

KFK-32

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

AUGUST 1960

KFK 32

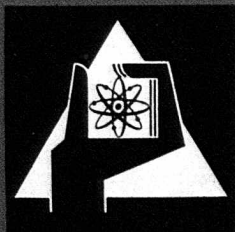
INSTITUT FÜR HEISSE CHEMIE

DER EINFLUSS VON SYNTHETISCHEN REINIGUNGSMITTELN
UND KOMPLEXBILDNERN AUF DIE DEKONTAMINATION RADIOAKTIVER ABWÄSSER
MITTELS DER CHEMISCHEN FÄLLUNGSMETHODE

S. KRAWCZYNSKI

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Zentralbücherei

9. JAN. 1961



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESellschaft M. B. H.

KARLSRUHE

Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft mbH, Karlsruhe

Der Einfluß von synthetischen Reinigungsmitteln und Komplexbildnern auf die Dekontamination radioaktiver Abwässer mittels der chemischen Fällungsmethode

Von S. Krawczynski

Zusammenfassung · Die in der Praxis auftretenden radioaktiv verunreinigten Abwässer lassen sich entgegen den Laborversuchen teilweise nur schlecht oder überhaupt nicht mittels der chemischen Fällungsmethode dekontaminieren. Es wurde eine Vielzahl von synthetischen Reinigungsmitteln und Komplexbildnern bezüglich ihres Einflusses auf die Dekontamination radioaktiver Abwässer untersucht und festgestellt, daß diese Methode bereits durch die Anwesenheit sehr geringer Spuren von Komplexbildnern, wie Weinsäure, Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure sowie anderen Chelatbildnern sehr empfindlich gestört wird, während die übrigen käuflichen Reinigungsmittel keinen wesentlich negativen Einfluß auf die Fällungsmethode ausüben. Die Ergebnisse der Laborversuche wurden an Großversuchen im Pilotanlagen-Maßstab bestätigt.

Summary · Radioactively contaminated sewage as it is found in practice can often be decontaminated only poorly, if at all, by chemical precipitation, in contrast to laboratory experiments. A number of detergents and complex-forming compounds were examined in regard to their influence on the decontamination of radioactive sewage. It was found that this method is easily disturbed by the presence of even very slight traces of complex-forming compounds such as tartaric acid, citric acid, EDTA and other chelating agents, while other commercial detergents had no appreciable negative influence on the precipitation method. The results of the laboratory experiments were confirmed by extensive experiments on a pilot-plant scale.

Sommaire · En pratique les eaux industrielles radioactives ne peuvent que très insuffisamment ou même pas du tout être décontaminées à l'aide de la méthode chimique des précipitations, ce qui est contraire aux essais en laboratoire. Un grand nombre de détergents synthétiques et de générateurs de complexes ont été examinés en vue de leur influence sur la décontamination d'eaux industrielles radioactives et on a constaté, que cette méthode est déjà fortement perturbée par la présence de traces infimes de générateurs de complexes comme l'acide tartarique, l'acide citrique, l'acide éthylènediaminotetraacétique, ainsi que d'autres agents chélateurs, tandis que les autres détergents commerciaux n'exercent pas d'influence négative sur la méthode de précipitation. Les résultats des essais en laboratoire ont été confirmés par des essais à grande échelle sur des usines pilotes.

Allgemeines

Die ersten eigenen praktischen Erfahrungen bezüglich der Entaktivierung radioaktiver Abwässer mittels der chemischen Fällung haben gezeigt, daß die Güte der Dekontaminationseffektivität bei radioaktiv kontaminierten Laborabwässern konstanter radiochemischer Zusammensetzungen zwischen den Werten 0—99% schwankte. Da die praktischen Erfahrungen des Auslandes, und zwar sowohl in Saclay als auch in Harwell gezeigt haben, daß die Effektivität der chemischen Fällungsmethode stark durch die Anwesenheit von synthetischen Reinigungsmitteln und Komplexbildnern gestört werden kann, wurden bei uns eine Vielzahl dieser infrage kommenden Mittel hinsichtlich ihres Einflusses auf die Entaktivierung mittels der chemischen Fällung untersucht mit der Absicht, die Benutzung der als „Störer“ erkannten Mittel auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe zu unterbinden oder wenigstens unter Kontrolle zu bringen. Diese zunächst aus rein betrieblichen Erfordernissen durchgeführten Versuche entbehren trotz ihres rein empirischen Charakters doch nicht ganz des allgemeinen Interesses, da eine

Vielzahl von Isotopenanwendern in Deutschland besonders diese Methode zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer gewählt hat oder sich mit der Absicht trägt, diesbezügliche Einrichtungen vorzusehen.

Die zur Anwendung kommende Fällungsmethode ist im Fließschema der Abb. 1 zu ersehen. Die chemische Fällung besteht aus folgenden Einzelschritten:

1. Einstellung des für die Phosphatfällung optimalen pH-Wertes von 11,5 mittels NaOH; Abb. 1; B 1
2. Zugabe von thermisch expandiertem Vermiculit (Muskovitglimmer) (10 mg/1); Abb. 1; B 2
3. Fällung mittels Na_2PO_4 (80 mg/1 PO_4); Abb. 1; B 3
4. Zugabe von FeSO_4 (50 mg/1 Fe^{++}); Abb. 1; B 4
5. Zugabe von FeCl_3 (50 mg/1 Fe^{+++}); Abb. 1; B 5
6. mechanische Dekantation; Abb. 1; B
7. Zugabe von Na_2S (20 mg/1 S^{--}); Abb. 1; C 1
8. Zugabe von FeSO_4 (20 mg/1 Fe^{++}); Abb. 1; C 2
9. mechanische Dekantation; Abb. 1; C
10. Zugabe von Filterhilfsmitteln (Filtercel) (5 mg/1); Abb. 1; D 1
11. mechanische Filtration; Abb. 1; D

V Versuchsergebnisse

Dekontamination eines mit Spaltprodukten verunreinigten Wassers ohne Anwesenheit von Zusatzmitteln

Als Ausgangswasser für die Laboruntersuchungen wurde das Leitungswasser (Grundwasser) der Reaktorstation Karlsruhe benutzt. Dieses weist eine Gesamthärte von 15° DH auf, von denen 12° DH auf Bikarbonathärte entfallen. Bei der benutzten Spaltproduktlösung handelt es sich um die radioaktiv wäßrige Spaltproduktabfallphase aus der ersten PUREX-Kernbrennstoff-Aufbereitungs-Extraktionsmethode. Die Spaltprodukte waren 7 Monate alt; neutronenbestrahtes Uran wurde in Salpetersäure aufgelöst und in einem Solvent-Extraktionsprozeß mittels Tributylphosphat im Gegenstromprinzip von den Spaltprodukten separiert. Diese lediglich an Ru, Zr, und Nb schwach abgereicherte wäßrige Spaltproduktphase diente für die Labor- und Pilotversuche als Ausgangslösung, mit der die Wasserproben kontaminiert wurden. Die spezifische β -Anfangsaktivität betrug bei vorliegendem Versuch ca. 500000 β -Imp/min · ml. Die Fällung erfolgte in der in Abb. 1 dargestellten Reihenfolge. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben. Nach jedem Versuchsschritt wurde an einer filtrierten Probe mittels eines Durchflußzählers (FH 51 und Großflächenzähler nach Kiefer und Maushart) die spezifische β -Aktivität gemessen. Die spez. Flächenbelegung auf der Meßschale von 2 mg/cm² wurde durch Verdünnen des Primärwassers durch Aq. dest. erreicht.

Tabelle 1 Versuch 1: Dekontamination von radioaktiv verunreinigtem Wasser mittels der in Abb. 1 dargestellten „chemischen Fällungsmethode“ ohne Anwesenheit von Additiven, wie synthetischen Reinigungsmitteln oder Komplexbildnern

Art der Verunreinigung	spez. Akt. am Anfang (A)	spez. Akt. nach NaOH-Zugabe (B 1)	spez. Akt. nach Vermiculit (B 2)	spez. Akt. nach PO_4 -Fällung (B 3)	spez. Akt. nach Fe^{++} -Fällung (B 4)	spez. Akt. nach Fe^{+++} -Fällung (B 5)	spez. Akt. nach FeS -Fällung (C 2)	spez. Akt. nach Filtercel u. Filtr. (E)
a) Spaltprodukte	500 000	120 114	7 267	5 427	5 427	5 427	5 427	5 427
Dekontaminationsfaktor (Zahl der Anfangsimpulse/Zahl der Endimpulse): 92								
b) ^{137}Cs	6 514	6 514	5 033	5 000	5 000	4 083	1 975	870
Dekontaminationsfaktor: ca. 7,5								

Bei Versuch 1 ist bemerkenswert, daß die größte Dekontamination bereits durch die ersten zwei Verfahrensschritte, und zwar durch die Basifizierung und die Kontaktierung mit expandiertem (thermisch aufgeschlossenem) Vermiculit (Muskovitglimmer) erfolgt. Die β -Imp/min · ml nahmen dabei von 500 000 auf ca. 7 000 ab. Ohne zusätzliche Trägerverdünnung nach dem Prozeßschritt (B 2) vermag die Phosphatfällung kaum noch weitere Aktivität zu entfernen. Die im Dekantat (Filtrat) vorhandene Restaktivität (E) wurde mittels Gammaskopographie (Telefunken-Monokanaldiskriminator MS Str 531/1) als ^{137}Cs identifiziert. Der Nachweis von ^{106}Ru war leider nicht eindeutig. Tabelle 2 (Versuch 2 B) gibt die Wiederholung des in Tabelle 1 dargestellten Versuches wieder mit dem Unterschied, daß anstelle der dort benutzten Spaltprodukte nur ^{137}Cs (als Chlorid vorliegend) trat. Hier zeigt sich, daß die einzige Dekontamination erst durch die Versuchsstufen B 2, und zwar durch Zugabe von expandiertem Vermiculit, sowie die Versuchsstufen B 5 E (Eisenhydroxyd-Fällung, Eisensulfid-Fällung und Filtration unter Zuhilfenahme von Filterhilfsmitteln Filtercel, einer Diatomeenerde) erfolgt. Die Entnahme von ^{137}Cs durch Eisenhydroxyd und Eisensulfid wurde bisher noch nicht hinreichend gedeutet, während die Aufnahme von Caesium durch Vermiculit [1] und Filtercel [2] bekannt war. Die Effektivität der einzelnen in Abb. 1 dargestellten Fällungsstufen ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Während in Versuch 1 (Tabelle 1) die Fällungsstufen in der in Abb. 1 dargestellten Weise successiv nacheinander durchgeführt wurden, begnügten wir uns hier mit der Entaktivierung durch die in Abb. 1 dargestellten einzelnen Prozeßschritte. Erstaunlich ist z. B. das Ergebnis daß die Eisenhydroxydfällung sowie die Filtration über Filtercel (Diatomeenerde, bezogen durch die Fa. Lehmann & Voss, Hamburg) bei spaltproduktartigen

Lösungen dieselbe Entnahme-Effektivität aufweisen, wie z. B. die oft zitierte PO_4 -Fällung.

Bei Caesium als Kontaminanz (Versuch 2 B) zeigen nur die Eisensulfidfällung und die Filtration über Filtercel eine ^{137}Cs -Entnahme.

Erfahrung mit Originalabwässern aus Laboratorien

Laborabwässer wurden wiederholt mit den in oben genannten Versuchen benutzten Radionukliden definiert kontaminiert. Es erwies sich, daß sowohl in Labor- als auch in Pilot-Großversuchen diese Abwässer sich wenig oder überhaupt nicht mittels der in Abb. 1 dargestellten chemischen Fällung dekontaminieren lassen. Da diese Abwässer stets sehr schäumten, gaben wir die Schuld für die Blockierung der chemischen Fällung zunächst den synthetischen Reinigungsmitteln. Wie die Versuche 3 (Tabelle 3) jedoch zeigen, beeinflussen die Waschmittel und Detergentien die chemische Fällung unwesentlich. Eine Beeinflussung tritt dann auf, wenn anstelle der Filtration lediglich eine Dekantation zur Anwendung kommt, da bei Anwesenheit von Detergentien und Waschmitteln eine wesentlich andere Flockenart auftritt, die sich nur sehr schlecht mittels physikalischer Dekantation absetzen läßt. Die Untersuchungen haben im einzelnen folgende Ergebnisse gezeigt:

Man kann die synthetischen Reinigungsmittel im wesentlichen in 3 Gruppen unterteilen, von denen die Gruppe I keinen Einfluß, die Gruppe II eine Erniedrigung der Dekontaminationseffektivität und die Gruppe III sogar eine Erhöhung derselben mit sich bringt.

Entmutigt durch die Ergebnisse der Versuchsreihe 3, untersuchten wir als einzig mögliche „Störmittel“ die Komplex- und Chelatbildner. Wie die Ergebnisse des

Tabelle 2 Versuch 2: Dekontamination von radioaktiv verunreinigtem Wasser mittels der in Abb. 1 dargestellten „Einzel-Prozeßstufen“ (Versuch 3a: Kontamination mittels Spaltprodukten, Versuch 3b: Kontamination mittels ^{137}Cs)

Art der Verunreinigung	spez. Akt. am Anfang	spez. Akt. nach NaOH-Zugabe (B 1)	spez. Akt. nach Vermiculit (B 2)	spez. Akt. nach PO_4 -Fällung (B 3)	spez. Akt. nach Fe^{++} -Fällung (B 4)	spez. Akt. nach Fe^{+++} -Fällung (B 5)	spez. Akt. nach FeS -Fällung (C 2)	spez. Akt. nach Filtercel Zug. u. Filtration (E)
a) Spaltprodukte 6 Monate alt	8 322	1 204	2 278	807	2 053	877	1 101	905
Dekontaminationsfaktor:		6,9	3,7	9,5	4	9,5	7,5	9,2
b) ^{137}Cs	6 514	konstant	5 053	konstant	5 909	4 083	1 965	870
Dekontaminationsfaktor:		1	1,3	1	1,1	1,35	3,3	7,5

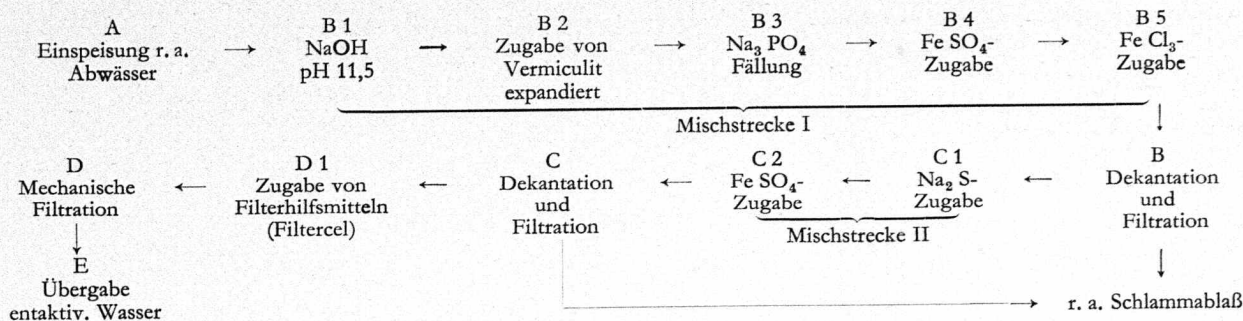


Abb. 1. Schema der zur Anwendung kommenden chemischen Fällung
(Es wurde im vorliegenden Fall die bekannte Methode von Harwell geringfügig modifiziert)

Versuches 4 (Tabelle 4) zeigen, vermögen bereits Spuren von Komplexbildnern (mit Ausnahme der Oxalsäure) die Dekontamination mittels der chemischen Fällung völlig zu unterbinden.

Anschließend an die Laboruntersuchung sind wir auf dem Gelände der Reaktorstation Karlsruhe den „Quellen“ der Komplexbenutzer in den Laboratorien der Institute nachgegangen und haben festgestellt, daß dort in „klassischer“ Weise die primären radioaktiven Abfallnuklide an Komplexbildner gebunden wurden. Auch die Reinigung der Gläser und Apparaturen erfolgte dort vorzugsweise mit Hilfe dieser Mittel. Obwohl wir nun die Ursache der schlechten Dekontaminationseffektivität eruiert hatten, ist es uns in der Praxis leider noch nicht gelungen, ihre Benutzung zu unterbinden oder sie

Tabelle 3

Versuch 3: Einfluß synthetischer Reinigungsmittel auf die in Abb. 1 dargestellte Dekontamination radioaktiv kontaminierter Abwässer mittels der „chemischen Fällungsmethode“

Als Maß der Beeinflussung der Dekontaminationseffektivität wird der Quotient DF_1/DF_0 , d. h. das Verhältnis der Dekontaminationsfaktoren des Wassers mit und ohne Additiv angegeben

Markenbezeichnung der synthetischen Reinigungsmittel	DF_1/DF_0 in Abhängigkeit der Konzentration der synthetischen Reinigungsmittel			% Streuung der Meßwerte [±]
	20 mg/l	40 mg/l	75 mg/l	
Suwa	1	1	1	5%
Dixan	0,95	0,95	0,95	20%
Pril	1	1	1	10%
Flamet	0,98	0,98	0,98	10%
Reinseife	1	1	1	20%
IMI	0,92	0,84	0,77	10%
Flammer	0,94	0,9	0,88	5%
Féwa	0,9	0,83	0,77	5%
Vim	0,88	0,8	0,75	10%
Burmat	0,88	0,78	0,75	5%
ATA	0,8	0,74	0,68	20%
Perwoll	0,8	0,74	0,68	10%
Sunil	0,92	0,85	0,75	15%
Flamil	0,75	0,7	0,7	15%
Pre	0,98	0,93	0,88	5%
Persil	0,86	0,85	0,75	20%
Spül-Rei	0,78	0,7	0,63	5%
Calgon	0,92	0,9	0,88	5%
Flambol	1	0,98	0,9	15%
GM-25	0,95	0,9	0,8	20%
Flafix	0,62	0,68	1,35	10%
Saphir	1,05	1,12	1,3	15%
Silan	1,4	1,5	1,23	5%
Trifft	1,64	1,88	1,99	5%
ST-57-U	—	—	2,5	—

Tabelle 4

Versuch 4: Der Einfluß einiger Komplexbildner auf die in Abb. 1 dargestellte Dekontamination radioaktiv verunreinigter Abwässer mittels der „chemischen Fällungsmethode“

Als Maß der Beeinflussung der Dekontaminationseffektivität wird der Quotient DF_1/DF_0 , d. h. das Verhältnis der Dekontaminationsfaktoren des Wassers mit und ohne Additiv angegeben. (Der Dekontaminationsfaktor ist als Quotient der Aktivität vor und nach der Aufbereitung definiert.) Werte größer als 1 bedeuten eine Verbesserung der Dekontaminationseffektivität, Werte kleiner als 1 eine Verschlechterung derselben.

Additiv	DF_1/DF_0 in Abhängigkeit der Konzentration der Additiva		
	100 mg/l	500 mg/l	1000 mg/l
EDTA (Aethylen-diamintetraessigsäure)	0,165	0,165	0,0614
Weinsäure	0,77	0,336	0,336
Zitronensäure	0,618	0,028	0,028
Oxalsäure	1,12	—	3,9

wenigstens unter Kontrolle zu halten. Parallel zur Untersuchung der Beeinflussung der chemischen Fällung durch obengenannte Mittel wurde der Einfluß dieser auf den Ionenaustausch untersucht. Keines der obengenannten synthetischen Reinigungsmittel und Komplexbildner vermag die Dekontamination radioaktiver Abwässer mittels des Ionenaustausches wesentlich negativ zu beeinflussen [3].

Die Praxis hat somit gezeigt, daß die chemische Fällung als Entaktivierungsmethode radioaktiver Abwässer zu sehr störanfällig ist, als daß man sie als einzige Entaktivierungsmethode anwenden könnte. Der Aufwand an Labor-Versuchen, Betriebspersonal, Schwierigkeiten bei der Schlammfiltration und Schlammwässerung, die große Menge an notwendigen Zusatz-Ballastchemikalien lassen es als ratsam erscheinen, nach Möglichkeit auf diese Entaktivierungsmethode zu verzichten oder sie nur in Kombination mit einer anderen Methode zu verwenden.

Literatur

- [1] Wright T. D. und Monahan H.: AERE/R 2707
Krawczynski S.: Gas- und Wasserfach 36, 906 (1959)
- [2] Dannecker A., Kiefer H. und Maushart R.: Kerntechnik 1, 187 (1959)
- [3] Krawczynski S.: Der Einfluß synthetischer Waschmittel und Komplexbildner auf die Dekontamination radioaktiver Abwässer mittels des Ionenaustausches, Kerntechnik, in Vorbereitung

Anschrift des Verfassers: Dr. S. Krawczynski, Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft mbH Karlsruhe