

KFK-60

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

JUNI 1961

INSTITUT FÜR HEISSE CHEMIE

KFK 60

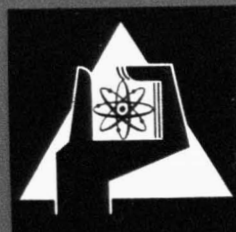
VERFAHREN ZUR FÄLLUNG VON RADIOAKTIVEN KONTAMINIERTEN ABWÄSSERN
UNTERSCHIEDLICHER RADIOCHEMISCHER ZUSAMMENSETZUNG

S. KRAWCZYNSKI

B. KANELLAKOPOLOS (KGL. GRIECHISCHES KOMITEE FÜR ATOMENERGIE, ATHEN)

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

19. SEP. 1961



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentraibücherei

Verfahren zur Fällung von radioaktiven kontaminierten Abwässern unterschiedlicher radiochemischer Zusammensetzung

Von Stefan KRAWCZYNSKI und Basilios KANELLAKOPOULOS, Karlsruhe

Es wird ein einfaches, kontinuierlich arbeitendes chemisches Fällverfahren zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer unterschiedlicher radiochemischer Zusammensetzung beschrieben. Da der apparative Aufwand sehr niedrig ist, die Anlage ferner automatisch mit einem Minimum an Wartung arbeitet, eignet sich das Verfahren besonders für die Entaktivierung von Abwässern aus Kleinbetrieben und Laboratorien.

In der Bundesrepublik wurde die Erfahrung gemacht, daß die bereits vorhandenen, sämtlich diskontinuierlich arbeitenden Entaktivierungsanlagen sich kaum für Kleinbetriebe sowie wissenschaftliche Institute, bei denen die Frage des technischen Personals gravierend ist, eignen. Der Vorteil der diskontinuierlich, d. h. im Chargenbetrieb arbeitenden Anlagen liegt in der Möglichkeit, die chemische Fällung jeweils der Abwasserzusammensetzung anzupassen. Um diese Möglichkeit voll auszunutzen, muß man jedoch über einen großen Stab fachlich hochqualifizierten technischen sowie wissenschaftlichen Personals verfügen, der in der Lage ist, die teilweise sehr schwierigen und aufwendigen analytischen Voruntersuchungen des Abwassers durchzuführen. Falls es sich um ein Abwasser-Forschungslaboratorium handelt, rentiert sich der diesbezügliche Aufwand. Für Kleinbetriebe und Laboratorien von Hochschulinstituten übersteigt der hierfür notwendige Aufwand bei weitem die meist sehr bescheidenen Mittel, so daß — soll das Arbeiten mit Radioisotopen an diesen Stellen nicht unmöglich gemacht werden — die Errichtung billigerer und betrieblich wartungsfreier Anlagen anzustreben ist.

Apparativer Teil der Anlage

Die radioaktiv kontaminierten Abwässer fließen zwei wechselweise zu beschickenden Sammelbehältern im freien Gefälle zu. Nach Füllung eines Behälters wird der Abwasserzulauf auf den Parallelbehälter umgeschaltet, der Behälterinhalt mittels Preßluft egalisiert und die spezifische Aktivität des Behälterinhaltes an einer entnommenen Probe gemessen. Bei Überschreitung der vorgeschriebenen Toleranzkonzentration wird der Behälterinhalt mittels einer Pumpe *P 1* in definierter Weise über die chemische Fällanlage geleitet (Bild 1).

Dieser Vorgang läßt sich aber auch vollautomatisch durchführen: nach Füllung eines Behälters wird der Zulauf automatisch mittels elektromagnetisch oder druckluftgesteuerter Ventile auf den Parallelbehälter umgestellt. Das Signal hierfür wird mit Hilfe eines Schwimmers oder einer manometrisch-elektrischen Höhenstandsanzeige gegeben. Gleichzeitig mit der Umstellung der Zuläufe wird der Behälterinhalt mit Preßluft egalisiert. Hierfür kann man die Druckluft aus einem Windkessel entnehmen, der mittels eines relativ kleinen Kompressors aufgefüllt wird. Die Mes-

sung der spezifischen Aktivität erfolgt innerhalb der Behälter durch empfindliche Eintauchzählrohre (z. B. Eintauchzählrohre der Fa. *Siemens & Halske*), die zum Schutz gegen Kontamination mit hauchdünnen Kunststoff-Folien überzogen sind, welche periodisch erneuert werden müssen. Bei Überschreitung einer vorgegebenen spezifischen Grenzkonzentration, z. B. 10^{-6} $\mu\text{C}/\text{ml}$, wird das Abwasser automatisch mit Hilfe einer Pumpe über die Fällanlage geleitet, bei der die Zugabe der Fällmittel ebenfalls automatisch erfolgt. Bei Unterschreitung dieser Grenzkonzentration wird der Behälterinhalt hingegen durch einen Wasserstrahler in den Vorfluter abgesaugt. Der Wasserstrahler ist so auszulegen, daß stets eine bestimmte, fest eingestellte Verdünnung erzielt wird. Liegt z. B. die zulässige spezifische Toleranzkonzentration für das Abwasser bei 10^{-7} $\mu\text{C}/\text{ml}$ (für β - und γ -Aktivität), beträgt jedoch die max. Empfindlichkeit des Eintauchzählers nur 10^{-6} $\mu\text{C}/\text{ml}$, so ist der Wasserstrahler so einzustellen, daß die notwendige Verdünnung um den Faktor 10 stets automatisch erreicht wird. Als Garantie für die Sicherheitsbehörden kann dieser Strahler plombiert werden. Diese Maßnahme würde zwei wesentliche Vorteile mit sich bringen:

1. man könnte dadurch auf die teuren und platzraubenden Endbehälter verzichten,
2. bei Abwässern sehr niedriger spezifischer Aktivität würde automatisch die Methode der Verdünnung zur Anwendung kommen, was nach Meinung der Verfasser zulässig ist.

Die Abwässer werden, wie bereits erwähnt, mit einer fest eingestellten Pumpe (*P 1*, Bild 1) über eine Chemikalien-Dosierstrecke in einen Schlammreaktions- und Absetzbehälter besonderer Bauart (z. B. Cyclator der Fa. *Lurgi*) geleitet (Bild 2).

Die Chemikalien-Dosierstrecke besteht im vorliegenden Fall aus 10 bis 15 Mischkammern, in denen die zudosierten Chemikalien entweder mittels Luft oder mechanischer Rührer innig mit dem Abwasser vermischt werden. Die Zudosierung der Fällungschemikalien kann auf verschiedene Weise erfolgen:

- a) über fest eingestellte Ventile (von *Mariotteschen* Flaschen aus), die eine konstante Zuflußhöhe garantieren. Die Verbindung der *Mariotteschen* Flaschen mit der Außenatmosphäre erfolgt über ein automatisch gesteuertes

Wirtschaftlichkeit nicht ratsam. Darum empfehlen die Autoren, den Schlamm in noch pumpförmigem Zustand in einem kleinen Silo zu sammeln. Von hier wird er mittels eines zentralen Abfall-Abholdienstes per Tankwagen zu einer zentralen Aufbereitungsanlage befördert, wo er weiter eingeeignet und für die Langzeitlagerung verpackt wird.

Dimensionierung der Anlage

Die Sammelbehälter müssen mindestens den doppelten Abwasser-Tagesanfall aufzunehmen vermögen.

Die Anlage muß innerhalb von acht Stunden den mittleren Abwasser-Tagesanfall aufzubereiten in der Lage sein.

Der Schlammreaktions- und Absetzbehälter soll so dimensioniert sein, daß die mittlere Verweilzeit des Abwassers sieben bis zehn Stunden beträgt. Als Richtwert für den durchschnittlichen Anfall an radioaktiv kontaminierten Abwässern kann man 50—100 l/Beschäftigten/Tag annehmen.

Zusammensetzung der Abwässer

Bei der Anwendung von Radioisotopen in industriellen Betrieben kann die jeweilige Zusammensetzung des Abwassers auf Grund der zur Anwendung kommenden Radioisotope, die sich in den meisten Fällen auf wenige beschränken, ohne extreme analytische Hilfsmittel gut angegeben werden. In diesem Fall ist die Aufbereitung der Abwässer auf diese Radionuklide abzustimmen.

Beim Arbeiten mit „gemischten Spaltprodukten“ sind nach einer Abklingzeit von 30 Tagen (nach Neutronenbestrahlung im Reaktor) vor allen Dingen folgende Radioelemente im Abwasser zu erwarten:

Seltene Erden, Strontium, Yttrium, Zirkon, Niob, Technetium, Ruthen, Tellur, Jod, Caesium und Barium.

Von diesen bereiten vor allen Dingen das Caesium, Ruthen, Tellur und Jod bei der Aufbereitung radioaktiv kontaminierter Abwässer mittels der Methode der chemischen Fällung besondere Schwierigkeiten. Gewisse Schwierigkeiten treten auch bei der Anwesenheit von Radioschwefel im Abwasser auf.

Reihenfolge und Art der „Chemischen Fällung“

Die im folgenden angeführte „Chemische Fällungsmethode“ ist in ihren Einzelstufen der Fachwelt hinreichend bekannt,

da sie jedoch in Deutschland kaum zur Anwendung kommt, wollen wir sie in die Erinnerung zurückrufen:

A. Fällung von als Sulfat vorliegendem Radioschwefel als Bariumsulfat.

1. Zudosierung von Ba^{++} -Ionen (als $BaCl_2$)

B. Fällung (Mitfällung) von Caesium mittels Schwermetallsalzen von Ferrocyanid.

1. Dosierung von Kalium-Ferrocyanid (0,001 m)

2. Dosierung von Kupfersulfat (0,003 m)

C. Ausfällung von Radiojod und Radiotellur mittels Koprezipitation an Bleisulfat.

1. Dosierung von Sulfat (als $FeSO_4$) + Thiosulfat

2. Dosierung von Pb^{++} -Ionen

(wahlweise kann auch $AgNO_3$ dem Abwasser in Spuren zugegeben werden).

Nach diesen Verfahrensschritten schließt sich die gewöhnliche Fällungsmethode, wie sie in Harwell praktiziert wird, an: (Lit.: *R. Burns* und *E. Glueckauf*, A. Konferenz 1958 Genf P/308/LK.)

D. Harwell-Fällung zur Entfernung der übrigen Radionuklide

1. Phosphatfällung (Zugabe von Na_3PO_4 , ca. 80 ppm PO_4^{---})

2. Zugabe von Fe(III)-Ionen (als $FeCl_3$) (20—50 ppm Fe(III))

3. Alkalisierung auf ein $pH > 10$ (Optimum liegt bei einem $pH = 11,5$) mittels NaOH-Zudosierung

E. Entfernung von Ruthen mittels Koprezipitation an Eisensulfid

1. Zudosierung von S^{--} (20 ppm als Na_2S)

2. Zudosierung von Fe(II) (40 ppm als $FeSO_4$).

An dieser Stelle tritt das Wasser in den Reaktions- und Absetzbehälter ein, wo es von den Schlammn mittels Dekantation befreit wird. Bei Abwesenheit von besonderen Komplexbildnern wie Äthylendiamintetraessigsäure, Zitronensäure, Weinsäure u. ä. ergibt die oben beschriebene Entaktivierungsmethode bei Abwässern schwankender Zusammensetzung Entaktivierungsfaktoren zwischen 10^2 und 10^3 .