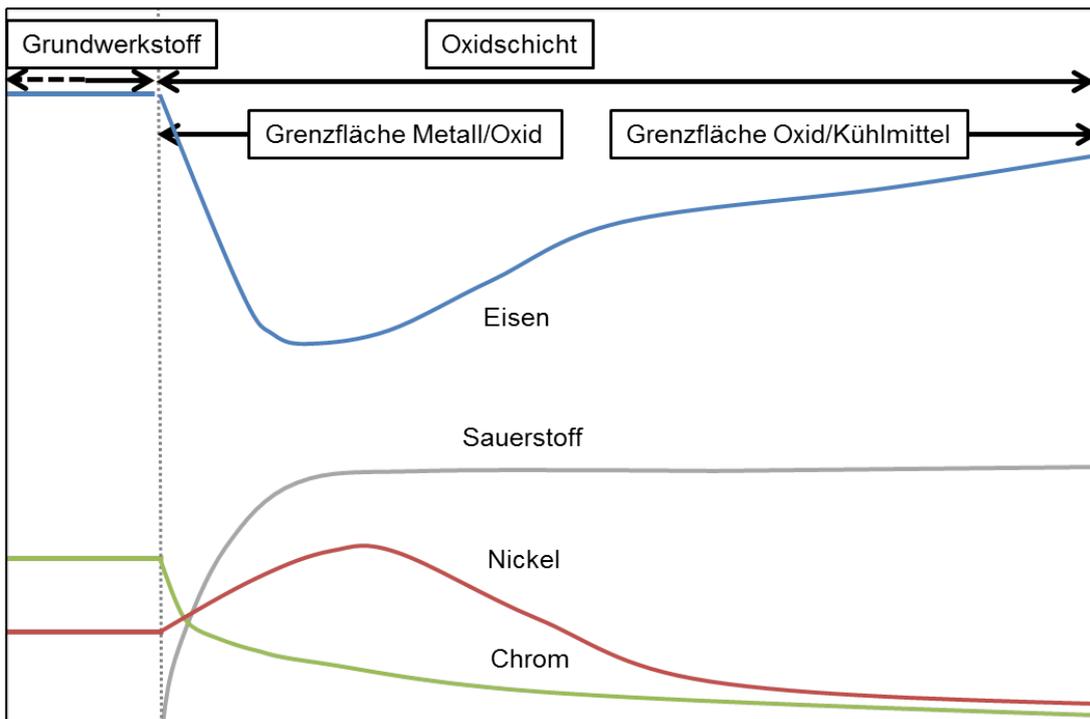
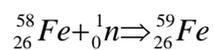


Abb. 2.4 Schematischer Aufbau einer Oxidschicht in SWR-Anlagen mit NWC (nach /EPRI 99/)

2.2 Aktivierung

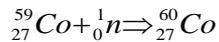
Nuklide, die der direkten Neutronenstrahlung des Reaktorkerns ausgesetzt sind, können durch die Aufnahme freier Neutronen aktiviert werden. Aktivierung bedeutet, dass einzelne Atome sich durch Einfang eines Neutrons in ein radioaktives Nuklid umwandeln und somit selbst zur Strahlenquelle werden. Bei den aktivierten Werkstoffen handelt es sich meist um Legierungselemente von Stahl oder anderen metallischen Werkstoffen wie beispielsweise Nickellegierungen. Tab. 2.4 zeigt bedeutende Radionuklide von Korrosionsprodukten in Leichtwasser-Reaktoren, deren Quelle und Halbwertszeit. Das untenstehende Beispiel zeigt die Aufnahme eines freien Neutrons durch ein Eisen-Atom.



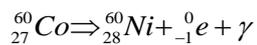
Aus dem gebildeten ${}^{59}\text{Fe}$ Eisen entsteht nachfolgender Gleichung durch radioaktiven Zerfall ${}^{59}\text{Co}$. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass eine Hauptquelle für ${}^{59}\text{Co}$ cobalt-haltige Werkstoffe wie z. B. Stellite sind.



Das nun gebildete, nicht radioaktive ^{59}Co kann durch Neutroneneinfang aktiviert werden, wodurch ^{60}Co entsteht.



Durch radioaktiven Zerfall entsteht daraus ^{60}Ni , wobei die Halbwertszeit des ^{60}Co 5,272 Jahre beträgt. Zum Vergleich liegt die Halbwertszeit des ^{59}Fe bei lediglich 44,5 Tagen.



Auch Betonstrukturen wie beispielsweise der Biologische Schild können aktiviert werden. Allerdings liegt diese Thematik außerhalb des Gegenstandes dieses Projektes und wird hier deshalb nicht weiter betrachtet.

Die Spaltprodukte aus der Kernspaltung sind nahezu alle radioaktiv. Sie besitzen einen Neutronenüberschuss und können sich über einen oder mehrere Beta-Zerfälle in stabile Isotope umwandeln /VOL 13/. Für den Aktivitätsaufbau spielen sie allerdings nur eine Rolle, wenn Brennelementhüllrohrschäden auftreten.

Bei der Aktivierung von Korrosionsprodukten sind mehrere Vorgänge möglich. Innerhalb des Neutronenfeldes abgelöste aktivierte Korrosionsprodukte der Struktur- (RDB-Einbauten und Kernbauteile, sofern nicht aus Zirconium-Legierungen) und Plattierungswerkstoffe können in das Primärkühlmittel gelangen, damit fortgetragen und außerhalb des Kerns wieder abgelagert werden. Ebenso können Korrosionsprodukte von Werkstoffen außerhalb des Kerns, hauptsächlich von denen der Dampferzeuger-Heizrohre, mit dem Kühlmittel in das Neutronenfeld getragen werden. Sie lagern sich im Bereich des Kerns, auch direkt auf den Hüllrohren der Brennstäbe, ab und werden dort aktiviert. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Aktivierung von Korrosionsprodukten bei Durchlaufen des Neutronenfeldes. Letzteres geschieht jedoch nur in sehr geringem Ausmaß /BOL 13/, /BÄH 74/, /WIN 84/.

Die für die Kontamination wichtigen Radionuklide, ihre Herkunft und Bildungsreaktionen sind in Tab. 2.4 aufgeführt. Sie emittieren Gamma-Strahlung und haben eine lange Halbwertszeit. Die Gammaquanten des ^{60}Co besitzen eine besonders hohe Energie (1,17 und 1,33 MeV) und ihre Übergangswahrscheinlichkeit liegt bei 100 %. Die kurzlebigen

Nuklide ^{56}Mn und ^{65}Ni sowie die langlebigeren Nuklide ^{55}Fe , ^{59}Ni und ^{63}Ni sind vorwiegend bei Arbeiten an geöffneten Systemen bzw. insbesondere am geöffneten Primärkreis zu berücksichtigen. Die langlebigeren Isotope sind zusätzlich noch bei der Entsorgung zu beachten. Die Aktivität der kurzlebigeren Isotope überwiegt jedoch im Betrieb und während der ersten Stunden nach Abschaltung des Reaktors /NEE 97/, /WIN 84/.

Tab. 2.3 Bedeutende Radionuklide von Korrosionsprodukten in Leichtwasser-Reaktoren, deren Quelle und Halbwertszeit /NEE 97/, /MAG 06/, /CAL 12/

Reaktion	Halbwertszeit	Haupt-Quelle	Reaktortyp
$^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$	70,86 d	Austenite, Nickellegierungen	DWR, SWR
$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$	5,272 a	Austenite, Stellite	DWR, SWR
$^{54}\text{Fe} (n, p) ^{54}\text{Mn}$	312,2d	Incoloy 800	DWR, SWR
$^{58}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$	44,503 d	Chrom-Nickel-Stahl, niedrig legierter Stahl	DWR, SWR
$^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$	27,70 d	Chromstahl	DWR, SWR
$^{94}\text{Zr} (n, \gamma) ^{95}\text{Zr}$ $\xrightarrow{\beta^-} ^{95}\text{Nb}$	34,97 d	Brennstab-Hüllrohre, Spaltprodukt	DWR, SWR
$^{109}\text{Ag} (n, \gamma)$ $^{110\text{m}}\text{Ag}$	249,9 d	Ag-haltige Dichtungen	DWR
$^{63}\text{Cu} (n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$	12,700 h	Messing-Kondensatorrohre	SWR
$^{64}\text{Zn} (n, \gamma) ^{65}\text{Zn}$	244,3 d	Messing-Kondensatorrohre	SWR
$^{121}\text{Sb} (n, \gamma) ^{122}\text{Sb}$	2,70 d	Dichtungen und Lager	DWR
$^{123}\text{Sb} (n, \gamma) ^{124}\text{Sb}$	60,3 d	Dichtungen und Lager	DWR
$^{124}\text{Sb} (n, \gamma) ^{125}\text{Sb}$	2,76 a	Aktivierung von instabilem ^{124}Sb	DWR
$^{62}\text{Ni} (n, \beta) ^{63}\text{Ni}$	100,1 a	Nickelbasislegierungen	DWR

Bei einem neuen DWR spielt ^{58}Co eine größere Rolle als ^{60}Co . Es bildet sich schneller und erreicht früher eine Gleichgewichtskonzentration. Hauptquelle für ^{58}Co ist ^{58}Ni aus den Dampferzeugerheizrohren. Später liegt das Hauptaugenmerk dann wegen der längeren Halbwertszeit auf ^{60}Co . Beide Cobaltisotope zusammen genommen sind für über 80 % der Strahlung verantwortlich. Die Verweildauer eines auf Brennelementstrukturen abgelagerten Cobalt-Atoms im Kern liegt nach experimentellen Untersuchungen in der Größenordnung von mehreren Wochen /EPRI 99/.

2.3 Transportvorgänge und Vorgänge an Grenzflächen

Über den Korrosionsprozess bzw. über Lösungs- und Erosionsvorgänge gelangen Korrosionsprodukte in das Primärkühlmittel /WIN 84/. An einer Stelle abgelöste Korrosionsprodukte werden mit dem Primärkühlmittel transportiert und können sich z. B. abscheiden, als Partikel anlagern oder auflösen – sowohl hydratisiert als auch kolloidal /IAEA 12/.

Die Strömung ist in vielen Bereichen des Primärkreislaufs turbulent. Durch das turbulente Kühlmittel findet eine Abtragung von Oxid-Partikeln statt, wenn die hydrodynamischen Kräfte größer sind als die anhaftenden Kräfte. Mit dem Kühlmittel fortgetragene gelöste Korrosionsprodukte lagern sich in Bereichen ab, in denen die Gleichgewichtskonzentration der Oxide von der Konzentration im Kühlmittel überschritten wird. Die Löslichkeit ist dabei abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert. Die im Primärkühlmittel transportierten Ionen, Partikel und Kolloide unterliegen verschiedenen Abscheide- und Lösungsvorgängen, die unter anderem von der Konzentration der Ionen im Gleichgewicht mit den bestehenden Oxiden abhängen.

Im Folgenden werden mögliche Mechanismen von Transport und Ablagerung für Teilchen im Kühlmittel kurz vorgestellt. Aufgrund der Turbulenz der Primärkreisströmung verursachen Geschwindigkeitsänderungen quer zur Strömungsrichtung Wirbel. Diese sind verantwortlich für einen Transport von Partikeln zur Wand. Große Teilchen ($> 1 \mu\text{m}$) besitzen zudem genügend Massenträgheit, um sich bei Annäherung an die Wand aus den Wirbeln zu lösen und auf die Wand aufzuschlagen.

Eine Möglichkeit für kleine Teilchen ($< 1 \mu\text{m}$) zur Wand zu gelangen ist die Brownsche Diffusion. Stöße mit Molekülen des Kühlmittels bewirken die Brownsche Bewegung (auch Brownsche Molekularbewegung genannt). Diese wird durch Stöße mit den Molekülen des Kühlmittels ausgelöst und führt zur Diffusion der Partikel, vor allem in der laminaren Schicht nahe der Wand.

Ein weiterer Transportmechanismus ist die Thermophorese. Partikel bewegen sich dabei aufgrund eines Temperaturgradienten von einem wärmeren zu einem kälteren Bereich. Beispielsweise könnten dies im stationären Zustand das heiße Primärkühlmittel und die kältere Wand (z. B. Rohr- oder Behälterinnenseite) sein. Diese Bewegung wird dadurch verursacht, dass nicht auf allen Seiten des Partikels die gleichen Kräfte zwischen Partikel und Kühlmittel wirken.

Abb. 2.5 stellt zusammenfassend die verschiedenen Vorgänge an den Grenzflächen Metall/Oxid und Oxid/Kühlmittel dar. Auf horizontalen Oberflächen können Partikel zusätzlich dazu aufgrund der Schwerkraft sedimentieren /IAEA 12/.

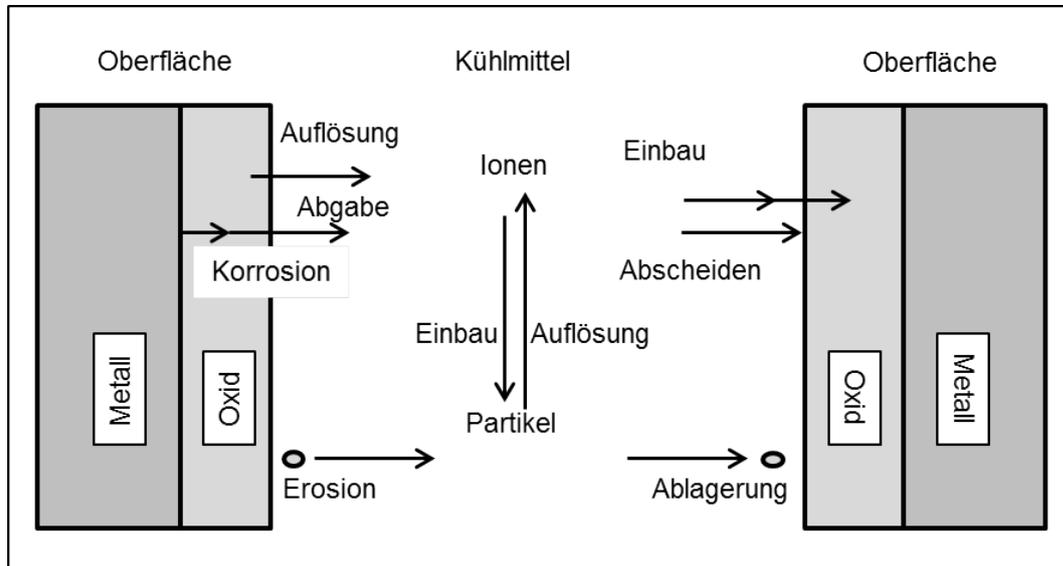


Abb. 2.5 Vorgänge an den Grenzflächen Metall/Oxid und Oxid/Kühlmittel (nach /IAEA 12/)

Abb. 2.6 stellt die auftretenden Transportvorgänge von Korrosionsprodukten im Wasser-Dampf-Kreislauf einer SWR-Anlage detailliert dar.

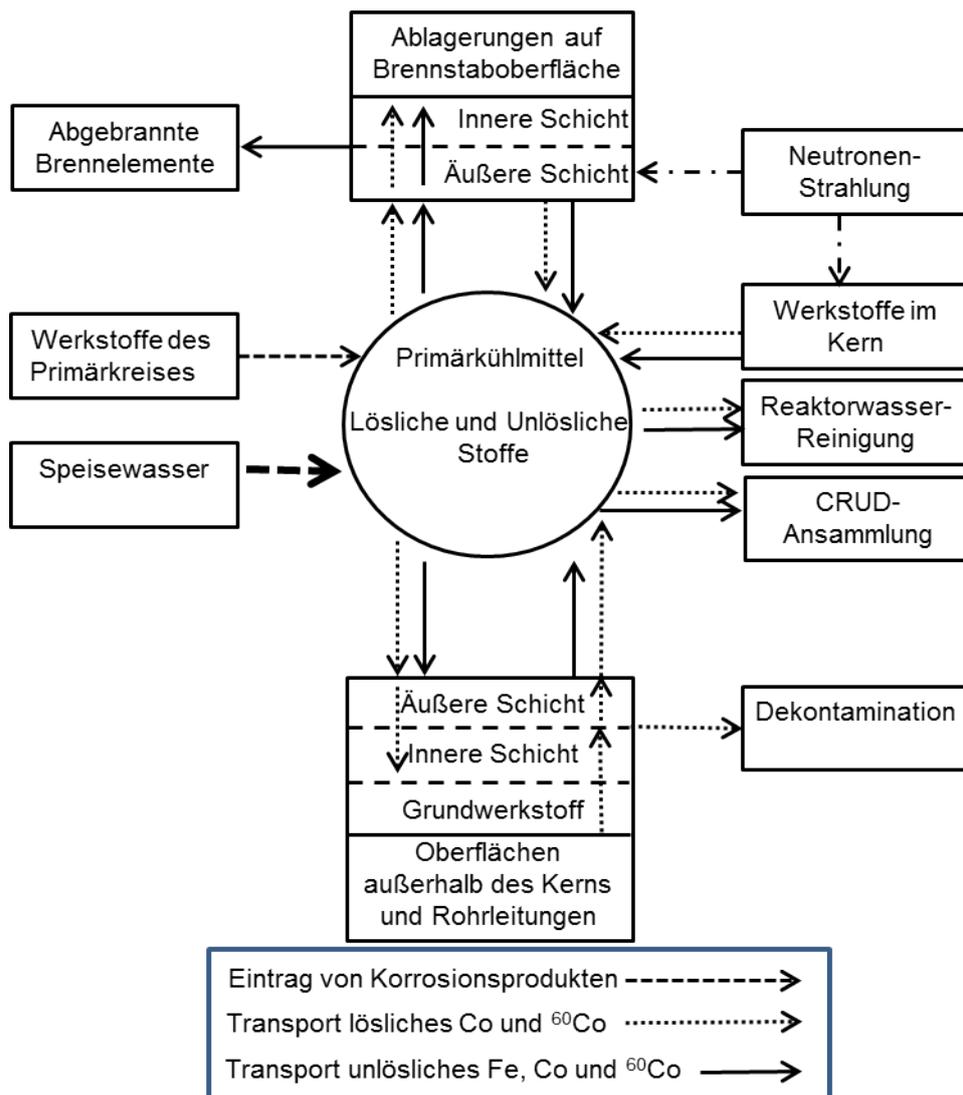


Abb. 2.6 Transportvorgänge von Korrosionsprodukten in einer SWR-Anlage
(nach /LIN 09/)

Für die Vorgänge bei der Ablagerung von Korrosionsprodukten auf Brennstaboberflächen sind im Laufe der Zeit unterschiedliche Hypothesen aufgestellt worden. In /LIN 09/ wird zwischen der Ablagerung von Eisenoxiden und löslichen Korrosionsprodukten unterschieden.

Ablagerung von ungelösten Korrosionsprodukten (Partikeln)

In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass die Ablagerung von Korrosionsprodukt-Partikeln im SWR durch Blasensieden verstärkt wird. Es wird angenommen, dass durch das Sieden die Bedingungen für eine bessere Anhaftung an der Grenze zwischen Dampfblasen und Oberfläche geschaffen werden. Die Konzentration der suspendierten Partikel

vergrößert sich lokal durch die Dampfblasen. Damit vergrößert sich auch die Wahrscheinlichkeit, dass Partikel anhaften. Auf der anderen Seite wird auch angeführt, dass sich durch die Dampfbildung die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und daraufhin die Ablagerungsrate sinkt. Es wird vermutet, dass sich die Partikel zwischen den Zonen anlagern, von denen die Blasenbildung ausgeht. Es wird auch angenommen, dass durch die Blasen ein Anteil der lose anhaftenden Schicht abgetragen wird. Weiterhin sind die charakteristischen Eigenschaften der Oberflächen und der Partikel zu betrachten. Folgende Gleichung wurde aufgestellt um die Ablagerung zu berechnen /LIN 09/:

$$A = CQ \left(\frac{U\varepsilon}{\lambda} \right)$$

A : Ablagerung geladener Partikel ($\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)

C : Konzentration der Korrosionsprodukt-Partikel (g/m^3)

Q : Wärmestromdichte (W/m^2)

U : Elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel (m^2/Vs)

ε : EMK-Koeffizient

λ : Wärmeleitkoeffizient

Ablagerung von gelösten Korrosionsprodukten

Die Mechanismen der Ablagerung löslicher Korrosionsprodukte auf den Oberflächen der Brennelemente sind derzeit nicht abschließend geklärt. Dennoch gibt es, wie schon im Fall der Partikel, einige Hypothesen. Es wird vermutet, dass der größte Teil der gelösten Übergangsmetalle, die mit Eisenoxiden an der Oberfläche reagieren, dies nicht an der locker anhaftenden äußeren Schicht tun, sondern sich in die Nähe der Heizoberfläche bewegen. Dort bilden sie zusammen mit Eisenoxiden weniger lösliche Ferrite wie z. B. NiFe_2O_4 oder CoFe_2O_4 . Eine andere Hypothese besagt, dass einige lösliche Elemente bei micro-boiling in den Poren der Oxidschicht die Löslichkeitsgrenze überschreiten, und sich als löslichere Monoxide ablagern. Beispiele dafür sind NiO , CuO und ZnO . Dieser Fall ist wahrscheinlicher, wenn nicht genügend Eisenoxide in den Ablagerungen vorhanden sind /LIN 09/.

Kinetik

Die Geschwindigkeit, mit der sich Eisenoxide ablagern, ist meist abhängig von ihrer Konzentration im Wasser und dem Wärmefluss der Brennstab-Oberflächen. Dies gilt so lange, bis eine Gleichgewichtsdicke der Schicht erreicht wird. Experimentell konnte festgestellt werden, dass die Ablagerungsgeschwindigkeit jedoch mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit geringer wird /LIN 09/.

⁶⁰Co-Ablagerung

Experimentell wurde gezeigt, dass Nickel- und Zinkionen im Wasser die ⁶⁰Co-Ablagerung auf austenitischen und ferritischen Oberflächen stark vermindern. Auf den Einsatz von Zink wird im Kapitel 2.7.1 genauer eingegangen. Als Ion ist es für ⁶⁰Co leicht möglich, durch die Poren in der porösen äußeren zur inneren Oxidschicht zu gelangen und im Inneren derselben dort Mischoxide zu bilden (z. B. CoFe_2O_4 , CoCr_2O_4). CoCr_2O_4 gehört, bezogen auf die freie Standardbildungsenthalpie, zu den stabilsten Mischoxiden unter den Korrosionsprodukten, die in den Oxidschichten zu finden sind. Die Aktivitätskonzentration der Oberflächen resultiert im Betrieb aus dem Gleichgewicht zwischen Aktivitätsablagerung und –ablösung sowie aus dem radioaktiven Zerfall /LIN 09/.

Folgende einfache Gleichung beschreibt den Aktivitätsaufbau durch ⁶⁰Co /LIN 09/:

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon CR - \frac{(\delta + \lambda) A}{A}$$

dA/dt : Rate des Aktivitätsaufbaus

A : ⁶⁰Co-Aktivität auf der Rohroberfläche zu der Zeit t

ε : Geschwindigkeitskoeffizient

R : Korrosionsrate

δ : Zeitkonstante der Materialfreisetzung

λ : Zerfallskonstante

Laut aufgestellter Hypothesen gibt es drei wichtige Einflussfaktoren auf die Kinetik der Ablagerung. Erstens die Konzentration des ⁶⁰Co im Wasser, zweitens die Korrosionsgeschwindigkeit der Werkstoffe und drittens der Geschwindigkeitskoeffizient der ⁶⁰Co-Bildungsreaktion /LIN 09/.

2.4 Werkstoffauswahl

Im KTA-Regelwerk existieren Vorgaben zur Werkstoffauswahl bei der Fertigung von Komponenten (siehe KTA 3201.1 /KTA 17/ für die Komponenten der DFU und 3211.1 /KTA 15a/ für die der äußeren Systeme) und RDB-Einbauten (siehe KTA 3204 /KTA 15b/). Diese Regeln sollen unter anderem zu einer Begrenzung der Bildung von Aktivierungsprodukten führen, da aktivierte Korrosionsprodukte eine der Hauptquellen für die Strahlenexposition des Personals, z. B. bei Instandhaltungsarbeiten, sind. Allgemein sind Konstruktionswerkstoffe mit niedrigem Gehalt an Cobalt, Nickel, Silber und Antimon zu verwenden. Besondere Bedeutung hat dabei die Bildung von ^{51}Cr aus ^{50}Cr , ^{60}Co aus ^{59}Co , ^{58}Co aus ^{58}Ni , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ aus ^{109}Ag sowie ^{124}Sb aus ^{123}Sb . Aus dem ^{94}Zr der Brennstabhüllrohre können die Nuklide ^{95}Zr und ^{95}Nb gebildet werden (siehe Tab. 2.3).

Vor allem wird der Massenanteil an Cobalt in den zu verwendeten Werkstoffen der DFU begrenzt, da das daraus gebildete ^{60}Co als harter Gammastrahler zu einer maßgeblichen Erhöhung der Ortsdosisleistung führt und mit einer Halbwertszeit von ca. 5,3 Jahren nur langsam zerfällt. Beispielsweise liegt der Grenzwert für den Grundwerkstoff des Reaktordruckbehälters bei 300 ppm /KTA 12a/, /CAL 12/, /KTA 17/. Da Nickel in den meisten Konstruktionswerkstoffen enthalten ist, kann die Entstehung von ^{58}Co nicht vermieden werden. Die Aktivität bzw. Strahlendosis, die davon ausgeht, steigt mit dem Nickelgehalt der eingesetzten Werkstoffe /IAEA 11/. Abb. 2.7 zeigt die Entwicklung der Dosisleistung im Primärkreis und der aufsummierten Oberflächen von Panzerungen aus cobalthaltigen Werkstoffen, ausgehend von älteren Anlagen zu Vorkonvoi/Konvoi-Anlagen, bei denen cobalthaltige Werkstoffe soweit wie möglich vermieden wurden /ILG 08/.

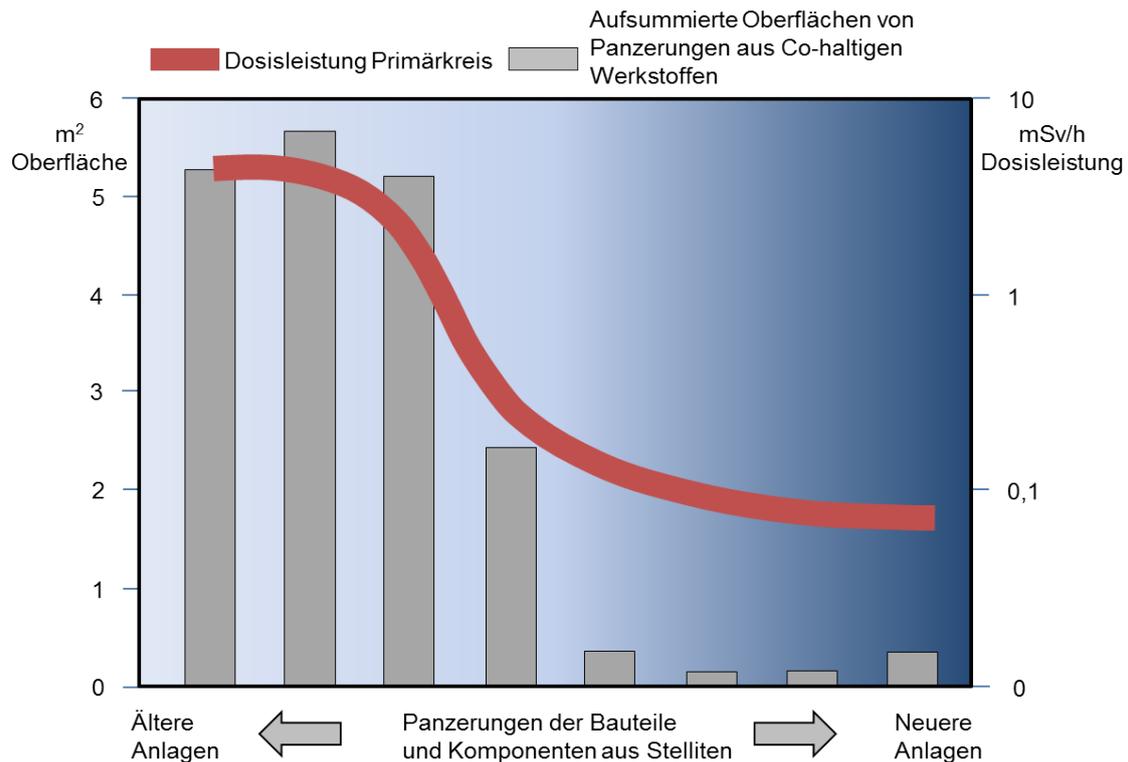


Abb. 2.7 Entwicklung der Dosisleistung im Primärkreis und der aufsummierten Oberflächen von Panzerungen aus Co-haltigen Werkstoffen (nach /ILG 08/)

2.5 Auswirkungen der Wasserchemie (DWR)

Die Wasserchemie im Primärkreis wird üblicherweise so eingestellt, dass der Aktivitätsaufbau durch Transport und Ansammlung von aktivierten Korrosionsprodukten und – weniger bedeutend – Spaltprodukten an den Oberflächen des Systems minimiert wird (vgl. Abschnitte 2.1 bis 2.3) /IAEA 11/. Nickelferrite sind die Hauptträger von ^{58}Co und ^{60}Co . Der Dosisaufbau wird zu einem großen Teil von diesen beiden Nukliden verursacht. Daher wird der temperaturabhängige pH-Wert (pH_T) des Primärkreises auf die Löslichkeit der Nickelferrite abgestimmt. Es wird darauf geachtet, dass nach Möglichkeit zwischen Reaktoreintritt und Reaktorausritt kein Unterschied in der Löslichkeit für Nickelferrite entsteht, damit sich die Nickelferrite so wenig wie möglich im Kernbereich ablagern. Die sogenannte „modifizierte, koordinierte B-Li-Fahrweise“ sorgt für eine Reduzierung der mobilisierbaren Korrosionsproduktmenge auf ein Minimum /BOL 13/.

Der optimale pH_T -Wert in Bezug auf die Löslichkeit der Nickelferrite liegt für Siemens/KWU-DWR-Anlagen bei 7,4. Er wird durch die Gehalte an Borsäure und LiOH gesteuert. Durch eine Erhöhung des Borsäuregehaltes oder Lithiumentzug sinkt der pH-Wert, durch die Zugabe von LiOH wird er erhöht. Abb. 2.8 zeigt die früher gebräuchliche klassische koordinierte B/Li-Fahrweise (Kurve 1) und die modifizierte koordinierte B/Li-Fahrweise (Kurve 2). Beide beginnen im gleichen Punkt bei $\text{pH} = 6,9$ links im Bild und werden in der Folge kurz vorgestellt.

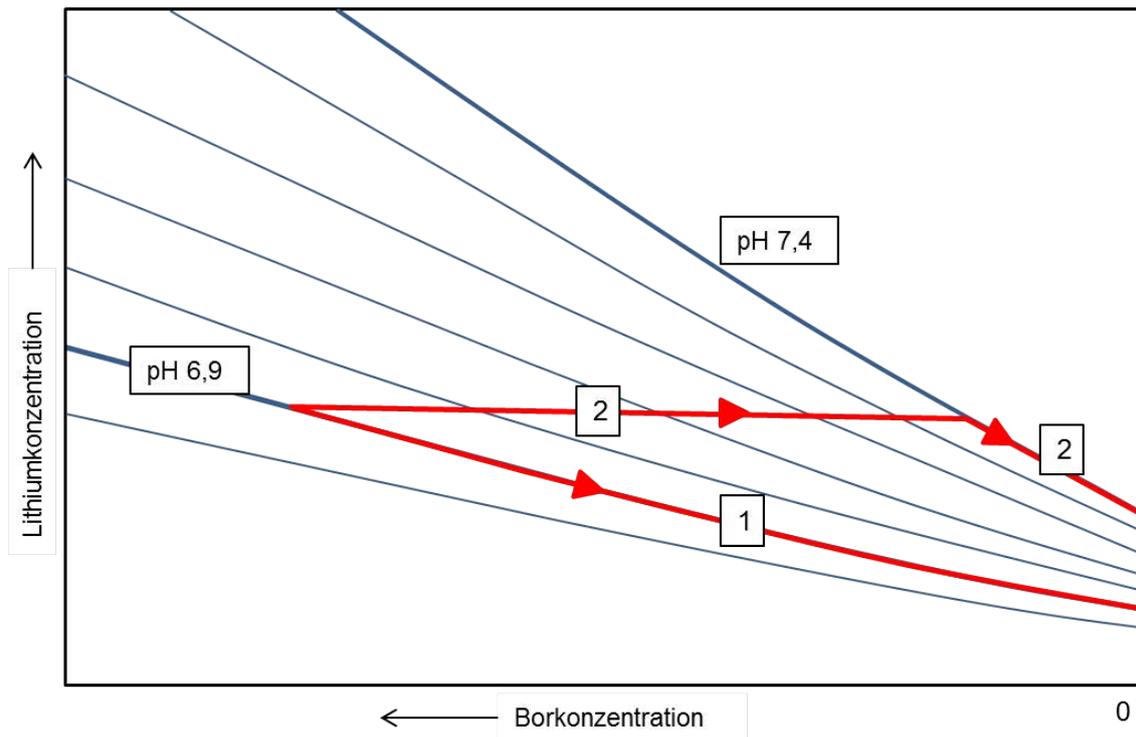


Abb. 2.8 Koordinierte B/Li-Fahrweise (nach /VGB 06/)

Früher wurde angenommen, dass die Korrosionsprodukte hauptsächlich aus Magnetit bestehen. Daher wurde der pH-Wert bei der klassischen konditionierten B/Li-Fahrweise (Kurve 1) im Laufe eines Zyklus durch den Entzug von Lithium bei etwa $\text{pH}_{300} = 6,9$ konstant gehalten. Bei diesem pH_T -Wert liegt das Löslichkeitsminimum von Magnetit /VGB 06/.

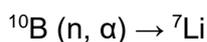
Bei der modifizierten koordinierten B/Li-Fahrweise (Kurve 2), die Anfang der 1980er-Jahre entstanden ist, wird zunächst eine konstante Lithiumkonzentration eingehalten. Dadurch steigt der pH-Wert an. Sobald ein bestimmter Wert erreicht ist, wird er durch Lithiumentzug bzw. Lithiumdosierung konstant gehalten, üblicherweise bei $\text{pH}_{300} = 7,4$. Diese neuere Fahrweise beruht auf der Erkenntnis, dass ein wesentlicher Bestandteil der Korrosionsprodukte Nickelferrite sind, deren Löslichkeitsminimum bei $\text{pH}_{300} = 7,4$

liegt. Zudem berücksichtigt sie die neueren Erkenntnisse zur Brennelementhüllrohrkorrosion /VGB 06/.

Der bevorzugte Konzentrationsbereich für die B/Li-Fahrweise mit einem schwach positiven Temperaturkoeffizienten der Korrosionsproduktlöslichkeit liegt im Borsäurekonzentrationsbereich bis $< 1400 \text{ mg/kg}$ zwischen $0,5$ und $2,2 \text{ mg/kg } ^7\text{Li}$. Dies gilt bei Betriebstemperatur während des gesamten Abbrandzyklus. Liegen geringere Bor-Konzentrationen vor, so genügen ca. $0,5 \text{ mg/kg } ^7\text{Li}$ um bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ einen hinreichend hohen pH-Wert zu gewährleisten /VGB 06/.

Bei Überschreiten des Normalbetriebswertes der Lithium-Konzentration steigt die Korrosionsanfälligkeit der Brennstabhüllrohre an. Grund hierfür sind Siedevorgänge an den Hüllrohroberflächen der Brennelemente, durch die eine örtliche Anreicherung des Alkalisierungsmittels stattfinden kann. Eine ^7Li -Konzentration von $0,2 \text{ mg/kg}$ sollte nicht für längere Zeit unterschritten werden. Die Folgen wären eine verstärkte Ablagerung von Korrosionsprodukten auf den Brennelementen, ein Anstieg der Metallabgaberraten und eine Zunahme der Kontamination des Reaktorkühlkreislaufes. Hier muss also ein Kompromiss in der Wahl des pH-Wertes gefunden werden /VGB 06/.

Die Bildung von ^7Li aus im Primärkühlmittel enthaltenem ^{10}B läuft nach folgender Gleichung ab /BOL 13/:



Das ^7Li -hydroxid wird isotopenrein verwendet, da ^7Li einen kleinen Neutronenabsorptionsquerschnitt besitzt und aus ^6Li Tritium (^3H) gebildet werden würde /VGB 06/.

Durch einen Wasserstoffüberschuss im Reaktorkühlmittel wird eingeschleppter oder durch Radiolyse gebildeter Sauerstoff gebunden. Der Normalbetriebswert liegt zwischen $1,5$ und $4 \text{ mg H}_2/\text{kg}$. Über 5 mg/kg ist mit übermäßiger Wasserstoff-Versprödung der Brennelement-Hüllrohre zu rechnen, unterhalb von $0,5 \text{ mg/kg}$ mit der Bildung von molekularem Sauerstoff und oxidierend wirkenden radikalischen Radiolyseprodukten durch strahlenchemische Vorgänge /VGB 06/.

2.6 Auswirkungen der Wasserchemie (SWR)

Das Medium im Wasser-Dampf-Kreislauf besteht aus hochreinem, vollentsalztem Wasser und somit auch hochreinem Dampf. Die ionale Reinheit spielt eine wichtige Rolle für die Korrosionssicherheit. Oxidierend wirkende Radiolyseprodukte des Wassers sind ebenfalls zu beachten. Die hohen Anforderungen an die Chemie des Mediums verfolgen die nachstehenden Ziele /VGB 06/:

- Korrosionssicherheit
- Minimierung des Aktivitätsaufbaus in der Anlage
- Verträglichkeit mit den Brennelementen

Bei der Korrosionssicherheit geht es darum, eine Gefährdung des Betriebs durch Korrosion und ihre Folgeerscheinungen zu vermeiden. Zu diesen Folgeerscheinungen gehört der Aktivitätsaufbau, aber auch Schäden wie z. B. Rissbildung als Folge lokaler Korrosionsarten. Auch Schäden aufgrund von flächenförmigem Abtrag durch Korrosion in Verbindung mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten gilt es zu vermeiden /VGB 06/.

Die chemische Spezifikation für Speisewasser enthält eine Vorgabe für den Sauerstoffkonzentrationsbereich, da zu niedrige Sauerstoffgehalte ebenso zu vermeiden sind wie zu hohe. Der Sauerstoffgehalt wirkt sich positiv auf die Bildung und Erhaltung der Schutzschichten im Kondensat/Speisewassersystem und in dampfführenden Systemen aus /VGB 06/.

Die Löslichkeit der Korrosionsprodukte hat große Auswirkungen auf ihre Transporteigenschaften. Die Löslichkeit mancher Korrosionsprodukte ist stark vom pH-Wert abhängig, wie in Abb. 2.9 für Cobalt- und Nickeloxide sowie Cobalt- und Nickelferrite gezeigt. Die Löslichkeit von Metalloxiden ist zudem stark von der Kühlmitteltemperatur abhängig /EPRI 04/.

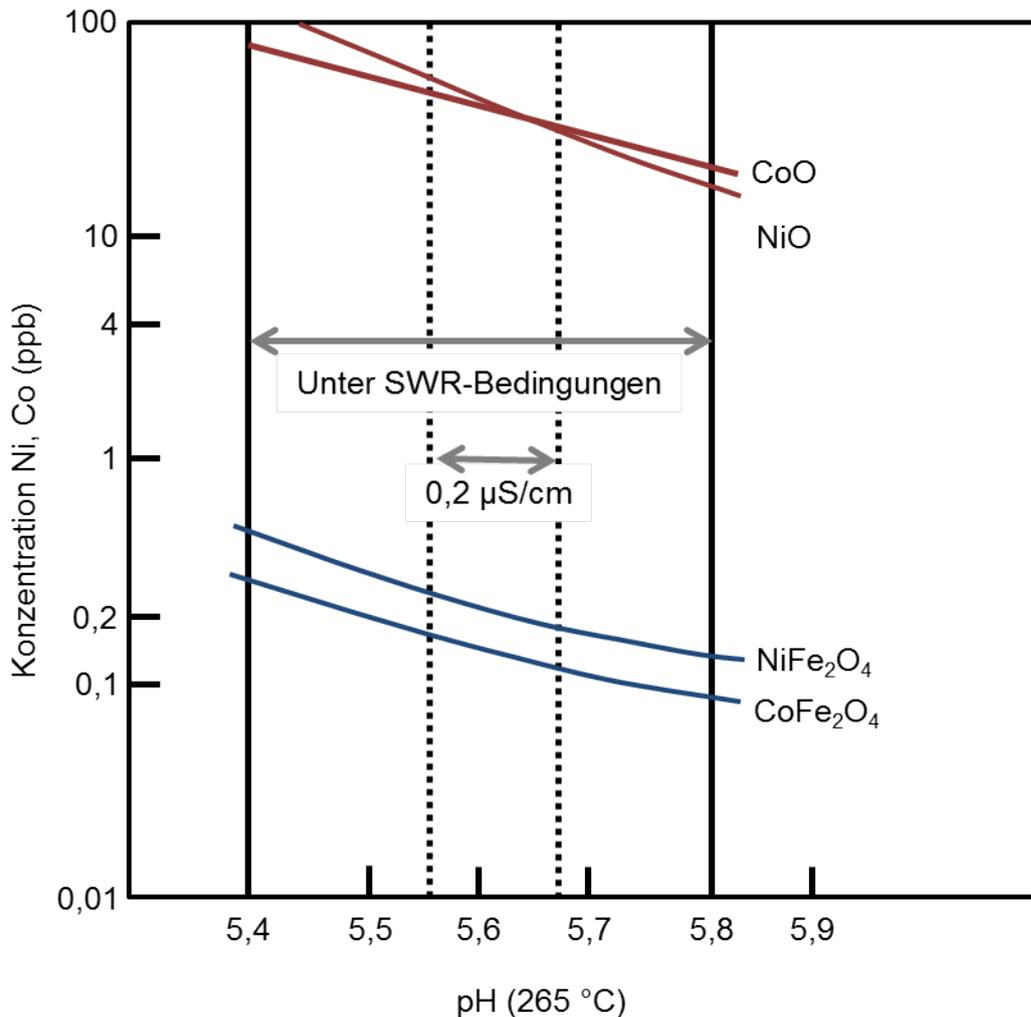


Abb. 2.9 Löslichkeit von Cobalt- und Nickeloxiden und -ferriten in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach /EPRI 04/)

2.7 Spezielle Fahrweisen

2.7.1 Einsatz von Zink

Mitte der 1980er-Jahre wurde festgestellt, dass in SWR-Anlagen mit „natürlichem“ Zinkvorkommen („natural zinc plants“) die Ortsdosisleistung wesentlich geringer war als in anderen Anlagen. Theoretische Überlegungen und Laborversuche zeigten, dass aus der Anwesenheit des Zinks dünnere und dichtere Oxidschichten resultierten und der Einbau von ⁶⁰Co reduziert wurde. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die Zinkdosierung eingeführt, die üblicherweise in das Speisewasser geschieht. Nachdem SWR-Anlagen mit diesem Verfahren Erfolg hatten, wurde es auch bei DWR-Anlagen angewendet. Auch dort bewirkte das Zink dünnere, dichtere und besser schützende Oxidschichten, außerdem

einen geringeren Einbau von ^{60}Co in die Oxidschichten und damit eine Reduzierung des Dosisaufbaus /EPRI 99/. Durch den Einsatz von Zink konnte die Ortsdosisleistung an den Hauptkühlmittelleitungen ungefähr auf ein Drittel reduziert werden /SCH 16/. Auch die Spannungsrissskorrosion von Dampferzeugerheizrohren aus Alloy 600 wurde durch eine besser schützende Oxidschicht reduziert (PWSCC, primary water stress corrosion cracking, eine Form der interkristallinen Spannungsrissskorrosion) /EPRI 99/.

Während des Betriebs kann die Zugabe von Zink zum Primärkühlmittel bzw. Speisewasser zur Senkung der Aktivität im Kühlmittel und des Transports von radioaktivem Material beitragen /IAEA 11/. Die Dosierung von Zink kommt inzwischen weltweit zum Einsatz. Beispiele für deutsche Anlagen sind KWB (Einführung 1996) und KWO (Einführung 1998) /STE 02/ sowie KKG (Einführung 2004) /SCH 16/. Das Zink wird in Form von Zinkacetatlösung zugegeben. Nach bisherigen Erfahrungen wird eine Zinkkonzentration von ca. 0,005 mg/kg im Primärkühlmittel empfohlen. Das eingesetzte Zink sollte an ^{64}Zn angereichert sein ($< 5 \text{ At.-%}$) /VGB 06/. Der natürlich vorkommende Gehalt liegt hingegen bei 48,6 %. Durch die Anreicherung wird der Anteil des aktivierten ^{65}Zn -Isotops stark reduziert. Aus Beobachtungen im Kernkraftwerk Leibstadt (Schweiz) wurde geschlossen, dass das Fe/Zn-Verhältnis einen großen Einfluss auf die Dosisleistung der Umwälzleitungen hat. Bei einem steigenden molaren Verhältnis von Eisen zu Zink stieg das $^{60}\text{Co}/\text{Zn}$ -Verhältnis an und es wurde gleichzeitig eine Erhöhung der Dosisleistung an den Umwälzleitungen beobachtet /HSK 07/.

Durch den Einbau von Zink in die Oxidschichten verändert sich ihre Zusammensetzung und Morphologie /EPRI 03/. Durch das Zink werden Oxidbeläge gebildet, die eine möglichst geringe Aufnahmefähigkeit für Cobalt- und Nickelatome besitzen /VGB 06/. Häufig wird beschrieben, dass Zink bevorzugt in die äußere Oxidschicht auf den Stahloberflächen eingebaut wird und Cobaltisotope zum Teil ersetzt oder deren Einbau behindert /BET 11/, /GLA 14/, /EPRI 06/, /HSK 07/. Die Isotope des Cobalts verbleiben somit gelöst im Kühlmittel und werden dann über die Reaktorwasserreinigung aus dem Wasser entfernt /VGB 06/. Tief in den Oxidschichten eingebautes ^{60}Co kann jedoch nicht durch Zink ersetzt werden /STE 04/.

Eine Erklärung für den Austauschmechanismus von Cobalt durch Zink liegt darin, dass Zink im Vergleich zu anderen zweiwertigen Metallionen wie z. B. Fe^{2+} , Ni^{2+} oder Co^{2+} stabilere (=energetisch günstigere) Spinelle bildet. Daher wird bei der Zugabe von Zink eine Erhöhung der Gehalte von ^{58}Co und ^{60}Co im Primärkühlmittel erwartet /GLA 14/.

Die Zinkdosierung bewirkt zusätzlich eine möglichst geringe Crud-Mobilisierbarkeit von Brennelement-Oberflächen. Dies wirkt auch dem Aktivitätsaufbau entgegen /VGB 06/. Als ein weiterer positiver Effekt der Zink-Zugabe wird die Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit und Korrosionsproduktabgabe von austenitischem Cr-Ni-Stahl sowie von den Nickellegierungen Alloy 600 und 690 genannt /BET 11/, /EPRI 06/. Die Zinkdosierung kommt dann in Frage, wenn der „natürlich“ vorhandene Zinkgehalt zu niedrig ist um diese positiven Effekte zu erreichen /VGB 06/.

2.7.2 Einsatz von ¹⁰B

Durch höher angereicherten Brennstoff entsteht am Anfang des Zyklus ein höhere Überschussreaktivität, die in DWR durch eine Anhebung der Borkonzentration im Primärkühlmittel (und damit einhergehend in den Notabschalt- und Notkühlsystemen) kompensiert werden muss. Eine Möglichkeit besteht in der Anhebung des Gesamtborinventars mit natürlichem ¹⁰B-Gehalt. Die Folge wäre eine Absenkung des pH-Wertes im Primärkühlmittel bei Betriebstemperatur am Anfang des Zyklus, da die korrespondierende ⁷Li-Konzentration nicht beliebig erhöht werden kann, damit es nicht zu übermäßiger Hüllrohrkorrosion kommt. Daraus würden ein stärkerer Aktivitätstransport und ein höherer Dosisleistungsaufbau resultieren. Eine andere Möglichkeit ist die Erhöhung der ¹⁰B-Konzentration durch Anreicherung der Borsäure an ¹⁰B. Diese sollte mehr als 95 At.-% betragen.

2.7.3 Einspeisung von Wasserstoff und Edelmetallen

Um interkristalline Spannungsrisskorrosion im SWR zu vermeiden, wird das elektrochemische Potential unterhalb von $-0,23$ V (Wert durch GE ermittelt) gehalten. Dies geschieht durch die Zugabe von Wasserstoff in das Speisewasser. Diese Fahrweise ist auch unter dem Namen HWC – Hydrogen Water Chemistry bekannt. Die Zugabe geringer Mengen an Edelmetallen wie Platin oder Rhodium macht den vorhandenen Wasserstoff effektiver. Möglichst fein verteilte Edelmetallpartikel benetzen die Oberflächen und bewirken einen katalytischen Effekt. Durch die positive Wirkung der Edelmetalle kann der Wasserstoffgehalt im Kühlmittel reduziert werden /EPRI 99/. Hohe Wasserstoffkonzentrationen bewirken eine verstärkte Bildung flüchtiger Spezies wie z. B. NH_3 und $[\text{NH}_4]^+$, womit im Kern gebildetes radioaktives ¹⁶N verstärkt in die Gasphase übergeht und mit dem Frischdampf zur Turbine gelangt. Dies führt zu einem bis zu fünffachen Anstieg der Dosisleistung im Bereich der Turbine. Die Zugabe von Edelmetallen kann

diesen Anstieg verringern. Sie wirken als Katalysator für die Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff /ONR 14/. Die Technologie ist unter dem Namen NobleChem™ von GE patentiert worden /EPRI 99/. In einigen Anlagen im Ausland wird Wasserstoffdosierung und in einigen Fällen Edelmetallzugabe eingesetzt.

In Deutschland wird diese Technik nach Kenntnis der GRS nicht eingesetzt. Laut /VGB 06/ werden Maßnahmen wie Wasserstoffeinspeisung, mit oder ohne Dosierung von Edelmetallen, für SWR-Anlagen, die sich an den VGB-Richtlinien orientieren, als nicht erforderlich angesehen. Gründe dafür sind das vorteilhafte Werkstoffkonzept sowie optimierte Fertigungs- und Schweißverfahren, durch die interkristalline Spannungsrisskorrosion auch ohne diese Maßnahmen weitgehend vermieden wird.

2.8 Kühlmittelreinigung

Eine der Aufgaben der Kühlmittelreinigung in DWR-Anlagen ist die Entfernung von Spalt- und Aktivierungsprodukten aus dem Kühlmittel, um den Aktivitätsaufbau zu vermindern. Zur Reinigung des Hauptkühlmittels wird ein kontinuierlicher Kühlmittelstrom (ca. 10 % des Kühlmittelvolumens pro Stunde) über das Volumenregelsystem entnommen, der Kühlmittelreinigung zugeführt und anschließend über HD-Förderpumpen in den Primärkreis zurückgeleitet /NEE 97/, /KBR 92/. Die Kühlmittelreinigung besteht hauptsächlich aus zwei parallel geschalteten Mischbettfiltern mit nachgeschalteten Harzfängern. Ein Mischbettfilter wird als Hauptreinigungsfilter genutzt, während der andere als Entzugsfilter für Li/Cs dient. Die beiden Mischbettfilter werden wechselweise betrieben. Ihnen sind Harzfänger nachgeschaltet, die Korrosionsprodukte aufnehmen und das Verschleppen von Harzen in den Kreislauf verhindern /KBR 92/.

Ionenaustauscherharze bestehen aus wasserunlöslichen Kunststoffkugeln aus vernetzten Polymeren. In die Polymerkette sind Festionen (ionogene Gruppen, z. B. Sulfonsäure-Gruppen für Kationentauscher) eingebaut. An diese sind entgegengesetzt geladene Gegenionen angelagert. Diese können beim Vorgang des Ionenaustauschs leicht abgegeben und durch gleichgeladene Ionen ersetzt werden. Beim Kationentauscherharz werden H^+ -Ionen durch Metallionen ausgetauscht. Anionentauscherharze enthalten im Ausgangszustand OH^- -Ionen, die beim Ionenaustausch durch andere Anionen (z. B. BO_3^{3-}) ersetzt werden /KBR 92/.

Auch in SWR-Anlagen werden durch die Kühlmittelreinigung Spalt- und Korrosionsprodukte entfernt. Die Verunreinigungen werden im Reaktorwasserreinigungsfilter mechanisch und chemisch entfernt. Dazu wird ein Teil des Reaktorkühlmittels, zwischen 1 und 2 % bezogen auf den Speisewasserdurchsatz, kontinuierlich über die Reaktorwasserreinigungsanlage geleitet /VGB 06/, /KRB 83/. Das Reaktorwasserreinigungsfilter ist aus einem Filterkessel mit senkrecht angeordneten Filterkerzen aufgebaut. Die Filterkerzen werden zur Filtration mit Pulverharzen angeschwemmt. Die Pulverharzschicht kann mechanische Verunreinigungen mittels Filtration und Tonale mittels Innenaustausch zurückhalten /KRB 83/. Auch die Kondensatreinigung spielt für die Qualität des Reaktorwassers bei SWR-Anlagen eine wichtige Rolle. Es wird entweder nur das Hauptkondensat oder aber das gesamte Kondensat über eine Kondensatreinigungsanlage geleitet /VGB 06/.

2.9 Entwicklung der Dosisleistung

Aus der Betriebserfahrung der Anlagen ist bekannt, dass die Dosisleistung in den ersten Betriebsjahren kontinuierlich steigt, bis sie eine Sättigung erreicht. Nach Erreichen dieses Plateauwertes bleibt die Gesamtdosis über die Laufzeit der meisten Anlagen praktisch gleich oder geht sogar zurück. Diese „Sättigungs-Dosisleistung“ weicht für verschiedene Anlagen stark voneinander ab. Auch die Zeit, die es braucht um die Sättigung zu erreichen, variiert von Anlage zu Anlage. Die Sättigung wurde in US-amerikanischen DWR-Anlagen üblicherweise nach ungefähr drei Volllastjahren erreicht und betrug dort etwa 0,1 Gy/h in der Primäreintrittskammer der Dampferzeuger. Dieser Wert ist höher als typische Werte für SWR-Anlagen, welche in der Größenordnung von 3 mGy/h in den Umwälzschleifen liegen /NEE 97/.

Erfahrungen in schwedischen DWR (Ringhals 3 und 4) legen nahe, dass es keinen Zusammenhang zwischen dem Erreichen des Sättigungswertes und der Halbwertszeit des Radionuklids ^{60}Co gibt. Bei diesen Anlagen wurde die Sättigung im Primärkreislauf schon nach zwei Jahren erreicht. Hingegen liegt die Halbwertszeit des ^{60}Co bei ca. 5,3 Jahren. Es ist daher zu vermuten, dass Ablagerung und Resuspension der Radionuklide ein komplexes dynamisches Gleichgewicht bilden. Der Sättigungswert kann demnach als ein Merkmal der jeweiligen Anlage angesehen werden. Nach Austausch von Dampferzeugern und damit der Entfernung eines erheblichen Teils des Aktivitäts-Inventars in Westinghouse-DWR-Anlagen wurde der Sättigungswert in fünf von sechs Fällen innerhalb von 2 - 3 Volllastjahren wieder erreicht.

Für SWR-Anlagen gilt, genauso wie für DWR-Anlagen, dass die Entwicklung der Dosisleistung über der Zeit je nach Anlage variiert /NEE 97/.

3 Dekontaminationsverfahren in Reaktorkühlkreisläufen

Zur Primärkreisdekontamination wurden im Laufe der Zeit von verschiedenen Herstellern Dekontaminationsverfahren entwickelt und verbessert, die alle ihre jeweils eigenen Vor- und Nachteile haben. Eine Primärkreisdekontamination – auch Full System Dekontamination (FSD) genannt – ist die Dekontamination des integralen, unzerlegten Primärkreislaufs, üblicherweise mittels chemischer Verfahren. Ziel einer FSD ist es, einen möglichst hohen Aktivitätsaustrag von Radionukliden aus anhaftenden Oxidschichten, Ablagerungen und Sedimenten zu erreichen. Der erreichbare Dekontaminationsfaktor $DF = \text{Aktivität}_{\text{vorher}} / \text{Aktivität}_{\text{nachher}}$ ist im Allgemeinen nuklidabhängig und für jede Komponente bzw. Teilkomponente unterschiedlich /NEE 97/.

Primärkreislauf meint in der Regel im Falle eines DWR RDB mit Einbauten, aber ohne Brennelemente, alle Kühlmittel-Loops inkl. Primärseite der Dampferzeuger sowie das Druckhaltesystem. Bei SWR ist dies in der Regel der RDB inkl. Einbauten, aber ohne Brennelemente und – sofern vorhanden – die Kühlmittelumwälzschleifen. In DWR wie SWR werden üblicherweise in eine FSD zusätzlich einige angrenzende Systeme wie z. B. Nachwärmeabfuhrsystem, Volumenregelsystem oder Kühlmittelreinigung mit einbezogen, da sie verfahrenstechnisch nützlich sein können und ihre Dekontamination aus radiologischer Sicht ohnehin sinnvoll ist /NEE 97/.

Im Falle einer FSD im Leistungsbetrieb kann je nach eingesetztem Verfahren der Reaktorkern theoretisch im RDB verbleiben oder muss entladen werden. Vorteil beim Verbleib des Kerns im RDB ist, dass die Brennelemente mit dekontaminiert werden und weniger Oxide auf den Brennstäben verbleiben, was auch bei der Umladung von Brennelementen zu weniger Verunreinigungen führt. Dem steht gegenüber, dass die Menge anfallenden radioaktiven Abfalls größer wird. Außerdem haben die Brennelemente/Brennstäbe mit ihrer großen Oberfläche und z. T. deutlich anderen Werkstoffen erheblichen Einfluss auf die Wahl des geeigneten Dekontaminationsverfahrens. In der Praxis wird eine FSD praktisch immer mit entladenem Kern durchgeführt, um die Gefahr von Brennelementeschäden zu minimieren. Unabhängig davon ist in diesen beiden Fällen die Sicherstellung der Integrität der DFU während und nach der FSD von größter Wichtigkeit, damit anschließend der Leistungsbetrieb fortgesetzt werden kann. Das Erreichen eines möglichst hohen Dekontaminationsfaktors hat hier nicht oberste Priorität /EPRI 99/, /NEE 97/. Eine gezielte Dekontamination von Brennelementen wird aufgrund negativer Betriebserfahrungen inzwischen nicht mehr durchgeführt /EPRI 99/, /NEE 97/, /TOP 16/.

Handelt es sich um eine stilllegungsvorbereitende FSD, ist die Ausgangssituation anders: In der Regel ist der Reaktorkern entladen und es treten während des Abbaus nach der FSD keine hohen Temperaturen und Drücke mehr auf, die Dichtungen und Rohrleitungen stark beanspruchen könnten. Aus diesem Grund können aggressivere Dekontaminationsverfahren eingesetzt oder zusätzliche Dekontaminationszyklen durchgeführt werden. Ziel ist in diesen Fällen das Erreichen eines möglichst hohen Dekontaminationsfaktors /NEE 97/. In diesem Fall stellt sich auch die Frage, zu welchem Zeitpunkt die FSD durchgeführt werden sollte. Eine FSD so bald wie möglich nach Abschaltung hat den klaren Vorteil, dass der Aufwand für Instandhaltung und Vorbereitung der Systeme und Komponenten gering ist und erfahrenes Kraftwerkspersonal für Planung und Durchführung zur Verfügung steht /BAS 12/. FSD längere Zeit nach Abschaltung sind auch möglich. Beispiele, in denen die FSD erst viele Jahre nach Abschaltung oder sogar nach einem sicheren Einschluss durchgeführt wurde, zeigen jedoch, dass dann ein höherer Aufwand und zusätzliche Ausrüstungen für eine FSD notwendig sind /BAS 12/, /TOP 16/.

Nach der Dekontamination und damit dem Entfernen der radioaktiven Beläge soll eine Rekontamination minimiert werden. Die Rekontamination erfolgt in der Regel durch erneute Bildung von Oxidschichten auf den durch die Dekontamination freigelegten Metalloberflächen /BER 08/. Deshalb werden üblicherweise zum Abschluss einer FSD im Leistungsbetrieb die Oberflächen passiviert. Häufig wird dazu über einen gewissen Zeitraum von ca. einem Monat ein so genannter Schutzschicht-Betrieb gefahren, damit gezielt schützende Oxidschichten aufgebaut werden können /SCH 16/. Aus vergleichbaren Gründen wird ein zu häufiges Dekontaminieren im Leistungsbetrieb kritisch gesehen, da mit jeder Dekontamination schützende Oxidschichten abgetragen werden und nachteilige Effekte auf die Werkstoffe verbunden sein können. Die schützenden Oxidschichten können übermäßige Korrosion, die im schlimmsten Fall zu Brennstabschäden führen kann, verhindern /IAEA 11/.

3.1 Allgemeine Auswahlkriterien für Dekontaminationsverfahren

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich allgemeiner Konsens über die generelle Notwendigkeit einer Primärkreisdekontamination – zumindest in Vorbereitung der Stilllegung der Anlage. Für die Auswahl eines geeigneten Dekontaminationsverfahrens unterscheidet man zwischen einer Dekontamination im Leistungsbetrieb und einer Dekontamination vorlaufend zu Stilllegung/Abbau. Daneben gibt es einige allgemeine Aspekte,

die bei der Auswahl eines geeigneten Dekontaminationsverfahrens bzw. dessen Randbedingungen berücksichtigt werden sollten /NEE 97/.

Für eine erfolgreiche Dekontamination ist ein erreichter Dekontaminationsfaktor von 10 als Minimum anzusehen, lediglich in seltenen Ausnahmefällen im Leistungsbetrieb können auch niedrigere Dekontaminationsfaktoren akzeptiert werden. Für stilllegungsvorbereitende Dekontamination wird ein Dekontaminationsfaktor von mindestens 100 angestrebt /EPRI 99/, /NEE 97/, /BAS 12/, /NEA 14/. Das Dekontaminationsverfahren ist also unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Gegebenheiten (verbaute Werkstoffe, Wasserchemie usw.), der Geometrie der zu dekontaminierenden Bereiche und der Art der zu entfernenden Beläge (siehe Unterschiede in der Belagbildung zwischen DWR und SWR in Kapitel 2) so auszuwählen, dass der gewünschte Dekontaminationsfaktor sicher erreicht wird.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verfahrenswahl ist die Materialverträglichkeit. Insbesondere bei Dekontaminationen im Leistungsbetrieb kommt diesem Aspekt höchste Bedeutung zu, damit eine Schädigung der DFU für den nachfolgenden Leistungsbetrieb ausgeschlossen ist. Neben direkter Schädigung der verwendeten Werkstoffe z. B. durch Korrosion sind auch Einwirkungen, die im späteren Betrieb zu Schäden führen könnten (z. B. Sensibilisierung), zu betrachten. Aus diesem Grund sind vor einer Dekontamination ausführliche Untersuchungen zur Materialverträglichkeit anzuraten und oft auch vorgeschrieben, die z. T. durch unabhängige Sachverständige überprüft werden. Bei einer Dekontamination im Rückbau kann ein gewisser (selektiver) Materialabtrag toleriert werden. Wenn Aktivität in das Grundmetall penetriert ist (z. B. bei RDB, RDB-Einbauten), kann ein Gleichmaßabtrag beim Rückbau sogar erforderlich sein /EPRI 99/, /NEE 97/, /BAS 12/.

Neben diesen eher akademisch-technologischen Aspekten spielen auch ganz praktische Aspekte wie etwa Zeit, Kosten oder benötigter Platz für zusätzliches Equipment bei der Auswahl eines geeigneten Dekontaminationsverfahrens eine Rolle. Insbesondere bei Dekontaminationen im Leistungsbetrieb kann der Zeit-Aspekt eine große Bedeutung haben, da in diesem Fall die Stillstands-/Revisionszeiten so kurz wie möglich gehalten werden sollen. Neben den Kosten für Planungs- und Arbeitszeit spielen auch die Kosten für das Equipment und die benötigten Chemikalien eine Rolle. Bei der Installation zusätzlich benötigten Equipments ist dabei neben den Kosten auch der verfügbare Platz

zu berücksichtigen, ggf. auch das Aufstellen zusätzlicher Abschirmungen aufgrund erhöhter Aktivitätswerte in Leitungen, die sonst weniger Aktivität führen oder nur temporär benötigt werden /NEE 97/.

Nach einer Primärkreisdekontamination können die weiteren Revisions- bzw. Rückbautätigkeiten z. T. unter vermindertem Aufwand für den Strahlenschutz durchgeführt werden. Zudem können erhebliche Personendosen eingespart werden. Allerdings ist auch die Durchführung einer Primärkreisdekontamination inkl. der notwendigen Abfallbehandlung mit Personendosen verbunden. Unter Strahlenschutz-Aspekten ist daher abzuwägen, in welchem Verhältnis der erwartete Nutzen (= Dosisersparung) zu den erwarteten Personendosen während der Dekontamination steht.

Schlussendlich spielen auch Aspekte des anfallenden Abfalls bzw. dessen Entsorgung eine Rolle bei der Entscheidung für oder gegen ein Verfahren. Die reine Menge ist ein wichtiges Argument. Ein anderes ist, ob und wie einfach sich die aufgelösten Beläge über Filter und Ionentauscher aus der Dekontaminationslösung entfernen lassen bzw. ob der Abfall mit kraftwerkseigenen Systemen gehandhabt werden kann oder nicht. Zusätzlich ist zu beachten, ob und wie die Dekontaminationsabfälle nachbehandelt werden müssen (z. B. betonieren, bituminieren), bevor sie in zwischen- oder endlagerfähige Gebinde überführt werden können /NEE 97/, /BAS 12/.

3.2 Vergleich der Verfahren

Die folgenden Ausführungen beziehen sich im Wesentlichen auf die vier Verfahren HP/CORD UV, LOMI, CITROX und CAN-DECON bzw. deren Unterarten (vgl. Abschnitte 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 und 0). Diese werden bzw. wurden weltweit am häufigsten eingesetzt und können in der Regel für alle Reaktortypen verwendet werden. ASDOC_D (Abschnitt 3.3.5.3) ist nur für DWR anwendbar, bei EPRI-DFD (siehe Abschnitt 3.3.5.5) handelt es sich um ein Verfahren ausschließlich für die Stilllegung. Daher wird auf diese beiden letzteren Verfahren vor allem da eingegangen, wo signifikante Unterschiede zu den anderen bestehen. Auf die übrigen Verfahren wird wegen der wenigen verfügbaren Informationen (EMMAC, Abschnitt 3.3.5.4), wegen der nicht mehr gegebenen Aktualität (MOPAC, Abschnitt 3.3.5.2), der fehlenden Anwendung ((S)ODP), Abschnitt 3.3.5.6), der noch fehlende praktischen Anwendbarkeit (HYBRID, Abschnitt 3.3.5.6) oder der geringen Relevanz für FSD (nicht-chemische Verfahren, Abschnitt 3.3.6) nicht weiter eingegangen.

3.2.1 Allgemeine Wirkungsweise

Eine der Herausforderungen bei der Dekontamination ist die Entfernung Cr-reicher Beläge, vor allem in DWR-Anlagen. In allen hier vorgestellten Verfahren wird mittels Permanganat das schwerlösliche Cr(III) aus den Belägen in Cr(VI) hochoxidiert (s. a. nächster Absatz), das dann entweder direkt in Lösung geht (ASDOC_D) oder in der Oxidschicht verbleibt und im folgenden Dekontaminationsschritt mittels Oxalsäure oder anderen Komplexbildnern wie z. B. EDTA oder Zitronensäure herausgelöst wird (übrige Verfahren). Mangan wird als lösliche Mn(II)-Verbindungen aus dem System ausgetragen (ASDOC_D) oder verbleibt schwerlöslich – meist als Braunstein (MnO_2) – auf den Belägen und wird im nächsten Schritt ausgetragen (übrige Verfahren). Je nach Belagstruktur kann in SWR auf den Oxidationsschritt verzichtet werden. Je nach Verfahren kann ein Reagenz wie z. B. Oxalsäure hinzugegeben werden, um überschüssiges Permanganat abzureagieren.

In DWR-Anlagen wird aufgrund der unterschiedlichen Oxid-Struktur ein Oxidationsschritt vorgeschaltet. Als Oxidationsmittel kommt Permangansäure (ASDOC_D, HP CORD UV) oder (Kalium-) Permanganat (übrige Verfahren) zum Einsatz. Im Falle einer „sauren“ Oxidation (NP, pH ~ 3 - 4) werden üblicherweise entweder Mineralsäuren wie z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure oder organische Säuren wie z. B. Oxalsäure zur Einstellung des pH-Wertes verwendet. Bei einer „alkalischen“ Oxidation (AP) wird der pH von ca. 10 - 11 mittels Natriumhydroxid eingestellt. AP ist dabei ein eher mildes Oxidationsverfahren mit sehr geringer Korrosionsneigung und geringer Bildung von schwerlöslichem Braunstein (MnO_2), benötigt aber auch die meiste Zeit. NP ist schneller und zeigt bessere Oxidationseigenschaften, damit einhergehend sind aber auch die Korrosionsneigung und das Risiko der Braunsteinbildung erhöht /EPRI 99/. Der geeignete Oxidationsschritt wird entsprechend der Reaktorbaulinie bzw. der verwendeten Werkstoffe und Wasserchemie ausgewählt und angepasst. Durch geeignete Wahl der Oxidationschemikalien wird die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion nach der Dekontamination nicht erhöht und auch der Gleichmaßabtrag des Grundwerkstoffes bleibt klein /NEE 97/, /KIN 08/. Nach Abschluss der Oxidation wird das Mangan aus dem System entfernt. Dies geschieht entweder direkt über Ionentauscher mit anschließender Abreaktion des restlichen Permanganats/Braunsteins mittels Oxalsäure und anschließender Entfernung über Ionentauscher aus dem System oder Permanganat/Braunstein wird erst mittels Oxalsäure abreaktiert und anschließend das Mangan als Mn(II) über Ionentauscher entfernt. Der Vorteil des letzten Verfahrens ist, dass oxidierende Spezies keinen Kontakt mit den Ionentauschern haben und diese somit auch nicht schädigen bzw. deren

Abbauprodukte in den Kreislauf zurückbringen können. Demgegenüber stehen die Nachteile einer erhöhten Gasproduktion (CO_2) sowie mehr benötigter Oxalsäure und Ionentauscherharze /EPRI 99/.

Als nächster Schritt erfolgt eine Auflösung der (vorbehandelten) Beläge. Schwerlösliche Fe(III)-Verbindungen werden zu löslichen Fe(II)-Verbindungen reduziert, die dann mittels Komplexbildnern in Lösung gehalten werden. Letztere bringen auch die übrigen Kationen wie etwa Ni(II) in Lösung, damit sie aus dem System ausgetragen werden können. Als Reduktionsmittel kommt in der Regel meist V(II) (LOMI) oder Oxalsäure (übrige Verfahren) zum Einsatz. Im Falle von V(II) im LOMI-Verfahren muss auf Sauerstofffreiheit geachtet werden, da ansonsten unerwünschte Nebenreaktionen des V(II) zu V(III) auftreten. Als Komplexbildner fungieren z. B. ebenfalls Oxalsäure (alle Verfahren), Zitronensäure (CITROX) oder EDTA (u. a. CAN-DECON). Je nach gewünschten Prozessparametern kann es dabei zu unerwünschten Ausfällungen von Oxalaten kommen. Die Ionen werden dabei üblicherweise über Ionentauscher ausgetragen. Dazu werden die Ionentauscher der Kühlmittelreinigung, des Abwassersystems und/oder eigens für die FSD installierte Ionentauscher verwendet. Die Reinigungsrate hängt dabei vom Verfahren und den Prozessparametern ab.

Alle hier vorgestellten Verfahren werden typischerweise in mehreren (oftmals drei und mehr) Zyklen angewendet, um den erreichten Dekontaminationsfaktor zu maximieren.

Im Vergleich der drei Verfahren HP/CORD UV, LOMI und CAN-DEREM führt HP/CORD UV zu den geringsten Abfallmengen (vgl. Abb. 3.1) und daraus resultierend zu verringerten Kosten für die Entsorgung. LOMI und CAN-DEREM nutzen zusätzliche (Chelat¹-) Komplexbildner, die im Abfall verbleiben und in einigen Ländern erweiterte Nachbehandlung und/oder erhöhte Kosten verursachen. Die Verfahren der HP/CORD-Familie hingegen nutzen ausschließlich Oxalsäure zur Dekontamination, die anschließend mit UV-Licht in Kohlendioxid und Wasser zersetzt und somit aus dem Abfallaufkommen entfernt wird /KON 13/.

¹ Chelatkomplexe sind Komplexe, bei denen ein mehrzähliger Ligand zwei oder mehr Koordinationsstellen des Zentralatoms einnimmt.

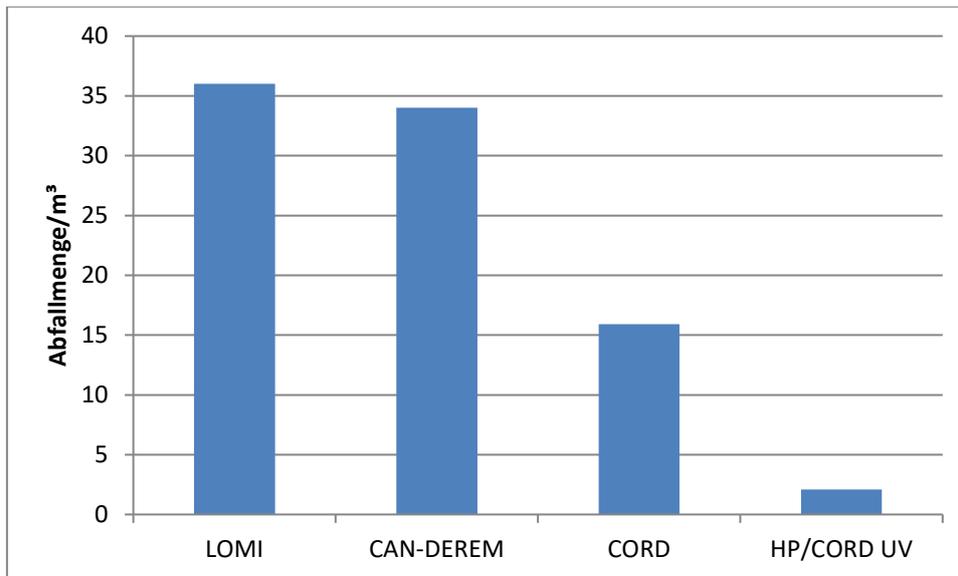


Abb. 3.1 Anfall an Ionenaustauscherharzen bei verschiedenen Dekontaminationsverfahren in der Anlage Oskarshamn-1 (nach /BER 08/)

Unterschiede ergeben sich auch im Anfall von Wasserstoff. Während es bei einigen Verfahren wie z. B. Nitrox-E oder ASDOC_D durchaus zur Bildung von Wasserstoff kommen kann, ist dies bei anderen Verfahren nicht anzunehmen. Beispielsweise stützt sich diese Annahme bei HP/CORD UV im Falle einer DWR-Anlage zum einen auf die Chemie, nach der kein Wasserstoff gebildet werden sollte, und zum anderen auf die Betriebserfahrung, nach der bisher bei keiner Dekontamination Wasserstoff angefallen ist /TOP 16/.

In allen hier näher untersuchten Verfahren ist die Installation zusätzlichen Equipments wie beispielsweise externen Pumpen, Leitungen und Ionentauschern notwendig, wobei das Ausmaß vom gewählten Verfahren abhängt. HP/CORD setzt dabei neben dem eigenen AMDA-Equipment auch auf kraftwerkseigene Systeme, ASDOC_D benutzt in großem Maße kraftwerkseigene Systeme.

3.2.2 Einsatzgebiete

Heute üblich sind vor allem HP/CORD UV (im Wesentlichen DWR, aber auch SWR), Nitrox-E (vor allem SWR, aber auch DWR) und CAN-DEREM (vor allem CANDU). Die Verfahren LOMI und CAN-DECON/CAN-DEREM sind durch EPRI zur Anwendung in den USA zertifiziert. HP/CORD UV ist dies nicht, was einer Anwendung in den USA allerdings nicht entgegensteht.

Bei den meisten Verfahren gibt es sowohl einen oxidierenden als auch einen reduzierenden Schritt. Je nach Wasserchemie bzw. Belagstruktur ist ein oxidativer Schritt notwendig, damit im anschließenden Reduktions- bzw. Dekontaminationsschritt Oxide abgetragen werden können. Üblicherweise wird in DWR-Anlagen und in SWR-Anlagen mit Wasserstofffahrweise, die eine ähnliche Belagstruktur aufweisen, zuerst ein Oxidationsschritt angewandt, vor allem um das Chrom aus den Schichten in eine lösliche Form zu oxidieren. In SWR mit normaler Wasserchemie ist die äußere Schicht in der Regel sehr chromarm, weswegen hier am Anfang auf einen Oxidationsschritt verzichtet werden kann. In den folgenden Zyklen wird in der Regel sowohl in DWR- als auch in SWR-Anlagen ein Oxidationsschritt gefahren, da mit zunehmender Schichtdicke auch in SWR-Anlagen mit normaler Wasserchemie die Beläge chromhaltiger werden /EPRI 99/.

Bei der Auswahl des Dekontaminationsbereiches stellt sich auch die Frage, ob der RDB mit einbezogen wird oder nicht. Hintergrund ist, dass beim RDB bzw. dessen Einbauten der Grundwerkstoff durch die Neutronenstrahlung teilweise aktiviert ist. Im Gegenzug heißt dies, dass auch bei vollständigem Abtrag der Oxidschichten der Dekontaminationsfaktor bzw. die Reduzierung der Dosisleistung verhältnismäßig klein ist. Da die ausgelegene Masse an Korrosionsprodukten aber erheblich sein kann, stellt sich dabei die Frage, ob in dem Fall das Aufwand-Nutzen-Verhältnis stimmt. Mittlerweile ist es aber üblich, den RDB mit einzubeziehen, um im weiteren Verlauf Rekontamination der gerade gereinigten Systeme zu vermeiden.

3.3 Vorstellung verschiedener Verfahren

Basierend auf den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten allgemeinen Anforderungen an Dekontaminationsverfahren (siehe Abschnitt 3.1) wurden im Laufe der Zeit verschiedene Dekontaminationsverfahren entwickelt und kontinuierlich verbessert. Die erfolgreiche Dekontamination einiger Anlagen hat in vielen Fällen die Skepsis der Betreiber wegen der mit der Dekontamination verbundenen Risiken schwinden lassen /NEE 97/. Im Folgenden werden einige Dekontaminationsverfahren vorgestellt ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Bei mehreren dieser Verfahren wurden im Laufe der Zeit Abwandlungen entwickelt, die in spezieller Weise auf bestimmte Systeme, Reaktortypen und/oder Wasserchemien optimiert sind. Auf diese wird in den entsprechenden Abschnitten ebenfalls kurz eingegangen.

Die ersten Dekontaminationsverfahren in den 1970er-Jahren arbeiteten mit vergleichsweise harschen Bedingungen. Oftmals wurden Mineralsäuren zur Auflösung der Oxidschichten eingesetzt. In einigen der ersten Dekontaminationsverfahren erfolgte zur Verbesserung der Effizienz eine chemische Dekontamination mit Ce(IV)-Zusatz in Salpetersäure und kathodischer Oxidation von abreagiertem Ce(III) zurück zu Ce(IV). Alle diese Verfahren lassen sich aber nicht für Dekontaminationen im Leistungsbetrieb anwenden, da der Materialangriff auf die DFU zu stark war und außerdem der erhaltene Abfall nur schwer weiter zu behandeln war. Aus diesem Grund wurden in der Folgezeit mildere Verfahren entwickelt /NEE 97/, /EPRI 82/.

3.3.1 HP CORD UV und verwandte Verfahren

Die Dekontaminationsverfahren der CORD-Familie wurden bzw. werden von Siemens/KWU bzw. zwischenzeitlich Areva, mittlerweile Framatome, entwickelt, fortgeschrieben und weltweit angewandt. Das erste HP/CORD-Verfahren wurde Anfang der 1990er-Jahre entwickelt und basiert auf dem MOPAC-Verfahren bzw. dessen Weiterentwicklungen (vgl. Abschnitt 3.3.5.2). Unter Beibehaltung des Grundprinzips wurde die Menge des anfallenden radioaktiven Abfalls gemindert. Ende der 1990er-Jahre wurde das noch heute eingesetzte Verfahren HP CORD UV auf den Markt gebracht und seitdem stetig weiterentwickelt. HP CORD UV war das erste Verfahren, mit dem die Menge des ausgetragenen Primärabfalls (Aktivität tragende Korrosionsprodukte) die des Sekundärabfalls (Prozesschemikalien) überstieg. Durch Weiterentwicklungen des Verfahrens ist die Menge des Sekundärabfalls mittlerweile gegenüber der Menge des Primärabfalls vernachlässigbar gering. Abb. 3.2 zeigt die Reduzierung des entstehenden Sekundärabfalls im Verlauf der Weiterentwicklung des Siemens/KWU/Areva-Dekontaminationsverfahrens /KIN 08/, /BER 08/.

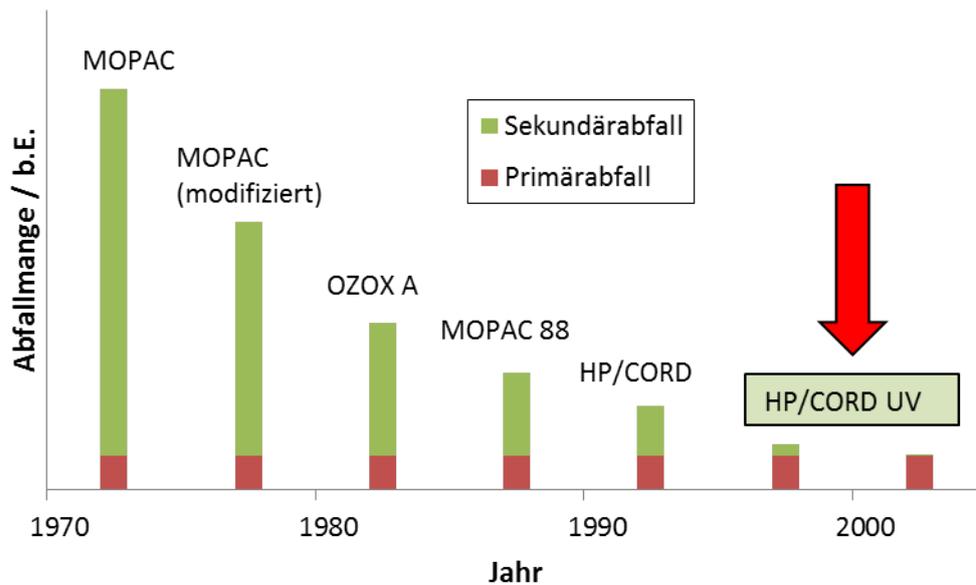


Abb. 3.2 Verminderung des Sekundärabfalls in Folge der Prozessweiterentwicklung bei KWU/Siemens/Areva. Primärabfall: abgetragene Korrosionsprodukte, Sekundärabfall: Prozesschemikalien (nach /BER 08/)

Die Abkürzung HP CORD UV steht für „Permangansäure (HP), chemische Oxidation, Reduktion, Dekontamination und Ultraviolett Licht“. Das HP CORD-Verfahren existiert heute in einer Vielzahl an Abwandlungen, die auf verschiedenen Reaktortypen (SWR, DWR, Schwerwasser) bzw. deren Baureihen/Hersteller (KWU, GE, WH, WWER, CANDU, ...), Systeme, Werkstoffe und Anwendungsgebiete optimiert sind. Für die Dekontamination vorlaufend zur Stilllegung wurde das Verfahren HP CORD D UV (D = Decommissioning) entwickelt, bei dem das elektrochemische Potenzial nach Entfernen der Oxidschichten gezielt weiter abgesenkt wird und somit Materialabtrag am Grundmetall ermöglicht /KIN 08/. Im Anschluss an eine Primärkreisdekontamination kann das CORD P-Verfahren nachgeschaltet werden, bei dem mittels langkettiger Alkylphosphonsäuren die abwischbare Restkontamination, die nach der Dekontamination zurückbleibt, mobilisiert und zu großen Teilen entfernt werden kann. Vorteile dieses Prozesses sind der neutrale pH-Wert und die hohe Materialverträglichkeit /FIS 15/.

Die Verfahren der CORD-Familie werden heute weltweit am häufigsten angewendet /KIN 08/. In Tab. 3.1 ist eine Übersicht über gängige Dekontaminationsverfahren aus der HP CORD-„Familie“ gegeben /EPRI 99/, /BAS 12/.

Tab. 3.1 Gängige Dekontaminationsverfahren aus der CORD-„Familie“ /FIS 15/, /BAS 12/

Verfahren	Anwendungsbereich	Reaktoren
HP/CORD UV	DWR, SWR	Weltweit
HP/CORD	HKMP (DWR)	Weltweit
HP/CORD D UV ^{a)}	Rückbau	Weltweit
HP/CORD N UV	Inconel 600 - DE; FSD	Westinghouse DWR
CORD C UV	Cu-Legierungen	Japan
CORD CS UV	C-Stahl, Hilfssysteme	GE SWR
HP/CORD 2000 UV	Edelstahl < 0,06 % C	SWR
Alpha CORD UV	Hohes Alpha-Inventar	Weltweit
CORD P	Abwischbare Restkontamination	Weltweit

Wenn erforderlich, kann Grundmetallabtrag initiiert und mit hoher Genauigkeit kontrolliert werden.

Das Wirkprinzip von HP CORD UV ähnelt dem Vorgängerverfahren MOPAC (vgl. Abschnitt 3.3.5.2) und umfasst vier grundlegende Schritte, wobei die Dekontaminations-temperatur 95 ± 2 °C beträgt /KIN 08/:

1. Höheroxidation von Cr(III) nach Cr(VI) mit Hilfe von Permangansäure (200 ± 50 ppm) mit dem Ziel der Auflösung chromhaltiger Oxide. Das Chrom selbst ist nicht aktiviert, aber (stabiler) Bestandteil des Oxides.
2. Reduktion der Permangansäure durch Oxalsäure in stöchiometrisch erforderlicher Menge, wobei Mangan von Mn(VII) nach Mn(IV) reduziert wird.
3. Dekontamination mittels Oxalsäure ($1000 - 2000 \pm 200$ ppm).
4. Zersetzung der Dekontaminationschemikalien mit Hilfe von UV-Licht und Wasserstoffperoxid (30 - 35 %-iges H_2O_2) in Wasser und Kohlenstoffdioxid.

Aufgrund der unterschiedlichen Wasserchemie (vgl. Kapitel 2) und der dadurch anderen Zusammensetzung der Oxidschichten kann bei der Dekontamination von SWR mit normaler Wasserchemie meist auf die Höheroxidation (Schritt 1) im ersten Dekontaminationszyklus verzichtet werden. Dadurch wird der Prozess insgesamt beschleunigt.

HP CORD UV kann sowohl für Primärkreisdekontaminationen bei Reaktoren im Leistungsbetrieb als auch für eine stilllegungsvorbereitende Dekontamination angewandt werden. Die Brennelemente müssen nicht notwendigerweise entladen sein, sondern können bei Bedarf mit dekontaminiert werden /EPRI 99/, was aber unüblich ist /TOP 16/. Eine Zn-Fahrweise hat keinen negativen Einfluss auf das Dekontaminations-Ergebnis /STI 10/.

Zur Optimierung des Dekontaminationsergebnisses werden üblicherweise mehrere Dekontaminationszyklen gefahren, wobei sich deren Anzahl und Anwendungsdauer flexibel dem Verlauf der Dekontamination anpassen lässt. Abb. 3.3 zeigt den Verlauf des Redox-Potenzials und die Menge an ausgetragenen Kationen über mehrere aufeinanderfolgende Dekontaminationszyklen /KIN 08/. Erreichbare Dekontaminationsfaktoren liegen zwischen 10 und > 100, je nach Anzahl der durchgeführten Dekontaminationszyklen /EPRI 99/.

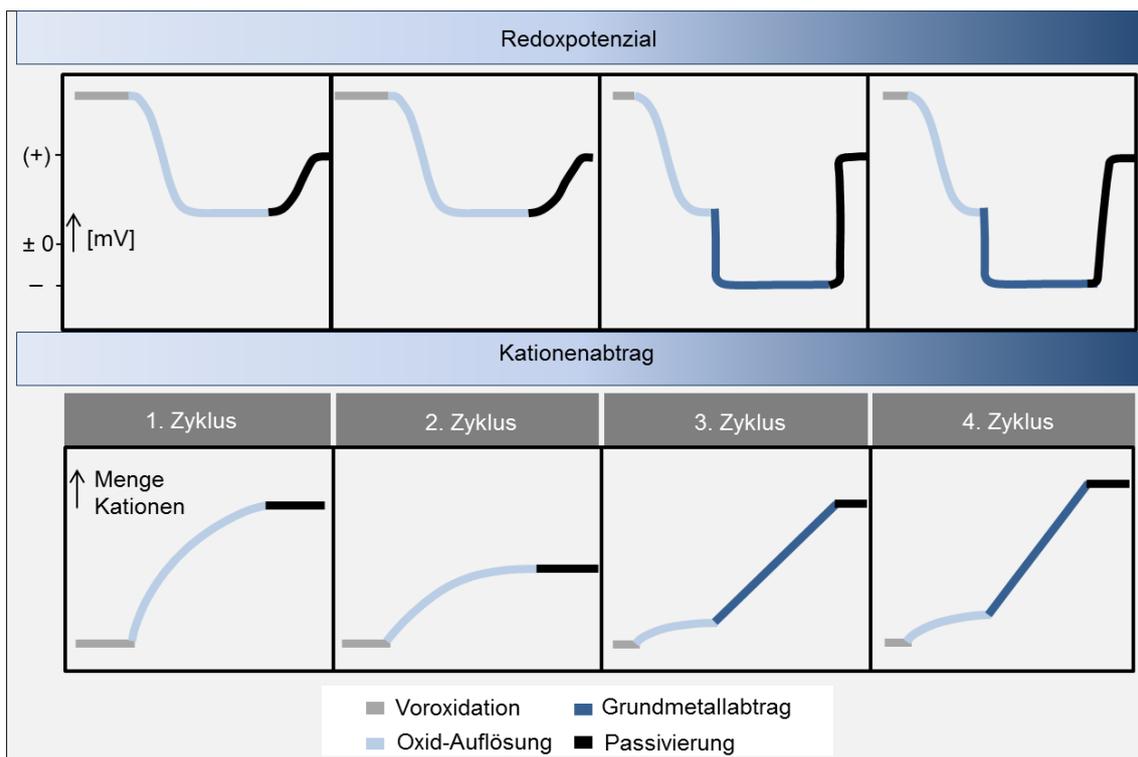


Abb. 3.3 Redox-Potenzial (oben) und Kationenabtrag während mehrerer Zyklen HP CORD UV (1. und 2. Zyklus) sowie HP CORD UV mit HP CORD D UV (3. und 4. Zyklus) (nach /KIN 08/)

Die wesentlichen Vorteile des HP CORD UV-Verfahrens sind /BAS 12/:

- Hohe Materialverträglichkeit
- Permangansäure als Oxidationsmittel², Oxalsäure sowohl für Reduktion als auch für Dekontamination
- Hohe Dekontaminationsfaktoren (bis > 1000) für nahezu alle Reaktortypen und bei unterschiedlicher Wasserchemie; hohe Effizienz bei allen Nukliden
- Keine Dekontaminationschemikalien im Abfall (Zersetzung der Oxalsäure in CO₂ und Wasser), chelatfreier Abfall und generell geringe Abfallmengen
- Keine giftigen oder krebserregenden Chemikalien

Dem stehen zwei Aspekte gegenüber, die für ein optimales Ergebnis beachtet werden sollten: Bei sensibilisierten Werkstoffen kann es bei Nicht-Einhalten der vorgegebenen Prozessbedingungen durch die Dekontamination zu interkristalliner Korrosion kommen. Während der Dekontamination können außerdem bei einer Oxidauflösungsgeschwindigkeit, die nicht an die Reinigungsrate angepasst ist, Oxalate gebildet werden, die die Reinigung der Dekontaminationslösung erschweren /KIN 08/.

Im Rahmen einer stilllegungsvorbereitenden Dekontamination wird die Oxidschicht komplett abgetragen. Falls gewünscht oder zum Erreichen bestimmter Aktivitätsziele notwendig, kann durch Verwendung von HP CORD D UV auch die oberste Schicht des Grundwerkstoffes abgetragen werden, bis die dort enthaltene Aktivität ebenfalls entfernt wurde. Dazu wird nach Entfernung der Oxidschicht gezielt das Redoxpotential so angepasst, dass der Grundwerkstoff-Abtrag gefördert wird. Sobald genügend Grundwerkstoff abgetragen wurde, kann der Prozess jederzeit durch Zugabe von H₂O₂ (üblicherweise) oder – theoretisch machbar, aber meist unpraktikabel – durch Einleiten von Sauerstoff beendet werden. Die Sequenz der jeweils benötigten Dekontaminationsschritte wird dabei anlagenspezifisch festgelegt /KIN 08/, /BAS 12/. Das Vorgehen macht nur Sinn, wenn die Aktivität lediglich oberflächlich in den Grundwerkstoff eingedrungen ist und dieser nicht durchgehend aktiviert wurde, bspw. durch Neutronenstrahlung.

² Permangansäure verursacht im Gegensatz zu Kaliumpermanganat keine störenden Kalium-Salze, die sich auf den Ionentauschern ablagern können.

Für die Durchführung des HP CORD-Verfahrens wurde die AMDA (Automatische Mobile/Modulare Dekontaminations-Anlage) entwickelt und vielfach erfolgreich bei der Primärkreisdekontamination eingesetzt. Die AMDA besteht im Wesentlichen aus Umwälzpumpen, Durchlauferhitzer, Ausgleichsbehälter und UV-Modulen. Dazu kommen Ionentauscher, Probennahme-Systeme und ggf. Partikelfilter. Die AMDA kann dabei entweder alleine oder mit Unterstützung von kraftwerkseigenen Systemen eingesetzt werden /BAS 12/. Dabei ist die AMDA keine fertige, stets gleiche Einheit, sondern wird für jede Dekontamination entsprechend den anlagenspezifischen Gegebenheiten und Erfordernissen neu zusammengestellt, um ein optimales Dekontaminationsergebnis zu erzielen /TOP 16/. Für die Dekontamination kleiner Komponenten wurden mobile Einheiten entwickelt, die in der Nähe zum Zerlegebereich oder in der heißen Werkstatt installiert werden können, um vor Ort die Komponenten mittels HP CORD UV und der verwandten Verfahren zu dekontaminieren /BAS 12/.

3.3.2 LOMI und verwandte Verfahren

Das LOMI-Verfahren wurde in den 1980er-Jahren für das EPRI (Electric Power Research Institute, USA) entwickelt. Der Lösungs- und Dekontaminationsschritt erfolgt bei LOMI mit Hilfe von Picolinsäure (Pyridin-2-carbonsäure) zum Einstellen des pH-Wertes und Vanadium als V(II) als Reduktionsmittel. Zur Stabilisierung des V(II) wird Formiat hinzugegeben. Das V(II) reduziert Fe(III) in den Belägen zu Fe(II), das durch die Picolinsäure in Lösung gehalten wird und somit aus dem System ausgetragen werden kann /EPRI 99/, /KIN 08/. Dieser Schritt funktioniert bei der Dekontamination von SWR leidlich gut und wird häufig angewendet /NEA 14/, auch in CANDU-Reaktoren kann LOMI angewandt werden. Bei SWR mit Wasserstofffahrweise und bei DWR-Anlagen kann aufgrund der anderen Belagstruktur ein vorgeschalteter Oxidationsschritt (siehe Abschnitt 3.2.1) notwendig sein. Vergleichbar dem Eisen werden auch die üblichen anderen Ionen (Ni(II), Co(II), Zn(II), ...) durch Picolinsäure komplexiert und in Lösung gehalten /EPRI 99/.

Im Anschluss an die Auflösung der Beläge erfolgt eine zweistufige Reinigung. Im ersten Schritt werden die Komplexe mittels Kationentauschern aufgebrochen und die Radionuklide auf diesen abgeschieden. Im zweiten Schritt erfolgt eine Abscheidung der Picolinat- und Formiat-Ionen auf Anionentauschern, die somit nur sehr geringe Aktivität aufweisen /EPRI 99/.

Nachteil des LOMI-Verfahrens ist die vergleichsweise große Menge radioaktiven Abfalls, der aus den verbrauchten Ionentauscherharzen besteht und üblicherweise betoniert eingelagert wird. Außerdem sind die Abfälle chelathaltig, was eine Sonderbehandlung erforderlich macht. LOMI ist außerdem kein regenerativer Prozess, d. h. die aufgelösten Radionuklide reichern sich in der Lösung an, was zu erhöhter Ortsdosisleistung entlang der Dekontaminationsleitungen führt. Außerdem ist die Gesamtmenge der auflösbaren Beläge begrenzt aufgrund der Löslichkeit des Vanadiumsalzes. Somit ist LOMI vor allem für Systeme geeignet, bei denen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen relativ klein ist. Die erreichbaren Dekontaminationsfaktoren liegen etwa zwischen 5 und 20. Die innere Oxidschicht wird dabei nicht abgetragen /EPRI 99/.

Um einigen dieser Nachteile zu begegnen, wurde als Weiterentwicklung das LOMI-2-Verfahren entwickelt. LOMI-2 ist ein regeneratives Verfahren, in dem das entstehende V(III) über Ionentauscher aus der Lösung entfernt wird und neues Vanadium(II)-formiat zur Dekontamination zugegeben werden kann. Der pH-Wert wird dabei durch Zugabe von Natriumhydroxid eingestellt. Verfahrenstechnisch ist LOMI-2 somit deutlich komplexer, zumal außerdem die Ionentauscher speziell vorbereitet werden müssen. Der klare Vorteil von LOMI-2 ist der, dass auch große Mengen an Belägen aufgelöst werden können. Weitere Vorteile sind ein geringeres Abfallvolumen aufgrund des regenerativen Charakters des Verfahrens, kontinuierliche Entfernung radioaktiver Spezies aus dem System und somit geringere Ortsdosisleistungen sowie ein besserer Korrosionsschutz an ferritischen Stählen aufgrund der längeren Verweildauer von V(II) als Korrosionsschutz im System /EPRI 99/.

Mittlerweile wird LOMI jedoch nicht mehr so häufig eingesetzt, insbesondere nicht für FSD, stattdessen wird dort eher Nitrox-E verwendet (vgl. Kapitel 3.3.5.1) /TOP 16/.

3.3.3 CITROX- und verwandte Verfahren

Ein weiteres bekanntes Verfahren ist das CITROX-Verfahren. Auch hierbei wird ein Oxidationsschritt (meist KMnO_4 in Natronlauge, siehe AP-Oxidationsschritt, Abschnitt 3.2.1) vorgeschaltet, wonach die Oberfläche mit Hydrazin und Borsäure gereinigt wird. Im eigentlichen Dekontaminationsschritt werden die Beläge aufgelöst und über Komplexbildner in Lösung gehalten und so aus dem System entfernt. Als Reagenzien kommen üblicherweise Oxalsäure und Ammoniumcitrat zum Einsatz. Oftmals werden Korrosionsinhibitoren (z. B. Eisennitrat, Eisensulfat, Thioharnstoff) zugesetzt, wenn Kohlenstoffstahl-

Oberflächen dekontaminiert werden. Auch hierbei hängen die exakte Wahl der Chemikalien und deren Zusammensetzung vom Anlagendesign und der Wasserchemie ab. Das CITROX-Verfahren kann sowohl mit hoher (ca. 8,3 Gew.-%) als auch mit niedriger (ca. 0,2 Gew.-%) Chemikalienkonzentration angewandt werden. CITROX kann für alle Systeme und Komponenten in LWR eingesetzt werden /EPRI 99/, /KIN 08/.

Das AP/NP-NHN-Verfahren (alkaline permanganate + nitric acid and potassium permanganate + mineral acid + reduction agent + complexing agent combination), eine Abwandlung des CITROX-Verfahrens, wurde für WWER-Reaktoren entwickelt, erfolgreich erprobt und routinemäßig eingesetzt. AP bzw. NP bezeichnet den Oxidationsschritt (Erklärung siehe Abschnitt 3.2.1). Nach zwei Zyklen konnten Dekontaminationsfaktoren > 100 erreicht werden. Es ist auch unter der Bezeichnung AP/CE bekannt /NEE 97/, /KIN 08/.

Bisherige Studienergebnisse zeigen ein uneinheitliches Bild, ob CITROX-Dekontamination die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion erhöht oder sogar verringert /KIN 08/. Die Mehrzahl der Studien ergibt jedoch, dass bei Dekontamination mittels CITROX-Verfahrens ein erhöhtes Risiko für Interkristalline Korrosion besteht. Außerdem wurde eine Sensibilisierung für Interkristalline Spannungsrisskorrosion beobachtet. Beides wird auf die Verwendung von Oxalsäure zurückgeführt. Darüber hinaus kann es zur Korrosion durch Eisen-Ionen kommen, da diese nicht durch einen starken Chelat-Liganden in Lösung gehalten werden. Durch geeignete Entfernung der Eisen-Ionen über Ionentauscher kann die Konzentration unter 10 ppm gehalten werden, womit dieser Effekt minimiert wird. CITROX wird üblicherweise nicht für eine FSD in westlichen Reaktoren eingesetzt, wohl aber für die Dekontamination einzelner Teilsysteme wie beispielsweise Nachkühlsystem oder Kühlmittelreinigung /EPRI 99/.

Vergleichbar wie bei LOMI (siehe Abschnitt 3.3.2) werden die Abfälle (im Wesentlichen die Ionentauscherharze) betoniert eingelagert. Ebenfalls vergleichbar kann der Chelatgehalt weitere Nachbehandlung erfordern /EPRI 99/.

3.3.4 CAN-DECON, CAN-DEREM und verwandte Verfahren

CAN-DECON und CAN-DEREM (Canadian Decontamination and Remediation process) wurden ursprünglich durch AECL für CANDU-Reaktoren entwickelt, später jedoch auch international in SWR und DWR eingesetzt. Insgesamt wurden mit CAN-DECON und CAN-DEREM bereits erfolgreich FSD bei CANDU-Reaktoren sowie FSD und Dekontaminationen in Teilsystemen von DWR und SWR durchgeführt.

Beim CAN-DECON-Verfahren ist die wichtigste Chemikalie zur Dekontamination eine Mischung aus Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Zitronensäure und Oxalsäure im Stoffmengenverhältnis 2:1:1, genannt LND-101A. Untersuchungen ergaben bei längerer bzw. intensiver Dekontamination ein z. T. signifikant erhöhtes Risiko für interkristalline Spannungsrisskorrosion bei sensibilisierten austenitischen Werkstoffen oder Kohlenstoffstahl.

Bei CAN-DEREM handelt es sich um ein mehrstufiges Verfahren, das auch bei nicht-entladem Kern anwendbar ist: Im ersten Schritt wird Eisenoxid mittels Zitronensäure und EDTA aufgelöst. Im zweiten Schritt erfolgt eine Oxidation der chromhaltigen Beläge mittels Alkalimetallpermanganat (AP, siehe Abschnitt 3.2.1), gefolgt von einer Reinigung mit Oxalsäure im dritten Schritt. Im Vergleich zu CAN-DECON ergibt sich nach Dekontamination mit CAN-DEREM eine geringere Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Spannungsrisskorrosion bei sensibilisierten austenitischen Stählen /KIN 08/. Die Konzentration der Dekontaminationschemikalien ist generell sehr gering (ca. 0,1 Gew.-%). Der erreichbare Dekontaminationsfaktor ist üblicherweise ca. 5 - 20, allerdings wird die innere Oxidschicht nicht entfernt /EPRI 99/. In der US-DWR-Anlage Indian Point 2 erfolgte im Jahr 1995 eine FSD mit einem fünfstufigen CAN-DEREM/AP-Verfahren (vgl. Kapitel 4.2.1), die durch ihre umfangreichen Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen zu einer Referenz-FSD wurde und als Qualifikation des CAN-DEREM-Verfahrens für eine FSD im Leistungsbetrieb diente /EPRI 96/.

Vergleichbar wie bei LOMI (siehe Abschnitt 3.3.2) werden die Abfälle (im Wesentlichen die Ionentauscherharze) betoniert eingelagert. Ebenfalls vergleichbar kann der Chelatgehalt weitere Nachbehandlung erfordern /EPRI 99/. CAN-DEREM wird heute vor allem bei CANDU-Reaktoren eingesetzt, bei DWR und SWR ist es mittlerweile durch Nitrox-E (vgl. Kapitel 3.3.5.1) abgelöst worden /TOP 16/.

3.3.5 Weitere chemische Verfahren

Neben den oben erwähnten, häufig angewandten Verfahren existieren weitere, weniger verbreitete, nur wenig erprobte oder mittlerweile veraltete Verfahren. Einige davon werden in diesem Abschnitt kurz angesprochen.

3.3.5.1 Nitrox-E

Ein weiteres Verfahren ist das Nitrox-E-Verfahren der Firma Westinghouse. Es kam beispielsweise bei der chemischen Dekontamination in KKP-1 im Jahr 2013 zur Anwendung (vgl. Abschnitt 4.1.2). Das Verfahren nutzt die zyklische Anwendung von Oxidation mit Permangansäure und Reduktion mit Oxalsäure. Im Oxidationsschritt erfolgt die Auflösung schwerlöslicher chromhaltiger Oxide. Mit Hilfe der Permangansäure wird dazu schwerlösliches dreiwertiges Chrom in den leichtlöslichen sechswertigen Zustand überführt. Im Reduktionsschritt mit Oxalsäure wird unlösliches dreiwertiges Eisen zu gutlöslichem zweiwertigem Eisen reduziert. Außerdem werden sowohl zwei- als auch dreiwertiges Eisen als Oxalsäurekomplex gebunden. Im Ionentauscher wird der Oxalsäurekomplex durch Freisetzung der Eisenionen wieder zu Oxalsäure regeneriert. Bei zwei Nebenreaktionen besteht in stark saurem Medium die Möglichkeit der Wasserstoffentwicklung. Bei dem Oxidationsschritt kann es zur Bildung von Braunstein (MnO_2) kommen.

3.3.5.2 MOPAC

MOPAC (Modified Alkaline Permanganate Ammonium Citrate Process) ist das erste Verfahren zur Systemdekontamination, das von Siemens/KWU in den 1970er-Jahren entwickelt wurde /MOR 86/. Das Verfahren kam u. a. 1976 bei der Dekontamination der Hauptkühlmittelpumpen-Laufzeuge in zwei DWR zum Einsatz. Vergleichbar mit vielen anderen Dekontaminationsverfahren findet im ersten Schritt eine Erhöhung der Oxidationsstufen der oxidbildenden Metallionen durch Permanganat statt. Anschließend wird die höheroxidierte Schicht mit Hilfe von Ammoniumcitrat und Oxalsäure als Komplexbildner in Lösung gebracht und aus dem System ausgetragen. Zur Verbesserung der Dekontaminationswirkung können die Schritte mehrmals wiederholt werden, wobei bei jeder Wiederholung der Aktivitätsaustrag geringer wird. So können mit MOPAC Dekontaminationsfaktoren von über 100 erreicht werden. Ein klarer Nachteil von MOPAC ist die große Menge einzusetzender Chemikalien. Beispielsweise werden für vier Hauptkühlmittelpumpen 2 - 3 m³ Oxidationslösung und 4 - 6 m³ Dekontaminationslösung benötigt, die anschließend als Sekundärabfall anfallen.

Zur Verminderung des Abfalls um ca. 1/3 wurde Ende der 1970er-Jahre das MOPAC-Verfahren modifiziert /BER 08/. Anfang bis Mitte der 1980er-Jahre wurde aufbauend auf MOPAC das OZOX-Verfahren (Ozon/Oxalsäure, Ozon als Oxidationsmittel /EPRI 99/) für einen Einsatz bei einer FSD entwickelt. Wichtige Änderung war eine deutliche Verminderung der Chemikalien-Konzentration. Das im Oxidationsschritt nicht verbrauchte Permanganat wird durch stöchiometrische Stoffmengen an Oxalsäure zu löslichen Mn(II)-Verbindungen reduziert. Ende der 1980er-Jahre erfolgte mit MOPAC 88 die nächste und letzte Weiterentwicklung, bevor MOPAC zum HP/CORD-Verfahren (vgl. Abschnitt 3.3.1) weiterentwickelt wurde.

3.3.5.3 ASDOC_D

ASDOC_D (Advanced System Decontamination by Oxidizing Chemistry für DWR) ist ein neu entwickeltes Dekontaminationsverfahren der NIS Ingenieurgesellschaft mbH. Es wurde im Kraftwerk Biblis (KWB) qualifiziert und kam dort erstmalig zum Einsatz /KON 13/. Im derzeitigen Entwicklungsstadium ist es nur für DWR verwendbar, mit Optimierung auf deutsche Anlagen. Im Vergleich zu den vorgenannten Verfahren gibt es wenige Referenzen und es ist wenig verbreitet /BER 13/.

Die bisher vorgestellten Verfahren LOMI, CITROX, CAN-DECON und HP/CORD verlaufen alle im Prinzip über einen Permanganat-Oxidationsschritt und einen (Oxalsäure-) Reduktionsschritt, in dem auch die Beläge aufgelöst werden. Bei beiden Schritten besteht die Gefahr der Partikelbildung – durch Braunstein (MnO_2) im Oxidationsschritt oder Oxalate im Reduktionsschritt. Im Gegensatz dazu wird bei ASDOC_D im Oxidationsschritt mit Permangansäure der pH-Wert deutlich niedriger eingestellt, sodass das Permanganat direkt zu löslichen Mn(II)-Verbindungen reduziert wird und ein Ausfallen von Mn-Verbindungen wie etwa Braunstein verhindert wird. Daneben werden die in Oxiden gebundenen Metallionen direkt so weit oxidiert, dass lösliche Verbindungen entstehen, die dann mit dem Medium ausgetragen und über Ionentauscher aus der Lösung entfernt werden können. Bei dem darauffolgenden Reduktionsschritt mit Oxalsäure sind die Beläge bereits teilweise abgetragen und es befinden sich bereits deutlich weniger Ionen in Lösung, sodass die Bildung schwerlöslicher Oxalate unwahrscheinlicher ist. Die Konzentration der Chemikalien kann bei beiden Lösungen durch diesen anderen Ansatz erheblich reduziert werden. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit von Ablagerungen in Strömungstotzonen durch den nahezu vollständigen Ausschluss von Partikelbildung sehr viel geringer, was einerseits den Verfahrensablauf weniger stört und andererseits unerwünscht hohe Ortsdosisleistungen vermeidet /BER 13/.

Ein weiterer deutlicher Unterschied zu einigen der vorgenannten Verfahren ist die konsequente Nutzung von kraftwerkseigenen Systemen. Für das Ansetzen der Lösungen wird das Chemikaliendosierungssystem verwendet, für die Entfernung der Ionen aus der Lösung die Ionentauscher der Kühlmittelreinigung. Externes Equipment wie Schläuche oder Pumpen ist nur in sehr geringem Maße und nur für die gezielte Durchströmung von Strömungsträumen notwendig. Dies reduziert zum einen den Aufwand und die damit verbundene Strahlenexposition des Personals bei der Installation von Komponenten, zum anderen ist die Wahrscheinlichkeit von Leckagen erheblich geringer. Außerdem kann die vorhandene Instrumentierung und Steuerung (Warte) verwendet werden /BER 13/.

Aufgrund negativer Betriebserfahrung (mangelnde Werkstoffkompatibilität, vgl. Abschnitt 4.1.7) mit diesem Verfahren wurden Modifikationen durchgeführt und das Verfahren ASDOC_D-MOD entwickelt. Die zum Einstellen des pH-Wertes verwendete Schwefelsäure wurde durch Methylsulfonsäure (MSA) ersetzt. Zum gezielten Abreagieren der Oxalsäure kann Permanganat hinzugegeben werden. Ebenso kann bei Bedarf Wasserstoffperoxid zum Einstellen des Redoxpotenzials hinzugefügt werden. Gleichzeitig konnte damit die Konzentration der eingesetzten Chemikalien noch einmal reduziert werden. Im Vergleich zu anderen Dekontaminationsverfahren werden üblicherweise deutlich mehr Zyklen gefahren, die allerdings kürzer sind, sodass die Gesamtzeit für die Dekontamination nicht sehr viel länger ist. ASDOC_D-MOD wurde erstmalig bei der Dekontamination in Biblis eingesetzt /SCH 17/.

Einer der weiteren Unterschiede zu den anderen üblichen Verfahren ist die konsequente Einbindung des Anlagenpersonals – sowohl bei der Planung als auch bei der Durchführung. Während es bei anderen Verfahren üblich ist, dass Personal des Anbieters der FSD erhebliche Anteile der Planung übernehmen und während der FSD einen örtlichen Leitstand betreiben, ist bei ASDOC_D (-MOD) im Wesentlichen der Anlagenbetreiber selbst gefragt. Zur Steuerung wird die Warte verwendet. NIS Siempelkamp als Anbieter stellt im Wesentlichen das Verfahren und das wenige benötigte Equipment zur Verfügung, die Ausführung erfolgt – unter Anleitung durch NIS-Mitarbeiter – durch die Mitarbeiter der Anlage. Dies bietet die Möglichkeit für die Anlage, nach einer Abschaltung Anlagenpersonal zu halten und zu beschäftigen. Zudem ist gewährleistet, dass Personal mit detaillierten Anlagenkenntnissen den Prozess plant und steuert /SCH 17/.

3.3.5.4 EMMAC

In Frankreich wird der von EdF (Électricité de France) entwickelte EMMAC-Prozess (Bedeutung der Abkürzung den Autoren nicht bekannt) /NEE 97/, /KIN 08/ zur Dekontamination von Primärkreislaufteilen genutzt. Auch in diesem werden oxidative Schritte mit Kaliumpermanganat in Schwefelsäure als Reagenz und reduktive/komplexbildend-auflösende Schritte mit Salpeter- und Ascorbinsäure angewandt. Der Prozess ist vor allem auf die Wasserchemie und die Werkstoffe der Hauptkühlmittelleitungen in französischen Anlagen optimiert. Die Dekontaminationswirkung an Nickellegierungen, wie beispielsweise an Dampferzeuger-Heizrohren, hingegen ist eher gering. Für bestimmte Belagzusammensetzungen wurde leicht unterschiedliche Verfahren entwickelt /NEA 14/.

3.3.5.5 EPRI-DFD /EPRI 98/, /EPRI 01/

Speziell für Dekontaminationen vor der Stilllegung wurde vom EPRI das Verfahren EPRI-DFD (decontamination for decommissioning) entwickelt. Im Gegensatz zu den Verfahren, die prinzipiell auch auf Reaktoren im Leistungsbetrieb einsetzbar sind und daher verhältnismäßig milde Chemikalien einsetzen, damit der Grundwerkstoff nicht angegriffen wird, werden bei EPRI-DFD Tetrafluorborsäure (~ 0,1 %) und Kaliumpermanganat eingesetzt. Bei der Dekontamination im Vorlauf zur Stilllegung ist ein gewisser geringer Materialabtrag des Grundwerkstoffes sogar erwünscht, um die Aktivität soweit wie möglich zu entfernen und hohe DFs zu erreichen. EPRI-DFD wurde in den 1990er-Jahren entwickelt und bereits mehrfach erfolgreich angewendet /EPRI 99/.

Bei EPRI-DFD wird eine Mischung von Tetrafluorborsäure und ca. 100 ppm KMnO_4 bei einem pH von etwa 2 und einer Prozesstemperatur von ca. 90 °C angewendet. Nach Abreaktion des gesamten KMnO_4 wird zur Entfernung eventuell vorhandenen Braunsteins Oxalsäure zugegeben, um aus Braunstein lösliches Mn(II) zu erzeugen bei gleichzeitiger Zersetzung der Oxalsäure in Wasser und Kohlendioxid. Überschüssige Oxalsäure wird mittels Permanganat zersetzt. Anschließend werden die Mn-Ionen über Ionentauscher entfernt und der Prozess beginnt von vorne bis der gewünschte Dekontaminationsfaktor erreicht ist, was üblicherweise nach 6 - 12 Zyklen der Fall ist /EPRI 99/.

Vorteil des Verfahrens ist chelatfreier Abfall (komplette Zersetzung der Oxalsäure), der nur aus Ionentauscherharzen besteht, da auch die Fluorborsäure über Anionentauscher aus dem System entfernt werden kann. Erreichbare DFs liegen typischerweise > 1000, unter idealen Bedingungen sind DFs bis zu 500.000 erreicht worden /EPRI 99/.

Das so beschriebene Verfahren ist mit erheblicher Korrosion an bestimmten Legierungen (z. B. Zirkonium-Legierungen, bestimmte Chromstähle) verbunden, sodass für bestimmte Reaktortypen Abwandlungen entwickelt wurden. Im Falle von Druckrohren aus Zirkonium-Legierungen (in CANDU-Reaktoren) wird ein Teil der Tetrafluorborsäure durch Salpetersäure ersetzt, um die Materialverträglichkeit zu gewährleisten. Für andere Legierungen und Werkstoffe wurden andere Varianten entwickelt, bei denen beispielsweise auf Kaliumpermanganat verzichtet werden kann. Diese Verfahren werden auch als „EPRI DFD Lite“ bezeichnet.

Eine Weiterentwicklung ist das EPRI-DFDX-Verfahren. Bei dieser Weiterentwicklung werden die in Lösung gebrachten Beläge elektrochemisch reduziert, sodass elementares Metall entsteht. Dieses lässt sich einfach über Filter aus der Lösung entfernen und benötigt weniger Ionentauscherharze. Insgesamt kann so die Abfallmenge um einen Faktor 10 reduziert werden /BUS 03/.

3.3.5.6 (S)ODP

Der Ozone Decontamination Process (ODP) wurden in den 1980er-Jahren von Studsvik entwickelt. Er kann sowohl für Anlagen im Leistungsbetrieb als auch vorlaufend zum Rückbau verwendet werden. Speziell für Dekontaminationen vorlaufend zum Rückbau wurde der Strong Ozone Decontamination Process (SODP) entwickelt. Beide basieren auf salpetersaurer Cer-Lösung mit Ozon als Oxidationsmittel und werden bei Raumtemperatur angewendet. Unterschiede liegen beim pH-Wert (ODP: 2, SODP: 0,6) und in der Cer-Konzentration (bei SODP höher als bei ODP). Sie sind für den Einsatz in DWR-Anlagen vorgesehen. Neben der Oxidschicht wird – insbesondere bei SODP – auch ein wenig Grundwerkstoff abgetragen. Beide Verfahren werden üblicherweise als Ein-Schritt-Verfahren mit einer Dauer von 50 - 75 Stunden angewandt. Die Dekontamination wird mit der Einleitung von Reduktionsmitteln beendet. Der erzeugte Abfall ist chelatfrei /LIN 97/.

(S)ODP wurde erfolgreich an verschiedenen Komponenten wie Dampferzeugern, Reku-perativ-Wärmetauschern und Rohren erprobt /LIN 97/. Eine komplette Primärkreisdekontamination wurde bisher nicht durchgeführt /KRA 17/.

3.3.5.7 HyBRID

Das HyBRID-Verfahren ist ein neues, sich noch in der Entwicklung befindendes, aus Südkorea stammendes Verfahren. Dekontaminationschemikalie ist in diesem Fall Hydrazin in salpetersaurer Lösung mit einem kleinen Anteil Kupfer-Komplexen. Überschüssiges Hydrazin kann durch Zugabe von KMnO_4 oder H_2O_2 abreagieren. In Laborversuchen konnten Magnetit-Schichten mit HyBRID erfolgreich aufgelöst werden. Korrosionsaspekte (u. a. Gleichmaßabtrag, Spaltkorrosion, Interkristalline Korrosion) waren bei ersten Test-Dekontaminationen an AISI 304 (1.4301) und Alloy 600 vernachlässigbar gering. In weiteren Studien soll die praktische Anwendbarkeit des HyBRID-Verfahrens untersucht werden /WON 13/. Zur Verbesserung der Materialverträglichkeit wurde die Schwefelsäure durch Salpetersäure ersetzt. Das Verfahren wurde in den Dekontaminationssystemen verschiedener Anlagen an Rohren, Stutzen und Dichtungspartien aus AISI 316 und Alloy 690 erfolgreich erprobt. Dabei wurden nach drei Zyklen Dekontaminationsfaktoren von bis zu 20 erreicht /CHO 17/.

3.3.6 Nicht-chemische Verfahren

Neben den zahlreichen und häufig verwendeten chemischen Verfahren zur Dekontamination werden in /EPRI 82/ und /BOI 06/ weitere Verfahren vorgestellt und ihre Eignung für die Dekontamination diskutiert. Diese sind meist aus der konventionellen Industrie bekannt, wo ebenfalls Schichten von z. B. Korrosionsprodukten abgetragen werden müssen. Die wichtigsten Ergebnisse aus /EPRI 82/ und /BOI 06/ sind hier kurz zusammengefasst und einige Verfahren vorgestellt. Für eine vollständige Primärkreisdekontamination sind sie allerdings weniger geeignet; das Hauptaugenmerk liegt auf der Dekontamination einzelner Bauteile (Rohre, Behälter usw.).

3.3.6.1 Mechanische Verfahren

Die einfachste Möglichkeit ist es, die aktivierten Schichten mechanisch zu entfernen, beispielsweise mit Bürsten oder Schabern. Alternativ kann auch ein Reinigungsmolch durch eine Rohrleitung geschickt werden. Im Wesentlichen ist die Anwendung dieser Techniken aber auf Rohrleitungen mit geringen Durchmessertoleranzen, verhältnismäßig wenigen Krümmungen und ohne durchmessereinschränkende Armaturen begrenzt. Demgegenüber steht, dass der Materialabtrag des Grundwerkstoffes bei geeigneter Ausführung gering gehalten werden kann und Korrosion in den meisten Fällen nicht auftreten kann.

Vorteile der mechanischen Verfahren sind die verhältnismäßig geringe Abfallmenge und ökonomische Aspekte, da die Verfahren etabliert sind, das Equipment dafür entsprechend einfach verfügbar ist und eine große Menge Betriebserfahrung mit diesen Techniken existiert. Dem stehen die Nachteile gegenüber, dass je nach eingesetztem Verfahren bestimmte Schichten nicht oder nicht vollständig abgetragen werden. Andererseits kann bei zu intensiver mechanischer Bearbeitung die Oberfläche des Rohrwerkstoffs Schaden nehmen und muss nachbehandelt werden. Mechanische Verfahren benötigen außerdem in der Regel beidseitigen Zugang zum zu dekontaminierenden Rohrstück. All dies limitiert die Anwendbarkeit mechanischer Verfahren.

3.3.6.2 Wasserstrahl-Verfahren

Bei diesen Verfahren werden Oberflächen mittels eines Hochdruck-Wasserstrahls (bis zu ca. 1400 bar, teilweise bis zu 4000 bar) dekontaminiert. Die Düsengeometrie kann je nach Aufgabenstellung angepasst werden. Dekontaminiert werden können Rohre und Behälter sowie sonstige glatte und gekrümmte Oberflächen. Auch kleine Öffnungen und Spalte können dekontaminiert werden. Je nach Belag und Geometrie können dem Wasser Additive (z. B. Sand (vgl. Abschnitt 3.3.6.3), Chemikalien) beigemischt oder heißes Wasser verwendet werden, um den Dekontaminationsfaktor zu verbessern.

Wasserstrahl-Verfahren sind etabliert und wurden schon erfolgreich bei der Dekontamination von Oberflächen in Kernkraftwerken mit hohen Dekontaminationsfaktoren (> 100) eingesetzt. Die Menge an radioaktivem Abfall kann reduziert werden, indem das Wasser über Filterstrecken im Kreis gefahren wird. Obwohl u. a. durch variable Düsen und Schläuche ein sehr breites Anwendungsspektrum realisiert werden kann, gibt es Belagtypen, die sich mit diesem Verfahren nicht abtragen lassen. Wenn der Wasserdruck sehr hoch eingestellt wird, besteht die Gefahr, dass Werkstoff in signifikanter Menge abgetragen wird. Da Wasser als Medium, ggf. mit weiteren Additiven, eingebracht wird, müssen Korrosionseffekte berücksichtigt werden.

Als Alternative zu Wasser kann auch FREON 113 (Trichlortrifluorethan) bei Drücken bis zu 140 bar verwendet werden. Da FREON erheblich teurer ist als Wasser, ist ein Kreisprozess mit Reinigung (z. B. durch Destillieren) des Lösungsmittels unerlässlich. Durch die geringe Viskosität und Oberflächenspannung lassen sich auch schwer zugängliche Spalte dekontaminieren. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Dekontamination von Plastik- und Gewebeoberflächen bspw. an Kabeln, Motoren oder Werkzeugen, typi-

scherweise in einer Glove-Box o. ä. Eine Dekontamination von Rohrleitungen oder Behältern wurde experimentell erprobt, ist aber wenig verbreitet. FREON kann sich mit Wasser bei erhöhter Temperatur oder Gamma-Strahlung zu giftigen (Phosgen) oder korrosiven (Chlor, Chlorwasserstoff) Gasen zersetzen, was ggf. Vorkehrungen gegen deren Entstehung oder Freisetzung notwendig macht.

3.3.6.3 Abrasive Techniken

Bei abrasiven Techniken wird die Kontaminationsschicht durch mechanische Wechselwirkung von Partikeln mit der Schicht erosiv abgetragen. Die Partikel werden in einem Gas- (meistens Luft) oder Flüssigkeitsstrom (meistens Wasser, vgl. auch Abschnitt 3.3.6.2) oder auf einem festen Trägerkörper (Papier, Schwamm usw.) zur Schicht hintransportiert. Als Partikel kommen meistens metallische oder keramische Partikel zum Einsatz. Nur Partikel, die härter als die Korrosionsschichten sind, führen zu einem signifikanten Abtrag dieser Schichten. Weichere Partikel glätten lediglich die Oberfläche, ohne große Mengen abzutragen, weswegen sie für eine Dekontamination ungeeignet sind.

Abrasives Techniken sind generell gut zur Dekontamination geeignet. Die Wahl der speziellen Technik hängt stark von der Anwendung ab. Beispielsweise fällt bei Techniken mit Luft als Trägergas relativ viel Abfall an und die Abtragung ist verhältnismäßig schwierig ortsgenau zu bestimmen, während sich der Abtrag mit Wasser als Trägermedium sehr viel besser kontrollieren lässt und weniger Abfall anfällt, dafür müssen Korrosionsaspekte mit berücksichtigt werden.

Eine Modifikation, um die anfallende Menge radioaktiven Abfalls zu reduzieren, ist die Verwendung von Trockeneis als abrasive Partikel. Da das CO₂ des Trockeneises bei Zimmertemperatur sublimiert, verbleibt nur noch eine geringe Menge Abfall zur Entsorgung. Allerdings ist das Verfahren aufwändiger (es muss eine kontinuierliche Trockeneisquelle verfügbar sein), kostspieliger und ohne zusätzliche, härtere abrasive Partikel nicht sehr effektiv.

3.3.6.4 Ultraschall

Dekontamination mittels Ultraschall beruht auf dem Prinzip der Kavitation. Durch die Schallwellen entstehen lokal Spitzendrücke von 700 bar bei 1000 °C, während an anderen Stellen der Druck soweit absinkt, dass sich Dampfblasen bilden, die später wieder

kollabieren. Beide Effekte zusammen führen zu hoher Turbulenz und somit zu beschleunigter chemischer Wechselwirkung mit der Oberfläche, wodurch die kontaminierten Schichten entfernt werden, die Werkstoffoberfläche jedoch meist nicht.

Ultraschall-Dekontamination führt zu hohen Dekontaminationsfaktoren (~ 100) und ist auf sehr viele Oberflächen anwendbar. Zusätzlich ist die Technik etabliert und unter Strahlenschutz- und Abfallgesichtspunkten anwenderfreundlich. Allerdings können nur verhältnismäßig kleine Bauteile dekontaminiert werden, da diese dafür in einem Behälter im Innern einer Flüssigkeit gehalten werden müssen, in die die Ultraschallwellen eingekoppelt werden. Korrosionsaspekte und Materialabtrag spielen eine Rolle, wenn korrosive Medien als Dekontaminationsflüssigkeit eingesetzt werden.

3.3.6.5 Elektropolieren

Beim Elektropolieren handelt es sich um einen elektrochemischen Prozess. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird das Werkstück von den kontaminierten Schichten befreit. Dazu muss die Werkstückoberfläche Kontakt zu einem Elektrolyten (oft Phosphorsäure) haben, in dem die Kathode platziert wird, während das zu dekontaminierende Werkstück als Anode dient. Das Elektropolieren lässt sich auf nahezu alle metallischen Oberflächen anwenden.

Üblicherweise können kleinere Werkstücke in einem Elektrolyt-Bad über Elektropolieren dekontaminiert werden, aber auch die Dekontamination von Behälter-Innenoberflächen ist mittels Elektropolieren möglich. Die erreichten Dekontaminationsfaktoren sind hoch (> 100). Korrosionsaspekte müssen berücksichtigt werden, sofern der Phosphorsäure kein Inhibitor zugesetzt wurde. Die elektropolierte Oberfläche ist anschließend passiviert und neigt kaum noch zu Korrosion. Es können jedoch nicht alle Belagsarten entfernt werden und der entstandene Abfall bedarf aufwändiger Nachbehandlung.

In einigen Fällen – wenn saure Elektrolyte aufgrund der Wechselwirkung mit dem Werkstoff nicht verwendet werden können – kommen basische Elektrolyte zum Einsatz. In diesem Fall ist der erreichbare Dekontaminationsfaktor geringer und es müssen deutlich mehr Nebenreaktionen inkl. Korrosion beachtet werden, was auch die Effizienz des Verfahrens senkt. Allerdings ist der anfallende Abfall oftmals einfacher handzuhaben und zu entsorgen.

3.3.6.6 Wasser-Dampf-Verfahren

Leichter zu entfernende Beläge können mittels heißem Wasserdampf (ca. 6,5 bar), einer Wasser-Dampf-Mischung oder Heißwasser entfernt werden. Die Reinigungswirkung kann durch Zusätze zum Dampf verbessert werden. Der Dampf bzw. das heiße Wasser wird mittels einer Düse in einem geringen Abstand auf die zu dekontaminierende Oberfläche aufgebracht.

Die kommerziell erprobten und gut verfügbaren Verfahren eignen sich vor allem für die Dekontamination von Ketten, Kabeln, Kränen usw., wurden aber auch an Rohrleitungen bereits erfolgreich durchgeführt. Eine Fernsteuerung ist unter Umständen angezeigt, allerdings sehr aufwändig. Korrosionsaspekte sind bei reinem Dampf nicht zu beachten, bei Zusätzen jedoch müssen sie ggf. berücksichtigt werden. Erreichbare Dekontaminationsfaktoren liegen bei etwa 50.

3.3.7 Überblick

Die folgende Tab. 3.2 stellt die Verfahren HP/CORD UV, LOMI, CAN-DECON, ASDOC_D, EPRI-DFD bzw. deren Unterarten zusammenfassend einander gegenüber. Eine generelle Aussage darüber, welches Verfahren absolut gesehen das Beste ist, lässt sich darüber nicht ableiten. Jedes Verfahren hat seine Vor- und Nachteile, die im Einzelfall gegeneinander abgewogen werden müssen.

Tab. 3.2 Überblick über die Dekontaminationsverfahren HP/CORD UV, LOMI, CAN-DECON, ASDOC_D und EPRI-DFD bzw. ihrer Unterarten; DF: Dekontaminationsfaktor /KIN 08/, /BER 13/, /EPRI 01/ (leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag)

	HP/CORD UV	LOMI	CAN-DECON	ASDOC_D	EPRI-DFD
Geeignet für	Leistungsbetrieb und Stilllegung	Leistungsbetrieb und Stilllegung	Leistungsbetrieb und Stilllegung	Leistungsbetrieb und Stilllegung	Nur Stilllegung
Reaktortyp	DWR, SWR	DWR, SWR	DWR, SWR, CANDU	DWR	Alle Reaktortypen
DF	Moderater bis sehr hoher DF	DF je nach Oxidzusammensetzung	Moderater DF	Hoher DF	Sehr hoher DF
Ausfällungen	Risiko Oxalat-Bildung	Risiko Braunsteinbildung	Risiko Braunsteinbildung	Keine Oxalat- und Braunstein-Bildung	
Besonderheiten im Verfahren	Patentierter Voroxidationsschritt	Sauerstofffreie Dekont-Lösung; teure Schlüssel-Chemikalie		Oxidations-Dekontaminations-Schritt	
Sensibilisierung	Risiko Sensibilisierung für Interkristalline Korrosion	Keine Sensibilisierung	Risiko Sensibilisierung für Interkristalline Korrosion		
Abfallaufkommen	Gering	Hoch	Hoch	Gering	
Eingesetztes Equipment	Kraftwerkseigene Systeme, z. T. externes Equipment	Externes Equipment	Externes Equipment	Kraftwerkseigene Systeme, z. T. externes Equipment	Externes Equipment

3.4 Auswirkungen von Dekontaminationsverfahren

3.4.1 Generelle Aspekte der Komponentenintegrität

Aus den Ausführungen in Abschnitten 3.2 und 3.2 ergeben sich einige generelle Aspekte für den Einfluss auf die Komponentenintegrität. Für Anlagen im Leistungsbetrieb, die eine Dekontamination während der Revision durchführen, ist der Einfluss auf die Komponentenintegrität ein bedeutender Aspekt, damit ein sicherer Leistungsbetrieb weiterhin gewährleistet ist. Bei Dekontaminationen vorlaufend zur Stilllegung sind die Einflüsse von geringerer Relevanz, da die nachfolgenden Beanspruchungen der Komponenten deutlich geringer sind. Allerdings sind auch bei diesen Anlagen einige sicherheitstechnisch wichtige Funktionen zu gewährleisten, z. B. der sichere Einschluss der Radioaktivität und im Falle einer nicht brennstofffreien Anlage auch die sichere Kühlung der Brennelemente im BE-Lagerbecken.

Entscheidend ist eine Verträglichkeit des Dekontaminationsmediums mit den Werkstoffen des zu dekontaminierenden Kreislaufs. Neben einem generell zu hohen Gleichmaßabtrag kann es auch lokal zu einem erhöhten Materialabtrag kommen, z. B. in Gebieten mit turbulenter Strömung, da dieser stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt (s. a. Abschnitt 3.4.2). Dabei sind alle medienberührten Werkstoffe zu betrachten, also neben Rohr- und Behälterwerkstoffen bzw. deren Plattierung u. a. auch Dichtungs- und Schraubenwerkstoffe, damit es nicht zu unerwünschten Beeinträchtigungen der Komponentenintegrität kommen kann.

Neben allgemeiner Korrosion müssen dabei u. a. auch Interkristalline Korrosion und Spannungsrisskorrosion als mögliche Schädigungsmechanismen berücksichtigt werden. Neben der direkten Schädigung bei der Dekontamination können Werkstoffe auch sensibilisiert werden, womit ein Schaden erst sehr viel später auftreten kann und nicht mehr unbedingt als Spätfolge der Dekontamination ersichtlich ist.

Bei HP/CORD UV und CAN-DECON wurde in einigen Fällen an den Werkstoffen nach der Dekontamination eine erhöhte Sensibilisierung gegenüber Interkristalliner (Spannungsriss-) Korrosion vorgefunden. Bei LOMI tritt dies hingegen nicht auf /EPRI 99/. Im Gegenteil, es wird z. T. sogar von einer verringerten Sensibilisierung berichtet /KIN 08/. Die Sensibilisierungsneigung ist allerdings umstritten /TOP 16/. ASDOC_D ist ein relativ neues Verfahren, weswegen derartige Untersuchungen noch nicht vorliegen. Bei EPRI-

DFD ist der Aspekt von geringerer Bedeutung, da es sich um ein Verfahren für die Stilllegung handelt. Im Anschluss an die Dekontamination bestehen nur noch verminderte Anforderungen an die Komponenten oder Anlagenteile bzw. sie sind für die dauerhafte Außerbetriebnahme und Abbau vorgesehen.

CAN-DECON führt in SWR-Anlagen in einigen Fällen zu einem unerwünschten Materialangriff.

3.4.2 Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Geometrie

Früher war es üblich, Materialverträglichkeitsuntersuchungen bei stehendem oder nur leicht fließendem Medium durchzuführen. Die Betriebserfahrung hat jedoch gezeigt, dass die Strömungsgeschwindigkeit erheblichen Einfluss auf den Materialabtrag haben kann. So gab es Fälle, in denen bei stehendem Medium oder nur geringer, laminarer Strömung der Oxidschichtabtrag gut und der Grundwerkstoffabtrag tolerabel gering war. Stieg die Strömungsgeschwindigkeit jedoch an bzw. wurde die Strömung zusätzlich noch turbulent, so beschleunigte sich zwar auch der Oxidschichtabtrag, der Grundwerkstoffabtrag wurde jedoch unerwünscht hoch. Aus diesem Grund wird mittlerweile verstärkt darauf geachtet, den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit im Vorfeld mit zu untersuchen.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass je nach Systemgeometrie lokal unterschiedliche Strömungsverhältnisse auch zu lokal erhöhtem Materialabtrag durch das Dekontaminationsmedium führen können, beispielsweise bei Turbulenzen im Fall von Bögen, Armaturen oder Pumpen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, geometrische Besonderheiten bei der Verfahrensqualifizierung mit zu berücksichtigen. Aus diesem Grund macht es Sinn, einige repräsentative geometrische Besonderheiten bei der Qualifizierung des Verfahrens zu berücksichtigen.

3.4.3 Schlussbemerkungen

Diese hier formulierten, eher allgemeinen Aspekte werden in Kapitel 5 aufgegriffen und mit den Aspekten aus den Kapiteln 2 und 4 in Zusammenhang gebracht und konkretisiert. Dort werden dann auch übergreifende Schlussfolgerungen gezogen und ggf. weiterführende Anforderungen an eine sichere Dekontamination formuliert.

4 Betriebserfahrung mit Dekontamination von Reaktorkühlkreisläufen

4.1 Deutsche Betriebserfahrung

In einigen deutschen Anlagen wurden bereits Primärkreisdekontaminationen durchgeführt – sowohl in Anlagen, die anschließend ihren Leistungsbetrieb fortsetzten, als auch bei Anlagen in Stilllegung. Im letzteren Fall sowohl kurz nach endgültiger Abschaltung, als auch einige Jahre später oder sogar nach einem Sicheren Einschluss. Tab. 4.1 gibt einen Überblick über einige Primärkreisdekontaminationen.

Tab. 4.1 Überblick über Primärkreisdekontaminationen in deutschen Anlagen (zu den Verfahren siehe Kapitel 3 /TOP 13/, /NEE 97/, /BER 13/, /HES 00/, /STI 12/, /TOP 08/, /TOP 14/, /VOL 06/, /SCH 17/)

Anlage	Jahr	Verfahren
KKR	1968 - 1990	AP/CITROX, AP/CE
KGR 1-4	1978 - 1990	AP/CE
KRB-A	1989	HP/CORD
VAK	1992/93	HP/CORD UV
KKR	1994	HP/CORD
KGR-5	1994	AP/CE
MZFR	1995	CORD/UV
KWW	1997/98	HP/CORD
KWL	2001	HP/CORD
KKS	2004	HP/CORD UV
KWO	2007	HP/CORD D UV
KKG	2010	HP/CORD UV
KKU	2012	HP/CORD UV
GKN-1	2013	HP/CORD UV
KWB-A	2013	ASDOC_D
KKP-1	2013	Nitrox-E + EPRI-DFD
KKI-1	2015	HP/CORD UV + CORD P
KKK	2016	HP/CORD UV
KWB-A	2016	ASDOC_D-MOD
KWB-B	2017	ASDOC_D-MOD

Die folgenden Unterabschnitte behandeln einige dieser Primärkreisdekontaminationen detaillierter. In Tab. 4.2 und Tab. 4.3 sind weitere Prozessparameter und Informationen zu einzelnen Dekontaminationen zusammengestellt.

Im Prinzip ist eine stilllegungsvorbereitende Primärkreisdekontamination jederzeit nach Abschaltung möglich. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass Risiken minimiert werden können, wenn die FSD kurz nach dem Abschalten durchgeführt wird. In diesem Fall müssen die benötigten Komponenten und Systeme nur verhältnismäßig geringe Zeit instandgehalten werden. Außerdem steht erfahrenes Kraftwerkspersonal mit spezifischen Anlagenkenntnissen zur Verfügung. Dabei ist es vorteilhaft, möglichst viele Systeme in die FSD mit einzubeziehen: Im Leistungsbetrieb, um eine Rekontamination des Primärkreises aus nicht-dekontaminierten Systemen soweit wie möglich zu verhindern; vor der Stilllegung, um möglichst viele Bauteile freimessen zu können und die Dosisleistung während der folgenden Rückbauarbeiten zu vermindern /BAS 12/.

4.1.1 Dekontamination in KKK /TOP 13/

Die FSD (Full System Decontamination) im Kernkraftwerk Unterweser (KKU) wurde mit dem HP/CORD UV-Prozess (vgl. Abschnitt 3.3.1) durchgeführt. Neben hauptsächlich kraftwerkseigenen Systemen und Komponenten kam AMDA (externe Dekontaminationsanlage) von AREVA (vgl. Abschnitt 3.3.1) zum Einsatz. Die FSD war ursprünglich für den Weiterbetrieb der Anlage geplant. Aufgrund des Verlustes der Genehmigung zum Leistungsbetrieb im Jahr 2011 wurde die Planung der Dekontamination geändert. Sie musste nun ein späteres Wiederanfahren zulassen, gleichzeitig aber auch für einen späteren Rückbau geeignet sein.

Die Kühlmittelreinigung (TC) wurde zur Unterstützung der Reinigung des Systems in die Dekontamination mit einbezogen. Dadurch konnte die Anwendungsdauer minimiert werden. Der Dekontaminationsbereich umfasste den gesamten Primärkreis inkl. RDB und RDB-Einbauten (ohne Kern), das Volumenregelsystem (TA), die vier Stränge des Not- und Nachkühlsystems (TH) und die Kühlmittelreinigung (TC). Als Hilfssysteme wurden die Kühlmittellagerung (TD), das Abluftsystem sowie das System zur Behandlung und Lagerung radioaktiver Abwässer verwendet. Eine umfangreiche Einbindung von Entwässerungs- und Entlüftungsleitungen über Schlauchverbindungen sorgte für eine bessere Durchströmung und somit eine bessere Dekontamination von Strömungstotgebieten.

Die Bereitstellung der Prozesswärme und die Zirkulation der Dekontaminationslösung erfolgten durch die vier Hauptkühlmittelpumpen (HKMP) und die TH-Pumpen. Die Hochdruckeinspeisepumpen des TA-Systems wurden durch eine externe Pumpe ersetzt, standen jedoch als Redundanz zur Verfügung. Zur Temperaturregelung wurden die Kühler aller vier Stränge des TH-Systems genutzt. Die Druckhaltung für den Betrieb der HKMP erfolgte über einen der TH-Druckspeicher mittels Stickstoffpolster. Der Druckhalter wurde zur Dekontamination der gesamten Oberfläche komplett gefüllt.

In einigen Phasen fand eine Unterstützung der Reinigung durch das TC-System statt. Die Spülung der erschöpften Ionenaustauscherharze aus der AMDA erfolgte in anlageneigene Harzabfallbehälter. Die AMDA diente vor allem der chemischen Prozesssteuerung und -überwachung sowie der Chemikaliendosierung, der repräsentativen Probenahme für die Prozesssteuerung, der Reinigung der Dekontaminationslösung über Ionenaustauscherharze, der mechanischen Filterung der Dekontaminationslösung und der UV-Zersetzung der Dekontaminationschemikalien nach jedem Zyklus zur Minimierung des Abfalls.

Es wurden fünf HP/CORD UV-Dekontaminationszyklen durchgeführt. Die FSD verlief planmäßig und führte zu einem entfernten Aktivitätsinventar von $9,1 \times 10^{13}$ Bq (2460 Ci). Es wurde ein durchschnittlicher Dekontaminationsfaktor von 94,5 über 83 Referenzmessstellen erreicht. Die Kontaktdosisleistung über alle vier HKML betrug nach der FSD im Mittel $40 \mu\text{Sv/h}$. Insgesamt wurden 459 kg Korrosionsprodukte (hauptsächlich Fe, Cr, Ni) ausgetragen. Das Gesamtvolumen der Ionenaustauscherharze betrug 19 m^3 (inkl. Mangan aus der Voroxidation).

Die Filterung des Primärkühlmittels fand sowohl zu Beginn der FSD während der Inbetriebnahme der Kraftwerksanlagen und der AMDA, als auch fortlaufend während der FSD statt. Dazu wurde ein TÜV-zertifiziertes AMDA-Beutelfiltermodul genutzt. Die Maschenweite der Filterbeutel wurde im Verlauf der Dekontamination reduziert. Nach einer Abschätzung wurden allein durch die Filtration zusätzlich etwa 9×10^{12} Bq entfernt. Es wurde kein Zusammenhang zwischen Chemikalieneinspeisung und Partikelfreisetzung festgestellt. Die Raumdosisleistungen in den Anlagenräumen wurden um bis zu einem Faktor 100 abgesenkt. Die gesamte applizierte Kollektivdosis der Mitarbeiter für alle Maßnahmen vor Ort betrug 70 mSv.

4.1.2 Dekontamination in KKP-1 /JÜR 15/

Nach der Abschaltung der Anlage KKP-1 im Jahr 2011 entschied sich der Betreiber zu einer chemischen Dekontamination mit dem Nitrox-E-Verfahren (vgl. Abschnitt 3.3.5) mit nachgeschaltetem DFD-Schritt der Firma Westinghouse. Die Dekontamination wurde im Herbst 2013 durchgeführt. Durch die Trennung von TC-System und RDB konnten beide Systeme getrennt dekontaminiert werden. Das von Westinghouse bereit gestellte Dekontaminationssystem bestand aus einem „Mixtank“ zum Ansetzen und Dosieren, drei Heizregistern zum Erhitzen der Dekontaminationslösung, einer Haupt- und einer Nebenpumpe zum Umwälzen der Lösung, je vier Kationen- und Anionenfiltern zum Abreinigen der gelösten Ionen, zwei mechanischen Filtern zur Entfernung von Partikeln, einer Schaltzentrale und elektrischen Versorgungs- und Steueranlagen.

Basierend auf Erfahrungen aus anderen Kraftwerken wurde eine Online-Wasserstoffmessung installiert, um die Wasserstoffkonzentration während der Dekontamination zu messen. Vorher war dies nicht üblich gewesen. Die Messung bietet zusätzlich den Vorteil, dass eine rechtzeitige Erkennung eines Angriffs des Grundwerkstoffs möglich ist (da dabei Wasserstoff entsteht). Zur Herstellung der Permangansäure, die nicht über eine längere Zeit stabil ist, wurden im Nachbarblock KKP-2 ein „Mixtank“ für das Ansetzen der Rohlösung und ein Kationentauscher für die Herstellung der Permangansäure aufgestellt.

Die Dekontamination begann mit einem Oxidationsschritt mit Permangansäure. Anschließend wurde ein Reduktionsschritt mit Oxalsäure durchgeführt. Bei diesem Schritt wurden die Kationenfilter zugeschaltet. Diese Vorgehensweise wurde in vier Zyklen durchgeführt. Für den abschließenden DFD-Schritt wurde anschließend Tetrafluorborsäure zur Permangansäure gegeben. Dieser Schritt wurde mit der Dosierung von Oxalsäure beendet. Das Neutralisieren der überschüssigen Permangansäure und das Zuschalten beider Ionentauscherfilteranlagen zum Abreinigen aller Ionen schloss die Dekontamination ab.

Dekontamination TC

Der Hauptteil der Aktivität wurde im ersten Zyklus der TC-Dekontamination entfernt. Bei den weiteren Zyklen wurde zwar weniger Aktivität entfernt, jedoch weiterhin Eisen, Chrom und Nickel aufgelöst. Entgegen der Erwartungen wurde Chrom auch von den Kationenfiltern zurückgehalten. Eine geringe Menge Wasserstoff, knapp oberhalb der

Nachweisgrenze von 0,1 Vol.-%, konnte nachgewiesen werden. Auch das widersprach den Erwartungen. Aufgrund einer Leckage an einer Gehäusebruchsicherung wurden alle gleichartigen Stellen im TC-System blind gesetzt. Der Sitz der betroffenen Sicherung war fast vollständig aufgelöst. Eine Untersuchung einer anderen frisch ausgebauten Sicherung zeigte keine Schädigung der Dichtfläche. Es wurde bei der Dekontamination des TC-Systems ein gemittelter Dekontaminationsfaktor von ca. 89 erreicht. Es wurde eine Aktivität von $4,54 \times 10^{10}$ Bq entfernt. Durchschnittswerte für den Materialabtrag an Proben ohne Voroxidation lagen für den Werkstoff AISI 347 (1.4550) bei $0,13 \mu\text{m}$, für den Werkstoff Alloy X-750 (2.4669) bei $5,52 \mu\text{m}$ und für ASTM A516Gr.70 (1.0562, P355N, Vertreter für Kohlenstoffstahl) bei $66,2 \mu\text{m}$. Aus der Auswertung der Materialproben wurde geschlossen, dass der Grundmetallabtrag nicht relevant war.

Dekontamination RDB

Im Anschluss an die Dekontamination des TC-Systems wurde die Anlage für die Dekontamination des RDB umgebaut. Bei den Vorbereitungen (kalte Inbetriebnahme mit Spülen und Funktionstest) der RDB-Dekontamination wurden die mechanischen Filter nicht einbezogen, was dazu führte, dass lose sitzende Partikel in Bereiche gelangen konnten, die vorher fast frei von Aktivität waren. Besonders davon betroffen waren die Leitungen des Steuerstabantriebssystems.

Im Gegensatz zur Dekontamination des TC-Systems wurde bei der Dekontamination des RDB mit einem Reduktionsschritt begonnen. Dies geschah unter der Annahme, dass die vorliegenden Schichten weitestgehend aus Hämatit bestünden. Diese können sich im Reduktionsschritt besonders gut lösen. Im Reduktionsschritt zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Aktivität und der gelösten Kationen im Umlaufwasser. Im Oxidationsschritt hingegen konnte ein solcher Anstieg nicht beobachtet werden. Dies spricht für das Vorliegen einer Hämatitschicht. Bei dem nachfolgenden Reduktionsschritt zeigte sich ein erneuter Anstieg. Nach den ersten beiden Zyklen, während derer eine starke Wasserstoffentwicklung festgestellt worden war, entschloss man sich zu einer Erhöhung der Gasverdünnungsmenge (verstärkte Zugabe von Stickstoff) im RDB, woraufhin rein rechnerisch eine Konzentration von 2 Vol.-% nicht mehr überschritten werden konnte. Dies bestätigte sich im dritten Zyklus. Am Ende des zweiten Zyklus wurde die Dekontamination unterbrochen, weil an einer TH-Pumpe eine Leckage auftrat und die Kationentauscherharze zu stark erschöpft waren, um in einem weiteren Zyklus verwendet zu werden. Die Leckage an der Pumpe wurde auf einen Luncker zurückgeführt.

Eine Bewertung des Erfolges der Dekontamination des RDB ist erst nach der Öffnung des Systems möglich. Es wurde eine Aktivität von $2,1 \times 10^{13}$ Bq entfernt. Die errechnete abgetragene Schichtdicke betrug für die Speisewasserleitung 332,27 μm und für den RDB 13,53 μm . In Zusammenhang mit der Dekontamination aufgetretene Ereignisse sind in Abschnitt 4.1.8 zusammengefasst.

4.1.3 Dekontamination in KKG /STI 12/, /STE 12/

Die Anlage Grafenrheinfeld (KKG) führte im Jahr 2010 in Zusammenarbeit mit AREVA eine FSD im Leistungsbetrieb mit dem HP/CORD UV Verfahren und AMDA durch (vgl. Abschnitt 3.3.1). Der Dekontaminationsbereich umfasste den Primärkreis, drei Redundanzen des Nachkühlsystems (TH 20, 30, 40), das Volumenregelsystem und die Kühlmittelreinigung. Die Redundanz 10 des TH-Systems wurde als Redundanz für die BE-Beckenkühlung bereitgehalten und im Anschluss an die FSD dekontaminiert.

Für die FSD wurde das Kühlmittel entboriert. Die Zirkulation der Dekontlösung wurde im Primärkreis durch die HKMP sichergestellt, im Nachkühlsystem durch die entsprechenden TH-Pumpen und im Volumenregelsystem durch eine temporär installierte Pumpe. Bei den HKMP wurden die Dichtungen modifiziert und eine temporäre Sperrwasserversorgung mit Deionat installiert.

Während des ersten Dekontaminationszyklus trat eine unerwartet hohe Mobilisierung von (aktivierten) Korrosionsprodukten auf. In diesem Zusammenhang gelangten Partikel mit hoher Dosisleistung in betrieblich schwach oder nicht durchströmte Bereiche. Durch einfaches Spülen konnten diese Partikel wieder entfernt werden. Als Folge der Mobilisierung der Partikel wurde das chemische Konzept während der Anwendung geändert. Auch das geplante Spülprogramm wurde angepasst.

Es wurde ein durchschnittlicher Dekontaminationsfaktor von 60,5 erreicht bei einer Gesamtdosisleistungsreduktion³ von etwa 4900 mSv. Die ausgetragene Aktivität betrug 2×10^{14} Bq. Die Rekontamination erreichte ein erwartetes Niveau. Der Anstieg der Dosisleistung nach dem ersten Betriebszyklus nach der FSD war deutlich geringer als nach dem ersten Betriebszyklus nach Inbetriebnahme.

³ Summe der Personendosen, die nach der FSD und einen Zyklus danach eingespart wurden.

4.1.4 Dekontamination in KKS

Im Jahr 2004 wurde in der Anlage KKS eine FSD mit dem HP/CORD UV-Verfahren (vgl. Abschnitt 3.3.1) vor der Stilllegung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden anlageneigene Systeme und AMDA (vgl. Abschnitt 3.3.1) eingesetzt. Der Dekontaminationsbereich umfasste den RDB mit Einbauten (ohne Brennelemente), den Druckhalter, den Primärkreis, das Nachkühlsystem (TH), das Volumenregelsystem (TA), die Kühlmittellagerung (TD), die Kühlmittelreinigung (TC) und das Sicherheitseinspeisesystem (TJ). Als Hilfssysteme wurden das Abluftsystem sowie das System zur Behandlung und Lagerung radioaktiver Abfälle verwendet. Insgesamt wurden vier Dekontaminationszyklen durchgeführt /STI 06/.

Aufgrund von mobilisierten Partikeln im Dekontaminationsmedium und deren Eindringen in die Hochdruckdichtungen der HKMP während des Oxidationsschritts kam es zu einer Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit der HKMP-Dichtungen. Ein weiteres Ergebnis war, dass bei der Verwendung eines Stickstoffpolsters zur Druckaufprägung die Ansammlung von Stickstoff im Dekontaminationsbereich beachtet werden muss. Der Verbrauch von Permangansäure und von Ionenaustauscherharzen war höher als geplant. Dies wird auf den Aufbau von organischen Stoffen sowie auf die vorher nicht genau genug charakterisierten Oxidschichten und Ablagerungen (Crud) auf den Oberflächen des Dekontaminationsbereichs zurückgeführt /VOL 06/.

4.1.5 Dekontamination in KKI-1 /FIS 15/

Im Jahr 2015 wurde in der Anlage Isar-1 eine FSD mit dem HP CORD UV-Verfahren mit anschließendem CORD-P-Schritt in Kombination mit der AMDA durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Das Ziel des nachgeschalteten CORD-P-Schrittes ist es, die verbleibende Oberflächenkontamination und leicht anhaftende Restkontamination nach der chemischen Dekontamination von den Oberflächen des Systems zu entfernen. Der Dekontaminationsbereich umfasste den RDB inkl. Einbauten (ohne Brennelemente) und die anschließenden Systeme. Die AGR-Stützen (Steuerstabantriebsgehäuserohre) waren durch Schutzkappen verschlossen. Die Stränge TH 10, 20 und 40 des Nachkühlsystems waren weitgehend in den Dekontaminationsbereich eingebunden. Der Strang TH 30 stand für betriebliche Aufgaben zur Verfügung und war nicht Teil des Dekontaminationsbereiches. Das Hauptziel der Dekontamination war eine Reduzierung der Dosisleistung des Dampftrockners. In Hinblick auf den späteren Rückbau sollte eine Zerlegung an Luft ermöglicht werden.

Während der Dekontamination diente ein Stickstoffpolster der Inertisierung des freien Raums unterhalb des RDB-Deckels, da der Abtrag von Grundwerkstoff mit der Bildung von Wasserstoff verbunden ist. Gleichzeitig erhöhte das Stickstoffpolster den Vordruck der Umwälzpumpen. Der Wasserstoffgehalt wurde durch die stetige Zuführung von Gas zu Messgeräten für Wasserstoff und Sauerstoff überwacht. Das Austragen des wasserstoffhaltigen Gases erfolgte vor Erreichen einer relevanten Konzentration erst über Druckwechsel und später durch kontinuierliches Spülen.

Die Temperaturregelung, das Umwälzen des Dekontaminationsmediums, das Durchströmen des Dampftrockners, die Partikelfiltration des Reaktorwassers sowie die Konditionierung, Bearbeitung und Abgabe von Dekontaminationsabwässern waren Aufgaben der kraftwerkseigenen Systeme. Um die Temperatur konstant halten zu können, wurde jedoch eine Zwischenkühlpumpe in der Nachkühlkette 20 durch eine externe, regelbare Pumpe ersetzt. Eine provisorische Querverbindung zwischen TH 10 und TH 20 erhöhte die Flexibilität der Fahrweisen.

Die AMDA wurde hauptsächlich zur chemischen Prozesssteuerung und Überwachung genutzt. Zudem erfüllte sie die Aufgabe der Chemikaliendosierung, der repräsentativen Probenahme zur Prozesssteuerung, der mechanischen Filterung der Dekontaminationslösung und deren Reinigung über Ionentauscherharze. Auch die UV-Zersetzung der Dekontaminationschemikalien nach jedem Zyklus wurde über die AMDA realisiert.

Der erste der vier durchgeführten HP CORD UV-Zyklen wurde ohne Voroxidation durchgeführt. Es wurden insgesamt 337 kg an Korrosionsprodukten ausgetragen (91 % Fe, 3 % Cr, 6 % Ni). Der mittlere Dekontaminationsfaktor betrug 39. An der Komponente Dampftrockner betrug er 46. Im Laufe der Dekontamination wurde eine große Menge an Partikeln im Dekontaminationsbereich mobilisiert. Die Partikelfiltration erfolgte über die AMDA und die betrieblichen Reaktorreinigungsfiler. Die gesamte entfernte Aktivität betrug etwa $1,5 \times 10^{13}$ Bq. Die gesamte dekontaminierte Oberfläche betrug 9831 m², etwa 231 m² davon ferritisches und der Rest austenitisches Grundmetall. Die nach der Dekontamination in horizontalen Abschnitten verbliebenen losen Ablagerungen waren mittels Wasserstrahl abspülbar. Es wurden bei den anschließenden Inspektionen und Montagearbeiten keine Hinweise auf negative Auswirkungen der Dekontamination auf Anlagenteile oder Komponenten festgestellt.

Nach dem Abschluss der Behandlung mit HP CORD UV erfolgte im Strang 11 des TC-Systems eine Anwendung des CORD P-Verfahrens (vgl. Abschnitt 3.3.1). Mit diesem

Verfahren wurde eine Gesamtaktivität von ca. 5×10^8 Bq von den Oberflächen des TC 11-Strangs entfernt.

4.1.6 Dekontamination in KWO /TOP 08/

Im Jahr 2007 wurde im Kernkraftwerk Obrigheim eine FSD mit dem HP CORD D UV-Verfahren durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Es wurden hauptsächlich anlageneigene Systeme genutzt, die von der AMDA (vgl. Abschnitt 3.3.1) unterstützt wurden. Die Dekontamination war darauf ausgerichtet, den Rückbau der Anlage zu erleichtern. Besonders das Aktivitätsinventar der DE sollte reduziert werden. Die Ortsdosisleistungen in anderen Arbeitsbereichen sollte ebenfalls gesenkt werden. Die FSD beinhaltete den RDB inkl. Einbauten (ohne Brennelemente), den Druckhalter und den Primärkreis inkl. DE. Des Weiteren wurden Teile des Nachkühlsystems, des Volumenregelsystems, des Sicherheitseinspeisesystems und der mechanischen Filter der Kühlmittelreinigung behandelt.

Für die Zirkulation der Dekontaminationslösung wurden alle in Betrieb befindlichen Pumpen genutzt. Zur Temperaturregelung wurden die Wärmetauscher des Nachkühlsystems verwendet. Die AMDA diente zur Einspeisung der Chemikalien, der Reinigung der Dekontaminationslösung über Ionentauscherharze und zur UV-Zersetzung der Dekontaminationschemikalien. Es wurden vier HP CORD UV-Zyklen durchgeführt. Insgesamt wurde eine Aktivität von etwa $5,6 \times 10^{12}$ Bq entfernt. Der durchschnittliche Dekontaminationsfaktor betrug 625.

4.1.7 Dekontamination mit ASDOC_D (-MOD)

4.1.7.1 Dekontamination in einer DWR-Anlage, Sommer 2013

Im Sommer 2013 wurde mit einer Primärkreisdekontamination mit dem neu entwickelten Verfahren ASDOC_D (vgl. Abschnitt 3.3.5.3) begonnen. In die Dekontamination einbezogen waren der RDB mit Einbauten, der Primärkreis, das Druckhaltesystem, das Volumenregelsystem, die Kühlmittelreinigung und alle Stränge des Not- und Nachkühlsystems. Andere benötigte Hilfssysteme wie z. B. das System zur Kühlmittelagerung und -aufbereitung, die Chemikalieneinspeisung sowie das System zur Behandlung radioaktiver Abwässer wurden aus prozesstechnischen Gründen ebenfalls mit Dekontaminationschemikalien beaufschlagt. Für die Dekontamination wurden hauptsächlich kraftwerkseigene Systeme eingesetzt.

Die Dekontamination wurde bereits nach zwei von sieben geplanten Zyklen unterbrochen, nachdem zwei Hauptkühlmittelpumpen aufgrund von ansteigenden Wellenschwingungen abgeschaltet werden mussten. Der Einsatz von Dekontaminationschemikalien führte zu Schäden an Schraubverbindungen von Hauptkühlmittelpumpen und Armaturen im Nachkühlsystem. Die beobachteten Schäden konnten im Labor nachvollzogen werden. Weitere Versuche unter dynamischen Bedingungen zeigten eine abnehmende Beständigkeit verschiedener Werkstoffe mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Diese Vorkommnisse führten zu einer Weiterleitungsnachricht /WLN 14/.

4.1.7.2 Dekontamination in derselben DWR-Anlage, Herbst 2016

Für die Fortführung der Dekontamination wurde das ASDOC_D-MOD-Verfahren (vgl. Abschnitt 3.3.5.3) eingesetzt. Während der FSD wurden Proben aus den anfälligsten Werkstoffen in einer Bypass-Probenstrecke zur Überwachung des Werkstoffabtrages verwendet. Der Dekontaminationsbereich umfasste – wie auch bei der ersten Dekontamination – den Primärkreis und alle Nachkühlstränge. Es trat keine unzulässige Aufkonzentration im Verdampfer-Systembereich auf, was durch regelmäßige Beprobung überwacht wurde. Zwei Hauptkühlmittelpumpen wurden für den FSD-Betrieb saniert. Die beiden anderen Hauptkühlmittelpumpen wurden ohne Laufzeug montiert. An den durch die erste FSD geschädigten Armaturen wurden die Stiftschrauben gegen neue aus im Dekontaminationsmedium beständigem Werkstoff ausgetauscht /SCH 17/.

Neben technischen Aspekten wurde auch die organisatorische „Fahrweise“ verbessert. In einem Projektsteuerungshandbuch wurden alle erforderlichen Parameter und Prozesse hinterlegt. Eine Prozessdatenbank zur Überwachung aller Betriebs- und Anlagenparameter zusammen mit den entsprechenden Analysenwerten wurde entwickelt. Beteiligtes Kraftwerks- und Fremdpersonal wurde u. a. in Schulungen entsprechend vorbereitet.

Insgesamt wurden 13 Zyklen gefahren. Der erreichte Dekontaminationsfaktor war 90,2 (unter Berücksichtigung der beiden Zyklen im Jahr 2013) bei einem Zielwert von > 75. Weitere Ergebnisse zeigt Tab. 4.3. Insgesamt wurden alle Vorgaben eingehalten bzw. übertroffen. Vorkommnisse traten nicht auf. Im Anschluss an die FSD wurde ein Spülprogramm, insbesondere für tote Äste, durchgeführt. Daneben erfolgte ein umfangreiches Inspektionsprogramm mit Gutachterbeteiligung, u. a. zur Bewertung des Materialverhaltens /SCH 17/.

4.1.7.3 Dekontamination in einer anderen DWR-Anlage, Herbst 2017

Aufgrund der positiven Erfahrungen mit dem Verfahren ASDOC_D-MOD soll die Dekontamination in einer anderen DWR-Anlage so vergleichbar wie möglich ablaufen. Ablauf, Analysen, Steuerung und Personaleinsatz sollen analog erfolgen. Allerdings sollen die Bewertung der Werkstoffe im Dekontaminationsbereich und deren Verträglichkeit mit dem Dekontaminationsmedium separat für die anlagenspezifischen Gegebenheiten erfolgen. Zwei (gegenüberliegende) Hauptkühlmittelpumpen sollen der Umwälzung und Temperaturhaltung während der FSD dienen, während die beiden anderen passiv durchströmt werden. Dies hat nach den obigen Erfahrungen keinen negativen Einfluss auf den Dekontaminationserfolg. Bei Bedarf kann zwischen den Hauptkühlmittelpumpenpaaren gewechselt werden /SCH 17/.

Tab. 4.2 Dekontaminationen in KКУ, KKP-1, KKG und KKS /TOP 13/, /STI 12/, /VOL 06/, /STI 06/, /STE 12/, /JÜR 15/
 (leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag) (weitere Anlagen siehe Tab. 4.3)

Parameter	Anlage	KКУ	DWR	KKP-1	SWR	KKG	DWR	KKS	DWR
Verfahren		HP/Cord UV, AMDA		Nitrox-E		HP/CORD UV		HP/Cord UV, AMDA	
Jahr		2012		2013		2010		2005 (2004/2006)	
Dekontaminationszyklen		5		5 (+1 DFD) (TC), 3 (RDB)		3		4	
Durchschnittl. Dekontfaktor		94,5		TC: 89		60,5		> 58	
Entferntes Aktivitätsinventar		9,1·10 ¹³ Bq		2,1·10 ¹³ Bq (RDB), 4,54·10 ¹⁰ Bq (TC)		2·10 ¹⁴ Bq		2,7·10 ¹³ Bq	
Masse entf. Korrosionsprodukte		459 kg		624,6 kg		30 kg		435 kg Kationen	
Applizierte Kollektivdosis		70 µSv		24,3 mSv					
Gesamtvolumen Ionentauscherharze (inkl. Mn)		19 m ³				19,4 m ³		15,4 m ³	
Systemtemperatur bis		95 °C				95 °C		95 °C	
Systemdruck ca.		21 bar				22 bar			
Systemvolumen Dekontbereich		540 m ³				520 m ³		310 m ³	
Gesamtfläche Dekontbereich		22500 m ²		8200 m ²		21544 m ² (DE-Heizrohre), 3700 m ² Austenit		17000 m ² (12000 m ² DE-Heizrohre)	
Prozesswärme/Zirkulation durch		HKMP, TH-Pumpen		Haupt- und Nebpumpe sowie drei Heizregister von Westinghouse		HKMP (Primärkreis), TH-Pumpen (TH), temporär installierte Pumpen (VCS)		HKMP, TH-Pumpen, temp. inst. Pumpen (VCS)	
Temperaturregelung über		Kühler TH-Systeme				TH-Kühler		Wärmetauscher TH-System	
Unterstützung der Reinigung durch		TC							
Druckhaltung		TH-Druckspeicher				TH-Druckspeicher		Stickstoffpolster	

Tab. 4.3 Dekontaminationen in KWO, KKI-1, GKN-1 und KWB-A /FIS 15/, /TOP 08/, /TOP 14/, /SCH 17/
(leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag)

Parameter	Anlage	KWO	DWR	KKI-1	SWR	GKN-1	DWR	KWB-A	DWR
Verfahren		HP/Cord D UV, AMDA		HP/CORD UV und CORD P		HP/CORD UV		ASDOC_D-MOD	
Jahr		2007		2015		2013		2016	
Dekontaminationszyklen		4 HP/Cord UV		4		5		13	
Durchschnittl. Dekontfaktor		625		39		81		90,2	
Entferntes Aktivitätsinventar		5,6·10 ¹² Bq		1,5·10 ¹³ Bq		1,1·10 ¹³ Bq		7,8·10 ¹² Bq	
Masse entf. Korrosionsprodukte		313 kg		337 kg		260 kg		75 kg (Fe (II)+(III))	
Applizierte Kollektivdosis				86 mSv		61 mSv			
Gesamtvolumen Ionentauscherharze (inkl. Mn)		6,7 m ³		9,8 m ³		11 m ³		7 m ³	
Systemtemperatur bis				99 °C		60-95 °C			
Systemdruck ca.						26 bar			
Systemvolumen Dekontbereich		160 m ³		575 m ³		360 m ³			
Gesamtfläche Dekontbereich		8000 m ²		9831 m ²		18000 m ²			
Prozesswärme/Zirkulation durch		Alle Pumpen im Betrieb (Zirkulation)		Kraftwerkssysteme, Zwangsumwälzpumpen (ZUP)		HKMP, TH-Pumpen		2v4 HKMP, TH-Pumpen	
Temperaturregelung über		Wärmetauscher TH-System		Umwälzpumpen und Nachkühler		2 von 3 TH-Kühlern			
Druckhaltung				Stickstoffpolster		TH-Druckspeicher			
Signifikante Änderung Gamma/Alpha		Nein							

4.1.8 Weitere Ereignisse in deutschen Anlagen in Zusammenhang mit Dekontaminationen

Neben den eher selten stattfindenden Primärkreisdekontaminationen werden in den Anlagen immer wieder Teilsysteme oder Komponenten dekontaminiert. Dabei kann es ebenfalls zu (meldepflichtigen) Ereignissen kommen. Die Auswertung solcher Ereignisse liefert zusätzliche Erkenntnisse für die sichere Durchführung einer Primärkreisdekontamination.

4.1.8.1 Ereignisse in KKP-1

Im Jahr 2013 kam es in der inzwischen im Nachbetrieb befindlichen Anlage Philippsburg-1 zu drei meldepflichtigen Ereignissen in Zusammenhang mit der Primärkreisdekontamination (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Zunächst wurde am 18. November 2013 eine geringe Leckage im Bereich einer Entlüftungsleitung entdeckt. Die Leitung wird zur Systementlüftung bei der Dekontamination des Reaktorwasserreinigungssystems verwendet. Bei der Untersuchung wurden zwei punktuelle Leckagestellen festgestellt. Diese wurden auf einen Materialabtrag an einem ferritischen Werkstoff durch die Dekontaminationslösungen während der Systemdekontamination zurückgeführt. Eine vorhandene Vorschädigung wird als Schadensauslöser angenommen /KKP 13a/.

Anschließend wurden am 24. November 2013 zwei kleine Leckagestellen im Gehäuse einer Regelarmatur des Nachkühlsystems festgestellt. Als Ursache für die Leckage wird ein lokaler Korrosionsangriff ohne flächigen Materialabtrag in der Umgebung durch das Dekontaminationsmedium an einer Oberflächeninhomogenität im Gussgefüge (fertigungsbedingter Gießfehler) betrachtet /KKP 13b/.

Am 11. Dezember 2013 wurde während der vorbereitenden Arbeiten zum dritten Dekontaminationszyklus eine Leckage an einem Flansch einer Entwässerungsleitung (System: Schnellabschaltsystem) gefunden. Der Flansch dient bei der Systemdekontamination als Anschluss für die Dekontaminationsanlage. Als Ursache für die Leckage wird ein durch eine Vorschädigung begünstigter Materialabtrag an dem ferritischen Werkstoff durch die verwendeten Dekontaminationslösungen angesehen /KKP 13c/.

4.1.8.2 Ereignisse in DWR-Anlagen

DWR 1

Bei einer Begehung während des Abfahrens zur Revision wurde eine Korrosionsspur an der Leckagebohrung eines Sicherheitsventils im Volumenregelsystem festgestellt. In der Revision wurde das betreffende Ventil überprüft. Während der Funktionsprüfung sprang es verfrüht an und wurde daraufhin visuell inspiziert. Es wurden ein Bruch der Ventilfeeder, Spuren von Korrosion an der Feder sowie Ablagerungen auf dem Federteller festgestellt. Es befand sich zudem Flüssigkeit im Faltenbalg und Feuchtigkeit im Federgehäuse.

Ein vergleichbarer Schaden war bereits vier Jahre zuvor im Rahmen der Wiederkehrenden Prüfung an dem gleichen Sicherheitsventil beobachtet worden. Dieser war auf korrosionswasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion zurückgeführt worden. Das Sicherheitsventil war daraufhin gegen eines mit Viskosedämpfer getauscht worden. Während der Revision zwei Jahre vor dem Ereignis war erneut Flüssigkeit im Faltenbalg und Feuchtigkeit im Federgehäuse gefunden worden, woraufhin das Ventil in der folgenden Revision mit einer veränderten Deckeldichtung ausgestattet worden war. Im Rahmen der Wiederkehrenden Prüfung konnten keine Befunde festgestellt werden.

Aufgrund des festgestellten Schadens wurden zwei vergleichbare Sicherheitsventile ausgebaut und untersucht. In einem Ventil des Volumenregelsystems wurde ca. ein halber Liter Flüssigkeit gefunden. Eine Untersuchung der Flüssigkeit legte nahe, dass es sich um die Lösung handelte, die zur Dekontamination der Sicherheitsventile verwendet wurde.

Ein Federbruchstück wurde mittels verschiedener Untersuchungsmethoden analysiert (visuell, metallografisch, fraktografisch, chemisch). Die Untersuchungen ergaben als Ursache des Federbruchs wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion. Als Startpunkte der Rissbildung wurden Lochfraßgruben festgestellt. Als Schadensursache wird die Dekontaminationslösung angenommen, die seit der letzten Dekontamination in der Armatur gestanden hat. Es wird angenommen, dass der Eintrag über die Entlüftungsbohrung der Sicherheitsventile erfolgte. Ihre chemische Zusammensetzung führt zu einer relativ hohen Aggressivität der Dekontaminationslösung. Die Bildung von Korrosionswasserstoff ist daher plausibel. Der Stahl der Feder 50CrV4 (Vergütungsstahl entspr. 1.8159) ist

bekannt für seine Empfindlichkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion.

Die beiden befundbehafteten Sicherheitsventile wurden gereinigt und bei einem eine neue Feder eingebaut. Als sofortige Maßnahme gegen Wiederholung des Schadens wurde das Feingewinde zwischen Ventilteller und Faltenbalg abgedichtet. Überprüfungen an weiteren vergleichbaren Sicherheitsventilen blieben ohne Befund. Die Arbeitsanweisung zur „Durchführung von Dekontaminationen an Gegenständen“ wurde ergänzt. Bohrungen von Sicherheitsventilen sind im Folgenden während einer Dekontamination zu verschließen. Zur Absicherung wurde für die folgende Dekontamination eine Überprüfung der Ventile auf Reste von Dekontaminationslösung vorgesehen. Dieser Prüfschritt wird nun routinemäßig durchgeführt. Bisher wurde kein weiterer Eintrag von Flüssigkeit festgestellt.

DWR 2

In einer anderen DWR-Anlage kam es zu einem meldepflichtigen Ereignis in der Konzentratlagerung. Aufgrund einer schadhafte Gummierung war das Grundmaterial eines Rohrbogens aus gummiertem C-Stahl einer Luftleitung (Wirbelluftzuführung) korrodiert. Durch die Dekontaminationslösung kam es zur Auflösung der Korrosionsprodukte und infolge dessen zur Entstehung einer Leckage an einer Schweißnaht, aus der Dekontaminationsmedium in den Gebäudesumpf floss.

DWR 3

Im Rahmen des Anfahrens nach der Revision kam es zu einem Aktivitätsanstieg an der Dampferzeugerabschlammleitung eines Dampferzeugers. Nach eingehenden Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Aktivität von kontaminiertem Deionat aus dem Deionatsystem herrührte, mit dem der Dampferzeuger während der Revision gefüllt worden war. Das Deionatsystem war zuvor durch einen Aktivitätsübertritt vom Dekontaminationssystem für Primärkreis Komponenten kontaminiert worden. Der Aktivitätsübertritt war dadurch möglich geworden, dass zwischenzeitlich der Druck im Deionatsystem durch eine größere Deionatentnahme unter den Druck des Dekontaminationssystem gesunken war und das Rückschlagventil funktionsunfähig war. Durch die Kontamination des Dampferzeugerwassers waren geringe Mengen von Aktivität unkontrolliert zunächst in einen Maschinenhaussumpf und von dort sowohl in den Fluss als auch über einen Abfalltransport zu einem Entsorgungsunternehmen gelangt.

4.1.8.3 Ereignisse in SWR-Anlagen

SWR 1

Während der Primärkreisdekontamination vorlaufend zum Rückbau in einer SWR-Anlage kam es bei der Regeneration eines Kationentauschers zu einer Leckage. Zeitweise wurde unbeabsichtigt heißes Dekontaminationsmedium aus einer Hilfseinrichtung über einen Schlauchanschluss in das drucklose Sammelsystem für radioaktive Abwässer im Reaktorgebäude abgegeben. Die Leckage trat in der gewählten Anschlussleitung auf. Durch diese lief das Abwasser auf den Fußboden und von dort aus durch Bodenöffnungen auch in darunterliegende Räume. Die Wasserabgabe wurde sofort unterbrochen. Die Schadensursache war ein durch Korrosion verursachter Riss in der Rohrleitung. Das defekte Rohrleitungsstück aus dem ferritischen Werkstoff St 37 wurde ausgetauscht. Eine genauere Ursachenklärung fand nicht statt.

SWR 2

Während einer Dekontamination des Reaktorwasserreinigungssystems wurde bei einer Systembegehung eine Leckage entdeckt. Die Ursache für den Materialabtrag und die Leckage an der Rohrleitung wurde auf einen Korrosionsangriff durch Flächenkorrosion in Verbindung mit der Ausbildung von lokalen Korrosionsmulden zurückgeführt. Es wurde angenommen, dass im waagerechten Rohrleitungsabschnitt Restwasser bzw. ein Rest des Dekontaminationsmediums verblieb, wodurch es zu verstärkter Korrosion durch den längerfristigen Kontakt mit der ferritischen Innenoberfläche des Rohres gekommen sein muss.

4.2 Internationale Betriebserfahrung

In einigen ausländischen Anlagen wurden ebenfalls bereits Primärkreisdekontaminationen durchgeführt – sowohl in Anlagen, die anschließend ihren Leistungsbetrieb fortsetzen, als auch bei Anlagen in Stilllegung. Die Tab. 4.4 gibt einen Überblick über einige Primärkreisdekontaminationen.

Tab. 4.4 Überblick über Primärkreisdekontaminationen in ausländischen Anlagen (zu den Verfahren siehe Kapitel 3 /EPRI 99/, /TOP 13/, /NEE 97/)

Anlage	Jahr	Verfahren
Shippingport, USA	1964	APAC
Winfrith, Großbritannien	1971 - 1990	TURCO, (NP)/LOMI
Gentilly, Pickering, Douglas Point, Bruce, Kanada	1973 - 1989	(AP)/CAN-DECON
Novovoronesh-1, Russland	1981	AP/CE
Novovoronesh-2, Russland	1984	AP/CE
Dresden-1, USA	1984	NS-1
Oskarshamm-1, Schweden	1994	HP/CORD UV
Loviisa-2, Finnland	1994	HP/CORD UV
Indian Point 2, USA-	1995	(AP)/CAN-DEREM
Fukushima-3, Japan	1997	HP/CORD
Fukushima-2, Japan	1998	HP/CORD UV
Big Rock Point, USA	1998	EPRI-DFD
Maine Yankee, USA	1998	EPRI-DFD
Connecticut Yankee, USA	1998	HP/CORD D UV
Fukushima-5, Japan	2000	HP/CORD UV
Fukushima-1, Japan	2001	HP/CORD UV
Caorso, Italien	2004	HP/CORD UV
Trino, Italien	2004	HP/CORD UV
Barsebäck-1, Schweden	2007	HP/CORD UV
Barsebäck-2, Schweden	2008	HP/CORD UV
Chooz-A, Frankreich	2011/12	HP/CORD D UV

Im Rahmen des Projektes wurden verfügbare Veröffentlichungen sowie IRS-Meldungen (International Reporting System for Operating Experience) und die CODAP-Datenbank ausgewertet. Die Auswertung der CODAP-Datenbank ergab keine relevanten Einträge. Die identifizierten relevanten IRS-Meldungen sind in den Abschnitten 4.2.3 bis 4.2.6 näher erläutert.

4.2.1 FSD der US-DWR-Anlage Indian Point 2 im Jahr 1995

Im Frühjahr 1995 wurde in der US-DWR-Anlage Indian Point 2 (Westinghouse 4-Loop) eine FSD im Leistungsbetrieb mit dem Verfahren (AP/)CAN-DEREM™ (vgl. Abschnitt 0) durchgeführt. Aufgrund der umfangreichen Vor- und Nacharbeiten, die in diesem Zuge durchgeführt wurden, diente diese FSD als eine Referenz für weitere FSDs im Leistungsbetrieb für US-Anlagen und wird hier näher vorgestellt. Ziel war dabei neben der eigentlichen Dekontamination, Bedenken der Betreiber bezüglich einer FSD im Leistungsbetrieb abzubauen. Die folgenden Ausführungen sind entnommen aus /EPRI 99/, /EPRI 96/.

Das Verfahren wurde in vorangegangenen Labor- und Feldversuchen an Komponenten und Systemen erprobt. In der Anlage Indian Point 2 wurden im Jahr 1988 eine Dekontamination des Rekuperativ-Wärmetauschers und im Jahr 1991 eine Dekontamination des Volumenregelsystems durchgeführt. Es folgte eine Dekontamination des Nachkühlsystems während des BE-Wechsels im Jahr 1993. Dies war eine Möglichkeit, einige Anlagenschnittstellen und Modifikationen vorab zu testen. Der fünfstufige CAN-DEREM-Prozess wurde erfolgreich durchgeführt (Dekontaminationsfaktor 15,6).

Ein ebenfalls fünfstufiger CAN-DEREM/Kaliumpermanganat (Alkaline Permanganate)-Prozess wurde verwendet um den Primärkreis, das Nachkühlsystem, die Chemikalieneinspeisung, das Volumenregelsystem und Teile des nuklearen Probenahmesystems zu dekontaminieren. Zu diesem Zweck wurde außerdem eigens ein neuer Betriebszustand definiert. Dieser sogenannte „decon mode“ beinhaltete spezifische Betriebsbedingungen für eine Dekontamination. Nach dem Entladen der Brennelemente wurde der Primärkreis wieder verschlossen und das System durch ein Stickstoffpolster im Druckhalter unter Druck gesetzt (ca. 28 bar).

Zusätzlich wurden folgende Maßnahmen getroffen: Der DE-Druck war sekundärseitig höher, um einen Chemikalieneintrag bei zu unterstellenden DE-Heizrohrleckagen zu verhindern. Der Volumenausgleich des Primärkreislaufs wurde über die Einleitung oder Ablassen von Stickstoff aus dem Druckhalter geregelt (Volumen steigt durch Chemikaliengabe und sinkt durch Filterrückstrom). Um eine Beschädigung der Dichtungen der Hauptkühlmittelpumpen aufgrund der anfallenden Partikelmenge bei der Verwendung von Alkalimetallpermanganat zu verhindern, wurde eine Modifikation vorgenommen, mit deren Hilfe sauberes Sperrwasser aus dem Deionatvorratsbehälter bereitgestellt wird.

Um den veränderten Druckbedingungen bei der FSD standzuhalten, wurden die Dichtungen der Neutronenflussdetektorrohre durch speziell angepasste ersetzt.

Die Einspeisung der Dekontaminationslösung erfolgte über das Nachkühlsystem. Die Zirkulation durch das System wurde durch die Nachkühlpumpen gewährleistet. Vom Nachkühlsystem aus wurden die Chemikalien im Primärkühlkreis verteilt. Der Betrieb von drei der vier HKMP sorgte für die Zirkulation der Lösung im Primärkreislauf und zum Aufheizen auf die benötigte Temperatur (ca. 115 °C). Zur Temperaturregelung wurden die Nachwärmekühler des Nachkühlsystems genutzt, mit dem nuklearen Zwischenkühlsystem und dem Nebenkühlwassersystem als Wärmesenke. Das Projekt diente somit auch zur Demonstration, dass Dekontaminationsmediumsumwälzung und ein erheblicher Teil der Prozesssteuerung mit kraftwerkseigenen Systemen möglich ist.

Die Dekontamination wurde erfolgreich durchgeführt und übertraf die erwartete Reduzierung der Dosisleistung. Es wurden etwa 144 GBq (berechnet) an radioaktivem Material entfernt und etwa 37 kg eisenhaltige Ablagerungen von den Oberflächen des Primärkreises. Der durchschnittliche Dekontaminationsfaktor lag bei 7,8. Etwa 87 % der radioaktiven Oxide wurden entfernt. Die hauptsächlich entfernten Nuklide waren ^{60}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr und ^{124}Sb .

Der oxidierende Alkalimetallpermanganat-Schritt bereitete die Oxidschicht gut auf die Auflösung durch die Oxalsäure und den nachfolgenden CAN-DEREM-Schritt vor. Beim zweiten Spülen mit Oxalsäure und dem dritten CAN-DEREM-Schritt wurde hauptsächlich Aktivität in Form von ^{60}Co entfernt. Nach jedem Prozessschritt wurden die Chemikalien, gelösten Metalle und Radioaktivität (Radionuklide) über Ionentauscher entfernt. Die Dekontamination wird mit einer Reinigung des Systems durch Ionentauscherharze im Mischbettfilter beendet, welche die verbliebenen gelösten Metalle entfernen.

Anders als bei Dekontaminationen im Vorfeld zum Rückbau dürfen die verwendeten Chemikalien die Integrität der Komponenten bei einer FSD im Leistungsbetrieb nicht beeinträchtigen. Der Effekt der Dekontaminationschemikalien auf verschiedene Werkstoffe wurde daher eingehend analysiert. Die Flächenkorrosion war geringer als aufgrund der Qualifikation des Verfahrens erwartet. Alle Werkstoffe/Oberflächen wurden auf lokale Korrosion hin untersucht.

4.2.2 FSD in Barsebäck /BAS 08/

Vorlaufend zum Rückbau wurden in der Anlage Barsebäck (Schweden) in den Jahren 2007 (Block 2) und 2008 (Block 1, beide SWR) Primärkreisdekontaminationen mit dem HP CORD UV-Verfahren durchgeführt. Die RDB-Einbauten wurden zu diesem Zweck entfernt und der untere Teil des RDB in die Dekontamination einbezogen. Auch das Nachkühlsystem und die Reaktorwasserreinigung waren Teil des Dekontaminationsbereiches.

Zum Umwälzen der Dekontaminationslösung wurden die vier Umwälzpumpen in den Treibwasserschleifen, die Pumpen des Nachkühlsystems und die der Reaktorwasserreinigung genutzt. Die Nachkühlpumpen wurden – ergänzend zu den Reaktorwasserreinigungspumpen – dazu verwendet, die Dekontaminationslösung über die Ionentauscher der Reaktorwasserreinigung zu pumpen. Die Prozesswärme wurde hauptsächlich durch die Umwälzpumpen bereitgestellt. Die Prozesstemperatur lag zwischen 90 und 95 °C. Zur Temperaturregelung und -stabilisierung wurden die Wärmetauscher des Nachkühlsystems genutzt. Zur Einspeisung der Chemikalien, Zersetzung der Dekontaminationschemikalien, der zusätzlichen Reinigung über Ionentauscher, der Filtration am Boden des RDB und zur Bereitstellung zusätzlicher Heizkapazität kam die AMDA zur Anwendung. Das Systemvolumen wurde auf 200 m³ geschätzt, mit einem Dekontaminationsbereich von etwa 1800 m².

In Barsebäck-2 wurden drei HP CORD UV-Zyklen durchgeführt und etwa $2,14 \times 10^{12}$ Bq sowie 64 kg Korrosionsprodukte entfernt. Es wurden 4 m³ Ionentauscherharze (3 m³ Kationentauscherharz und 1 m³ Anionentauscherharz) benötigt. In Barsebäck-1 wurden ebenfalls drei HP CORD UV-Zyklen durchgeführt. Dort wurden eine Aktivität von $1,29 \times 10^{12}$ Bq und 118 kg Korrosionsprodukte entfernt. Es wurden insgesamt 5 m³ Ionentauscherharze gebraucht (4 m³ Kationentauscherharz und 1 m³ Anionentauscherharz) (für die in beiden Anlagen erreichten Dekontaminationsfaktoren siehe Tab. 4.5).

Tab. 4.5 In Barsebäck 1 und 2 erreichte Dekontaminationsfaktoren

System	Barsebäck-1	Barsebäck-2
Treibwasserschleifen	493	134
Nachkühlsystem	130	74
Reaktorwasserreinigung	100	64
Mittlerer DF	298	93

4.2.3 Nicht durchgeführte Dekontamination

Im Vorfeld einer geplanten Primärkreisdekontamination in einer DWR-Anlage wurde ein Dekontaminationstest an Werkstoffproben verschiedener Primärkreis Komponenten durchgeführt. Bei einer Versuchsreihe an Federn, ähnlich denen, die den Kernbehälter niederhalten, zeigten alle am Ende des Tests entweder Brüche oder interkristalline Spannungsrisskorrosion (ISpRK). Bei weiteren Tests mit neuen Federn zeigten diese keine Anfälligkeit für ISpRK. Die unterschiedlichen Ergebnisse könnten auf eine unterschiedliche Wärmebehandlung zurückgeführt werden, da der Werkstoff der Federn der ersten Testreihe im Vergleich zu denen der zweiten Testreihe eine relativ grobe Kornstruktur und zudem Karbide an den Korngrenzen aufwies. Aufgrund der Unsicherheit des Materialverhaltens wurde beschlossen, die Dekontamination zu verschieben.

4.2.4 Ablagerungen an Abstandhaltern

Es wurde der gesamte Primärkreis sowie die meisten Reaktorhilfsanlagen einer WWER-Anlage mit dem CORD-Verfahren von Siemens dekontaminiert. Die Brennelemente befanden sich während der Dekontamination nicht im RDB. Gegen Ende des gleichen Jahres wurde ein unerwartet hoher Anstieg der Austrittstemperaturen in einigen Brennelementen festgestellt. Der Anstieg wurde hauptsächlich bei Testbrennelementen mit Abstandhaltern aus Zr-1%Nb beobachtet, aber auch an einigen mit Abstandhaltern aus Austenit. Anfang des folgenden Jahres wurde die Anlage abgefahren um die Testbrennelemente gegen solche mit der üblichen Konstruktion zu tauschen. Nach Wiederanfahren der Anlage kam es zu einem Anstieg der Austrittstemperatur bei den nachgeladenen Brennelementen und etwa der Hälfte der Brennelemente im Kern. Dieses Mal war der Anstieg jedoch langsamer. Beim darauffolgenden Brennelementwechsel im Sommer wurden an über 80 Brennelementen mit erhöhten Austrittstemperaturen Durchflusswiderstandsmessungen durchgeführt, 30 davon wurden gegen solche mit gleichem Abbrand ausgetauscht. An zwei entnommenen Brennelementen wurden Leckagen festgestellt. Nach Wiederbeginn des Leistungsbetriebs kam es zu einem Anstieg der Spaltproduktaktivität im Primärkühlmittel, während die Austrittstemperatur nur noch bei wenigen Brennelementen anstieg. Bei Erreichen einer Edelgasaktivität von 200 GBq/m^3 , der Hälfte des in den Technischen Spezifikationen erlaubten Wertes, wurden das Abfahren des Reaktors und der Austausch der undichten Brennelemente beschlossen. An sieben Brennelementen wurden mittels Sipping Leckagen festgestellt. Diese hatten sich auf der Seite des Kerns befunden, auf der erhöhte Austrittstemperaturen aufgetreten waren

und hatten bei Durchströmungsmessungen einen erhöhten Durchflusswiderstand gezeigt, der zwar als akzeptabel angesehen worden war, aber auf Ablagerungen hindeutet. Weitere 25 Brennelemente mit Anzeichen von Ablagerungen wurden ausgetauscht. Nach dem erneuten Wiederanfahren traten keine Anomalitäten auf.

Die erhöhten Austrittstemperaturen sind auf eine Reduktion des Kühlmittelstroms durch Ablagerungen zurückzuführen. Der Mechanismus und der Grund für die Ablagerungen konnten nicht abschließend geklärt werden. Ein Zusammenhang mit der vorangegangenen Dekontamination konnte nicht ausgeschlossen werden. Als Grund für aufgetretene Undichtigkeiten bei den Brennelementen wird lokale Korrosion durch Ablagerungen (CILC Crud Induced Localized Corrosion) vermutet. Eine zweite – allerdings weniger wahrscheinliche – Erklärung sieht als Ursache eine in Abstandhalternähe durch Ablagerungen hervorgerufene Verringerung des Kühlmitteldurchflusses mit der Folge einer örtlichen Überhitzung der Brennstabhüllen oder eine durch örtliche Überhitzung ausgelöste Pellet-Brennstabhüllen-Einwirkung (PCI - **P**ellet **C**ladding **I**nteraction).

4.2.5 Behinderte Kühlmittelströmung

Während der Leistungssteigerung im Anschluss an die letzte Revision in einer WWER-Anlage wurde eine unüblich starke Asymmetrie in der räumlichen Verteilung der Brennelementaustrittstemperatur festgestellt. Bei näherer Untersuchung wurden weitere Parameter festgestellt, die räumlich über den Kern und die Loops verteilt sowie im Vergleich zum vorangegangenen Zyklus auffällige Abweichungen aufwiesen. Eine verstärkte Kühlmittelreinigung konnte den Effekt verringern, aber dennoch konnte der Block nur mit maximal 95 % der Nennleistung betrieben werden. Daher wurde die Anlage vorzeitig zur nächsten Revision abgefahren und der komplette Kern gegen einen neuen ausgetauscht. Der alte Kern wurde im BE-Becken eingehend untersucht.

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass seit der Revision erhebliche Mengen Partikel eingetragen/mobilisiert worden waren und sich asymmetrisch über den Kern verteilt auf den Brennelementen abgelagert hatten und somit die Kühlmittelströmung behinderten. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass durch die in der letzten Revision durchgeführte Primärkreisdekontamination erhebliche Mengen Partikel mobilisiert und große Mengen gelöste Ionen im Primärkreislauf verblieben waren, die sich dann an den Brennelementen ablagerten bzw. dort ausfielen und zur Behinderung führten.

4.2.6 Hohe Leitfähigkeit im Reaktorkühlkreislauf

In einer SWR-Anlage gelangte nach einer Dekontamination der Turbine Trichlorethan in den Primärkreis. Dort zersetzte es sich im Leistungsbetrieb aufgrund von Wärme und Strahlung, was im Rahmen der Ereignisanalyse experimentell nachgewiesen werden konnte. Organische Chemikalien können mit der bestehenden Instrumentierung nicht detektiert werden, bis sie zersetzt werden. Diese Stoffe werden aufgrund ihres nicht-ionischen Charakters auch nicht durch Ionentauscher entfernt. Daher wurde der Eintrag des Trichlorethans nicht erkannt. Die Zersetzungsprodukte führten zu einem Absinken des pH-Wertes und einer Erhöhung der Leitfähigkeit und des Chloridgehaltes. Als diese Werte innerhalb weniger Stunden die Grenzwerte der Technischen Spezifikation überschritten, wurde der Reaktor auf unterkritisch, kalt abgefahren. Die Gehäuse von 35 Leistungsverteilerdetektoren versagten innerhalb von 48 Stunden aufgrund des Chloridgehaltes und des niedrigen pH-Wertes.

Die Ursachenklärung ergab, dass vor dem Ereignis ein undichtes Ventil während des Anschwemmens der Harze an einem Ionentauscher zu einem Überlaufen des Rückspülbehälters und des Anschwemmbehälters in den Maschinenhaussumpf geführt hatte, der offenbar Trichlorethan enthielt. Dieses war bei den letzten Dekontaminationsarbeiten an der Hauptturbine genutzt worden. Das Wasser aus dem Sumpf war durch die Sumpfpumpe in den Abwassertank gepumpt worden und schließlich über einen Ionentauscher, nach der üblichen Probennahme, in den Kondensatvorratsbehälter und damit schlussendlich in den RDB gelangt. Eine halbe Stunde später wurden die erhöhten Leitfähigkeitswerte festgestellt.

4.3 Allgemeine Erkenntnisse aus den bisherigen FSD

Neben der Auswertung der deutschen und internationalen Betriebserfahrung und von Veröffentlichungen konnten weitere Erkenntnisse aus Anlagenbesuchen bzw. Berichten der Betreiber im RSK-Ausschuss „Druckführende Komponenten und Werkstoffe“ (DKW) gewonnen werden. Die folgende Zusammenfassung ist eine Synthese der Erkenntnisse aus allen Quellen. Basierend auf den Erfahrungen aus den ausgewerteten Dekontaminationen konnten zusammenfassend einige anlagenübergreifende „Lessons Learned“ und „Good Practices“ gewonnen werden. Viele betreffen vor allem Wege zu einer erfolgreichen und reibungslosen Dekontamination mit hohem DF und minimalem Abfall, aber auch Auswirkungen mit sicherheitstechnisch negativen Folgen können dadurch verhindert werden.

Eine FSD ist ein aufwändiges und komplexes Projekt. Eine detaillierte Planung ist daher essentiell. Erfahrungen haben gezeigt, dass dafür in der Regel mindestens 1,5 bis zwei Jahre veranschlagt werden müssen. Zur Optimierung der FSD und zur Vermeidung sicherheitstechnischer Auswirkungen ist ein intensiver Erfahrungsaustausch hilfreich: auf der einen Seite mit dem Anbieter der FSD und anderen Anlagen, die im besten Fall kürzlich eine FSD desselben Anbieters durchführten, auf der anderen Seite mit der Aufsichtsbehörde und dem zuständigen Gutachter, um unnötigen Arbeitsaufwand zu vermeiden und Zeitverzögerungen weitestgehend zu reduzieren. Dabei sollten innerhalb der Anlage alle Gewerke mit einbezogen werden. Eine gute Vorbereitung beugt unerwünschten Vorkommnissen vor. Das gilt auch für die Planungen bezüglich Arbeitssicherheit (z. B. Fluchtwege, Notfallstationen und -duschen, Fasshandhabung), die aber in diesem Projekt nicht weiter analysiert wird.

Aus radiologischer Sicht ist es sinnvoll, Kontamination (ional) in Lösung zu halten und die Ablagerungen von Partikeln insbesondere in Strömungsträumen soweit wie möglich zu vermeiden, um Hotspots zu verhindern, die die späteren Arbeiten beeinträchtigen können. Neben verfahrenstechnischer Optimierung spielt auch der Einsatz von Partikelfiltern in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle.

Eine Erkenntnis mehrerer FSD war die Tatsache, dass auch Leitungen/Systeme außerhalb des Dekontaminationsbereiches durch die Dekontaminationschemikalien betroffen sein und geschädigt werden können. Dies betrifft oftmals das Abwassersystem. Auch wenn es ein betriebliches System ist, können die radiologischen Auswirkungen aufgrund der gelösten Aktivität nicht unerheblich sein. Zudem wird das System in der Regel auch für nachfolgenden Stilllegungs- und Abbauarbeiten weiter benötigt.

Bei einer FSD werden üblicherweise erhebliche Mengen flexibler, temporärer Leitungen verlegt, um eine Durchströmung und damit Dekontamination von Strömungsträumen zu gewährleisten und das Dekontaminationsequipment entsprechend den Anforderungen in den Kreislauf einzubinden. Zudem sind einige Leitungen erheblich stärker aktivitätsführend als im Normalbetrieb. Daher muss bei den Planungen auch die statische Belastung der Gebäude, Kabeltrassen und Gerüste berücksichtigt werden – sowohl für die zusätzlichen Leitungen als auch für die zu Abschirmungszwecken verbauten Bleiplatten.

Neben technischen Aspekten spielen auch Management- bzw. organisatorische Aspekte eine wichtige Rolle. Einen großen Anteil am Gelingen der FSD hat erfahrenes Personal,

das die Anlage sehr gut kennt. Generell ist noch genügend erfahrenes Personal vorhanden, wenn die FSD nicht zu lange nach Abschaltung durchgeführt wird. Je später eine FSD durchgeführt wird, desto schwieriger wird es, genügend Personal mit ausreichenden Anlagenkenntnissen vorzuhalten.

Für den Erfolg einer FSD ist es zudem sinnvoll, Verantwortlichkeiten klar zu regeln und Schnittstellen insb. zwischen Anlagen- und Fremdpersonal zu definieren. Entsprechende Anweisungen im BHB oder ein vergleichbares Dokument speziell für die FSD wurden nach Aussage von Beteiligten in bisherigen Fällen als sehr hilfreich empfunden. Gleiches gilt für ein zentrales Prozessbild bzw. eine Prozessdatenbank, die u. a. auf der Warte und den örtlichen Leitständen aufliegt. Dies ermöglicht allen Beteiligten einen guten Überblick über den aktuellen Zustand der Anlage und die Auswirkungen von Prozessänderungen.

5 Auswirkungen bisheriger Dekontaminationen und Ableitung von Optimierungsansätzen für deutsche Anlagen

5.1 Auswirkungen von Dekontaminationsverfahren

Bei der Auswahl der Dekontaminationsverfahren spielen verschiedene Gesichtspunkte eine Rolle (vgl. auch Abschnitt 3.1): z. B. Belagzusammensetzung, verbaute Werkstoffe und gewünschter Dekontaminationsfaktor. Bei der Vielzahl der Einflussfaktoren ist es trotz aller Vorbereitung nicht ausgeschlossen, dass unvorhergesehene Auswirkungen eintreten, bspw. wenn es Vorschädigungen in Komponenten gibt, die in Art und Umfang im Vorfeld der Dekontamination schwer zu bewerten sind.

In WWER-Anlagen wurden Primärkreisdekontaminationen in der Vergangenheit (meist 1980er bis Anfang 1990er-Jahre) regelmäßig während der Revisionen durchgeführt, um die Dosisleistung für die anstehenden Arbeiten zu senken /EWN 95/. In einigen SWR-Anlagen im Ausland war es aus den gleichen Gründen in der Vergangenheit üblich, regelmäßig die Treibwasserschleifen zu dekontaminieren /EPRI 99/. Aktuell werden Primärkreisdekontaminationen nicht mehr so regelmäßig durchgeführt. Vor allem bei Anlagen im Leistungsbetrieb geschieht dies mittlerweile auch international eher selten. Ziel ist es in diesen Fällen, Dosisleistungen zu reduzieren, ohne dass dabei negative Auswirkungen auf die Systeme bzw. Komponenten auftreten. Eine Dekontamination vorlaufend zum Rückbau wird in den meisten Anlagen durchgeführt, um neben der Dosisleistungsreduzierung für den weiteren Rückbau die Menge freizumessenden Materials so weit wie möglich zu erhöhen.

Angesichts der Vielzahl vor allem in der Vergangenheit durchgeführter Dekontaminationen sind die zu Tage getretenen Auswirkungen eher gering. Aus der Betriebserfahrung sind nur sehr wenige Vorkommnisse bekannt, die in der Regel auch nur von geringer Bedeutung waren. Basierend auf ihren eigenen Erfahrungen und der Betriebserfahrung anderer Anlagen haben die meisten Anbieter von Dekontaminationsverfahren ihre Verfahren stetig verbessert.

Negative Auswirkungen von Dekontaminationsverfahren traten in der Regel nur dann auf, wenn das Verfahren unzureichend qualifiziert wurde oder Vorschädigungen vorhanden waren. Meist handelte es sich dabei um kleinere Leckagen, die zügig wieder abgedichtet werden konnten. In selteneren Fällen kam es auch zu größeren Schäden an

Pumpen und Armaturen, die zum Teil zur Unverfügbarkeit der Komponenten bzw. Systemen führten.

5.1.1 Werkstoffabtrag

Ziel der Dekontamination ist primär der Abtrag der Oxidschichten. Im Falle einer Dekontamination vorlaufend zum Rückbau kann auch ein oberflächlicher Grundwerkstoffabtrag gewünscht sein, um penetrierte Aktivität (insb. im Kernbereich) zu entfernen. Vor allem im letzteren Fall ist es entscheidend, diesen Grundwerkstoffabtrag genau zu kontrollieren, damit nicht zu viel abgetragen wird.

In der Regel sind die Dekontaminationsverfahren ausreichend qualifiziert, sodass unerwünschter Werkstoffabtrag nicht zu erwarten ist. In Fällen, in denen Vorschädigungen vorhanden sind oder bei der Verfahrensqualifikation bspw. nicht alle Werkstoffe oder die geometrischen und Strömungsverhältnisse nicht hinreichend berücksichtigt wurden, kann es jedoch zu unerwünscht hohem Materialabtrag kommen.

Eine regelmäßige Überwachung der Wasserchemie ist daher unerlässlich. Damit ist eine flexible Prozesssteuerung möglich, bei der Zyklendauer und Zyklenzahl flexibel den realen Gegebenheiten angepasst werden können. So kann einerseits der Dekontaminationserfolg maximiert werden und andererseits – und dies ist aus sicherheitstechnischer Sicht der wichtigere Aspekt – können Anzeichen unerwünscht hohen Grundwerkstoffabtrags rechtzeitig erkannt und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden.

5.1.2 Partikelfracht

Beim Auflösen der Oxidschichten kann es zu Partikelbildung kommen: Einerseits aufgrund der Bildung schwerlöslicher Verbindungen wie z. B. Braunstein oder Oxalate, die trotz regelmäßiger Kontrolle der Prozessparameter nicht gänzlich auszuschließen ist. Andererseits können Teile der Oxidschicht beim Auflösen als Partikel mitgerissen werden. Im Regelfall lösen sich diese jedoch im Laufe des Strömungsweges auf, sofern die Konzentration der Stoffe insgesamt niedrig genug ist.

In jedem Fall sollte dabei verhindert werden, dass sich Partikel in Strömungstotgebieten ablagern und dabei Zonen mit erhöhter Ortsdosisleistung bzw. Komponenten mit erhöhter Kontamination bilden. Die Ansammlung von aktivierten Partikeln kann insbesondere

beim SWR am RDB-Boden zwischen Steuerstabantriebsgehäuserohren und den Messlanzen relevant werden, weil sie sich dort aufgrund der Strömungsverhältnisse potenziell ablagern und schwer zu entfernen sind.

Neben der Vermeidung von Strömungstotgebieten durch eine effektive Durchströmung mit zusätzlichen Schläuchen und Pumpen kann die Installation eines Partikelfilters im Dekontaminationskreislauf sinnvoll sein. Das ist davon abhängig, ob die Bildung schwerlöslicher Partikel zu besorgen ist oder wie sehr diese nachfolgende Arbeiten behindern – als Partikel und/oder durch ihre Ortsdosisleistung.

Bei Dekontaminationen im Leistungsbetrieb können sich im ungünstigsten Fall die Partikel nach dem Wiederanfahren an den Brennelementen ablagern und dort die Kühlmittelströmung behindern und/oder zu Brennelement-Schäden führen (siehe Abschnitt 4.2.4).

5.1.3 Entwicklung (reaktiver) Gase

Je nach eingesetztem Verfahren kann es zur Bildung von Gasen kommen. Von besonderem Interesse ist die Bildung von Wasserstoff, da bei dessen Ansammlung eine Bildung explosionsfähiger Atmosphären möglich sein könnte. Wasserstoff kann u. a. entstehen, wenn – gewollt oder nicht gewollt – Grundwerkstoffabtrag auftritt, bei dem Metallionen unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung in Lösung gehen. Wenn demnach Wasserstoffentwicklung möglich ist, sind geeignete Detektionsstrategien und Gegenmaßnahmen nötig, um die Bildung explosionsfähiger Atmosphären zu verhindern.

Bei nicht-reaktiven Gasen sind die Auswirkungen geringer. Hier sind Behinderungen der Strömung denkbar, die den Dekontaminationserfolg verringern können. Im Falle großer Konzentrationen in der Raumluft aufgrund von Leckagen können sich erstickende Atmosphären bilden, was für Begehungen relevant ist. Bei wasserlöslichen Gasen wie z. B. CO₂ kann sich bei Kontakt mit dem Dekontaminationsmedium ggf. auch die Wasserchemie ändern.

5.2 Relevanz der Auswirkungen unter sicherheitstechnischen Aspekten

Entscheidend für eine sichere Dekontamination ist der Erhalt der Integrität sicherheitstechnisch wichtiger Systeme, insbesondere für Dekontaminationen im Leistungsbetrieb.

Dabei ist es von großer Wichtigkeit, den Dekontaminationsbereich sicher von den sicherheitstechnisch wichtigen Systemen, die nicht dekontaminiert werden sollen, zu trennen, um die Integrität dieser Systeme nicht zu gefährden. Insbesondere ist ein Eindringen von Dekontaminationschemikalien in das BE-Becken unerwünscht, da hier in der Regel kein Nachweis über die Verträglichkeit der Brennelemente mit den Chemikalien geführt wurde und daher größere Schäden (inkl. Brennstabdefekte) nicht ausgeschlossen werden können. Im Falle einer brennstofffreien Anlage im Zuge des Rückbaus ist dieser Aspekt von untergeordneter Bedeutung.

Aus sicherheitstechnischer Sicht sind nur Schäden an sicherheitstechnisch wichtigen Systemen relevant. Schäden an betrieblichen Systemen können aber aus ökonomischer Sicht durchaus auch ins Gewicht fallen (z. B. Volumenregelsystem). Bei Primärkreisdekontaminationen in der Nachbetriebsphase sind Schäden an Systemen, die anschließend für den weiteren Nachbetrieb nicht mehr benötigt werden, oftmals von untergeordneter Bedeutung. Da jedoch im Dekontaminationsmedium erhebliche Mengen an Aktivität gelöst sein können, können Leckagen oder Undichtigkeiten von Dekontaminationsmedium führenden Komponenten zu erheblicher Kontamination in der Anlage führen. Sowohl zur Dosisminimierung des Personals als auch zur Einhaltung des Schutzziels „Einschluss der Radioaktivität“ sollte also der Austritt von Dekontaminationsmedium so weit wie möglich vermieden werden, auch wenn es sich um für die weitere Nachbetriebsphase nicht mehr benötigte Systeme handelt.

5.3 Bisherige Empfehlungen für Dekontaminationen in deutschen Anlagen

Aufgrund der Betriebserfahrung hat die GRS bereits drei Weiterleitungsnachrichten /WLN 04/, /WLN 06/, /WLN 14/ herausgegeben. In diesen wurden Empfehlungen für eine sichere (Primärkreis-) Dekontamination formuliert, wobei sich /WLN 06/ nicht nur auf Dekontamination bezieht. Im Folgenden werden die relevanten Empfehlungen im Detail erläutert, auf ihre Aktualität hin geprüft und ggf. ergänzt.

In /WLN 04/ werden Empfehlungen zur Dekontamination von Einzelkomponenten gegeben. Diese behandeln vor allem administrative bzw. organisatorische Maßnahmen und sehen Prüfungen für den Fall vor, dass Vorschriften und/oder Dokumentation lückenhaft sind. Auch im Rahmen dieses Projektes hat sich gezeigt, dass organisatorische Aspekte für eine erfolgreiche Dekontamination grundsätzlich eine Rolle spielen. Darauf wird in Abschnitt 5.5 näher eingegangen.

5.3.1 Qualifikation des Verfahrens, Materialverträglichkeit

Eine Empfehlung aus der Weiterleitungsnachricht /WLN 14/ lautet:

Die Verfahren zur Dekontamination müssen so qualifiziert sein, dass eine Schädigung von sicherheitstechnisch wichtigen Anlagenteilen, Komponenten und Bauteilen vermieden wird. Hierzu sind die Wechselwirkungen von Dekontaminationschemikalien mit allen beaufschlagten Werkstoffen bzw. Werkstoffpaarungen unter realen Einsatzbedingungen vor Durchführung der Dekontamination hinreichend zu untersuchen.

Insbesondere für Dekontaminationen im Leistungsbetrieb ist eine möglichst hohe Materialverträglichkeit essentiell. Im Leistungsbetrieb muss eine Schwächung der DFU sowie anderer sicherheitstechnisch wichtiger Systeme ausgeschlossen sein. Auch im Falle einer Dekontamination vorlaufend zum Rückbau muss die Integrität sicherheitstechnisch wichtiger Systeme und Komponenten gewährleistet bleiben, auch wenn im weiteren Verlauf des Rückbaus an einige Komponenten verminderte Anforderungen gestellt werden. Entsprechend kommt der Qualifikation des Verfahrens eine sehr hohe Bedeutung zu.

Entscheidend dabei ist es, alle beaufschlagten Werkstoffe mit einzubeziehen, also z. B. auch Schrauben- und Dichtungswerkstoffe. Auch Werkstoffpaarungen sind deshalb zu untersuchen, da ansonsten resistente Werkstoffe unter ungünstigen Umständen bei Kontakt mit einem nicht resistenten Werkstoff ebenfalls von Materialabtrag betroffen sein können. Reale Einsatzbedingungen, wie z. B. Rohrleitungsgeometrien und Strömungsgeschwindigkeiten können eine wichtige Rolle spielen. Beispielsweise kann der Materialabtrag im stagnierenden Medium bzw. bei laminarer Strömung, die den üblichen Labor-Bedingungen entsprechen, noch tolerabel sein, bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und insbesondere bei turbulenter Strömung aber inakzeptabel hoch werden.

Außer der flächigen (gleichmäßigen) Korrosion sind auch u. a. Interkristalliner Korrosion und Spannungsrisskorrosion als mögliche Schädigungsmechanismen zu berücksichtigen. Neben der direkten Schädigung können Werkstoffe bei der Dekontamination auch sensibilisiert werden, womit ein Schaden erst sehr viel später auftreten kann und nicht mehr unbedingt als Spätfolge der Dekontamination ersichtlich ist.

5.3.2 Verfügbarkeit sicherheitstechnisch wichtiger Systeme während FSD

Eine Empfehlung aus der Weiterleitungsnachricht /WLN 14/ lautet:

Es ist sicherzustellen, dass sicherheitstechnisch wichtige Systeme, die während der Betriebsphase F gemäß Anhang 2 der Sicherheitsanforderungen /SIA 15/ verfügbar sein müssen, durch die Dekontamination nicht in ihrer Funktionsfähigkeit beeinträchtigt werden können.

Die „Betriebsphase F“ ist die Brennelementlagerung. Solange noch Brennelemente im Becken gelagert werden, muss demnach insbesondere die BE-Beckenkühlung während einer Primärkreisdekontamination – auch im erforderlichen Redundanzgrad – verfügbar bleiben. Dies ist bei der Wahl des Dekontaminationsbereiches zu beachten.

5.3.3 Sicherer Abschluss des mit Dekontaminationschemikalien gefüllten Systembereiches

Eine Empfehlung aus der Weiterleitungsnachricht /WLN 14/ lautet:

Es ist sicherzustellen, dass die Dekontaminationschemikalien auch bei allen zu unterstellenden Störungen und Störfällen nicht fälschlich in sicherheitstechnisch wichtige Anlagenteile gelangen können, die durch die Beaufschlagung mit Dekontaminationschemikalien geschädigt werden könnten.

In der Weiterleitungsnachricht /WLN 06/ wird eine allgemeinere Empfehlung gegeben, die sich sinngemäß auch auf eine Primärkreisdekontamination übertragen lässt, bei der ebenfalls besondere Systemzustände und Fahrweisen vorliegen:

Die Schnittstellen inklusive einer eventuell vorhandenen Druckstaffelung zwischen kontaminierten Systemen und aktivitätsfreien Systemen (Rückschlag-, Absperrarmaturen) sollten entsprechend klassifiziert und regelmäßig überprüft werden. Die an aktivitätsführende Systeme über Verbindungen angeschlossenen aktivitätsfreien Systeme sollten radiologisch überwacht werden. Es sollte überprüft werden, ob die vorhandenen Maßnahmen und Instrumentierungen vollständig und geeignet sind, ungewollte Abgaben rechtzeitig zu erkennen und zu verhindern. Dabei sind besondere Fahrweisen und Systemzustände während einer Revision zu berücksichtigen.

Wie bereits bei der Empfehlung in Abschnitt 5.3.2 gesehen, gibt es sicherheitstechnisch wichtige Systeme, die auch während der Primärkreisdekontamination verfügbar sein müssen. Neben dem Aktivitätsübertritt in ansonsten aktivitätsfreie Systeme ist auch ein Übertritt von Dekontaminationschemikalien in Systeme außerhalb des Dekontaminationsbereiches zu betrachten. Daher ist es wichtig, den Dekontaminationsbereich sicher von diesen (Teil-) Systemen zu trennen, beispielsweise durch Doppelabsperungen oder durch nachgewiesenermaßen dichte Ventile. Falls notwendig ist die Wirksamkeit der Maßnahmen durch Überwachung der angrenzenden Rohrleitungen sicherzustellen. Gleichzeitig ist es auch wichtig, dass die Dichtheit von Absperreinrichtungen nicht durch die Wirkung der Dekontaminationschemikalien beeinträchtigt wird. Insbesondere ist ein Eindringen von Dekontaminationschemikalien in das BE-Becken zu verhindern, da für dort lagernde Brennelemente und Lagerstrukturen in der Regel kein Nachweis der Verträglichkeit geführt wurde.

Zu berücksichtigen ist auch, dass im Falle von Störungen/Störfällen, wie beispielsweise Ausfall eines Beckenkühlstranges oder Notstromfall, sichergestellt ist, dass nicht fälschlicherweise durch die Leittechnik auf einen anderen Strang umgeschaltet wird, der in den Dekontaminationsbereich eingebunden und daher mit Dekontaminationschemikalien gefüllt ist.

5.3.4 Bewertung reaktionsfähiger Gase

Eine Empfehlung aus der Weiterleitungsnachricht /MLN 14/ lautet:

Eine mögliche Entstehung reaktionsfähiger Gase ist zu bewerten.

Bei manchen Dekontaminationsverfahren kann es zur Bildung reaktionsfähiger Gase, insbesondere Wasserstoff, kommen. Sofern die Bildung von reaktionsfähigen Gasen beim gewählten Dekontaminationsverfahren auftreten kann, sollte dem durch geeignete Detektionsstrategien und ggf. durch geeignete Maßnahmen (z. B. Verdünnung, Rekombination) begegnet werden.

5.3.5 Prüfungen nach der FSD

Eine weitere Empfehlung aus der Weiterleitungsnachricht /WLN 14/ lautet:

Nach der Dekontamination sind Prüfungen an den betroffenen Komponenten durchzuführen, die bestätigen, dass die für den weiteren Betrieb erforderliche Qualität und Funktionsfähigkeit der Komponenten gegeben ist.

Diese Empfehlung ist vor allem für Dekontaminationen im Leistungsbetrieb relevant. Die Inspektionen sollen insbesondere sicherstellen, dass durch die Dekontamination sicherheitstechnisch wichtige Systeme nicht unzulässig geschädigt wurden. Dies kann trotz aller Qualifikation und Vorprüfung auftreten. Beispielsweise können lokale Schäden an Stellen auftreten, an denen Herstellungsfehler (z. B. Gießfehler, Schweißfehler) vorliegen.

Bei Anlagen im Nachbetrieb hängt die Notwendigkeit solcher Prüfungen auch von der Wahl des Dekontaminationsbereiches ab. Sofern keine Systeme, die für den weiteren Nachbetrieb benötigt werden, in den Dekontaminationsbereich mit einbezogen wurden, kann auf die Prüfungen verzichtet werden bzw. können diese im Falle des erneuten Wiederanfahrens nachgeholt werden.

5.4 Zusätzliche technische Optimierungsansätze

Im Zuge der Arbeiten zu Abschnitt 5.3 wurden die bereits in vergangenen Weiterleitungsnachrichten formulierten Empfehlungen auf Aktualität hin geprüft und erläutert. Aus den Ausarbeitungen in den Kapiteln 2, 3 und 4 zeigt sich, dass darüber hinaus weitere technische Optimierungen ratsam sein können, um eine sichere Dekontamination zu gewährleisten. Viele dieser Optimierungsansätze sind bereits gängige Praxis bei vielen FSD oder je nach eingesetztem Verfahren nicht relevant.

5.4.1 Reduzierung der Partikelfracht

Radioaktive Partikel – einerseits mobilisierte Partikel aus den Oxidschichten und andererseits Ausfällungen als unerwünschtes Nebenprodukt der Dekontaminationsreaktionen – stellen eine besondere Herausforderung dar. Sie können sich in schwach durchströmten Bereichen ablagern und dort lokale Hotspots bilden, die die nachfolgenden Arbeiten erschweren. Hinzu kommt, dass diese Partikel altern können und dann de facto

chemisch nicht mehr entfernt werden können. Im Leistungsbetrieb kann es zusätzlich zu Behinderungen der Kühlmittelströmung im Kern oder sogar Brennelement-Schäden kommen.

Je nach eingesetztem Verfahren und den anlagenbezogenen Randbedingungen ist daher ein Optimierungsansatz, die Partikelfracht soweit wie möglich zu reduzieren. Dazu bieten sich zwei Ansätze an, die in Kombination die größte Wirksamkeit haben: Auf der einen Seite können durch Installation von Partikelfiltern im Dekontaminationskreislauf die Partikel soweit wie möglich entfernt werden. Die entsprechenden Filter können dann bei Erreichen bestimmter Kriterien (z. B. Differenzdruck, Aktivität), ausgewechselt werden. Aufgrund der Ortsdosisleistung muss dies in der Regel fernhantiert oder automatisiert geschehen.

Auf der anderen Seite kann durch die Verfahrenstechnik die Partikelfracht insbesondere in SWR-Anlagen verringert werden. Durch geeignete Fahrweisen kann verhindert werden, dass zu viele Partikel auf einmal mobilisiert werden, die dann Filter überfordern und lokal Löslichkeitsprodukte überschreiten lassen, was zu unerwünschten Ausfällungen führen kann. Beispielsweise kann der mit Chemikalien beaufschlagte Bereich des Dekontaminationsbereiches im Laufe der Dekontamination sukzessive vergrößert werden, um Bereiche, bei denen erhöhte Oxidschichtauflösung und Partikelbildung zu erwarten ist, nicht zeitgleich mit Chemikalien zu beaufschlagen.

5.4.2 Einbeziehen von Systemen außerhalb des Dekontaminationsbereichs in die Materialverträglichkeitsbetrachtung

Eine Materialverträglichkeitsbetrachtung – ggf. auch unter Berücksichtigung von Geometrie und Strömungsverhältnissen – der Werkstoffe des Dekontaminationsbereiches ist üblich und wird bereits mit der Empfehlung in Abschnitt 5.3.1 behandelt. Die Betriebserfahrung zeigt, dass auch Systeme außerhalb des Dekontaminationsbereiches durch Dekontaminationschemikalien beaufschlagt werden können und es hier zu Beeinträchtigungen kommen kann, z. B. im Falle des Systems zur Behandlung radioaktiver Abwässer.

Bei diesen Systemen handelt es sich zwar meist um betriebliche Systeme. Da es sich jedoch um aktives Medium handelt, sind Leckagen dennoch von Bedeutung. Außerdem werden viele dieser Systeme nicht nur für den Leistungsbetrieb, sondern auch für die weitere Nachbetriebsphase benötigt, sodass Beeinträchtigungen vermieden werden

sollten. Aus diesem Grund lässt sich die FSD dahingehend optimieren, dass auch Systeme außerhalb des Dekontaminationsbereiches, die mit Dekontaminationschemikalien in Kontakt kommen können, in die Materialverträglichkeitsbetrachtungen einbezogen werden.

5.4.3 Berücksichtigung von Vorschädigungen

Eine Materialverträglichkeitsbetrachtung der Werkstoffe des Dekontaminationsbereiches ist – ggf. auch unter Berücksichtigung von Geometrie und Strömungsverhältnissen – üblich und wird bereits mit der Empfehlung in Abschnitt 5.3.1 behandelt. In der realen Anlage ist es jedoch nicht auszuschließen, dass in verschiedenen Komponenten Vorschädigungen wie z. B. Schweißfehler oder Lunker vorliegen. Häufig sind diese im Vorfeld nicht bekannt bzw. nicht genau genug charakterisiert, um in erforderlichem Maße in die Materialverträglichkeitsbetrachtungen mit einbezogen werden zu können. Ebenso ist eine Inspektion des Dekontaminationsbereiches vor der FSD im erforderlichen Umfang, um alle Vorschädigungen entdecken zu können, nicht praktikabel.

In manchen Fällen sind Vorschädigungen bereits aus der Fertigungsdokumentation oder aus vorangegangenen Prüfungen bekannt oder aus der Betriebserfahrung (eigene oder die anderer Anlagen) zu vermuten. In solchen Fällen ist es ein weiterer Optimierungsansatz, bekanntermaßen anfällige Stellen verstärkt zu überwachen und Maßnahmen vorzuhalten, um bei Leckagen oder anderen Schäden adäquat reagieren zu können.

5.4.4 Bewertung nicht-reaktiver Gase

In den bisherigen WLN-Empfehlungen, insbesondere Abschnitt 5.3.4, wird lediglich eine Empfehlung zur Bewertung reaktiver Gase gegeben. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Bildung von Wasserstoff. Hintergrund ist die Vermeidung explosionsfähiger Atmosphären, durch die u. a. sicherheitstechnisch wichtige Systeme geschädigt werden könnten.

Bei einigen Verfahren und je nach Reaktortyp kommen nicht-reaktive Gase zum Einsatz (z. B. Stickstoff) oder werden während der Dekontamination gebildet (z. B. CO₂). Diese können einerseits die Strömung des Dekontaminationsmediums behindern, was den Dekontaminationserfolg verringert, jedoch aus sicherheitstechnischer Sicht von untergeordneter Bedeutung ist. Andererseits können diese Gase im Falle von Leckagen in den Anlagenräumen zu erstickenden Atmosphären führen, was zu einer Gefährdung des

Personals führen kann bzw. Begehungen erschwert. Zusätzlich ist eine Veränderung der Wasserchemie, je nach Gas und Menge, nicht auszuschließen, wenn das Gas mit der Dekontaminationsflüssigkeit in Kontakt kommt.

Daher kann die FSD dahingehend optimiert werden, dass der Einsatz bzw. die Bildung von Gasen im Allgemeinen bewertet und erforderlichenfalls Maßnahmen ergriffen werden, um o. g. Auswirkungen zu verhindern bzw. auf ein zulässiges Maß zu beschränken.

5.4.5 Gebäude-Statik

Bei einer FSD werden üblicherweise erhebliche Mengen flexibler, temporärer Leitungen verlegt, um eine Durchströmung und damit Dekontamination von Strömungsträumen zu gewährleisten und das Dekontaminationsequipment entsprechend den Anforderungen in den Kreislauf einzubinden. Bei einigen dieser Leitungen muss zusätzlich mit einer hohen Ortsdosisleistung gerechnet werden. Zudem sind einige bereits vorhandene Leitungen erheblich stärker aktivitätsführend als im Normalbetrieb. Die beiden letzteren Aspekte erfordern verstärkte (temporäre) Abschirmungen, die in der Regel mit Bleiplatten ausgeführt werden.

Ein weiterer Optimierungsansatz ist daher, bei den Planungen auch die Statik der Gebäude, Kabeltrassen und Gerüste zu berücksichtigen – sowohl für die zusätzlichen Leitungen als auch für die zu Abschirmungszwecken verbauten Bleiplatten. Ggf. sind zusätzliche Gerüste/Abstützungen vorzusehen oder alternative Leitungsführungen zu bedenken.

5.5 Organisatorische bzw. prozessuale Aspekte

Bei den Auswertungen hat sich gezeigt, dass auch organisatorische bzw. prozessuale Aspekte wichtige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Dekontamination sind. Auch wenn deren Einfluss auf sicherheitstechnisch wichtige Komponenten nicht unmittelbar ist, können sie doch unerwünschte Implikationen wie bspw. hohen Grundwerkstoffabtrag durch unzureichende Prozessteuerung nach sich ziehen. Deshalb werden hier im Folgenden auch kurz organisatorische bzw. prozessuale Aspekte angesprochen.

5.5.1 Regelung von Verantwortlichkeiten/Schnittstellen

Bei einer FSD arbeiten Fremd- und Eigenpersonal intensiv miteinander. Das bedarf klarer Kommunikationsschnittstellen und –wege sowie eindeutiger Zuweisungen von Aufgabengebieten und Verantwortlichkeiten. Der Betreiber hat gemäß AtG /ATG 17/ und KTA 1402 /KTA 12b/ ein Managementsystem einzurichten und anzuwenden. Dabei sind alle für den Betrieb der Anlage relevanten Tätigkeiten zu identifizieren und prozessual abzubilden. Unter anderem sind hierbei die Aufgaben, Verantwortlichkeiten und Befugnisse des Eigen- und Fremdpersonals vom Betreiber eindeutig zu regeln und zu kommunizieren. Bei einer FSD sind hierbei die organisatorischen und prozessualen Schnittstellen zwischen Betreiberorganisation und Fremdfirma zu identifizieren und die Verantwortlichkeiten zu regeln. Der Prozess der FSD ist gemäß Vorgaben des Managementsystems regelmäßig mittels PDCA- (Plan-Do-Check-Act-) Zyklus basierend auf internen und externen Erfahrungen zu optimieren.

5.5.2 Verfahrensanweisungen

Bei einer FSD unterscheiden sich die ablaufenden Prozesse und auch die Handlungen des Personals zum Teil erheblich, sowohl von denen während des Leistungsbetriebes als auch des Nichtleistungsbetriebes. Daher kann auf bewährte Verfahrensanweisungen aus dem BHB oftmals nicht zurückgegriffen werden.

Bei bisher durchgeführten FSD hat sich gezeigt, dass ein separates BHB für die FSD oder entsprechende Modifikationen am bestehenden BHB ein probates Mittel sein können, um von Seiten der Verfahrensanweisung ausreichend Vorsorge – auch für mögliche Störfälle – zu treffen. Hierbei sind u. a. KTA 1402 /KTA 12b/ (Abschnitte 5.2, 5.3, 5.4 und 5.9) besonders zu berücksichtigen. Weiterhin ist zu prüfen, ob zusätzliche Schulungsmaßnahmen notwendig sind.

5.5.3 Zentrales Prozessbild/Prozessdatenbank

Für eine sicherheitsgerichtete Entscheidungsfindung ist es unerlässlich, den genauen Anlagenzustand zu kennen. Eine übersichtliche Zusammenfassung relevanter Anlagenparameter sowie deren Historie ist dafür ein wichtiges Hilfsmittel.

Aus diesem Grund ist es sinnvoll, für die FSD einen zentralen Überblick zu generieren, der wichtige Anlagenparameter übersichtlich darstellt und eine Darstellung der Parameterhistorie ermöglicht. Dieser Überblick sollte allen an der Entscheidungsfindung beteiligten Stellen gleichermaßen zu Verfügung stehen.

5.6 Schlussfolgerungen

Angesichts der Vielzahl vor allem in der Vergangenheit durchgeführter Dekontaminationen – sowohl in DWR- als auch in SWR-Anlagen – sind eher selten unerwünschte Auswirkungen zu Tage getreten. Aus der deutschen und internationalen Betriebserfahrung sind nur wenige Vorkommnisse bekannt. Deren sicherheitstechnische Bedeutung war in der Regel eher gering. So wurden von der GRS bisher lediglich drei Weiterleitungsnachrichten im Zusammenhang mit Dekontaminationen erstellt, von denen zwei mehr organisatorische als verfahrenstechnische Aspekte behandeln.

Die in Abschnitt 5.3 ausgeführten Empfehlungen wurden anhand eines konkreten Ereignisses in einer Weiterleitungsnachricht gegeben, die in Abschnitt 5.3 erläutert bzw. aktualisiert wurden. Allerdings wurde explizit darauf geachtet, diese Empfehlungen möglichst allgemein und für möglichst viele Fälle abdeckend zu halten. Aus Veröffentlichungen und Mitteilungen der Betreiber bzw. Anbieter von Dekontaminationen wird deutlich, dass diese Empfehlungen beachtet und umgesetzt werden. Über die Empfehlungen hinaus ergeben sich aus den durchgeführten Untersuchungen die in Abschnitt 5.4 aufgeführten neuen technischen und die in Abschnitt 5.5 aufgeführten organisatorischen bzw. prozessualen Optimierungsaspekte.

6 Zusammenfassung

Während der Betriebszeit oder im Vorfeld zum Rückbau werden Dekontaminationen durchgeführt um Beläge von den Innenoberflächen der mit Reaktorwasser beaufschlagten Komponenten zu entfernen. Diese Beläge, welche zu einem großen Teil aus aktivierten Korrosionsprodukten bestehen, werden dabei gelöst und aus dem Kreislauf ausgezogen. Somit verringert eine Dekontamination die Strahlenbelastung des Personals und kann, im Fall eines Rückbaus der Anlage, die Zerlegung und den Abbau erleichtern. Im Fall eines Weiterbetriebs der Anlage nach der Dekontamination wurde beobachtet, dass die Dosisleistung nach einiger Zeit wieder den ursprünglichen Sättigungs-Dosisleistungswert erreicht.

6.1 Aktivitätsaufbau

Es werden drei Hauptquellen für den Aktivitätsaufbau in Reaktorkühlkreisläufen unterschieden. Für den weitaus größten Anteil nach der Abschaltung der Anlage sind aktivierte Korrosionsprodukte verantwortlich. Diese stammen von im Kern verbauten Werkstoffen, wo sie direkt aktiviert werden oder von Werkstoffen außerhalb des Kerns, deren Korrosionsprodukte in den Kern transportiert und dort aktiviert wurden. Weitere Quellen des Aktivitätsaufbaus sind Spaltprodukte und aktiviertes Primärkühlmittel, die jedoch in geringerem Maße zum Aktivitätsaufbau beitragen.

Im Allgemeinen besteht eine auf den Primärkreiswerkstoffen gebildete Oxidschicht aus einer dünnen inneren Schutzschicht und einer gröberen äußeren Schicht, die von einem dynamischen Gleichgewicht aus Löse- und Abscheidvorgängen von Korrosionsprodukten geprägt ist. In Leichtwasserreaktoren werden radioaktive Nuklide ausschließlich in den Oxidschichten auf den Oberflächen abgelagert. Das Grundmetall ist, mit Ausnahme von im Kernbereich verbauten Werkstoffen, nicht betroffen.

Die Oxidschichten von DWR- und SWR-Anlagen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und Dicke. DWR-Anlagen zeigen auch aufgrund der reduzierenden Bedingungen und des hohen pH-Wertes geringere Schichtdicken, die aufgrund der reduzierenden Bedingungen zudem chromhaltiger sind als beim SWR. Die äußere Lage der Oxidschicht besteht hier im Allgemeinen hauptsächlich aus Nickelferriten und Magnetit, während sie bei SWR-Anlagen im Wesentlichen aus Hämatit besteht. Die Zusammensetzungen sind im Einzelfall von den verbauten Werkstoffen abhängig. Bei SWR-Anlagen muss das

Speisewassersystem als eine zusätzliche Quelle für Korrosionsprodukte beachtet werden. Die großen Rohrleitungen dieses Systems bestehen üblicherweise aus ferritischen Werkstoffen, die generell eine erhöhte Korrosionsneigung besitzen und dickere Oxidschichten bilden als austenitische Werkstoffe.

^{60}Co aus cobalthaltigen Werkstoffen findet als harter Gammastrahler bei der Thematik des Aktivitätsaufbaus besondere Beachtung. Für diese Werkstoffe gelten in den KTA-Regeln besondere Vorgaben. Im Vergleich von neueren und älteren Anlagen zeigt sich, dass allein durch die Reduzierung von Panzerungen aus cobalthaltigen Werkstoffen die Dosisleistung um etwa zwei Größenordnungen abgesenkt werden konnte.

Zu den im Rahmen des Projektes betrachteten speziellen Fahrweisen gehört die Zugabe von Zink. Dieses vermag den Einbau von ^{60}Co in den Oxidschichten zu reduzieren. Für den Wirkmechanismus existieren verschiedene Hypothesen. Weitere spezielle Fahrweisen, wie die Zugabe von Wasserstoff in das Speisewasser (*HWC, Hydrogen Water Chemistry*) oder die Zugabe von Edelmetallen (*NMCA, Noble Metal Chemical Addition*), werden nach Kenntnis der GRS in deutschen Anlagen nicht eingesetzt, finden aber zum Teil in ausländischen Anlagen Anwendung.

Einen Beitrag zur Vermeidung der Ablagerung von aktivierten Korrosionsprodukten leistet die Kühlmittelreinigung (DWR) bzw. Reaktorwasserreinigung (SWR). Diese hat unter anderem zur Aufgabe, Spalt- und Aktivierungsprodukte aus dem Kühlmittel zu entfernen. Die Entfernung erfolgt dabei mechanisch und chemisch über Filter und Ionentauscherharze. Für die Qualität des Reaktorwassers bei SWR-Anlagen spielt zudem die Kondensatreinigung eine wichtige Rolle.

6.2 Dekontaminationsverfahren

Der grundlegende Nutzen einer Dekontamination des Primärkreises oder von Teilsystemen ist in den meisten Fällen unstrittig. Zur Durchführung von Dekontaminationen wurden daher im Laufe der Zeit verschiedene Verfahren entwickelt. Beginnend mit anfangs sehr harschen Verfahren mit starkem Grundwerkstoffangriff und hohem Abfallaufkommen wurden im Laufe der Zeit mildere Verfahren entwickelt, die zudem stetig weiterentwickelt und unter Aspekten wie z. B. Materialverträglichkeit und Abfallaufkommen optimiert wurden.

Eines der weltweit am häufigsten eingesetzten Verfahren ist das HP/CORD UV-Verfahren, das ursprünglich von Siemens/KWU bzw. Areva, mittlerweile Framatome, entwickelt wurde. Es wird seitdem stetig weiterentwickelt und optimiert. Es kann sowohl in DWR- als auch in SWR-Anlagen eingesetzt werden und hat den Vorteil, nur sehr geringe Abfallmengen zu produzieren bei gleichzeitig hohen Dekontaminationsfaktoren und guter Materialverträglichkeit. Das Nitrox-E-Verfahren von Westinghouse wird vor allem in SWR-, kann aber auch in DWR-Anlagen eingesetzt werden. ASDOC_D von NIS Siempelkamp kann in DWR eingesetzt werden. Es wurde bisher nur vorlaufend zum Rückbau angewandt, ist aber theoretisch auch für Dekontaminationen im Leistungsbetrieb einsetzbar.

Daneben gibt es einige Verfahren auf dem Markt, die in Deutschland nicht (mehr) zum Einsatz kommen. Vom EPRI (USA) wurde das LOMI-Verfahren entwickelt. In Bezug auf Primärkreisdekontaminationen wurde es durch das Nitrox-E-Verfahren abgelöst und kommt heute noch bei Komponenten und Teilsystemen zum Einsatz. Das CAN-DEREM-Verfahren kann prinzipiell auch in DWR- und SWR-Anlagen angewandt werden, kommt aber heute praktisch nur noch bei CANDU-Reaktoren, für die es ursprünglich entwickelt worden war, zum Einsatz. Das CITROX-Verfahren ist ein typisches Verfahren für WWER-Reaktoren, wird bzw. wurde dort häufig angewandt und auf deren Wasserchemie und Werkstoffe optimiert. Speziell für Dekontaminationen vorlaufend zum Rückbau wurde das EPRI-DFD-Verfahren entwickelt. Unter vergleichsweise harschen Bedingungen können damit sehr hohe Dekontaminationsfaktoren erreicht werden.

Mit nicht-chemischen Verfahren (z. B. Wasser- oder Sandstrahl-Verfahren) lassen sich prinzipiell sehr hohe Dekontaminationsfaktoren bei gleichzeitig hoher Materialverträglichkeit und geringem Abfallaufkommen realisieren. Die Verfahren eignen sich sehr gut für die Dekontamination einzelner Komponenten und Oberflächen, sind jedoch ungeeignet für Primärkreisdekontaminationen.

6.3 Betriebserfahrung

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Primärkreisdekontaminationen durchgeführt, sowohl zur anschließenden Fortsetzung des Leistungsbetriebes als auch vorlaufend zum Rückbau. Die meisten dieser FSD verliefen ohne Komplikationen und der erreichte Dekontaminationserfolg war oftmals mehr als zufriedenstellend. In Deutschland kam dabei in letzter Zeit das HP/CORD-UV-Verfahren am häufigsten zum Einsatz, andere angewandte Verfahren waren Nitrox-E und ASDOC_D(-MOD).

International wurde die FSD in der US-DWR-Anlage Indian Point 2 (AP/CAN-DEREM-Verfahren) viel beachtet. Sie sollte als Referenz für viele weitere FSD dienen und vor allem Bedenken der Betreiber gegen FSD im Leistungsbetrieb ausräumen.

Aus der deutschen und internationalen Betriebserfahrung (abgeleitet aus meldepflichtigen Ereignissen und IRS-Meldungen) sind nur wenige Ereignisse im Zusammenhang mit Dekontaminationen bekannt. Die sicherheitstechnische Bedeutung dieser Ereignisse war in den meisten Fällen gering. In Deutschland gab es lediglich ein Ereignis, bei dem es durch Dekontaminationschemikalien bedingt größere Schäden auch an sicherheitstechnisch wichtigen Komponenten gab. International waren Partikel bzw. Ablagerungen an Brennelementen, die z. T. zu Behinderung der Kühlmittelströmung im anschließenden Leistungsbetrieb führten, die bedeutendsten Ereignisse.

Im Rahmen von Anlagenbesuchen erlangte die GRS Kenntnisse über Planungseinheiten und Erfahrungen der Anwender. Eine Erkenntnis war, wie wichtig eine detaillierte und rechtzeitige Planung für eine erfolgreiche Dekontamination ist. Dabei wurden bisherige Empfehlungen aus Weiterleitungsnachrichten umgesetzt. Zusätzlich wurden die Verfahren weitestgehend optimiert, meist in Hinblick auf eine Minimierung des Abfalls bei gleichzeitiger Reduzierung der Strahlenexposition des Personals. Bei der Anwendung ist es hilfreich, wenn erfahrenes Personal mit guten Anlagenkenntnissen für die FSD zur Verfügung steht, um die Prozesse möglichst reibungslos abzuwickeln.

6.4 Schlussfolgerungen

Aus den Auswertungen der anderen Kapitel ergeben sich die allgemeinen potenziellen Auswirkungen „übermäßiger Grundwerkstoffabtrag“, „Partikelfracht“ und „Entwicklung (reaktiver) Gase“. Insbesondere im Leistungsbetrieb können diese Auswirkungen erheblich sein und zu Systembeeinträchtigungen führen.

In den bisherigen Empfehlungen in GRS-Weiterleitungsnachrichten wurden die Aspekte „übermäßiger Grundwerkstoffabtrag“ und „Entwicklung reaktiver Gase“ bereits behandelt. Diese Empfehlungen konnten auf Basis der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse aktualisiert und präzisiert werden.

Auf Basis der durchgeführten Arbeiten wurde die Relevanz einer Minimierung der Partikelfracht erkannt. In der Auswertung der Betriebserfahrung wurde auch deutlich, dass

Systeme außerhalb des Dekontaminationsbereiches ebenfalls mit Dekontaminationschemikalien in Kontakt kommen und geschädigt werden können. In manchen Fällen waren die Systeme nicht in den Betrachtungen zur Werkstoffverträglichkeit enthalten. Beides wurde dementsprechend als Optimierungsansatz formuliert.

Die durchgeführten Arbeiten haben darüber hinaus gezeigt, dass es im Falle von Vorschädigungen trotz ansonsten vorliegender Werkstoffkompatibilität zu Schäden und auch Leckagen kommen kann. Außerdem können neben Wasserstoff auch nicht-reaktive Gase Einfluss auf die sichere Dekontamination haben. Darüber hinaus ist bei der Installation des für die Dekontamination notwendigen Equipments die (lokale) Gebäude-Statik zu berücksichtigen. Alle diese Aspekte wurden entsprechend als Optimierungsansätze formuliert.

Schließlich wurde aus den Betreiberberichten deutlich, dass neben technischen auch organisatorische Aspekte eine wichtige Rolle spielen können. Daher wurden zusätzlich mögliche Optimierungen bei organisatorischen bzw. prozessualen Aspekten bei der Dekontamination dargestellt.

Literaturverzeichnis

- /ART 16/ Artmann, A., Bruhn, G., Schneider, S., Strub, E.: Generische Studie zum Zusammenhang zwischen Kontamination von Primärkreislaufmedien und beruflicher Strahlenexposition bei Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktor, Abschlussbericht. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, GRS-406, ISBN 978-3-944161-88-4: Köln, Januar 2016.
- /ATG 17/ Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz) (AtG) in der Fassung von 23. Dezember 1959, Neufassung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), das durch Artikel 3 des Gesetzes vom 27. Juni 2017 (BGBl. I S. 1966) geändert worden ist., zuletzt geändert 27. Juni 2017.
- /BÄH 74/ Bähr, W., Dippel, T., Kienhöfer, M.: Erfahrungen bei der Dekontamination von Reaktorbauteilen. Hrsg.: Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, Dezember 1974.
- /BAS 08/ Basu, A., Lindvall, C., Åberg, T., Tingfors, T., Topf, C., Mattsson, M.: Full System Decontamination for Decommissioning: Experiences at NPP Barsebäck Units 1 and 2 applying the AREVA NP GmbH HP CORD® UV/AMDA® Technology. 2008.
- /BAS 12/ Basu, A., Topf, C., Stiepani, C.: Radiologische Charakterisierung - Systemdekontamination kerntechnischer Anlagen. Präsentation, Einführung in die Stilllegung kerntechnischer Anlagen: Karlsruhe, 26. März 2012.
- /BER 08/ Berthold, H.-O.: Primärsystemdekontamination (FSD) – eine umfassende Maßnahme zur langfristigen Senkung der Dosis im KKW-Betrieb. Präsentation, 6. Expertentreffen Strahlenschutz: Priem, 5. März 2008.
- /BER 13/ Berthold, H.-O., Loeb, A.: ASDOC_D - ein neues Dekontaminations-Konzept zur chemischen Dekontamination von Primärkreisläufen unter Verwendung KKW eigenen Einrichtungen/Systeme, ohne Einsatz externer Dekontaminations-Hilfssysteme. Präsentation, Strahlenschutzseminar TÜV SÜD, 2013.

- /BET 11/ Betova, I., Bojinov, M., Kinnunen, P., Saario, T.: Zn injection in Pressurized Water Reactors - laboratory tests, field experience and modelling, Research Report, VTT-R-05511-11, 19. September 2011.
- /BOI 06/ Boing, L. E.: Decommissioning of Nuclear Facilities - Decontamination Technologies. Präsentation: Manila, Oktober 2006.
- /BOL 13/ Bolz, M., Speck, A., Böttcher, F., Riehm, S.: Einfluss des Lastfolgebetriebs auf die Chemie des Primär- und Sekundärkreislaufs eines Kernkraftwerks mit Druckwasserreaktor. atw, Bd. 58, Nr. 7, S. 440–445, 2013.
- /BUS 03/ Bushart, S., Wood, C., Bradbury, D., Elder, G.: The EPRI DFDX Chemical Decontamination Process. WM'03 Conference, Tucson, AZ, USA, 23. Februar 2003.
- /CAL 12/ Le Calvar, M., Curières, I. de: Corrosion issues in pressurized water reactor (PWR) systems. In: Féron, D. (Hrsg.): Nuclear corrosion science and engineering. Woodhead Publishing series in energy, no. 22, ISBN 978-1-84569-765-5, Woodhead Publishing: Cambridge, UK, Philadelphia, PA, 2012.
- /CHO 17/ Choi, W., Kim, Seonbyeong, Park, Sangyoon, Won, H., Moon, J.: Chemical Decontamination Performance of Radioactive Metal Surface Using HyBRID Process. Transactions of the American Nuclear Society, Bd. 116, S. 38–39, 2017.
- /EPRI 82/ Electric Power Research Institute (EPRI): Evaluation of Nonchemical Decontamination Techniques for Use on Reactor Coolant Systems, EPRI NP-2690, Research Project 2012-2, Topical Report. Oktober 1982.
- /EPRI 98/ Electric Power Research Institute (EPRI): Review of Experience With the EPRI DFD Process: Decontamination for Decommissioning of Reactor Coolant Systems and Plant Components, Final Report TR-109036. Dezember 1998.
- /EPRI 99/ Electric Power Research Institute (EPRI): Decontamination Handbook, TR-112352. Hrsg.: EPRI: Palo Alto, CA, USA, Juli 1999.

- /EPRI 01/ Electric Power Research Institute (EPRI): Decontamination of Reactor Systems and Contaminated Components for Disposal or Refurbishment: Developments and Experience with the EPRI DFD Chemical Decontamination Process, Final Report 1003026. November 2001.
- /EPRI 03/ Electric Power Research Institute (EPRI): PWR Operating Experience with Zinc Addition and the Impact on Plant Radiation Fields, Final Report 1003389. Palo Alto, CA, USA, November 2003.
- /EPRI 04/ Electric Power Research Institute (EPRI): Assessment of NMCA Effects on BWR Coolant Chemistry and Product Transport on Fuel Surfaces, Final Report 1008103. Palo Alto, CA, USA, Dezember 2004.
- /EPRI 06/ Electric Power Research Institute (EPRI): Source Term Reduction: Impact of Plant Design and Chemistry on PWR Shutdown Releases and Dose Rates, Final Report 1013507. Palo Alto, CA, USA, November 2006.
- /EWN 95/ Energiewerke Nord GmbH (Hrsg.): Dekontamination bei der Stilllegung und dem Abbau des Kernkraftwerkes Greifswald. Lubmin, Oktober 1995.
- /FIS 15/ Fischer, M., Sempere-Balda, L., Basu, A., Topf, C., Erbacher, T., Hiermer, T., Schnurr, B., Appeldorn, T. v., Volkmann, C.: Dekontamination des RDB inkl. der Einbauten wie Dampftrockner und Wasserabscheider sowie der angeschlossenen Hilfssysteme im deutschen Siedewasserreaktor ISAR 1. atw, Bd. 60, Nr. 12, S. 702–710, 2015.
- /GLA 14/ Glasbrenner, H.: Source Term Reduction via Water Chemistry. Präsentation, ISOE European Symposium, 2014.
- /HES 00/ Hesse, H., Demant, W., Reichert, A., Willmann, F.: Strahlenexposition des Personals während Abbau und Zerlegung des Primärsystems des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR). Hrsg.: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH: Karlsruhe, 2000.
- /HSK 07/ Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen (HSK): HSK Strahlenschutzbericht 2007, HSK-AN-6503. 2007.

- /IAEA 11/ International Atomic Energy Agency: Chemistry programme for water cooled nuclear power plants. IAEA safety standards series. Specific safety guide, no. SSG-13, ISBN 978-92-0-107610-6: Vienna, 2011.
- /IAEA 12/ Internationale Atomenergiebehörde (IAEA): Modelling of transport of radioactive substances in the primary circuit of water cooled reactors. IAEA-TECDOC, Bd. 1672, 135 S., ISBN 978-92-0-126010-9, International Atomic Energy Agency: Vienna, 2012.
- /ILG 08/ Ilg, U., König, G., Erve, M.: Das Werkstoffkonzept in deutschen Leichtwasserreaktoren - Beitrag zur Anlagensicherheit, Wirtschaftlichkeit und Schadensvorsorge. atw, Bd. 53, Nr. 12, S. 766–780, 2008.
- /IRS 82/ Incident Reporting System (IRS): High conductivity in reactor coolant system, Plant & Unit: Hatch-1, Date of Incident: 24.4.1982, Main report 194. 1982.
- /IRS 84/ Incident Reporting System (IRS): Cancellation of the primary system decontamination, Plant & Unit: Borssele, Date of Incident: 1.1.1984, Main report 435. 1984.
- /IRS 96/ Incident Reporting System (IRS): Abnormal curd deposition on fuel bundle spacers after a full-system decontamination, Plant & Unit: Loviisa-2, Date of Incident: 2.2.1995, Main report 1470. 1996.
- /IRS 99/ Incident Reporting System (IRS): Asymmetry in outlet temperature distribution in the core caused by clogging of fuel assemblies due to crud build-up, Plant & Unit: Paks-2, Date of Incident: 5.9.1997, Main report 7302. 1999.
- /JÜR 15/ Jürgensen, M., Bolz, M.: Chemische Dekontamination im Siedewasserreaktor Philippsburg 1. VGB PowerTech, Nr. 5, S. 43–49, 2015.
- /KBR 92/ Kernkraftwerk Brokdorf (KBR): Systembeschreibung Kühlmittelreinigung TC. 1992.
- /KEM 17/ Kemmeter, H., Juch, R.: KW Biblis: Primärkreisdekontamination [FSD] Block A, A017/12 NT 1, Block B, B015/12, Präsentation bei RSK-Ausschüssen DKW und RB. 24. Mai 2017.

- /KIN 08/ Kinnunen, P.: ANTIOXI - Decontamination techniques for activity removal in nuclear environments, FP6-036367 Research Report, VTT-R-00299-08. 12. März 2008.
- /KKP 13a/ Kernkraftwerk Philippsburg-1: Leckage an einer Entlüftungsleitung des Reaktorwasserreinigungssystems bei der Systemdekontamination, Meldepflichtigen Ereignis 2013/072. 18. November 2013.
- /KKP 13b/ Kernkraftwerk Philippsburg-1: Leckage am Gehäuse einer Armatur im nuklearen Nachkühlsystem bei der Systemdekontamination des Reaktordruckbehälters, Meldepflichtiges Ereignis 2013/073. 24. November 2013.
- /KKP 13c/ Kernkraftwerk Philippsburg-1: Leckage an einer Entwässerungsleitung bei der Systemdekontamination, Meldepflichtiges Ereignis 2013/076. 11. Dezember 2013.
- /KKS 87/ Kernkraftwerk Stade: Leckage in der Wirbelluftzufuhrleitung eines Konzentratlagerbehälters, Meldepflichtiges Ereignis 1987/046. 31. März 1987.
- /KON 13/ 11. Internationales Symposium „Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle“ einschließlich 11. Statusbericht des BMBF „Stilllegung und Rückbau kerntechnischer Anlagen“, 13.-15. März. KONTEC 2013, Dresden, 2013.
- /KRA 17/ Krause, G.: Informationen zu Dekontaminationsverfahren von Studsvik. E-MailAustausch, 2017.
- /KRB 83/ Kernkraftwerk Gundremmingen, Blöcke B und C: Systemspezifikation Kühlmittelreinigungssystem TC. 1983.
- /KTA 12a/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 1301.1 Berücksichtigung des Strahlenschutzes der Arbeitskräfte bei Auslegung und Betrieb von Kernkraftwerken, Teil 1: Auslegung. Fassung 2012-11, November 2012.
- /KTA 12b/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 1402 Integriertes Managementsystem zum sicheren Betrieb von Kernkraftwerken. Fassung 2012-11, 19 S., November 2012.

- /KTA 15a/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3211.1 Druck- und Aktivitätsführende Komponenten von Systemen außerhalb des Primärkreises, Teil 1: Werkstoffe. Fassung 2015-11, 128 S., November 2015.
- /KTA 15b/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3204 Reaktordruckbehälter-Einbauten. Fassung 2015-11, 159 S., November 2015.
- /KTA 17/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3201.1 Komponenten des Primärkreises von Leichtwasserreaktoren, Teil 1: Werkstoffe und Erzeugnisformen. Fassung 2017-11, November 2017.
- /LIN 97/ Lindberg, M., Sterner, H., Knobbe, B., Menon, S.: Free Release Decontamination of SG Tubing from a VVER (Greifswald), Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear Engineering, 2256. Nizza, Frankreich, 26. Mai 1997.
- /LIN 09/ Lin, C. C.: A review of corrosion product transport and radiation field buildup in boiling water reactors. Progress in Nuclear Energy, Bd. 51, Nr. 2, S. 207-224, DOI 10.1016/j.pnucene.2008.05.005, 2009.
- /MAG 06/ Magill, J., Pfennig, G., Galy, J.: Karlsruher Nuklidkarte. 7. Auflage, European Communities, 2006.
- /NEA 14/ Nuclear Energy Agency (NEA): Radiation Protection Aspects of Primary Water Chemistry and Source-term Management, NEA/CRPPH/R(2014)2. Hrsg.: Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2014.
- /NEE 97/ Neeb, K.-H.: The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors. 1 online resource (xii, 725, ISBN 3-11-013242-7, Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1997.
- /ONR 14/ Office for Nuclear Regulation (ONR): Civil Nuclear Reactor Build - Generic Design Assessment, Step 2 Assessment of the Reactor Chemistry of Hitachi GE's UK Advanced Boiling Water Reactor (UK ABWR), Assessment Report ONR-GDA-AR-14-009, Revision 0. 28. August 2014.

- /RAF 05/ Rafique, M., Mirza, N. M., Mirza, S. M.: Kinetic study of corrosion product activity in primary coolant pipes of a typical PWR under flow rate transients and linearly increasing corrosion rates. *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 346, 2-3, S. 282–292, DOI 10.1016/j.jnucmat.2005.07.002, 2005.
- /REC 11/ Reck, H.: Leckage an der Entwässerungsleitung TY01-Z121, Kurzbericht zum Meldepflichtigen Ereignis 2008/038. 10. Mai 2011.
- /SCH 16/ Schütz, S., Grob, G.: Persönliche Mitteilung: Kernkraftwerk Grafenrheinfeld, August 2016.
- /SCH 17/ Schneider, S., Bruhn, G., Artmann, A., Sentuc, F.-N., Tiessen, O.: Kontamination und berufliche Strahlenexposition in KKW mit Druckwasserreaktoren, Abschlussbericht. GRS, Bd. 484, ISBN 978-3-946607-67-0, GRS: Köln, Dezember 2017.
- /SIA 15/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Sicherheitsanforderungen an Kernkraftwerke; mit Änderungen vom 3. März 2015. erreichbar unter <http://regelwerk.grs.de/sites/default/files/cc/dokumente/BAanz%20AT%2030.03.2015%20B2.pdf>, Stand: 2015.
- /STE 02/ Stellwag, B., Jürgensen, M., Wolter, D.: Zinc Injection in German PWR Plants, Avignon, Frankreich. *Chemistry 2002: International conference on water chemistry in nuclear reactor systems – operation optimisation and new developments*, Bd. 34, Nr. 38, 2002.
- /STE 04/ Stellwag, B., Haag, J., Markgraf, B., Preiksch, D., Wolter, D.: Short-Term and Long-Term Effects of Zinc Injection on RCS Chemistry and Dose Rates at Siemens PWR Plants. *Proceedings of the International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, S. 381–390, 2004.
- /STE 12/ Stellwag, B., Schütz, S., Jacob, A., Stiepani, C., Topf, C.: Primary System Decontamination of the German PWR Grafenrheinfeld – Process Application and Recontamination Experience. Präsentation, ISOE Symposium: Prag, Tschechien, 2012.

- /STI 06/ Stiepani, C., Seidelmann, K.: System Decontamination in the Stade Nuclear Power Plant Prior to Dismantling. VGB PowerTech, Nr. 5, S. 88–91, 2006.
- /STI 10/ Stiepani, C.: Full System Decontamination – Sustainable Dose Reduction for Operating Nuclear Power Plants. Hrsg.: AREVA NP GmbH: Erlangen, 2010.
- /STI 12/ Stiepani, C.: Sustainable Dose Reduction in Operating Light Water Reactors – AREVA's Concept. Präsentation, PLIM Conference: Salt Lake City, USA, 2012.
- /TOP 08/ Topf, C.: Full System Decontamination (FSD) with the CORD® Family prior to Decommissioning - Experiences at the German NPP Obrigheim 2007, International Youth Nuclear Congress 2008, 20. - 26. September 2008. Interlaken, Schweiz, 2008.
- /TOP 13/ Topf, C., Sempere-Balda, L., Fischer, M., Tscheschlok, K., Volkmann, C.: Primärkreisdekontamination im Kernkraftwerk Unterweser. VGB PowerTech, Nr. 5, S. 56–61, 2013.
- /TOP 14/ Topf, C., Sempere-Balda, L., Tscheschlok, K., Reuschle, K.: Aqueous, in situ primary circuit decontamination. Nuclear Engineering International, S. 16-18, 2014.
- /TOP 16/ Topf, C., Fischer, M.: Persönliche Mitteilung: Kernkraftwerk Grafenrheinfeld, August 2016.
- /VAK 92/ Versuchsatomkraftwerk Kahl: Leckage im Sammelsystem für radioaktive Abwasser, Meldepflichtiges Ereignis 1992/090. 1. Juni 1992.
- /VGB 06/ VGB PowerTech: Richtlinie für das Wasser in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren. VGB-R-401 J:2006, VGB PowerTech Service GmbH: Essen, 2006.
- /VOL 06/ Volkmann, B., Engemann, A., Kemp, L.-H.: System Decontamination at the Stade Nuclear Power Station in the Run-up to Dismantling. VGB PowerTech, Nr. 5, S. 85–87, 2006.

- /VOL 13/ Volkmer, M.: Kernenergie Basiswissen. Hrsg.: Deutsches Atomforum e.V.: Berlin, 2013.
- /WIN 84/ Winkler, R.: Chemie in Kraftwerken. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
- /WLN 04/ Weiterleitungsnachricht: Befund an einem Sicherheitsventil im Volumenregelsystem in der Revision. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 2004/07, 18. August 2004.
- /WLN 06/ Weiterleitungsnachricht: Aktivitätsübertritt vom Dekontsystem für Primärkreis Komponenten in das Deionatsystem mit anschließender Freisetzung. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 2006/04, 26. August 2006.
- /WLN 14/ Weiterleitungsnachricht: Schäden an Komponenten infolge Primärkreisdekontamination. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 2014/03, 22. Mai 2014.
- /WON 13/ Won, H. J., Park, S. Y., Jung, C. H., Choi, W. K., Moon, J. K.: A Reductive Dissolution Study of Magnetite. Präsentation, 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management: Brüssel, 10. September 2013.

Abkürzungsverzeichnis

AECL	Atomic Energy of Canada Ltd.
CAN-DEREM	Canadian Decontamination and Remediation (<i>process</i>)
CANDU	CANada Deuterium Uranium, kanadischer Schwerwasser-Druckröhren-Reaktor
CITROX	Citric acid - oxalic acid process
DF	Dekontaminationsfaktor
DFU	Druckführende Umschließung
DWR	Druckwasserreaktor
EPRI	Electric Power Research Institute, USA
FSD	Full System Decontamination - Primärkreisdekontamination
GE	General Electric
GKN	Kernkraftwerk Neckarwestheim
HOF	Human/Organisation Factor
HP/CORD UV	<u>HP</u> (Permangansäure), <u>chemische Oxidation</u> , <u>Reduktion</u> , <u>Dekontamination</u> und <u>ultraviolettes Licht</u>
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde
ISpRK	interkristalline Spannungsrisskorrosion
IRS	International Reporting System (for Operating Experience)
KBR	Kernkraftwerk Brokdorf
KKB	Kernkraftwerk Brunsbüttel
KKE	Kernkraftwerk Emsland, Lingen
KKG	Kernkraftwerk Grafenrheinfeld
KKI	Kernkraftwerk Isar, Essenbach
KKK	Kernkraftwerk Krümmel
KKP	Kernkraftwerk Philippsburg
KKS	Kernkraftwerk Stade
KKS	Kraftwerk-Kennzeichnungs-System

KKU	Kernkraftwerk Unterweser, Esenshamm
KKW	Kernkraftwerk
KM	Kühlmittel
KMK	Kernkraftwerk Mülheim-Kärlich
KNK	Kompakte natriumgekühlte Kernanlage, Eggenstein-Leopoldshafen
KRB-A	Kernkraftwerk Gundremmingen A
KRB-II-B/C	Kernkraftwerk Gundremmingen B/C
KTA	Kerntechnischer Ausschuss, Herausgeber des Deutschen Kerntechnischen Regelwerkes
KWB	Kernkraftwerk Biblis
KWG	Kernkraftwerk Grohnde
KWL	Kernkraftwerk Lingen
KWO	Kernkraftwerk Obrigheim
KWU	Kraftwerks-Union AG
KWW	Kernkraftwerk Würgassen
RDB	Reaktordruckbehälter
SWR	Siedewasserreaktor
VAK	Versuchs-Atomkraftwerk Kahl
WH	Westinghouse
WWER	Wasser-Wasser-Energie-Reaktor, „russischer DWR“

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Typische Eigenschaften von Ablagerungen in DWR- und SWR-Anlagen (nach /EPRI 99/)	7
Tab. 2.2	Grundsätzlicher Aufbau von Oxidschichten in DWR- und SWR-Anlagen (nach /EPRI 99/)	8
Tab. 2.3	Bedeutende Radionuklide von Korrosionsprodukten in Leichtwasser-Reaktoren, deren Quelle und Halbwertszeit /NEE 97/, /MAG 06/, /CAL 12/	13
Tab. 3.1	Gängige Dekontaminationsverfahren aus der CORD-„Familie“ /FIS 15/, /BAS 12/	41
Tab. 3.2	Überblick über die Dekontaminationsverfahren HP/CORD UV, LOMI, CAN-DECON, ASDOC_D und EPRI-DFD bzw. ihrer Unterarten; DF: Dekontaminationsfaktor /KIN 08/, /BER 13/, /EPRI 01/ (leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag)	58
Tab. 4.1	Überblick über Primärkreisdekontaminationen in deutschen Anlagen (zu den Verfahren siehe Kapitel 3 /TOP 13/, /NEE 97/, /BER 13/, /HES 00/, /STI 12/, /TOP 08/, /TOP 14/, /VOL 06/, /SCH 17/)	61
Tab. 4.2	Dekontaminationen in KKW, KKP-1, KKG und KKS /TOP 13/, /STI 12/, /VOL 06/, /STI 06/, /STE 12/, /JÜR 15/ (leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag) (weitere Anlagen siehe Tab. 4.3)	72
Tab. 4.3	Dekontaminationen in KWO, KKI-1, GKN-1 und KWB-A /FIS 15/, /TOP 08/, /TOP 14/, /SCH 17/ (leere Felder bedeuten, dass zu dem jeweiligen Thema keine Information vorlag)	73
Tab. 4.4	Überblick über Primärkreisdekontaminationen in ausländischen Anlagen (zu den Verfahren siehe Kapitel 3 /EPRI 99/, /TOP 13/, /NEE 97/)	78
Tab. 4.5	In Barsebäck 1 und 2 erreichte Dekontaminationsfaktoren	81

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Mittlere jährliche Strahlenexposition des Personals in US-DWR- und -SWR-Anlagen im Zeitraum 1970 - 1998 (nach /EPRI 99/)	2
Abb. 2.1	Relative Aktivität (blau) und relative mittlere Personendosis des Eigenpersonals (rot) in einem Konvoi-DWR. Die Werte sind jeweils auf den Zeitpunkt 1998 = 1 normiert /ART 16/	5
Abb. 2.2	Doppelschicht aus kompakter innerer und gröberer äußerer Oxidschicht und typische Lösungs- und Ablagerungsprozesse (nach /IAEA 12/)	6
Abb. 2.3	Schematischer Aufbau einer Oxidschicht in DWR-Anlagen (nach /EPRI 99/)	10
Abb. 2.4	Schematischer Aufbau einer Oxidschicht in SWR-Anlagen mit NWC (nach /EPRI 99/)	11
Abb. 2.5	Vorgänge an den Grenzflächen Metall/Oxid und Oxid/Kühlmittel (nach /IAEA 12/)	15
Abb. 2.6	Transportvorgänge von Korrosionsprodukten in einer SWR-Anlage (nach /LIN 09/)	16
Abb. 2.7	Entwicklung der Dosisleistung im Primärkreis und der aufsummierten Oberflächen von Panzerungen aus Co-haltigen Werkstoffen (nach /ILG 08/)	20
Abb. 2.8	Koordinierte B/Li-Fahrweise (nach /VGB 06/)	21
Abb. 2.9	Löslichkeit von Cobalt- und Nickeloxiden und -ferriten in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach /EPRI 04/)	24
Abb. 3.1	Anfall an Ionenaustauscherharzen bei verschiedenen Dekontaminationsverfahren in der Anlage Oskarshamn-1 (nach /BER 08/)	37
Abb. 3.2	Verminderung des Sekundärabfalls in Folge der Prozessweiterentwicklung bei KWU/Siemens/Areva. Primärabfall: abgetragene Korrosionsprodukte, Sekundärabfall: Prozesschemikalien (nach /BER 08/)	40
Abb. 3.3	Redox-Potenzial (oben) und Kationenabtrag während mehrerer Zyklen HP CORD UV (1. und 2. Zyklus) sowie HP CORD UV mit HP CORD D UV (3. und 4. Zyklus) (nach /KIN 08/)	42

A Anhang: Teilnahme KONTEC-Konferenz

Im Rahmen des Projektes wurde die KONTEC-Konferenz besucht, die vom 22. - 24. März 2017 in Dresden stattfand. Offizieller Titel der Konferenz war *13. Internationales Symposium „Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle“ einschließlich 13 Statusbericht des BMBF „Stilllegung und Rückbau kerntechnischer Anlagen“*. Neben einem wissenschaftlichen Vortrags- und Poster-Programm fand auch eine begleitende Fachausstellung verschiedener Unternehmen mit Bezug zu Rückbau und Stilllegung kerntechnischer Anlagen statt.

A.1 Fachlich-wissenschaftliche Erkenntnisse

Bezüglich Primärkreisdekontamination gab es nur wenige Erkenntnisse. In einem Vortrag der AREVA wurden Ergebnisse der FSD in KKI-1 und KKK präsentiert, die aber bereits in den Beschreibungen in Kapitel 4.1 enthalten sind und in Bezug auf die Schlussfolgerungen in Kapitel 5 keine Neuerungen hervorrufen.

In weiteren Vorträgen und Präsentationen wurden neue bzw. verbesserte Dekontaminationsverfahren und –herausforderungen vorgestellt. Fokus lag dabei zu erheblichen Teilen auf der Dekontamination und Entschichtung von Beton- und Gebäudestrukturen, damit diese später einfacher abgebaut bzw. freigegeben werden können. Dazu wurden Verbesserungen abrasiver Verfahren (vgl. Kapitel 3.3.6) vorgestellt, bei denen bestimmte Additive zum Trägermedium (Trockeneis bzw. Wasser) den Dekontaminationserfolg verbessern. Im Falle von Wasser war ein Ansatz, mittels Magneten die metallischen Partikel aus der Lösung zu entfernen, um diese dann wieder im Prozess einsetzen zu können. Ein neuer Ansatz war, kontaminierte Schichten auf Metall- oder Betonoberflächen mittels Laserstrahlen zu entfernen, was den entstehenden Abfall deutlich vermindert. Allen diesen Verfahren gemein ist, dass sie sich nicht für eine FSD eignen und sich in vielen Fällen noch im Versuchsstadium befinden.

Erheblichen Raum nahmen Beiträge im Zusammenhang der Zerlegung und Verpackung (radioaktiver) Großkomponenten wie RDB und deren Einbauten ein. Themen waren u. a. Verbesserungen von Zerlegetechniken sowie Erfahrungsberichte von spezifischen Kampagnen. Daneben wurden generell allgemeine Erfahrungen in Bezug auf Rückbau-Aktivitäten, rechtliche und projektbezogene Randbedingungen sowie derzeitige Herausforderungen bei der Konditionierung und Endlagerung radioaktiver Abfälle vorgestellt.

A.2 Kontaktaufnahmen

Bei der Fachausstellung wurde eine Kontaktaufnahme zu Unternehmen versucht, die Dekontamination im Portfolio haben, um deren Erfahrungen erhalten zu können. In vielen Fällen erwies sich dies als wenig nutzbringend, da Dekontamination meist entweder von Einzelkomponenten oder von Beton-/Gebäudestrukturen verstanden wurde.

Mit Vertretern der Fa. AREVA fand ein Gespräch statt, jedoch ergaben sich daraus keine neuen Erkenntnisse, die über die bisherigen Projekt-Ausarbeitungen hinausgingen.

Es wurde Kontakt zur Fa. TECNUBEL (Belgien) aufgenommen, die auch chemische (Primärkreis-) Dekontamination im Angebot haben. Da am Ausstellungsstand kein entsprechender Experte zur Verfügung stand, wurde vereinbart, dass eine entsprechende Anfrage im Anschluss an die KONTEC an den entsprechenden Kollegen weitergeleitet werden sollte.

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 978-3-946607-77-9