

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

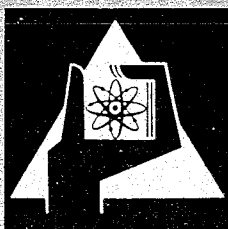
Dezember 1968

KFK 888

Abteilung Strahlenschutz und Dekontamination

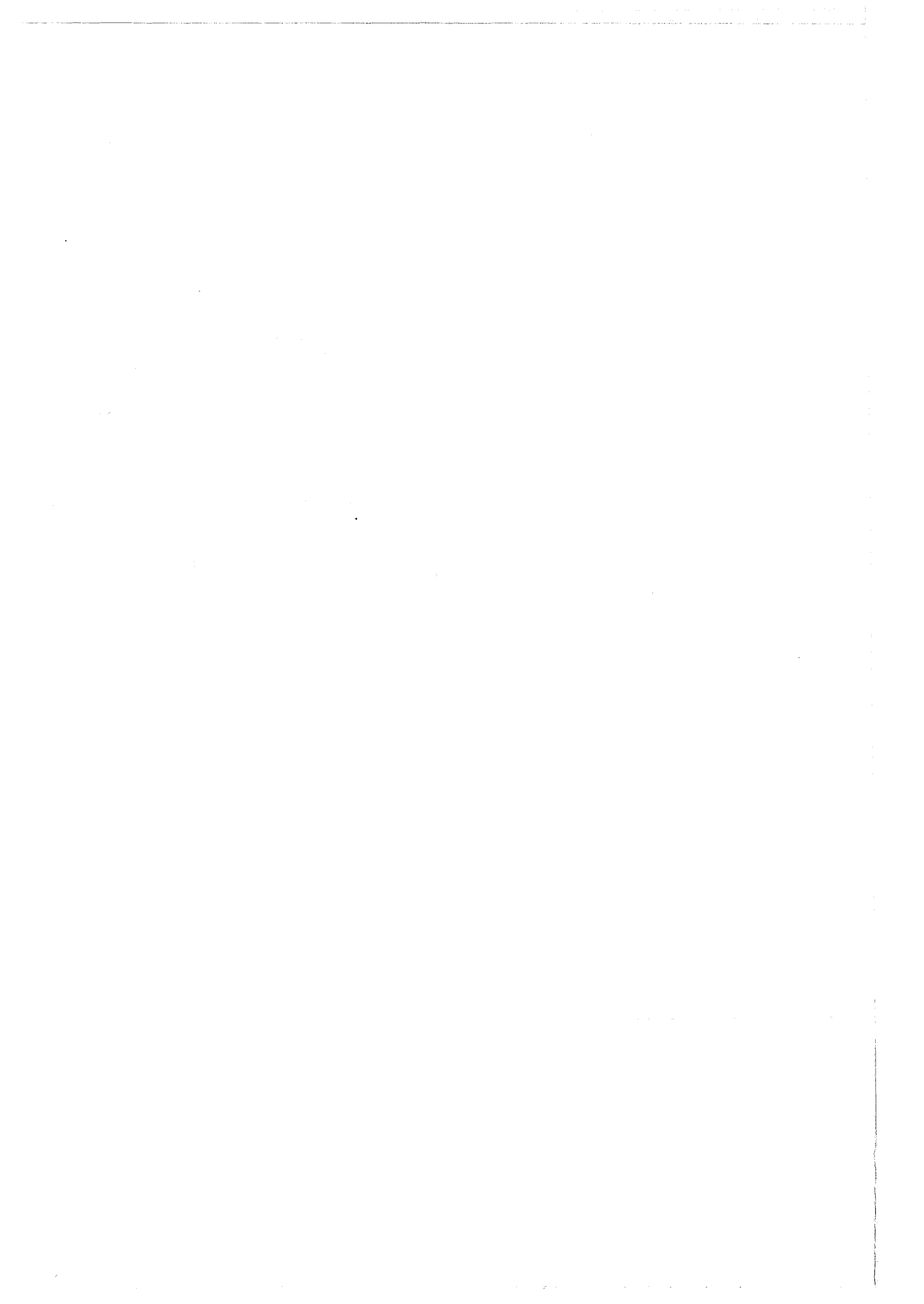
Jahresbericht 1967 der ASD-Dekontamination

H. Krause



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1968

KFK 888

ASD-Dekontamination

Jahresbericht 1967

von

H. Krause

unter Mitarbeit von S. Drobnik, R. Geisel,
W. Guber, W. Hempelmann, H. Hepp, M. Kien-
höfer, W. Kluger, O. Nentwich, G. Schulte
und E. Zimmer,

bearbeitet von G. Rudolph.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.

Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Zusammenfassung</u>	1
<u>Introduction and Summary (in English)</u>	8
2. <u>Betriebsergebnisse</u>	14
2.1 Abwasserdekontamination	14
2.2 Transport, Behandlung und Lagerung fester radioaktiver Abfälle	23
2.3 Gerätedekontamination	30
2.4 Dekontaminations-Einsatzgruppe	34
3. <u>Laborversuche</u>	37
3.1 Ozonbehandlung von radioaktiven Abwässern	37
3.2 Mineralisierung organischer Abfälle durch anaerobe Schlammfäulung	45
3.3 Die Verwendung der Elektrodialyse zur Rückgewinnung von Abfallsäuren	47
3.4 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen	49
3.5 Beseitigung tributylphosphathaltiger organischer Abfälle	54
3.6 Die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfall-Lösungen	58
3.7 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas	61
3.8 Elektrodekontamination metallischer Gegenstände	66
4. <u>Literaturverzeichnis</u>	68

Table of Contents

	Page
1. <u>Introduction and Summary</u>	1
<u>Introduction and Summary in English</u>	8
2. <u>Operating Results</u>	14
2.1 Decontamination of radioactive effluents	14
2.2 Transport, handling, and storage of solid waste	23
2.3 Equipment decontamination	30
2.4 Decontamination squad	34
3. <u>Laboratory Experiments</u>	37
3.1 Ozonization of radioactive effluents	37
3.2 Mineralization of organic waste by anaerobic sludge digestion	45
3.3 Use of electrodialysis for the recovery of waste acids	47
3.4 Fixation of radioactive residues in bitumen	49
3.5 Removal of organic wastes containing tributyl phosphate	54
3.6 Destruction of nitric acid in radioactive waste solutions	58
3.7 Fixation of highly radioactive fission products in glass	61
3.8 Electrodecontamination of metallic objects	66
4. <u>References</u>	68

1. Einleitung und Zusammenfassung

H. Krause

Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die Arbeiten und Betriebserfahrungen der Abteilung Dekontamination im Jahr 1967 auf den Gebieten der Behandlung, des Transportes und der Lagerung radioaktiver Abfälle, sowie der Dekontamination von Geräten und Gebäuden. Weiterhin wird kurz über die Laborversuche, die auf diesem Sektor zur Entwicklung neuer und zur Verbesserung bereits bekannter Verfahren durchgeführt wurden, berichtet.

Betriebe

=====

Die Behandlung, Lagerung und der Transport der radioaktiven Abfälle des gesamten Kernforschungszentrums und der Landessammelstelle Baden-Württemberg sowie alle größeren Dekontaminationsarbeiten werden von den Betriebsgruppen

Abwasserdekontamination

Transport, Behandlung und Lagerung
fester Abfälle,

Gerätedekontamination,

Dekontaminations-Einsatzgruppe

durchgeführt. Sie umfassen zusammen 12 Angestellte und 43 Arbeiter.

Für die Abwasserdekontamination stand 1967 die bereits ausführlich beschriebene Versuchsanlage zur Verfügung, in der die Lösungen mit Aktivitätskonzentrationen unter 10^{-5} Ci/m³ durch chemische Fällung, diejenigen mit darüberliegenden Aktivitätskonzentrationen durch Verdampfung in einem Brüdenkom-

pressionsverdampfer dekontaminiert wurden. Zur Verdampfung sehr salzreicher und stark verunreinigter mittelaktiver Wässer diente ein Dünnschicht-Wischblatt-Verdampfer. Die Ionenaustauscheranlage wurde wegen zu hoher Salzkonzentrationen im Abwasser praktisch nicht benutzt.

Die bei der Abwasserdekontamination entstandenen Fällschlämme und Verdampferkonzentrate wurden durch Vermischen mit Zement verfestigt. Daneben stand noch eine kleinere Versuchsanlage zum Eintragen von Verdampferkonzentraten in Bitumen zur Verfügung [1-4].

Mit 9920 m^3 radioaktiver Abwässer war die Anlage 1967 zu etwa 65 % ausgelastet. Wegen des von Jahr zu Jahr steigenden Anfalls mußte deshalb mit dem Bau einer neuen Betriebsanlage begonnen werden.

In der Gruppe Transport, Behandlung und Lagerung fester Abfälle stieg der Eingang an festen Abfällen im Lager auf 648 m^3 , der Durchsatz der Verbrennungsanlage auf 392 m^3 , der Durchsatz der Paketieranlage auf 114 m^3 und die Transportleistung auf über 1000 Fahrstunden.

Das aus drei leichten Hallen mit einer Grundfläche von insgesamt 660 m^2 bestehende Lager für schwachaktive Abfälle konnte den Anfall nur aufnehmen, weil 1967 erstmals 96 m^3 zur Versenkung in das Meer und 545 m^3 zur Versuchseinlagerung in das Salzbergwerk Asse abgegeben werden konnten. Der Anfall an mittelaktiven Abfällen war mit ca. 5 m^3 noch gering, doch zeichnete sich zum Jahresende eine starke Steigerung ab.

Der Verbrennungsofen für radioaktive Abfälle wird nach wie vor als Versuchsanlage betrieben. Durch die

Weiterentwicklung einzelner Anlageteile und verschiedene Umbauten konnten die Einfachheit und Sicherheit der Bedienung verbessert, sowie die Ausfallzeiten verringert werden [5].

Wegen der provisorischen Unterbringung der Packer- und Veraschungsanlage wird nunmehr der Bau eines festen Betriebsgebäudes dringend erforderlich. An dieses soll auch das neu zu errichtende Lager für hochaktive feste Abfälle angegliedert werden. Die Planung hierzu ist bereits angelaufen.

Die Gruppe Gerätedekontamination verfügt bisher nur über eine kleine Anlage, in der die Bearbeitung von Teilen bis zu etwa 1 m Länge und 500 kg Gewicht möglich ist. Größere Geräte können nur unter sehr erschweren Bedingungen dekontaminiert werden [6].

Trotzdem konnte der Durchsatz an Geräten auf mehr als das Doppelte gesteigert werden. Der Neuwert der dekontaminierten Teile betrug im Jahr 1967 3,7 Millionen DM gegenüber nur 1,7 Millionen DM im Vorjahr. Wegen der räumlichen Enge war es allerdings nicht möglich, den Bedarf an Dekontaminationsleistungen voll zu erfüllen. Da dieser ständig ansteigt, wurde bereits 1966 der Bau einer neuen Anlage begonnen.

Dekontaminationseinsätze in den Gebäuden und ortsfesten Anlagen des Kernforschungszentrums wurden bisher von der Gruppe Gerätedekontamination, verstärkt durch Mitarbeiter aus den anderen Betrieben und Labors der Abteilung, durchgeführt. Wegen der ständig steigenden Zahl von Einsätzen führte dies zu einer starken Störung des Arbeitsablaufes in den betroffenen Betrieben und Labors, so daß eine eigene Dekontaminations-Einsatzgruppe aufgestellt wurde. Diese hat gleichzeitig die Aufgabe, Werkstattarbeiten an kontaminierten Geräten durchzuführen. Im Jahr 1967 waren

30 Dekontaminationseinsätze mit insgesamt 4000 Arbeitsstunden erforderlich.

Laborversuche

=====

Die bereits seit längerer Zeit laufenden Laborversuche sollten in erster Linie die bereits im praktischen Betrieb eingesetzten Verfahren näher untersuchen und verbessern. Die neueren Arbeiten zielen dagegen mehr darauf ab, Methoden zu entwickeln und erproben, mit deren Hilfe künftig in der Wiederaufbereitungsanlage für bestrahlte Kernbrennstoffe (WAK) neu anfallende Abfälle behandelt werden sollen [7].

Ein bereits früher entwickeltes Verfahren, die in Abwässern vielfach vorhandenen organischen Komplexbildner durch Ozonisierung soweit abzubauen, daß sie die chemische Fällung nicht mehr stören, wurde weiter ausgearbeitet und mit echten Abwässern erprobt [8]. Im Verlauf dieser Versuche konnte beobachtet werden, daß auch ein großer Teil von Tensiden durch Ozonisierung abgebaut wird.

Aufgrund von Beobachtungen bei der Lagerung nasser Fällschlämme wurden Versuche durchgeführt, um organische Abfälle durch anaerobe Faulung zu mineralisieren. An Modellsubstanzen konnte ein weitgehender Abbau festgestellt werden. Die Versuche sind allerdings noch nicht so weit fortgeschritten, daß ihre praktische Verwendbarkeit endgültig beurteilt werden kann.

Frühere Versuche auf dem Gebiet der Elektrodialyse haben ergeben, daß dieses Verfahren für die Dekontamination radioaktiver Abwässer zu kompliziert und unwirtschaftlich ist. Dagegen zeigte sich, daß die Elektrodialyse eine mögliche Anwendung in der Rück-

gewinnung von Salpeter- und Phosphorsäure aus Lösungen besitzt, die in der Gerätedekontamination anfallen. Diese Versuche sind noch im Gange.

Da künftig der überwiegende Teil der radioaktiven Verdampferkonzentrate in Bitumen fixiert werden soll, wurden die chemischen Aspekte dieses Verfahrens näher untersucht. Die Versuche erstreckten sich neben anderen insbesondere auf Fragen der Härtung des Bitumens unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, Katalysatoren, Temperatur und Zeit sowie auf die Erniedrigung der Flamm- und Brennpunkte. Die Ergebnisse sind sehr vielfältig, zeigen jedoch mitunter einen sehr starken Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Endprodukte.

Weiterhin wurde eine Methode ausgearbeitet, um kontaminierte Abfall-Lösungen von Tributylphosphat in Dodecan bzw. Kerosin durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge zu Natriumphosphat umzusetzen. Das Verseifungsprodukt befindet sich zusammen mit praktisch der gesamten Aktivität in der wässrigen Phase und kann durch Fixieren an Zement oder Bitumen in ein gut lagerfähiges Produkt überführt werden. Das organische Lösungsmittel kann verbrannt oder nach Reinigung wieder verwendet werden.

Um die künftig anfallenden hochaktiven Spaltproduktlösungen in ein festes, strahlenbeständiges und möglichst wenig auslaugfähiges Produkt zu überführen, wurden Versuche begonnen, diese Lösungen in Gläser umzusetzen. Ziel dieser Arbeit ist es, aufgrund chemischer und verfahrenstechnischer Untersuchungen eine Pilotanlage zu erstellen, die als Prototyp für eine spätere Betriebsanlage dienen kann.

Da Versuche zur Verglasung von Spaltproduktlösungen

bereits seit vielen Jahren an mehreren Stellen durchgeführt werden und die Zeit bis zum Bau einer Betriebsanlage relativ kurz ist, konzentrierte sich die eigene Tätigkeit zunächst darauf, sich mit der Arbeitstechnik vertraut zu machen und unter den verschiedenen möglichen Methoden eine Auswahl zu treffen. Da die vorgesehene Lagerung der Glasblöcke in einer Salzformation ein hohes Maß an Sicherheit bietet, konnten die Anforderungen an die Auslaugbeständigkeit zu Gunsten einer einfacheren Arbeitstechnik, z.B. durch niedrigere Schmelztemperaturen, weniger korrosive Schmelzen etc. herabgesetzt werden [9].

Aufgrund dieser Überlegungen, der Angaben aus der Literatur sowie der eigenen Laborversuche wurde zunächst ein Borosilikat ausgewählt. Dies bietet sich vor allem auch deshalb an, weil in den in Karlsruhe zu erwartenden hochaktiven Spaltproduktlösungen weder größere Mengen Molybdän noch Sulfat vorhanden sind. Anhand der Laborversuche wurde eine kleine, halbkontinuierliche Laboranlage gebaut (ca. 5 l Glas/Tag), die nach Abschluß der Versuche mit Tracern in eine heiße Zelle eingebaut werden soll. Neben den eigentlichen Glasschmelzen wurden auch Versuche durchgeführt, um die bei der thermischen Zersetzung der Nitrate entstehenden nitrosen Gase durch Leiten mit Formiergas über Katalysatoren zu Stickstoff und Wasser umzusetzen. Ferner wurde ein Verfahren geprüft, Ruthenium durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure aus dem Abgasstrom zu entfernen.

Auf dem Gebiet der Dekontamination metallischer Gegenstände wurde im vergangenen Jahr die Elektrodendekontamination näher untersucht. Es sollten vor allem Bäder mit weitaus niedrigeren Konzentrationen ent-

wickelt werden, als sie in der konventionellen Technik üblich sind. Als verhältnismäßig gut geeignet hat sich bisher eine 5-proz. Oxalsäure erwiesen.

Introduction and Summary

H. Krause

This report is a survey of the work and operating experience of the Decontamination Division in the year of 1967 in the fields of handling, transport and storage of radioactive waste and the decontamination of equipment and buildings. Moreover, a brief account is given of the laboratory experiments carried out in this field with the purpose of developing new and improving known methods. After their conclusion, the laboratory experiments will be described in greater detail elsewhere.

Operating Results

=====

The treatment, storage, and transport of the radioactive waste of the entire Nuclear Research Center and the Baden-Württemberg State Collecting Agency (Landessammelstelle) as well as all major decontamination work is carried out by the groups of

Decontamination of Radioactive Effluents
Transport, Treatment, and Storage of Solid Waste
Equipment Decontamination
Decontamination Squad

In total, they comprise 12 employees and 43 manual workers.

For the treatment of radioactive effluents the pilot plant was available in 1967 which has been described in detail elsewhere. The solutions with activity concentrations below 10^{-5} Ci/m³ were decontaminated by chemical precipitation, those with higher activity

concentrations by evaporation in a vapor compression evaporator. For the evaporation of strongly polluted medium-level effluents with a high salt content a film evaporator was used. The ion exchange equipment remained practically unused because of excessive salt concentration in the effluent. The precipitation sludges and evaporator concentrates produced in effluent decontamination were solidified by mixing with cement. In addition, a small experimental plant for the introduction of evaporator concentrates into bitumen was available [1-4].

With 9920 m³ of radioactive effluent the plant was run to about 65 % capacity in 1967. Because of the quantity of waste increasing year by year, the construction of a new operating facility had to be started.

In the Transport, Treatment, and Storage of Solid Waste group the amount of solid waste received for storage increased to 648 m³, the throughput of the combustion plant rose to 392 m³, the throughput of the baling press increased to 114 m³, and the transport services to more than 1000 hours.

The storage facility for low-level solid waste, which consists of three light halls with a floor area of 660 m², was capable of accomodating the waste produced only because in 1967 for the first time 96 m³ could be removed for sea disposal and 545 m³ for experimental storage in the Asse salt mine. The production of medium-level waste was still small, amounting to some 5 m³, but a strong increase was experienced at the end of the year.

The combustion furnace for radioactive waste continues to operate as an experimental facility. The

development of various components and several reconstructions helped to improve simplicity and safety in operation and to reduce outages [5].

The provisional housing of the baling and incineration plants now urgently requires the construction of a solid operations building. This will include a new storage facility for high-level solid waste. Planning is already under way.

The Equipment Decontamination Group so far has only a small plant permitting the handling of parts up to 1 m in length and 500 kg in weight. Equipment exceeding these measures can be decontaminated only under very adverse conditions [6].

Yet the throughput of equipment has been more than doubled. The purchase value of the decontaminated components amounted to DM 3,7 million in 1967 as against only DM 1,7 million the year before. However for reasons of limited space it was not possible to fully satisfy the decontamination requirements. Since these requirements continue to increase, the construction of a new, bigger plant was started already in 1966.

Decontamination actions in the buildings and stationary facilities of the Nuclear Research Center so far have been carried out by the Equipment Decontamination Group reinforced by members of other plants and laboratories of the Division. Because of the constantly increasing number of missions this resulted in a large disturbance of the working routine in the plants and laboratories concerned so that a special Decontamination Squad was established. This group is also in charge of performing workshop operations on contaminated equipment. In 1967, 30 decontamination

actions totalling 4,000 working hours were required.

Laboratory Experiments

=====

Laboratory experiments being conducted for some time already are intended primarily to investigate the details of methods already applied in practice and to improve them. The more recent work is aimed at the development and testing of methods by which the waste arising out of the future Reprocessing Facility for Spent Nuclear Fuels (WAK) is to be treated [7].

An earlier method of degrading the organic complexing agents often present in waste water by ozonization to such an extent that they no longer interfere with chemical precipitation was elaborated further and tested with actual waste water [8]. During these experiments it was shown that also a large portion of tensides is removed by ozonization.

Based on observations made in the storage of wet precipitation sludges, experiments were carried out to mineralize organic wastes by anaerobic digestion. A high degree of degradation was found with model substances. However, the experiments have not yet advanced to a stage where final judgment on their practicability is possible.

Earlier experiments in the field of electro dialysis have indicated that this method is too complicated and uneconomic for the decontamination of radioactive effluents. However, it turned out that electro dialysis has a possible application in the recovery of nitric and phosphoric acid from solutions generated in equipment decontamination. These experiments are still under way.

Since in the future the major fraction of radioactive evaporator concentrates shall be fixed in bitumen, the chemical aspects of this method were investigated in greater detail. Besides other problems, the experiments covered mainly questions of hardening of the bitumen under the influence of oxidizing agents, catalysts, temperature, and time as well as the reduction of the flash and fire points. The results are various, but sometimes they show a very strong influence of the reaction conditions on the final products.

In addition, a method was elaborated to convert contaminated waste solutions of tributyl phosphate in dodecane and kerosene, respectively, into sodium phosphate by saponification with alcoholic sodium hydroxide. The product of saponification is contained in the liquid phase together with practically all of the activity and can be transferred by fixation with cement or bitumen into a product that can easily be stored. The organic solvent may be burnt or reused after cleaning.

In order to transfer future highly active fission product solutions into a solid, radiation resistant product with low leachability, experiments were started with the purpose of vitrification of these solutions. On the basis of chemical and methodological investigations eventually a pilot plant shall be set up which may serve as a prototype for a subsequent operational plant.

Since experiments on vitrification of fission product solutions have been carried out in many places over many years and since an operational plant will be set up in a relatively short time, our activity was concentrated first on familiarizing with the working

technique and on making a choice among the different methods possible. Since the intended storage of glass blocks in a salt formation guarantees a maximum of safety, the requirements with respect to leaching resistance could be decreased in favor of a simpler working technique, for instance through lower melting temperatures, less corrosive melts, etc. [9].

On the basis of these considerations, of data from the literature and of own laboratory experiments a borosilicate was selected first. This is an obvious choice also for the reason that the high-level fission product solutions to be expected at Karlsruhe will not contain large quantities of either molybdenum or sulphate. Based on the laboratory experiments a small semi-continuous laboratory plant was built (about 5 l.glass/day) which is to be installed in a hot cell after conclusion of the tracer experiments.

Experiments were also made with the purpose of converting into nitrogen and water the nitrous gases generated in the thermal decomposition of nitrates by conducting them through catalysts together with forming gas. Moreover, a method was tested of removing ruthenium from the offgas stream by washing with dilute nitric acid.

In the field of decontamination of metallic objects, electrodecontamination was investigated more closely last year. The main purpose was to develop baths with far lower concentration than is customary in conventional engineering. 5 per cent oxalic acid turned out to be rather suitable so far.

2. Betriebsergebnisse

2.1 Abwasserdekontamination

O. Nentwich

Übersicht über den laufenden Betrieb

Die zur Dekontamination angelieferten radioaktiven Abwässer lassen sich in drei Gruppen einteilen, deren jede getrennt gelagert und aufbereitet wird.

- a) Schwachaktive Abwässer. Sie bestehen im wesentlichen aus kontaminierten Spülwässern und werden in Tankwagen angeliefert.
- b) Mittelaktive Abwässer. Diese werden in den einzelnen Laboratorien und Heißen Zellen gesondert in (meist abgeschirmten) Behältern gesammelt.
- c) Plutoniumhaltige Abwässer. Aus ihnen wird durch eine chemische Fällung die Hauptmenge des Plutoniums entfernt, bevor sie zu den übrigen Abwässern gegeben werden.

Tabelle 1 zeigt den Gesamtanfall dieser drei Gruppen von Abwässern in den letzten Jahren. Eine detaillierte Übersicht über die Verteilung der Aktivitätskonzentrationen gibt Tabelle 2. Der Ursprung der angelieferten Abwässer ist aus Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Betriebsergebnisse (Durchsatz, Dekontaminations- und Volumenreduktionsfaktor) in den letzten sieben Jahren, aufgegliedert nach den einzelnen Dekontaminationsverfahren. Bis zum Jahre 1964 wurde die kombinierte Eisen-Phosphat-Fällung angewendet, zuweilen auch eine Vorfällung mit Nickelsulfat und $K_3Fe(CN)_6$. Seither werden nur noch Wässer mit Aktivitäten bis zu $1,5 \cdot 10^{-5}$ Ci/m³ gefällt, und zwar durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ und Na_2CO_3 .

Tabelle 1

Mengen und Aktivitäten der radioaktiven Abwässer

Jahr	1967	1966	1965	1964	1963	1962	1961
Gesamtmenge (m ³)	9923	4903	6448	5358	3564	3148	2272
Anteil an der Gesamtmenge des Chemieabwassers (%)	5,7	3,0	5,2	10	9,6	7,8	7
Schwachaktive Wässer (m ³)	9800	4870	6430	5340	3550	3140	2270
Aktivität (Ci)	α 0,090 β 140	α 0,016 β 0,63	α 0,010 β 0,93	α 7,0 · 10 ⁻³ β 1,7	α 2,2 · 10 ⁻³ β 0,072	α 2,0 · 10 ⁻⁴ β 0,025	α 4 · 10 ⁻⁴ β 0,035
Mittelaktive Wässer (m ³)	120	32	18	18	14	7,5	2
Aktivität (Ci)	α 2,5 β 460	α 1,15 β 1,43	α 0,021 β 1,7	α 0,23 β 3,2	α 0,015 β 0,24	β } 2,0	β } 0,5
Plutoniumhaltige Wässer (m ³)	2,7	1	-	-	-	-	-
Aktivität (g Pu)	42,6 *)	15,8 *)					
Restaktivität der dekontaminierten Abwässer (Ci)	α 1,5 · 10 ⁻⁴ β 0,02	α 1 · 10 ⁻⁴ β 5,6 · 10 ⁻³	α 1,6 · 10 ⁻⁴ β 6,2 · 10 ⁻³	α 5 · 10 ⁻⁵ β 0,025	α 4 · 10 ⁻⁵ β 7,2 · 10 ⁻³	α 3 · 10 ⁻⁵ β 4 · 10 ⁻³	α 2 · 10 ⁻⁵ β 2,2 · 10 ⁻³
Dekontaminationsfaktor der Anlage	α 16000 β 33000	α 10000 β 366	410	200	45	500	240

*) Ein Teil der Lösungen wurde nach Aufkonzentrierung des Pu-Gehaltes der Fa. Alkem zur Rückgewinnung des Plutoniums (20 g) übergeben.

Tabelle 2 Aktivitätsverteilung der radioaktiven Abwässer aus den Abwassersammelstationen *)

Aktivitäts- konzentration (Ci/m ³)	1967 (%)	1966 (%)	1965 (%)	1964 (%)	1963 (%)	1962 (%)	1961 (%)
10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁶	3,6	10,6	27,4	10,1	28,2	25,6	25
10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁵	41,35	42,0	49,2	36,5	44,5	61,7	62
10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁴	33,3	35,0	16,1	27,9	24,7	12,7	13
10 ⁻⁴ bis 10 ⁻³	18,8	11,0	6,5	16,9	1,7	-	-
10 ⁻³ bis 10 ⁻²	2,5	1,4	0,6	7,7	0,9	-	-
10 ⁻² bis 10 ⁻¹	0,17	-	0,2	0,9	-	-	-
10 ⁻¹ bis 1	0,11	-	-	-	-	-	-
1 bis 10	0,17	-	-	-	-	-	-

*) Die gesondert gesammelten mittelaktiven Abwässer sind hier nicht mit erfaßt.

Tabelle 3

Herkunft der radioaktiven Abwässer (m³)

	1967			1966	1965	1964	1963	1962	1961
	schwachaktiv	mittelaktiv	Pu-haltig		nur schwachaktiv				
Reaktor FR 2	1838	6,0	-	1510	2041	2740	150	130	10
Reaktor MZFR	2505	2,0	-	-	-	-	-	-	-
Institut für Radiochemie	1755	1,2	0,5	1270	1707	820	1550	1240	1000
Heiße Zellen (IRCH)	-	-	-	40	235	170	20	-	-
Heiße Zellen (Reaktorbetriebe)	1028	43,0	-	280	-	-	-	-	-
Institut für Heiße Chemie	856	0,5	0,6	945	1163	960	560	200	-
Gerätedekontamination	968	15,0	-	571	227	} 340	-	-	-
Veraschung	258	33,0	-	130	124		-	-	-
Sonstige Institute	446	17,6	1,6	100	933	321	1256	1562	1258
Auswärtige Anlieferer	45	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 4 Durchsätze, Dekontaminationsfaktoren (DF) *) und Volumenreduktionsfaktoren (VRF) der Abwasserdekontamination

Verfahren		1967	1966	1965	1964	1963	1962	1961
I	m ³ DF α β VRF				340 >107 162 35		1500 > 30 30 50	2180 > 20 15 94
II	m ³ DF α β VRF	6050 >12 7 570	2920 > 10 5,5 460	3043 >17 8 340	3911 >43 31 125	2594 >10 5 135	1648 >30 5 75	
III	m ³ DF α β VRF				405 >50 42 35	876 >10 10 35		
IV	m ³ DF α β VRF	3649 >1300 20600 55	1914 >75 4600 52	3385 >26 2200 90	686 >1900 1250 100			
V	m ³ DF α β VRF	121 1500 1000 2	32 500 100 2	18 500 2,5	18 1000 4	14 1000 4	8 1000 4	2 1000 4
VI	m ³ DF VRF	2,7 100 7	1 100 7					

- I. Chemische Fällung mit anschließender Ionenaustauscherbehandlung. Der Fällschlamm wurde mit Zement fixiert, ebenso die Regenerate der Ionenaustauscher nach vorheriger Aufkonzentrierung.
 - II. Chemische Fällung, Filtration und Verfestigung des Schlammes mit Zement.
 - III. Ionenaustauscherbehandlung, Einengung der Regenerate im Dünnschichtverdampfer und Verfestigung mit Zement.
 - IV. Verdampfung mit Brüdenkompression, Einengung des Vorkonzentrates im Dünnschichtverdampfer und Verfestigung mit Zement.
 - V. Einengung von mittelaktiven Wässern im Dünnschichtverdampfer auf eine Konzentration von 400 g Salz/l und Verfestigung mit Zement.
 - VI. Fällung plutoniumhaltiger Lösungen in Gloveboxen.
- *) Die Dekontaminationsfaktoren für α-Strahler sind in der Regel beträchtlich größer als die für β-Strahler. Da die Restaktivität meist nicht mehr meßbar ist, können in der Tabelle keine genauen Werte angegeben werden.

Diese Fällung führt zu hohen Volumenreduktionsfaktoren. Das Ionenaustauscherverfahren wurde in den letzten Jahren wegen seiner Unwirtschaftlichkeit kaum mehr angewendet.

Die durchschnittlichen Betriebskosten pro Kubikmeter dekontaminiertes Wasser (unter Einbeziehung der mittelaktiven und plutoniumhaltigen Wässer) zeigt Tabelle 5. Der Wert von DM 178 für das Jahr 1967, der die Abschreibungen einschließt, ist in Tabelle 6 näher aufgeschlüsselt.

Da die Abwässer im alkalischen Bereich ($\text{pH} > 10$) stark zur Schaumbildung neigen, die auch durch Zugabe von Antischaummitteln nicht beherrscht werden konnte, wurde bei einem pH zwischen 3 und 4 verdampft. Der Lochfraß durch Cl-Ionen weist in diesem Bereich ein Minimum auf. Sein Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur liegt bei 90°C . Nach über dreijährigem Betrieb des Verdampfers trat in den Teilen des Vorwärmers, die in diesem Temperaturbereich liegen, starker Lochfraß auf, sodaß der Vorwärmer ausgetauscht werden mußte.

Nach achtjährigem Betrieb war einer der Edelstahlbehälter durchkorrodiert, die zur Aufbewahrung mittelaktiver Abwässer dienen. Der Dünnschichtverdampfer zeigt nach zehnjährigem Betrieb starke Verschleiß- und Korrosionserscheinungen. Eine Neuanschaffung ist jedoch nicht vorgesehen.

Im Jahre 1967 waren vier Angestellte und neun Arbeiter in der Abwasserdekontamination beschäftigt. 28 Wochen wurde im Dreischichtbetrieb gearbeitet, die restlichen 24 Wochen im Zweischichtbetrieb.

Tabelle 5 Durchschnittliche Betriebskosten in DM pro m³ Abwasser

Jahr	Ohne Abschreibung	Mit Abschreibung
1961	500 *)	800 *)
1962	400 *)	700 *)
1963	295	500 *)
1964	180	355
1965	160	305
1966	117	201
1967	95	178

*) geschätzte Werte

Tabelle 6 Aufteilung der Gesamtkosten von DM 178 pro Kubikmeter im Jahre 1967

Personal	12,1 %
Material, Chemikalien	3,6 %
Strom, Dampf, Preßluft, Heizung, Frischwasser	4,75 %
Instandhaltung	4,65 %
Allgemeine Umlagen (Wäscherei, Abwasser, Reinigung, Wache, Feuerwehr, Busse, Kantine usw.)	5,1 %
Besondere Dienste (Lager für radioaktive Abfälle, Strahlenschutz, Gerätedekontamination, Werksarzt)	21,3 %
Verwaltungskosten	1,8 %
Eigene Abschreibungen	32,3 %
Umgelegte Abschreibungen anderer Betriebe	14,4 %

Einige kleinere Kontaminationen konnten vom eigenen Personal beseitigt werden; in zwei Fällen mußte die Dekontaminations-Einsatzgruppe in Anspruch genommen werden. Personenkontaminationen kamen nicht vor. Die durchschnittliche Strahlenbelastung der Mitarbeiter im ganzen Jahr betrug 1,5 rem, der höchste Wert 2,5 rem.

Einrichtung einer neuen Verdampferanlage

Die im Jahre 1960 installierte Abwasserdekontaminationsanlage war als Versuchsanlage gedacht, die vorläufig die radioaktiven Abwässer des im Aufbau befindlichen Kernforschungszentrums aufbereiten sollte. Bereits 1963 begannen die Planungen für eine endgültige Anlage; gleichzeitig wurde im Vorgriff darauf ein Brüdenkompressionsverdampfer mit einer Stundenleistung von 1,3 t installiert. Für das Jahr 1968 ist die Inbetriebnahme der neuen Anlage vorgesehen. Sie umfaßt einen Brüdenkompressionsverdampfer mit einer Stundenleistung von 4,5 t mit allem Zubehör, zwei Auffangbehälter für radioaktives Wasser von je 150 m³, vier Behälter für dekontaminiertes Wasser zu je 60 m³, einen Dekantierbehälter von 10 m³ zum Trennen von anorganischen und organischen Flüssigkeiten, zwei Vorlagebehälter zu je 40 m³, einen Spülsäurebehälter für Salpetersäure von 18 m³, drei Konzentratbehälter zu je 9 m³ und die entsprechende Lüftungsanlage. Der alte Verdampfer (1,3 t/h) wird in die neue Anlage versetzt werden, sodaß die gesamte Verdampfungskapazität 5,8 t pro Stunde betragen wird. Auch die Anlage für die chemische Fällung wird in den Neubau umgesetzt und weiter verwendet werden.

Zur Fixierung der radioaktiven Konzentrate soll im Laufe des Jahres 1968 eine Bituminieranlage bestellt

werden, welche die gegenwärtig durchgeführte Zementierung ablösen soll. Bereits seit drei Jahren läuft eine Versuchsanlage mit einem Rührwerksbehälter, die jedoch verschiedene Mängel aufzeigte:

- a) Die langen Verweilzeiten der Mischungen im Bitumenofen bewirken eine Aushärtung des Bitumens.
- b) Da die Mischung fließfähig sein muß, sind dem Salzgehalt Grenzen gesetzt.
- c) Stürmische Reaktionen durch Siedeverzüge sind nicht auszuschließen.

Auf der Suche nach einem Weg unter Vermeidung dieser Mängel ein Endprodukt aus 60 % radioaktiver Trockensubstanz und 40 % Bitumen zu erhalten, wurden in eigenen Versuchen und bei verschiedenen Apparatebau-firmen mehrere Verfahren untersucht und zwei Methoden in die engere Wahl gezogen:

- a) Sprühtrocknung der Konzentrate und anschließendes Mischen der Trockensubstanz mit Bitumen;
- b) Gleichzeitiges Einbringen von Konzentrat und Bitumen in eine beheizte, sich selbst reinigende Trocknungsschnecke.

Beide Verfahren laufen einwandfrei; die Entscheidung soll demnächst gefällt werden.

2.2 Transport, Behandlung und Lagerung fester radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Im Jahre 1967 nahm der Anfall an schwach radioaktiven festen Abfällen erneut stark zu. Die Mehrlieferungen sind in erster Linie zurückzuführen auf die Inbetriebnahme neuer Reaktoren und Institute. Bei den bereits in Betrieb befindlichen Instituten blieben die Abfallmengen im wesentlichen gleich oder gingen sogar geringfügig zurück. Die Zusammensetzung der schwachaktiven Abfälle hat sich gegenüber den Vorjahren kaum geändert. Einen Überblick darüber gibt die Tabelle 7; der Anstieg in den letzten Jahren ist in Abb. 1 dargestellt.

Zum ersten Male konnten 1967 schwachaktive Abfälle zur Versuchslagerung im Salzbergwerk Asse II sowie zu einer Versuchsversenkung ins Meer abgegeben werden. Ein Teil davon mußte zuvor durch Fixierung mit Zement in eine endlagerfähige Form gebracht werden. Durch die Überführung in das Endlager konnte das vorhandene Zwischenlager teilweise geräumt werden. Nur so war es möglich, den gestiegenen Anfall in den vorhandenen Lagerhallen aufzunehmen.

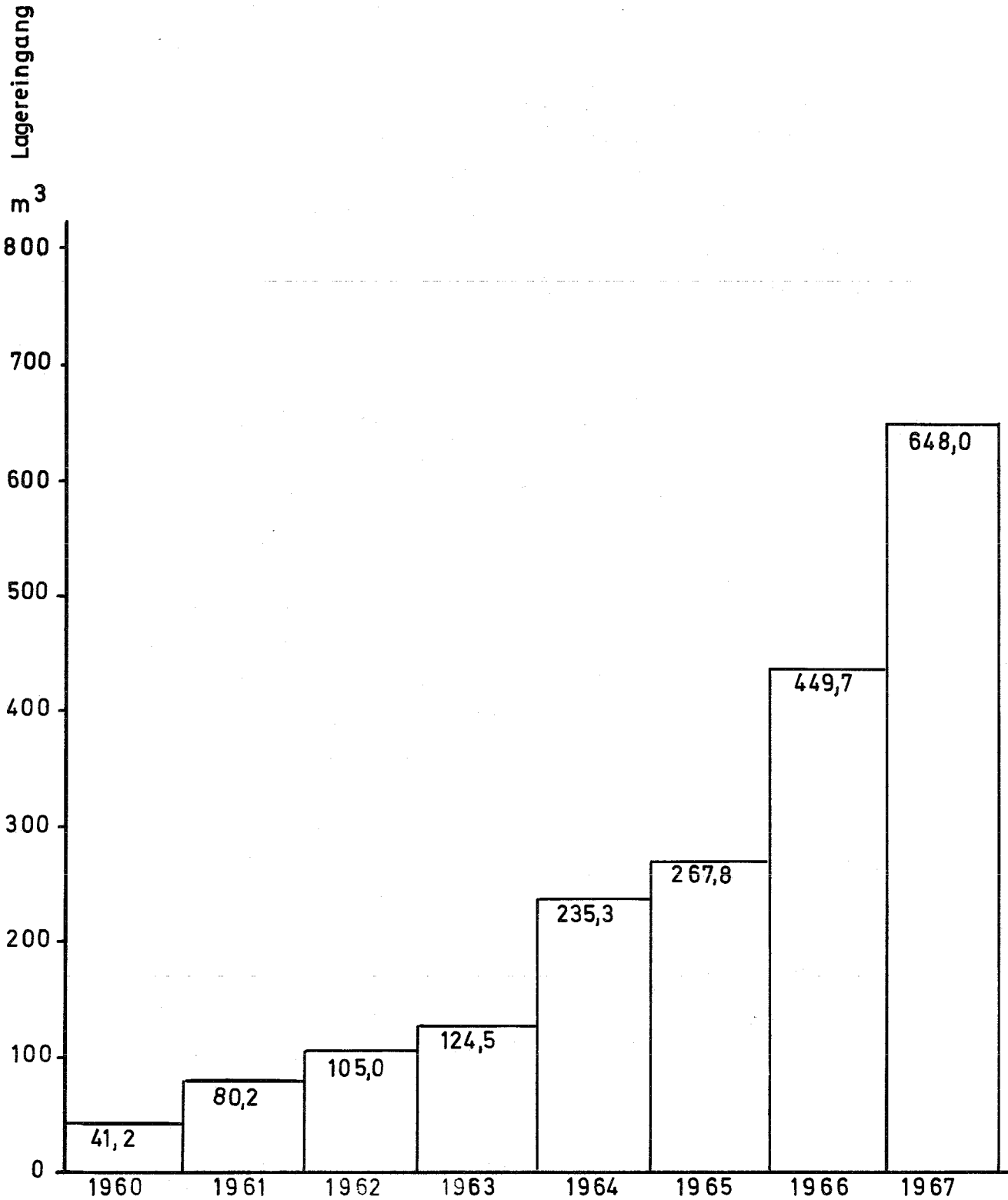
Erstmals fielen im vergangenen Jahr auch nennenswerte Mengen an mittel- und hochaktiven Abfällen an. Diese Entwicklung hat sich zum Jahresende hin immer stärker ausgeprägt, und für 1968 sind auf diesem Sektor erhebliche Zuwachsraten zu erwarten.

Auch die reinen Transportleistungen nahmen im Jahre 1967 wieder zu. So wurden 260 % mehr radioaktives Ab-

Tabelle 7 Anfall fester radioaktiver Abfälle im Jahre 1967 und Vergleichszahlen des Vorjahres

Abfallart	Menge 1967 (m ³)	Menge 1966 (m ³)	Änderung (%)
Eingang aus den Instituten und Betrieben	648,0	449,7	+ 44,5
davon Schlämme	149,4	80,9	+ 85
davon brennbarer Abfall	385,5	243,4	+ 57,5
davon paketierbarer Abfall	91,5	106,5	- 14
Rückstände der Einengung (Asche und Paketiertes)	58,6	37,0	+ 58
Kernbrennstoffhaltiger Abfall	19,2	18,0	+ 6,5
Mittel- und hochaktiver Abfall	4,4	-	-
Mittelaktives Abwasser	94,6	36,0	+ 260
Kernbrennstoffhaltiges Abwasser	2,5	3	- 17
Ausgang an Endlager	640,4	-	-
davon zur Asse II	544,4	-	-
davon zur Meeresversenkung	96,0	-	-

Abb.1 Anfall an festen r.a. Abfällen
im Kernforschungszentrum
Karlsruhe



wasser als im Vorjahr transportiert. Zahlreiche Fahrstunden dienten sonstigen Transporten, z.B. von kontaminierten Teilen zur Gerätedekontamination und dem Ausfahren der Wäsche für die Wäscherei. Insgesamt wurden weit über 1000 Fahrstunden durchgeführt. Im Jahre 1967 waren im Lager 7 Mitarbeiter tätig gegenüber 6 im Vorjahr.

In der Einengungsanlage [5] wurde im Januar der zweischichtige Betrieb eingeführt. Der Durchsatz der Anlage konnte gegenüber dem Vorjahr auf fast die dreifache Menge erhöht werden. Das wurde ermöglicht durch:

- a) Einführung des zweischichtigen Betriebes,
- b) Steigerung der Schichtleistung von 1 m^3 auf $1,55 \text{ m}^3$,
- c) Verringerung der Ausfallschichten für Umbauten, Reparaturen und Dekontaminationsarbeiten von 40 % auf 25 % der Gesamtschichten.

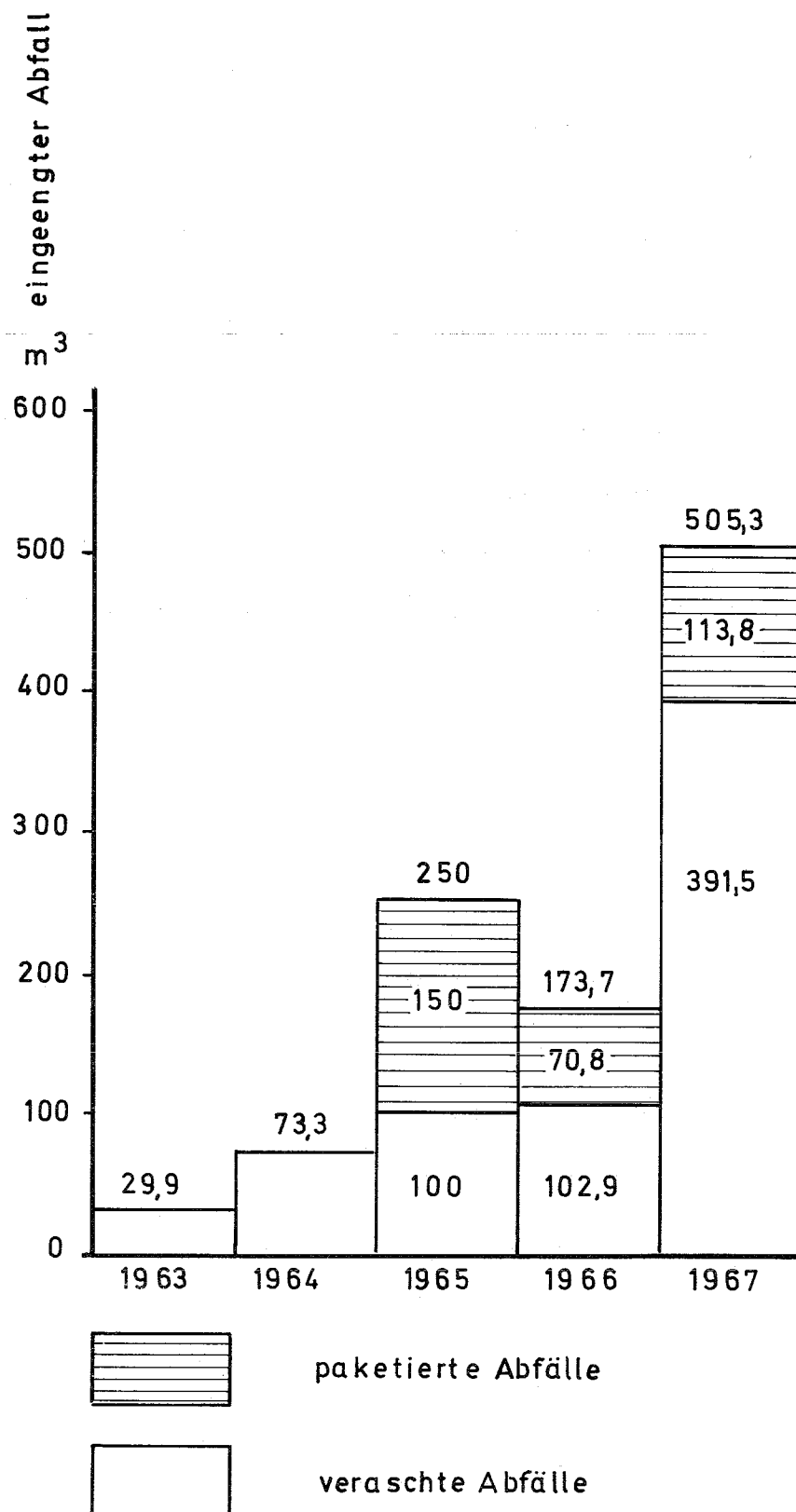
Die Leistungsdaten der Veraschungs- und Paketierungsanlage für die Jahre 1967 und 1966 sind in Tabelle 8 zusammengestellt; Abb. 2 zeigt den Gang seit 1963. Die hohe Zahl der entleerten Behälter infolge Verbrennung und Paketierung führte zusammen mit dem gestiegenen Gesamtdurchsatz zu einer wesentlichen Verringerung der Betriebskosten. Diese konnten von DM 1616 pro Kubikmeter im Vorjahr auf etwa DM 1200 im Jahr 1967 gesenkt werden. Da die Einengungsanlage in erster Linie als Versuchsanlage dient, wurden im Laufe des Jahres wiederum verschiedene Umbauten zur Rationalisierung der Arbeitsgänge und Erhöhung der Betriebssicherheit vorgenommen. Da die Rauchgasreinigung mittels der vorhandenen Sackfilter unbefriedigend war, wurden Versuche mit einer Gaswaschanlage durchgeführt, die

Tabelle 8 Betriebsdaten der Einengungsanlage von 1967 und 1966

Art der Leistung	1967	1966
Gesamtmenge der eingengten Abfälle	505,3 m ³	173,7 m ³
davon verascht	391,5 m ³	102,9 m ³
davon paketiirt	113,8 m ³	70,8 m ³
Einengungsfaktor-Veraschung	1 : 89	1 : 85,5
Einengungsfaktor-Paketierung	1 : 2,23	1 : 1,98
Zahl der Betriebsschichten *)	385	132
Zahl der Reparaturschichten *)	138	124
Entleerte Behälter (Stück)	2176	648
Zahl der Mitarbeiter	11	12

*) Die Zahlen für 1966 und 1967 sind nicht vergleichbar, da 1966 im einschichtigen Betrieb gearbeitet wurde.

Abb.2 Einengung fester r.a.Abfälle im
Kernforschungszentrum
Karlsruhe



zugleich als Naßkühler diente. Das Waschwasser wurde dabei im geschlossenen Kreislauf geführt, um Kosten für die Abwasserreinigung niedrig zu halten. Die Filtration des mit Ruß und anderen Feststoffen beladenen Wassers machte jedoch so große Schwierigkeiten, daß der Versuch abgebrochen wurde.

Die Paketierpresse ist nach wie vor reparaturanfällig. Die elektrische Steuerung in der Paketierbox mußte mehrfach repariert werden. Neu gebaut wurde eine Vorrichtung, die bei verbrauchten Feinfiltern das unbrennbare Filtermaterial aus dem brennbaren Rahmen ausstößt. Die Rahmen können dann verascht werden. Damit können nunmehr 8 bis 10 Filter statt bisher 4 in einem 200 l-Faß untergebracht werden.

Im Laufe des Jahres wurde ein neuer Veraschungsofen eingebaut, nachdem die Ausmauerung des alten nach dreijährigem Betrieb defekt geworden war. Bei dieser Gelegenheit wurde die frühere, von Hand bediente Aufschütteinrichtung durch eine pneumatische ersetzt. Desgleichen waren die Rauchgaskühler nach 800 Betriebsstunden durchkorrodiert und mußten ausgewechselt werden.

Die Planung zur Errichtung einer neuen Einengungsanlage wurden zu einem gewissen Abschluß gebracht. In Angriff genommen wurden Pläne zur Erstellung einer Anlage zur Verbrennung radioaktiver Lösungsmittel.

Im Jahr 1967 traten größere Kontaminationen weder an Personen noch an Gebäuden und Geräten auf. Die Strahlendosis der Mitarbeiter betrug im Durchschnitt 1,3 rem, im Höchstfall 2,2 rem.

2.3 Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Der Durchsatz der Gerätedekontamination erhöhte sich im Jahre 1967 beträchtlich (s. Abb. 3). Insgesamt wurden etwa 4000 Teile mit einem Neuwert von 3,7 Millionen DM dekontaminiert; im Jahre 1966 waren es 2500 Teile im Neuwert von 1,7 Millionen DM. Dieser Durchsatzsteigerung um 120 %, bezogen auf den Neuwert der Teile, und von 60 %, bezogen auf die Stückzahl, stand nur eine Erhöhung des Personalstandes von 11 auf 13 Mitarbeiter gegenüber.

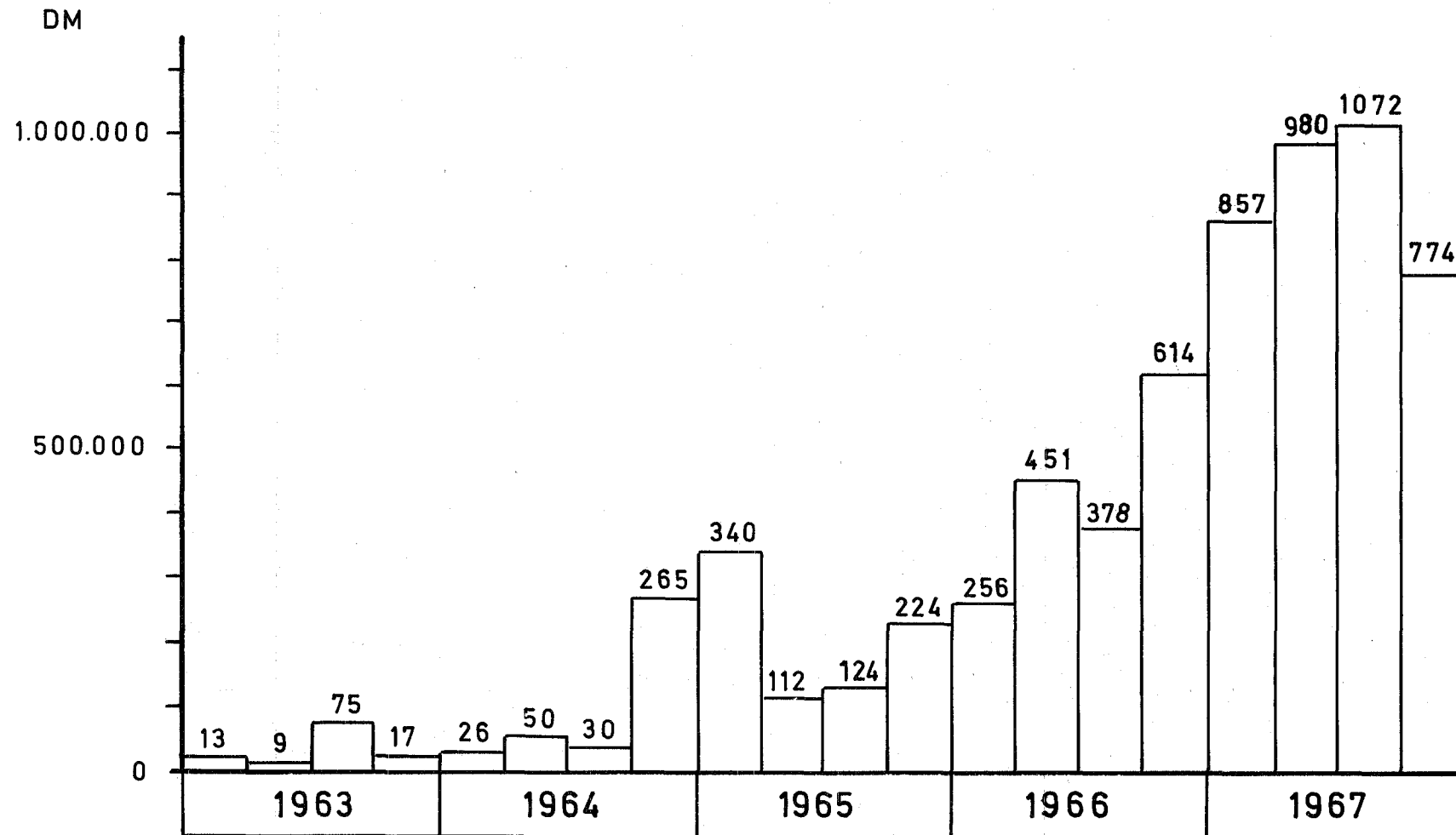
Unter der Vielzahl von kontaminierten Teilen befanden sich 190 Brennelement-Oberteile und 55 Oberteile von Kapselversuchseinsätzen aus dem Forschungsreaktor FR 2, 70 Manipulatoren von Heißen Zellen, 3 Pumpen für Schweres Wasser und 175 schwere Gasschutzanzüge. Ein kleiner Teil der dekontaminierten Geräte kam auch von außerhalb des Zentrums.

Von den gereinigten Teilen waren 30 % über 1 m lang, so daß sie in der jetzigen Anlage nur improvisiert und nach umständlichen Verfahren dekontaminiert werden konnten.

Erstmals wurden 1967 auch nennenswerte Mengen von α -kontaminierten Geräten, vor allem Gloveboxen, geliefert; ihr Anteil am Gesamtdurchsatz belief sich auf 10 %. Etwa zwei Drittel davon waren so stark aktiv, daß sie mangels geeigneter Einrichtungen vorerst nicht dekontaminiert werden konnten und im aktiven Lager zwischengelagert werden mußten.

Neben den Dekontaminationsarbeiten übernahm die Gruppe

Abb.3 Vierteljahresdurchsätze der Gerätedekontamination bezogen auf den Neuwert der dekontaminierten Teile



erstmalig auch die Zerkleinerung sperriger fester Abfälle. Es wurden eine Reihe von Blechkanälen, Kunststoffboxen und dgl. zerkleinert und durch Verpacken in Fässer in lagerfähige Form gebracht.

Die Personendosis während des gesamten Jahres 1967 betrug im Durchschnitt 1 rem, im Höchstfall 2 rem.

Während der größte Teil der anfallenden Dekontaminationsarbeiten ausgeführt werden konnte, ergaben sich doch einige Engpässe infolge unzureichender Raumverhältnisse. So konnten, wie bereits erwähnt, größere Teile nur unter improvisierten Bedingungen dekontaminiert werden. Die Dekontamination und besonders die Zerkleinerung zahlreicher sperriger Gegenstände mußte bis zur Inbetriebnahme der neuen Anlage zurückgestellt und die Teile bis dahin im Lager für radioaktive Abfälle untergestellt werden. Ebenso mußte eine Reihe von α -kontaminierten Teilen zwischengelagert werden, darunter 25 Gloveboxen.

Bei den einzelnen Dekontaminationsverfahren wurden aufgrund der bisherigen Erfahrungen einige Veränderungen vorgenommen, um den Betriebsablauf möglichst rationell zu gestalten. Nach wie vor wird der größte Teil der zu dekontaminierenden Teile nach der Demontage zunächst in einer Metallwaschmaschine mit handelsüblichen Detergentien gereinigt. In etwa der Hälfte der Fälle reicht diese Behandlung aus. In den übrigen Fällen folgt in der Regel eine ein- bis zweimalige halbstündige Behandlung bei 60 °C mit einer Beizsäure, die bei Edelstählen im wesentlichen aus Salpetersäure, bei Normalstählen aus Phosphorsäure bestehen. Besonders hartnäckige Kontaminationen werden mit starken Edelstahl-Beizpasten behandelt. Eine vorherige Behandlung mit einer Lösung von Natronlauge

und Kaliumpermanganat, gefolgt von Oxalsäurelösung, erleichtert die Ablösung der Oxidschicht beim Beizen.

Bei schwer dekontaminierbaren Edelstahloberflächen hat sich das Naßsandstrahlen bewährt. Dabei wird eine Mischung von Wasser und Sand mit Preßluft auf das zu reinigende Teil geschleudert. Die Reinigung von Manipulatoren wird wegen ihrer Kompliziertheit meist von Hand mit Zellstoff und Lösungsmitteln (Methylenchlorid oder Aceton) durchgeführt. Das Verfahren der Dampfstrahlreinigung wurde wegen seiner relativ geringen Wirkung und des großen Zeitaufwandes aufgegeben und soll künftig durch das Hochdruckstrahlen ersetzt werden. Neu aufgenommen wurden die Elektrodendekontamination, die sich insbesondere bei der Reinigung von Brennelement-Oberteilen bewährt hat. Sie ermöglicht es, die Arbeitszeit pro Oberteil von 9 auf 3 Stunden zu erniedrigen, was angesichts der Dosisleistung von bis zu 10 r/h an der Oberfläche zu einer spürbaren Verringerung der Strahlenbelastung des Personals führt. Als Badflüssigkeit dient eine 5-proz. Oxalsäurelösung; die Elektrode ist ringförmig und wird langsam über das zu dekontaminierende Teil hinwegbewegt.

Die Bauarbeiten für den Neubau der Gerätedekontamination wurden 1967 weitgehend beendet. Ein Teil der Elektroinstallation, Lüftung und apparativen Ausstattung wurde nicht fristgerecht fertiggestellt. Mit der Inbetriebnahme der neuen Anlage ist für Mitte 1968 zu rechnen.

2.4 Dekontaminations-Einsatzgruppe

G. Schulte

Die Dekontaminations-Einsatzgruppe führte im Jahre 1967 30 Dekontaminationseinsätze mit insgesamt 4000 Arbeitsstunden auf dem Gelände des Kernforschungszentrums durch, gegenüber 18 Einsätzen mit 2700 Arbeitsstunden im Vorjahr. Der größte Teil davon entfiel auf Arbeiten in den Heißen Zellen, im Institut für Radiochemie, im Institut für Transurane und im Mehrzweckforschungsreaktor (MZFR). Einige typische Einsätze sind im folgenden näher beschrieben.

Im MZFR waren beide Verdampferräume mit einer lichten Höhe von 18 m zu dekontaminieren. Die Kontamination (Spaltprodukte) lag staubförmig vor und war in den Räumen einschließlich der Wände gleichmäßig verteilt. Zu ihrer Entfernung genügte einmaliges Absaugen und einmaliges Abwaschen mit Papan, einem handelsüblichen Metallreinigungsmittel. Die Schwierigkeit lag darin, daß die Wandfläche wegen ihrer Höhe nicht mit Leitern oder Gerüsten zu erreichen war. Daher wurde in den Kranhaken des in der Reaktorkuppel laufenden Drehkranes ein Transportkorb eingehängt, der für zwei Personen Platz bot. Auf diese Weise ließ sich auch die Wandfläche reinigen. Behindert wurde der Fahrkorb durch die vielen Rohrleitungen und Installationen im Verdampferraum. An diesen Stellen mußte mit Leitern und provisorisch zusammengebauten Gerüsten gearbeitet werden. Erschwerend kam hinzu, daß sämtliche Arbeiten unter Atemschutz (Gasmasken) ausgeführt werden mußten. Insgesamt wurden 13 Personen eingesetzt, die ständig ausgewechselt wurden,

um die körperliche Belastung in erträglichen Grenzen zu halten. Jeder Mitarbeiter war durchschnittlich 35 Stunden im Einsatz und empfing während dieser Zeit eine Strahlendosis von nur 40 mrem.

Bei einigen Einsätzen mußten auch Reparatur- und Demontagearbeiten an kontaminierten Geräten durchgeführt werden, vor allem in Heißen Zellen. So mußten beim Umbau einer Heißen Zelle im Institut für Transurane die kontaminierten und aktivierten Arbeitstische demontiert, verpackt und ausgeschleust werden. Wegen der hohen Luftaktivität waren sämtliche Arbeiten in Gasschutzanzügen durchzuführen. Um die Dosisleistung für die Beteiligten möglichst gering zu halten, wurde hier wie in vielen anderen Fällen vorher ein genauer Arbeitsplan ausgearbeitet; schwierige Manipulationen wurden zuerst im inaktiven Bereich geübt. Die Demontagearbeiten wurden von 4 Mitarbeitern durchgeführt und dauerten 8 Arbeitstage. Die durchschnittliche Dosis pro Mann betrug 0,2 rem.

Eine typische Reparatur war die Instandsetzung eines Conveyors in den Heißen Zellen des Instituts für Radiochemie. Dieser Transportwagen dient zum Einschleusen von radioaktiven Präparaten und ist infolgedessen stark kontaminiert. Zu reparieren waren die Lager an den Laufrollen. Sie wurden in der Zelle ausgebaut, nach dem Ausschleusen repariert und anschließend wieder an Ort und Stelle eingebaut. Außerdem mußte ein neues Transportseil über die Umlaufrolle am Getriebemotor eingezogen werden. Bei allen diesen Arbeiten waren entsprechende Schutzmaßnahmen wie das Tragen von Gasschutzanzügen erforderlich. Die Strahlendosis der Mitarbeiter bei diesem Einsatz überschritt in keinem Fall 80 mrem.

Ferner wurden in der Abwasserdekontamination Reparaturen an kontaminierten Rohrleitungen, undichten Ventilen, Schiebern, defekten Pumpen usw. durchgeführt.

Die Einsatzgruppe bestand 1967 im Routinebetrieb aus 6 Mann. Im Einsatzfall stehen weitere 21 Mann zur Verfügung, die von den einzelnen Abteilungen der ASD/D abgezogen werden können. Nur auf diese Weise war es möglich, den im Jahre 1967 stark gestiegenen Arbeitsanfall zu bewältigen.

Es ist zu erwarten, daß auch in Zukunft die Dekontaminationseinsätze und die Reparaturen an kontaminierten und aktivierten Gegenständen stark zunehmen werden.

Die Personendosis betrug 1967 im Durchschnitt 1,3 rem, im Höchstfall 1,8 rem.

3. Laborversuche

3.1 Ozonbehandlung von radioaktiven Abwässern

R. Geisel

Bei der Dekontamination radioaktiver Abwässer durch Fällung kann die Anwesenheit von Komplex- und Chelatbildnern Störungen verursachen. Über die Zerstörung von solchen Substanzen, insbesondere von EDTA, durch eine Ozonbehandlung wurde bereits vor einiger Zeit berichtet [8]. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen galten der Festlegung von Grenzkonzentrationen von Komplexbildnern, oberhalb deren Störungen zu erwarten sind, und der Ozonbehandlung von echten radioaktiven Abwässern.

Einfluß von Komplexbildnern auf die Calciumphosphat-Eisenhydroxid-Fällung.

Versuchsdurchführung: Zu 400 ml-Proben von Leitungswasser (15 - 16 °dH), das durch Zugabe eines vier Jahre alten Spaltnuklid-Gemisches kontaminiert war, wurde eine bestimmte Menge Komplexbildner gegeben. Dann wurde gefällt, indem nacheinander unter Rühren 45 mg festes Calciumhydroxid, 1 ml Eisen(II)-sulfat-Lösung (3,2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 3 bis 4 Tropfen konz. H_2SO_4 auf 100 ml Lösung) und 1000 mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt und schließlich mit 1 n NaOH auf pH 10,5 gebracht wurde. Nach dem Absetzen wurde aus der überstehenden Lösung eine 100 ml-Probe entnommen, eingedampft und mit einem Großflächen-Methan-Durchflußzählrohr die α - und β -Aktivität gemessen.

Die Dekontaminationsgrade D wurden nach der Formel

$$D_1 = 100 \frac{A_0 - A_1}{A_0} [\%] \text{ und } D_2 = 100 \frac{A_0 - A_2}{A_0} [\%]$$

berechnet, die Störung S nach

$$S = 100 \frac{D_1 - D_2}{D_1} = 100 \frac{A_2 - A_1}{A_0 - A_1} [\%].$$

Dabei bedeuten:

A_0 : Aktivität vor der Dekontamination,

A_1 : Aktivität nach der Fällung ohne Komplexbildnerzusatz,

A_2 : Aktivität nach Fällung mit Komplexbildnerzusatz.

Die eingesetzten Zahlenwerte sind jeweils das arithmetische Mittel aus vier Parallelversuchen.

Ergebnisse: Die Abhängigkeit der Störung S von der Konzentration wurde für Weinsäure, Zitronensäure, das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), Natriumoxalat und Natriumtetrapropylenbenzolsulfonat (TPBS) untersucht. Als Bezugswerte dienten die Dekontaminationsgrade D_1 ohne Zusätze. Diese betragen für α -Strahler im Mittel 97,6 % und für β -Strahler 75,7 %.

Der Einfluß der einzelnen Komplexbildner auf die Fällung ist in Abbildung 4 bis 8 dargestellt. In der Regel findet sich in einem bestimmten Konzentrationsbereich ein steiler Anstieg von geringen auf hohe Störungsgrade; eine Ausnahme bildet vor allem das TPBS. Im Gegensatz zu Angaben aus der Literatur konnte bei dem hier angewendeten Fällverfahren nicht beobachtet werden, daß Natriumoxalat verbessernd auf die Dekontaminierbarkeit wirkt.

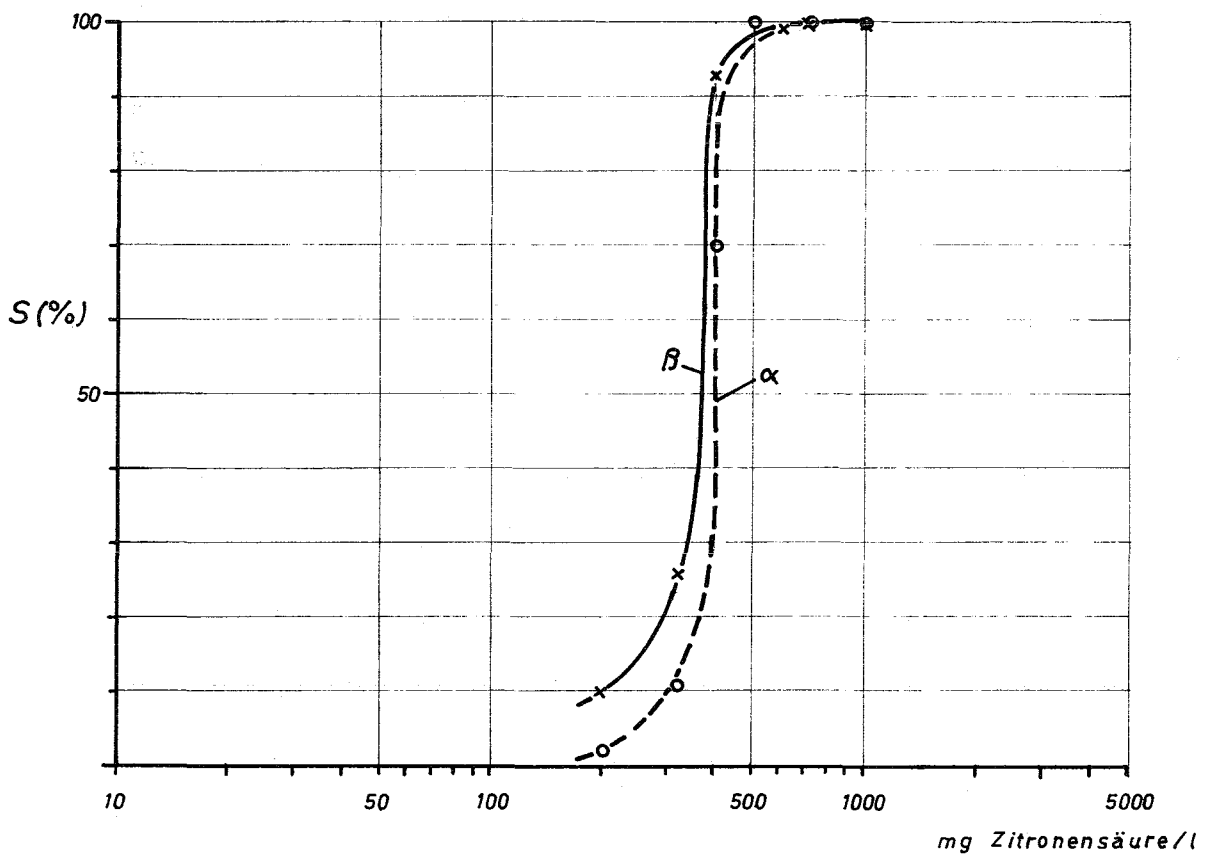
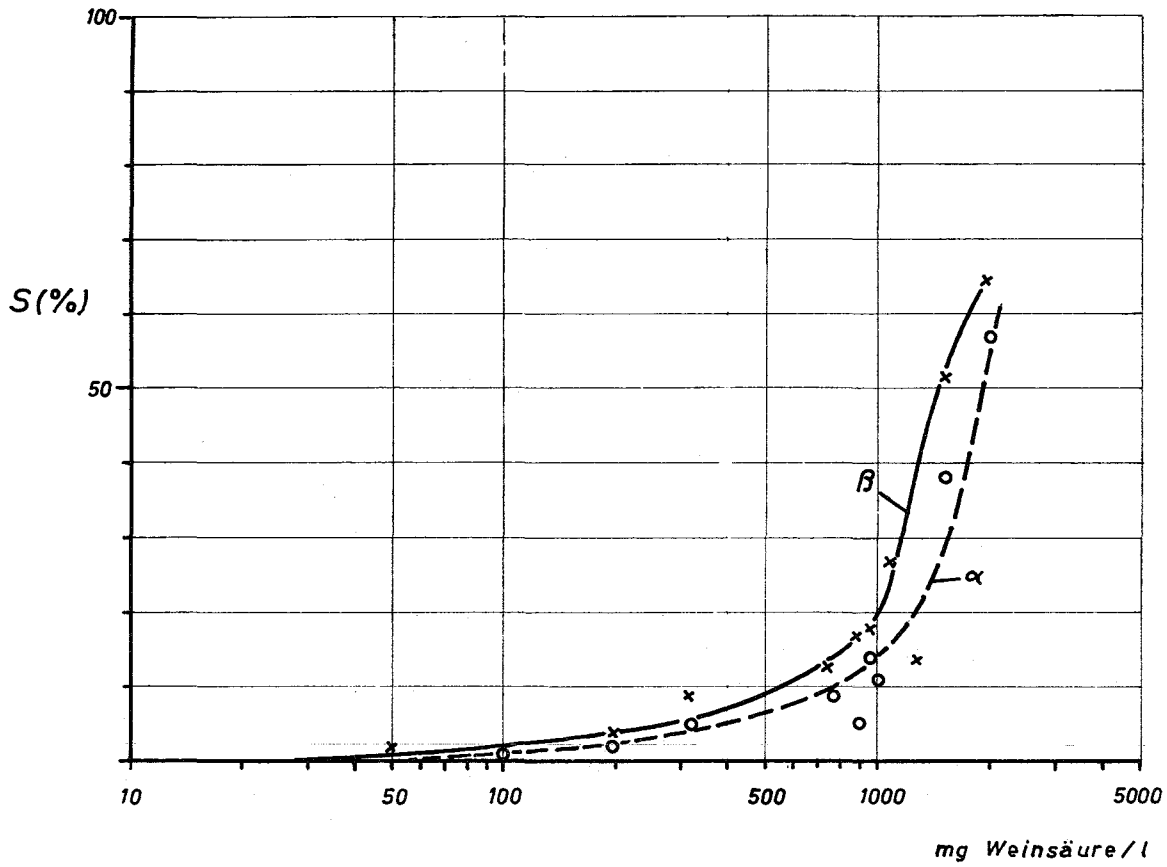


Abb. 4 und 5 : Störungen S für α - und β -Strahler bei Weinsäure und Zitronensäure

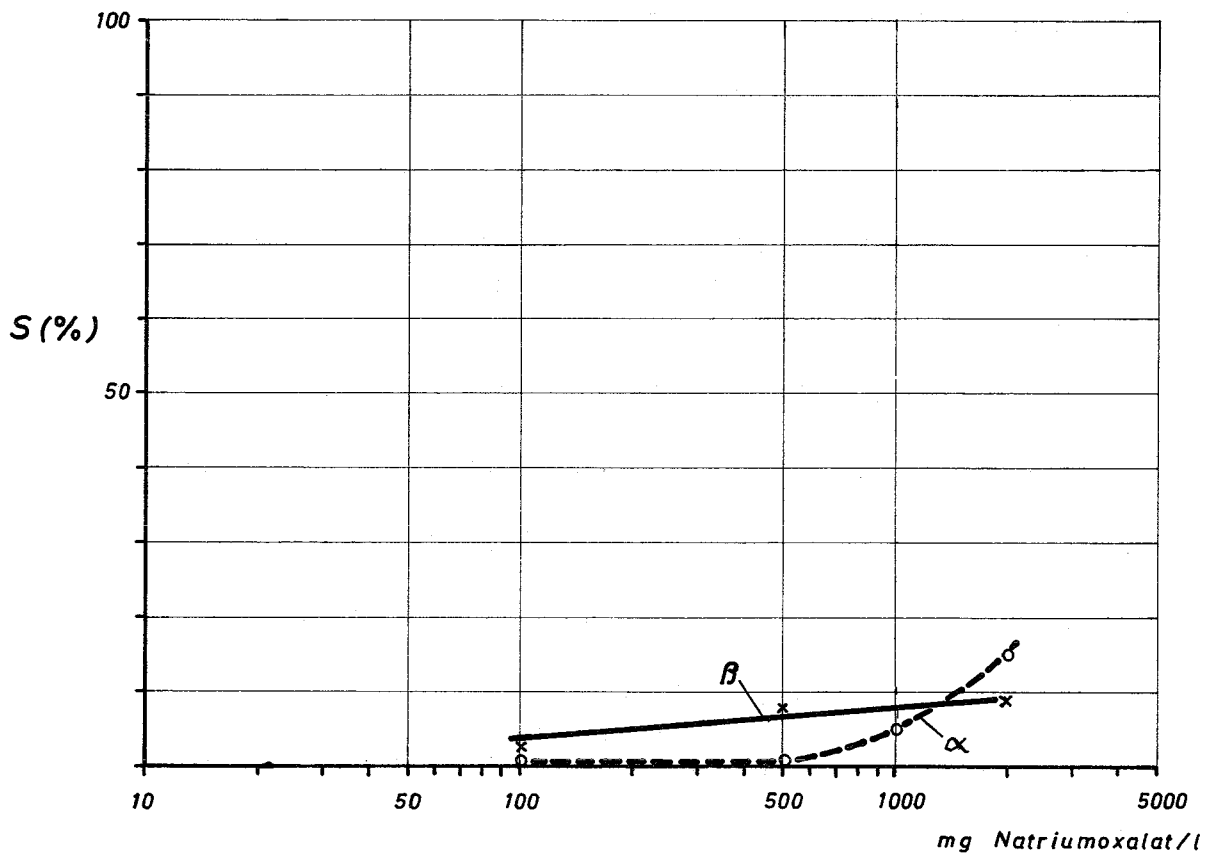
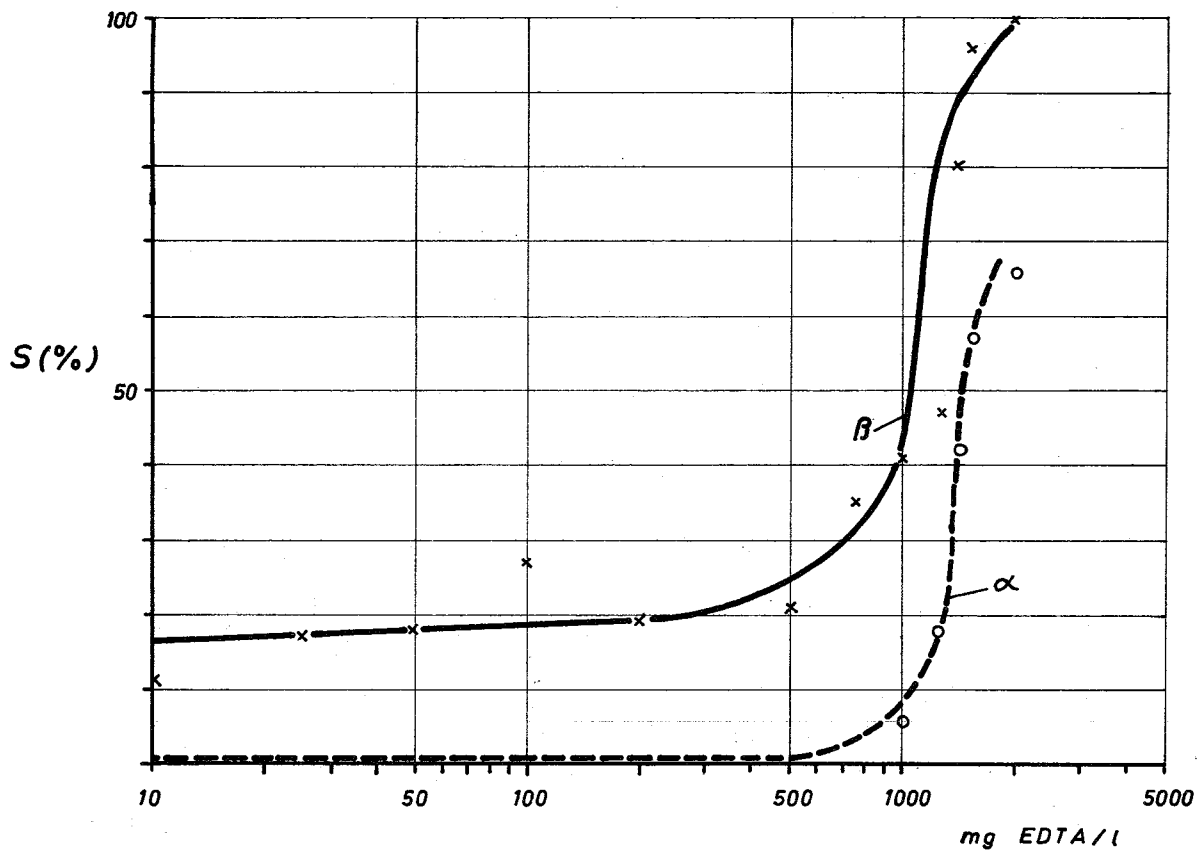


Abb. 6 und 7: Störungen S für α - und β -Strahler bei EDTA und Natriumoxalat

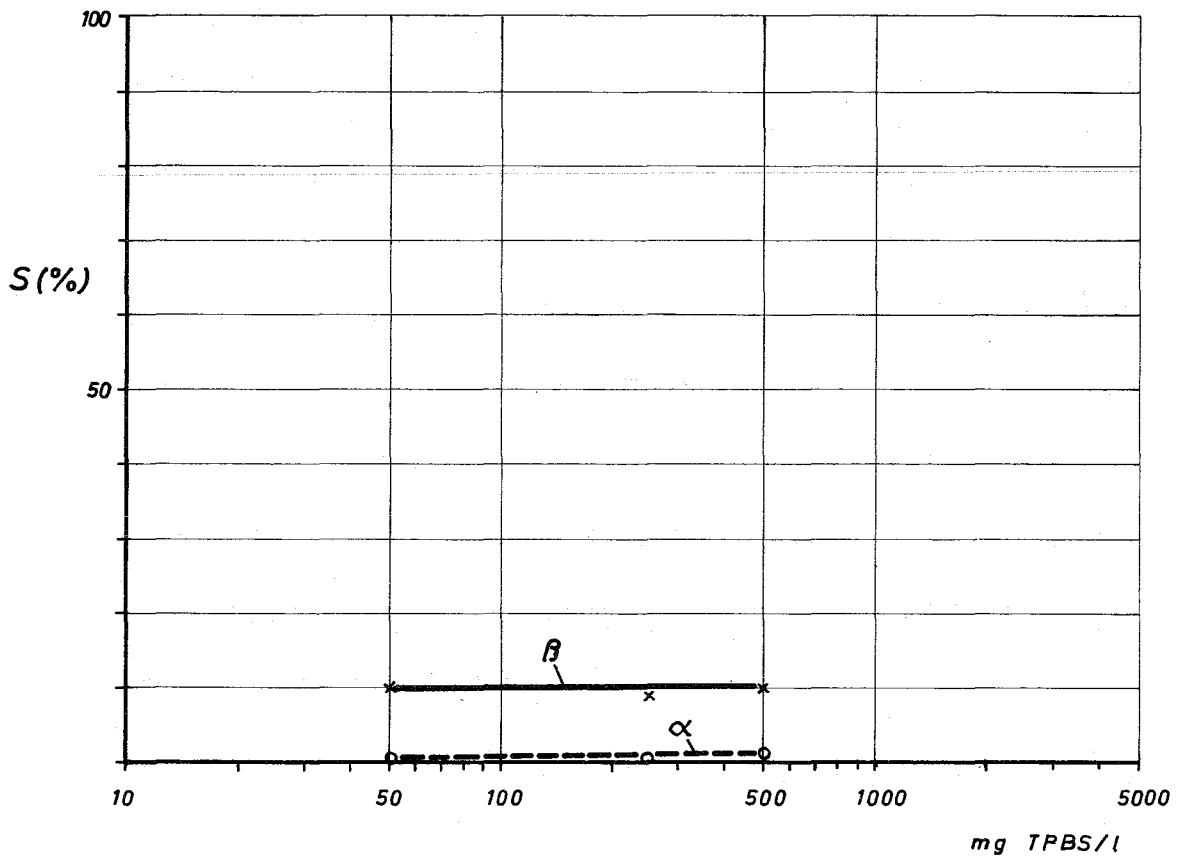


Abb. 8: Störungen S für α - und β -Strahler
bei TPBS

Ozonbehandlung schwach aktiver Abwässer aus der Dekontaminationsanlage in Karlsruhe.

Im Anschluß an die früher beschriebenen Untersuchungen über die Ozonisierung von komplexbildnerhaltigen Modell-Lösungen sind entsprechende Versuche jetzt auch mit echten radioaktiven Abwässern durchgeführt worden. Insgesamt wurden 24 verschiedene Abwasserchargen aus der Dekontaminationsanlage untersucht. Ihre pH-Werte lagen zwischen 2,9 und 9,3, die α -Aktivitäten zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $200 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ und die β -Aktivitäten zwischen $80 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ und $10 \text{mCi}/\text{m}^3$. Nach der Methylenblau-Methode wurden Aniontensidgehalte zwischen 2,9 und 16,5 mg/l (berechnet als TPBS) gefunden. Alle Wässer wurden vor der Verarbeitung filtriert.

Versuchsdurchführung: Das Ozon wurde in einem Labor-Ozongenerator hergestellt, der bei einem Sauerstoffdurchfluß von 300 l/h etwa $10 \text{g O}_3/\text{h}$ erzeugte. In einer Reaktionssäule wurde 1 l der zu behandelnden Lösung vorgelegt und das Ozon-Sauerstoffgemisch 30 Minuten lang von unten durch eine Fritte eingeleitet. Unverbrauchtes Ozon wurde anschließend in alkalischer Natriumthiosulfatlösung vernichtet. Jede Abwasserprobe wurde ohne und mit Ozonbehandlung der oben (S.37) beschriebenen Fällbehandlung unterzogen. Vor und nach jeder Behandlung wurden Bestimmungen der α - und β -Aktivität und des Aniontensidgehaltes durchgeführt.

Ergebnisse: Die Dekontaminierbarkeit der echten Abwässer ist nicht ohne weiteres mit der von Modell-Lösungen zu vergleichen, da der Gehalt an Nukliden und Störsubstanzen meist nicht bekannt ist und starken Schwankungen unterliegen kann. Abb. 9 zeigt, daß die α -Dekontaminierbarkeit (aufgetragen als Dekontaminierungsgrad) in allen untersuchten Fällen durch die Ozonbehandlung verbessert wird; gerade in Fällen, bei denen die Fällung



Abb. 9: Dekontaminierungsgrade von α -Strahlern in Abwässern vor (□) und nach (●) einer Ozonbehandlung

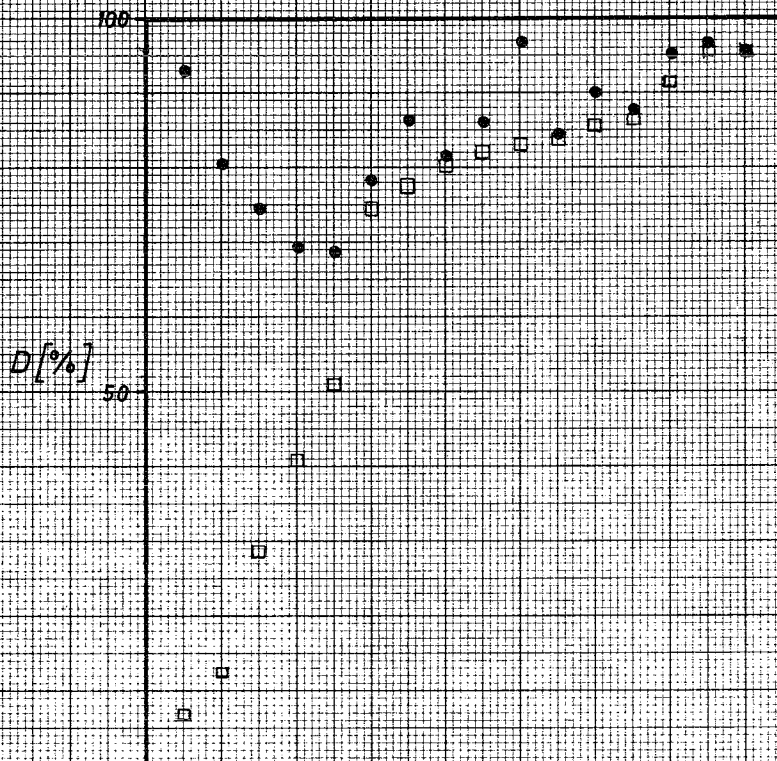


Abb.10: Dekontaminierungsgrade von β -Strahlern in Abwässern vor (□) und nach (●) einer Ozonbehandlung

stark gestört ist, ist der Erfolg überzeugend. Auch die Entfernung von β -Strahlern wird verbessert, wenn auch nicht in gleichem Ausmaß (Abb.10); in zwei Fällen trat überhaupt keine Änderung ein. Daneben bewirkt die Ozonbehandlung auch, daß die Koagulationsneigung der kolloidalen Fällflocken erhöht, ihre Absetzgeschwindigkeit größer und das Schlammvolumen geringer wird.

Eine Abhängigkeit der Ozonwirksamkeit vom pH des Abwassers wurde nicht beobachtet.

Am Anfang der Ozoneinleitung macht sich die Anwesenheit von Tensiden durch eine starke Schaumbildung bemerkbar, die aber bald nachläßt. Die quantitativen Bestimmungen ergaben, daß das Ozon in der Regel 75 bis 100 % der im Abwasser nachgewiesenen Tenside zerstört. Da der Tensidgehalt besonders beim Eindampfen der Abwässer sehr lästig ist, zeichnet sich hier ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet der Ozonbehandlung ab, das derzeit noch untersucht wird.

3.2 Mineralisierung organischer Abfälle durch anaerobe Schlammfäulung.

R. Geisel

Für die Beseitigung von kontaminierter organischer Materie wie Papier oder Versuchstierkadaver ist die Verbrennung für kleinere Forschungsinstitute zu aufwendig. Als einfaches Verfahren zur Zerstörung solcher Stoffe kommt die Schlammfäulung in Frage.

Die alkalische anaerobe Schlammfäulung wird von Bakterien verursacht, die ihren Sauerstoffbedarf durch Abbau organischer Materie decken und dabei Methan freisetzen. Sie erfolgt in zwei Stufen. Zunächst werden durch gewisse Bakterienarten die Großmoleküle (Eiweiß, Kohlehydrate) zerkleinert. Nach einigen Tagen beginnt die Tätigkeit der eigentlichen Methanbakterien, die die kleineren Moleküle (Fettsäuren, Alkohole, Aminosäuren, Zucker) verwerten und als Stoffwechselprodukte Methan und Kohlendioxid erzeugen. Die günstigsten Bedingungen sind schwach alkalisches Medium, Dunkelheit, Luftabschluß und eine ausreichende Feuchtigkeit. Die optimale Temperatur liegt bei etwa 30 °C. Zur Einleitung der Fäulung wird das zu faulende Gut mit Impfschlamm gemischt.

In Laborversuchen wurde die Fäulung von Filterpapier und Hackfleisch als Modellsubstanzen in Mischung mit Fäkalschlamm untersucht. In einigen Fällen wurde Tributylphosphat als mögliche am Papier haftende Verunreinigung mit zugegeben. Die Versuche wurden in außen schwarz lackierten 1 l-Glasflaschen durchgeführt, an die eine 5 l-Flasche zum Auffangen der bei der Fäulung entstehenden Gase angeschlossen war; als Sperr-

flüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Temperatur durch einen Thermostaten auf 32 bis 36 °C gehalten. Ein Ansatz bestand in der Regel aus 300 g Fäkalschlamm aus dem Klärwerk des Kernforschungszentrums; dazu kam die zu faulende Substanz in Mengen von 5 oder 10 g. Außerdem wurden 0,5 g Kaliumnatrium-tartrat zugesetzt, da die Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren für die Faulung unerlässlich ist.

Der Verlauf der Faulung wurde an der Gasentwicklung verfolgt. Unter optimalen Bedingungen sollen 66 % des insgesamt entstehenden Gases bereits nach 5 Tagen frei werden und 90 % nach 14 Tagen. Diese Geschwindigkeit wurde bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht erreicht; nach 14 Tagen waren erst 60 bis 70 % der gesamten Gasmenge entwickelt. Insgesamt dauerte die Gasentwicklung bis zu 75 Tage.

Die Anwesenheit von Papier und/oder Hackfleisch machte sich gegenüber der Blindprobe in einer Steigerung der entwickelten Gasmenge und teilweise auch der Faulgeschwindigkeit bemerkbar. Die Anwesenheit von TBP unterdrückte dagegen den Faulungsvorgang.

Die Anwesenheit von Fleisch war nach beendeter Faulung visuell nicht mehr festzustellen. Papier war dagegen meist nur teilweise zerstört; vermutlich hat bei der verwendeten Versuchsanordnung die erste Stufe der Faulung nicht in der gewünschten Weise gearbeitet. In weiteren Versuchen ist die Anwendung eines kontinuierlichen Verfahrens und verfeinerter Hilfsmittel vorgesehen.

3.3 Die Verwendung der Elektrodialyse zur Rückgewinnung von Abfallsäuren.

H. Hepp

Das Hauptanwendungsgebiet der Elektrodialyse ist das Entsalzen von Meer-, Brack- und Brunnenwasser zur Trinkwassergewinnung. Es war deshalb naheliegend, dieses Verfahren auch für die Dekontamination radioaktiv verunreinigter Abwässer einzusetzen. Im Gegensatz zur Umwandlung von salzhaltigen Wässern in Trinkwasser, bei der die Entsalzung bis zu einer Konzentration von etwa 300 mg/l getrieben wird, wäre bei der Dekontamination ein Endsalzgehalt von 10 mg/l und weniger wünschenswert. Diese Bedingung führte aber zu einem wirtschaftlich nicht mehr tragbaren Stromverbrauch.

Unsere Bemühungen, bei den niedrigen Salzgehalten eine weitgehende Entionisierung mit normalem Stromverbrauch durch das Einbringen von leitendem Ionenaustauschermaterial in die Elektrodialysenanordnung zu erreichen, brachten einen teilweisen Erfolg. Diese Methode konnte zwar im Labormaßstab mit einer einfachen Zellenanordnung durchgeführt werden, war aber für den Durchsatz größerer Wassermengen, d.h. für den Einsatz im halbtechnischen oder technischen Maßstab nicht geeignet. Die erzielten Dekontaminationsfaktoren betrugen bei der Elektrodialyse 2 bis 10 und bei der Elektrodialyse mit Ionenaustauscherfüllung 10 und etwas mehr.

Im Vergleich zu anderen Dekontaminationsverfahren, z.B. Verdampfung, ist der Effekt der Elektrodialyse verhältnismäßig gering. Gegen ihre Einführung als tech-

nisches Verfahren für die Abwasserdekontamination spricht die erforderliche Vorbehandlung - Ausflockung von Schwebestoffen, kolloidal gelösten Stoffen und polyvalenten Ionen - sowie die Weiterbehandlung - Verdampfung bzw. Endreinigung durch Ionenaustauscher - der beiden aus der Anlage fließenden Teilströme.

Neben der Verwendung der Elektrodialyse zur Dekontamination radioaktiver Laborwässer ergab sich eine Anwendung für die Beseitigung von kontaminierten, konzentrierten Säurelösungen, wie z.B. bei den Arbeiten der Gerätedekontamination anfallen. Wenn man diese Säurelösungen neutralisiert, verdampft und fixiert, entstehen große Mengen radioaktiver Rückstände. Deshalb wurden Versuche zur Rückgewinnung von Salpeter- und von Phosphorsäure durchgeführt.

Es erwies sich, daß die Rückgewinnung von Säuren nicht in einer Elektrodialysenanlage mit vielen Ionenaustauschermembranen, wie sie sich für die Abwasserdekontamination gut eignet, erfolgen konnte. Hierbei sind die Elektrodenreaktionen wichtig, d.h. der Einfluß der Elektroden darf nicht durch die Anwesenheit mehrerer Membranen unterbunden werden. Die besten Ergebnisse für die Phosphorsäure waren mit einer Anordnung von einer Zelle mit einer Anionenaustauschermembrane und für die Salpetersäure in einer Zelle mit je einer Anionen- und Kationenaustauschermembrane (zur Unterbindung einer Stickoxidbildung an der Anode) zu erreichen. Die Versuche wurden mit 10- bis 60-proz. Säurelösungen, die bis zu 5 Prozent elektrolytisch gelösten Edelstahl enthielten, durchgeführt. Dabei zeigten die Austauschermembranen eine sehr gute Stabilität, ihre Selektivität ließ jedoch mit steigender Konzentration der Säurelösungen nach, so daß Verunreinigungen in den zurückgewonnenen Lösungen auftraten.

Diese Versuche werden noch fortgeführt.

3.4 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen

W. Kluger

Das Verfahren der Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen wird in Zukunft starke Bedeutung gewinnen. Einige Fragen, die noch offen sind, betreffen die Vorgänge beim Einrühren von nitrathaltigen Lösungen in heißes Bitumen. Die hier beschriebenen Untersuchungen galten insbesondere dem Einfluß von Temperatur, Versuchsdauer und der Anwesenheit von Härtungsbeschleunigern auf die Qualität der Endprodukte.

Versuchsdurchführung: Für die Laborversuche dienten Blechdosen von 10 cm Durchmesser und 12,5 cm Höhe als Mischgefäß. Heizquelle war eine Ringkochplatte, die mit einer Aluminiumplatte abgedeckt war. Die Temperatur im Mischgefäß wurde durch ein eintauchendes Thermoelement über einen Temperaturregler geregelt. Mit Hilfe eines weiteren Thermoelementes wurde die Temperatur auf einen Schreiber registriert. Gerührt wurde mit einem Propellerrührer mit 150 bis 200 Umdrehungen pro Minute.

Die Dosierung der Salzlösungen (20 g Salz pro 100 ml Lösung) erfolgte mit einer Schlauch-Dosierpumpe. Für jeden Ansatz wurden 80 g Bitumen (Mexphalt 15) verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Salzlösungen betrug meist 25 ml/h, die gesamte Versuchsdauer 10 Stunden, sodaß Endprodukte mit knapp 40 Gew.-% Salz entstanden, sofern der Versuch nicht wegen zu starker Härtung vorzeitig abgebrochen werden mußte.

Nach dem Versuch wurde die Schmelze aus dem Mischgefäß in eine wassergekühlte Kunststoff-Form gegossen; der Kunststoffmantel wurde nach dem Erstarren eingeschnitten und abgezogen.

Ergebnisse:

1. Temperatureinflüsse. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Qualität der Endprodukte, die beim Einrühren von Lösungen von NaCl, NaNO₃ und Ca(NO₃)₂ in Mexphalt 15 bei 150 °C und 250 °C erhalten wurden. Die Produkte, die beim Eintropfen von destilliertem Wasser unter gleichen Bedingungen entstehen, wurden zum Vergleich mit aufgeführt.

Bei 150 °C entstehen Produkte, die sich leicht ausgießen lassen und deren Erweichungspunkte *) gegenüber reinem Mexphalt 15 nur geringfügig erhöht wird. Der Mischungsvorgang verläuft bei 150 °C ruhig; im Gegensatz zum Arbeiten bei 250 °C tritt kein Spritzen auf, auch nicht zu Beginn des Einrührens.

Bei 250 °C hingegen trat so starke Härtung der Produkte ein, daß die Versuche abgebrochen werden mußten, bevor die gewünschte Endkonzentration (40 Gew.-% Salz) erreicht war. Diese Produkte waren nicht mehr gießbar.

2. Einflüsse von Schwermetallsalzen. Die katalytischen Einflüsse von Eisen- und Aluminiumsalzen wurden ebenfalls untersucht. Hier können große Unterschiede auftreten: beim Einrühren von 20-proz. Eisen(III)-salzlösungen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) in Mexphalt 15 mußten die Versuche selbst bei 150 °C schon nach 1 - 2 Stunden Dosierzeit wegen zu starker Härtung der Produkte abgebrochen werden, während eine 20-proz. Eisen-(II)-sulfatlösung ohne Schwierigkeit bis zu Ende (10 Stunden lang) dosiert werden konnte.

Von den untersuchten Aluminiumsalz-Lösungen (Nitrat, Chlorid, Sulfat) konnte unter den gleichen Bedingungen nur die Aluminiumsulfat-Lösung bis zu Ende dosiert werden.

Da ein Teil dieser Salze (z.B. FeCl₃) zugleich sauer

*) s. Tabelle 9

Tabelle 9 Einfluß der Temperatur beim Einrühren von Salzlösungen in Mexphalt 15 auf die Qualität der Endprodukte

Lösung	Einrührtemperatur (°C)	Gewichtsverhältnis Bitumen : Salz im Endprodukt	Erweichungspunkt (°C) *)	Ergebnis
dest. Wasser	150		79	+
	250		141	+
20 % NaCl (pH 4,2)	150	8 : 5	94	+
	250	8 : 5	124	+
20 % NaNO ₃ (pH 4,65)	150	8 : 5	80	+
	250	8 : 2,1	> 200	-
20 % Ca(NO ₃) ₂ (pH 4,0)	150	8 : 5	84	+
	250	8 : 2,9	> 200	-
Mexphalt 15			65	

*) Alle Erweichungspunkte wurden nach der Ring- und Kugel-Methode bestimmt.

wirkt, muß bei der Wertung der Versuchsergebnisse auch der Einfluß von freien Säuren auf die Härtung des Bitumens berücksichtigt werden. Kontrollversuche zeigten aber, daß Vergleichslösungen aus NaCl und HCl von gleichem pH und gleicher Feststoffkonzentration keine Härtung bewirken.

In weiteren Versuchen wurden NaCl- bzw. NaNO_3 -Lösungen mit verschiedenen geringen Zusätzen von Eisen-(III)-salzen bei 150°C in Mexphalt 15 eingerührt. Dabei wurde festgestellt, daß ein Zusatz von Eisen-(III)-nitrat zu Natriumchlorid eine stärkere Härtung des Bitumens bewirkt als der gleiche Zusatz zu Natriumnitrat.

Die störenden Einflüsse der Eisen(III)- und Aluminiumsalze ließen sich ohne weiteres beseitigen, indem die einzurührende Lösung auf einen schwach alkalischen pH (8 bis 10) gebracht wurde. Versuche mit verschiedenen imitierten Verdampferkonzentratlösungen bestätigten, daß durch Arbeiten bei 150°C und bei schwach alkalischem pH in allen untersuchten Fällen die sonst auftretenden Störungen vermieden werden konnten.

3. Einfluß der Verweilzeit. Durch Zugabe kleiner Mengen von 20-proz. FeCl_3 -Lösung in Mexphalt 15 bei 150°C und anschließendes Beibehalten dieser Temperatur konnte gezeigt werden, daß die Härtung des Produktes stark von der Verweilzeit im Mischgefäß abhängt. Das bedeutet für die Praxis, daß das diskontinuierliche Chargenverfahren mit langer Verweilzeit nach Möglichkeit durch ein kontinuierliches Verfahren ersetzt werden sollte.

4. Untersuchung der Endprodukte. Neben den Erweichungspunkten wurden an einer Reihe von Proben die Brennpunkte und die Abbranddauer ermittelt. Die Brenneigenschaften sind wichtig zur Beurteilung der Sicherheit bei der Her-

stellung und Lagerung der Produkte.

Nach Literaturangaben wurden bei einem Produkt aus 40 Gew.-% Bitumen und 60 Gew.-% Salzen (davon 35 % Nitrat) Flammpunktserniedrigungen von 50 °C beobachtet. Unsere eigenen Bitumen-Nitrat-Gemische zeigten in Abhängigkeit von der Fixierungstemperatur Erniedrigungen der Brennpunkte um 50 bis 150 °C gegenüber reinem Mexphalt 15.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Der Restwassergehalt in den Bitumen-Salz-Mischungen wurde in zwei Proben nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt. In einem Fall (NaCl, Einrührtemperatur 150 °C) wurden 0,3 Gew.-% Wasser gefunden; das andere Produkt (Calciumnitrat) enthielt 8 % Wasser - vielleicht liegt das Calciumnitrat im Bitumen als Dihydrat vor.

Die Salzverteilung in den Endprodukten erwies sich als praktisch homogen. Die Teilchengröße der fixierten Salze wurde bei zwei Produkten bestimmt; dabei wurde gefunden:

a) 60 % Mexphalt 15	überwiegend	300 - 500 μ
40 % NaCl	wenige	700 μ
b) 60 % Mexphalt 15	überwiegend	500 μ
40 % NaNO ₃	wenige	250 μ
	vereinzelt	700 μ

Untersuchungen über die Strahlenbeständigkeit und die Auslaugraten von Bitumen-Salz-Mischungen sind im Gange.

3.5 Beseitigung tributylphosphathaltiger organischer Abfälle.

S. Drobnik

Bei der Wiederaufbereitung von bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem Purex-Verfahren entstehen unter anderem Abfall-Lösungen von Tributylphosphat (TBP) in Dodecan bzw. Kerosin. Diese enthalten radioaktive Stoffe und Produkte, die durch die chemische und radiolytische Zersetzung entstanden sind.

Die existierenden Methoden zur Behandlung und Beseitigung solcher organischer Lösungsmittel sind alle mit Nachteilen behaftet. Bei der Destillation von TBP-haltigen Abfall-Lösungen sind Unfälle durch Explosionen vorgekommen. In den Boden kann man sie nur in dünn besiedelten Gebieten mit aridem Klima und niedrigem Grundwasserspiegel versickern lassen. Die Verbrennung im Freien verlangt gleichfalls günstige Standortbedingungen. Eine Verbrennung in einer Anlage bringt Schwierigkeiten bei der Gasreinigung wegen des gebildeten P_2O_5 . Die Lagerung in Tanks ist deshalb das am häufigsten angewandte Verfahren, doch stellt es auf längere Sicht keine befriedigende Lösung dar.

Die organischen Lösungsmittel können nur dann ohne Schwierigkeiten verbrannt werden, wenn vorher das TBP entfernt wird. Dafür kommen prinzipiell die folgenden Methoden in Frage, von denen allerdings bisher keine Anwendung gefunden hat: Adsorption an geeigneten Feststoffen, Extraktion, Reaktion mit Neutralsalzen, Verseifung mit Säuren oder mit Alkalien.

Diese Möglichkeiten wurden in eigenen Versuchen an einer Lösung von 20 Vol.-% TBP in n-Dodecan untersucht. Unter den in Frage kommenden Adsorptionsmitteln (Ton, Vermiculit, Calciumcarbonat) erwies sich keines als ausreichend geeignet zur Entfernung von TBP aus organischen Lösungen. Auch die Reaktion mit Neutralsalzen führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Die Verseifung mit Säuren (z.B. Salzsäure) verläuft glatt, ist aber keineswegs gefahrlos. In Gegenwart von Nitraten kann es zu heftigen Reaktionen kommen; auch die Korrosionsprobleme sind beträchtlich.

Es ist möglich, TBP mit Phosphorsäure zu extrahieren. H_3PO_4 bildet mit TBP Addukte, deren Zusammensetzung von Menge und Konzentration der angewandten Säure abhängt und zwischen $3 TBP \cdot H_3PO_4 \cdot 6 H_2O$ und $TBP \cdot 4 H_3PO_4$ liegt. Diese Addukte sind sehr viskos und haben eine relativ hohe Dichte von etwa 1,7. Sie scheiden sich bei der Zugabe von Phosphorsäure zu einem TBP-Dodecan-Gemisch ab. Diese Methode ist im Prinzip gut geeignet, jedoch unwirtschaftlich bei großen Konzentrationen an TBP im Gemisch, weil dann das Verfahren keine nennenswerte Volumenreduktion bringt.

Die beste Methode zur Entfernung von TBP besteht in der Verseifung mit Alkalihydroxiden, entweder zu Dibutylphosphat oder zu Orthophosphat. Beide Verseifungsprodukte sind wasserlöslich, sodaß man auf diese Weise die Phosphorverbindungen aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernen kann.

Die Verseifung von TBP zu Natrium-dibutylphosphat (NaDBP) mit 1 Mol NaOH pro Mol TBP ist mit wässriger Natronlauge erst nach 12 Stunden beendet und geht damit zu langsam. Die Verwendung von wässrig-methanoli-

scher Natronlauge ermöglicht es, die Reaktionszeit auf 3 bis 4 Stunden herabzusetzen. Die Verseifung wurde in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler durchgeführt. Anschließend wurde noch etwas Wasser zugegeben und die gebildeten Phasen getrennt. Die obere Phase (Dodecan) enthielt nur noch geringe Mengen von NaDBP und Butanol, die untere fast das gesamte NaDBP, Butanol, Methanol und Wasser.

Wenn man die untere Phase nach der Verseifung eindampft und das Produkt bei 150 °C mit Bitumen fixiert, bekommt man ein homogenes, gießbares, lagerfähiges Produkt mit 40 % Salzgehalt. Der Volumenreduktionsfaktor bei diesem Verfahren beträgt 2,8. Nachteilig ist, daß die in der Abfall-Lösung vorhandenen organischen Stickstoffverbindungen (Nitroverbindungen, Alkylnitrite und -nitrate) dabei nur teilweise aus der Dodecan-Phase entfernt werden.

Zur vollständigen Verseifung von TBP zu Natriumphosphat wird die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen mit 3 Mol NaOH durchgeführt. In diesem Fall enthält die obere Phase keine organischen Stickstoffverbindungen mehr. Beim Fixieren der wässrigen Phase mit Bitumen zu einem Produkt von 40 % Salzgehalt erreicht man einen Volumenreduktionsfaktor von 4. Mit diesem Verfahren erhält man aus 1 m³ 20-proz. TBP-Lösung 930 l Dodecan und Butanol, die nur Spuren von Restaktivität enthalten und verbrannt werden können, und 250 l in Bitumen fixierten Rückstand.

Die organischen Abfall-Lösungen können Aktivitätskonzentrationen bis zu 10 Ci/l aufweisen. Die am häufigsten vorkommenden Radionuklide sind ¹⁰⁶Ru, ⁹⁵Zr/⁹⁵Nb, in kleineren Mengen andere Spaltprodukte sowie U und Pu. Zur Prüfung der Frage, ob diese alle bei der Verseifung aus der organischen Phase entfernt werden, wurde, da keine echten Abfall-Lösungen zur Verfügung standen, wie folgt

verfahren: Eine 20-proz. Lösung von TBP in Kerosin, die mit Salpetersäure gesättigt war und außerdem Uranylnitrat, Natriumnitrat und Natriumnitrit enthielt, wurde mit geringen Mengen Spaltprodukten versetzt und anschließend mit einer Kobaltquelle bestrahlt. Nach der Verseifung befand sich die gesamte Aktivität in der wässrigen Phase; in der Dodecanphase blieben nur Spuren zurück.

3.6 Die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfall-Lösungen.

S. Drobnik

Bei der Wiederaufbereitung von bestrahlten Brennelementen und bei der Gerätedekontamination entstehen große Mengen salpetersaurer Abfall-Lösungen. Es ist zumindest bei kleinen Mengen unwirtschaftlich, die Säure durch Destillation zurückzugewinnen, zumal sie zunächst so verdünnt ist, daß sie durch Rektifikation aufkonzentriert werden muß. Überdies sind die Destillate kontaminiert. Wenn man dagegen die salpetersauren Lösungen als Abfall behandelt, d.h. mit Lauge neutralisiert, eindampft und den Rückstand fixiert, entstehen sehr große Mengen radioaktiver Rückstände.

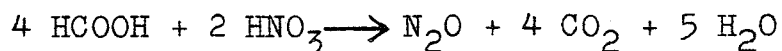
Es wurden an verschiedenen Stellen Verfahren entwickelt und angewandt, um salpetersaure Abfall-Lösungen durch Zugabe eines Reduktionsmittels (Formaldehyd, Paraformaldehyd, Zucker) zu denitrieren. Die dabei entstehenden höheren Stickoxide entweichen gasförmig und werden zur Rückgewinnung von Salpetersäure in Wasser absorbiert. Die so gewonnene Säure ist jedoch ebenfalls meist nur verdünnt und zudem kontaminiert.

Ziel der vorliegenden Arbeiten war es, die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten so zu lenken, daß nur solche Reaktionsprodukte entstehen, die gasförmig abgeleitet werden können und somit nicht zur Bildung neuen radioaktiven Abfalls führen.

In orientierenden Vorversuchen wurden als Reduktionsmittel zunächst die wässrigen Lösungen oder Suspensionen von Saccharose, Glukose, Fruktose, Aktivkohle,

Acetaldehyd, Paraldehyd, Formaldehyd, Formamid, Essigsäure und Ameisensäure untersucht. Dabei zeigte es sich, daß wesentlich geringere Mengen höherer Stickoxide entstehen und eine weitergehende Denitrierung erzielt wurde, wenn die Salpetersäure in das Reduktionsmittel eingeleitet wird, als bei der sonst üblichen umgekehrten Reihenfolge. Die Versuche wurden bei 100 °C mit Modell-Lösungen durchgeführt, die neben 4 Mol HNO₃ auch Schwermetall-, Erdalkali- und Alkalinitrate enthielten, um sowohl Abfall-Lösungen aus dem Purex-Prozeß als auch aus der Gerätedekontamination zu simulieren. In den entweichenden Gasen wurden jeweils die gebildeten Stickoxide bestimmt.

Die besten Ergebnisse brachte die Denitrierung mit Ameisensäure. Dabei verläuft die Reaktion nach folgenden Gleichungen:



Daneben entstehen N₂ und NO in kleinen Mengen durch Nebenreaktionen. Die Reaktion läuft innerhalb weniger Stunden ab und ist leicht zu steuern. Neben der gesamten Salpetersäure wird auch ein Teil der Nitrate reduziert.

In der Lösung bilden sich feinkörnige Niederschläge, jedoch treten keine Ablagerungen am Reaktionsgefäß und keine Klumpenbildung auf. Versuche mit radioaktiven Tracern ergaben, daß die Gasphase nicht kontaminiert ist und daß kein Rutheniumtetroxid entweicht.

In weiteren Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß nitrose Gase, wie sie beispielsweise bei der Fixierung von hochaktiven Abfällen in Glas durch thermische Zersetzung der Nitrate entstehen, ebenfalls durch Umsetzung mit Ameisensäure reduziert werden können. Diese Reaktion verläuft bereits bei Zimmertemperatur so

rasch ab, daß höhere Stickoxide in Waschtürmen fast vollständig aus Abgasströmen entfernt werden. RuO_4 wird, wenn es sich in den Abgasströmen befindet, zu einer rot gefärbten, löslichen Verbindung reduziert. Durch die Reduktion nitroser Gase mit Ameisensäure vermeidet man die sonst übliche Adsorption mit Natronlauge, die zu beträchtlichen Mengen radioaktiver Rückstände führt.

Die Versuche zur Denitrierung wässriger Lösungen werden fortgesetzt mit dem Ziel, die Reaktion genauer zu untersuchen, unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu erproben und die gasförmigen Reaktionsprodukte einzeln zu identifizieren.

Auch die Reduktion nitroser Gase soll noch näher untersucht werden. Daneben ist geplant, eine Wirtschaftlichkeitsberechnung durchzuführen um die Kosten des neuen Verfahrens zu ermitteln und mit den bekannten zu vergleichen.

3.7 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

W. Guber

Die Arbeiten des Jahres 1967 stellen eine unmittelbare Fortsetzung des 1965 und 1966 begonnenen Programms dar, das auf Entwicklung und Bau einer technischen Anlage zur Einschmelzung der hochaktiven Spaltprodukte ausgerichtet war. Alle bis jetzt durchgeführten Versuche hatten das Ziel, auf dem Gebiet der Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen Betriebserfahrungen zu gewinnen und die Arbeitstechnik zu beherrschen. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit der Optimalisierung der einzelnen Betriebsprozesse gewidmet.

Glasschmelzversuche. Die anfänglichen Laboratoriumsversuche führten zum Bau einer halbkontinuierlichen Kleinanlage zum Schmelzen aktiver Gläser, die nach Beendigung des inaktiven Betriebes im Laufe des Jahres 1968 in eine "Heiße Zelle" eingesetzt werden soll. Die Anlage hat einen Durchsatz zwischen 2 und 7 l Abfall-Lösung pro Tag.

Daneben wird eine Reihe von inaktiven und Tracer-Schmelzen durchgeführt mit dem Ziel eine optimale Glaszusammensetzung zu finden. Optimal heißt hier - hoher Gehalt an Spaltproduktoxiden, niedriger Schmelzpunkt und gute Auswaschbeständigkeit. Es wurden Phosphat- sowie auch Borosilikat-Gläser geschmolzen und untersucht. Aus Korrosionsgründen fiel die Entscheidung zugunsten von Borosilikat-Glas, aber auch hier sind die Korrosionsfragen nicht endgültig gelöst.

Für die späteren inaktiven und aktiven Schmelzversuche im Laboratoriums- und Technikumsmaßstab wurde ein Boro-

silikat-Glas auf Nephelin-Syenit-Basis ausgewählt. An diesem Glas wurden auch Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme, der Temperaturgradienten und der Viskosität durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Auslaugung im destillierten Wasser (bei + 80 °C) und in gesättigter Steinsalzlösung aus dem Bergwerk Asse gemessen.

Die Zusammensetzung einer Borosilikat-Standard-Schmelze auf der Basis der simulierten WAK-Abfall-Lösung sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt.

Behandlung von Nitrose-Abgasen. Die hochaktiven Abfall-Lösungen enthalten neben der freien HNO_3 beträchtliche Mengen an Spaltproduktnitrat. Bei ihrer thermischen Behandlung - beim Eindampfen und Kalzinieren und später beim Einschmelzen in Glas - werden die in der Lösung enthaltene Salpetersäure und Nitrate zersetzt, sodaß der Abgasstrom beträchtliche Mengen nitroser Gase mit sich führt. Diese werden üblicherweise in einer Abgasreinigungsanlage wieder zu Salpetersäure kondensiert. Damit hat man wieder eine stark saure, aktive Abfall-Lösung. Deshalb wurden Versuche durchgeführt, HNO_3 bzw. nitrose Gase mit Hilfe von Katalysatoren zu Stickstoff und Wasser umzusetzen. Hierzu wurde eine Mischung von Formiergas (92 % N_2 , 8 % H_2) und überhitztem wasserdampfhaltigen NO_2 über Rhodium- bzw. Palladiumkatalysatoren geleitet; der Wirkungsgrad der NO_2 -Zerstörung beträgt dabei ca. 80 bis 100 %. Einige Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Ruthenium-Filtration. Das radioaktive Ruthenium (vorwiegend ^{106}Ru) liegt in der hochaktiven Spaltproduktlösung weitgehend in Form des Nitrosyl-Nitrat-Komplexes $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ vor. Bei der thermischen Behand-

Tabelle 10 Zusammensetzung einer typischen Borosilikatglasschmelze

Bestandteile	Gew.-%	Bestandteile	Gew.-%
<u>Spaltprodukte</u>		<u>Korrosions- und Nebenprodukte</u>	
Cs ₂ O *)	1,76	Fe ₂ O ₃	0,04
SrO	0,72	Cr ₂ O ₃	0,01
BaO	0,79	Ni ₂ O ₃	0,004
Y ₂ O ₃	0,38	Na ₂ O	16,17
La ₂ O ₃	3,64		
Nd ₂ O ₃	1,58		
Pr ₂ O ₃	0,41		
CeO ₂	1,21		
ZrO ₂	3,14	<u>Glasbildner</u>	
MoO ₃	2,62	B ₂ O ₃	5,27
TeO ₂	0,36	CaO	6,68
MnO **)	0,65	Nephelin-Syenit	52,19
RuO ₂ ***)	1,29		
UO ₂	1,09		
<u>Zusammenfassung der chemischen Analyse</u>			
Spaltprodukt-Oxide	19,64		
Korrosionsprodukt-Oxide	0,054	*)	Ersatz für Cs ₂ O und Rb ₂ O
Rest-Oxide	8,61	**)	Ersatz für Tc
SiO ₂	31,31	***)	Ersatz für RuO ₂ und RhO ₂
Al ₂ O ₃	12,11		
B ₂ O ₃	5,27		
CaO	6,84		
Na ₂ O	16,17		
Stickstoff	unter		
			80 ppm

Tabelle 11 Physikalische Daten der Glasschmelze

Dichte	$\rho = 2,85$	$(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{50^{\circ}\text{C}} = 2,4\cdot 10^{-3}$	$(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1})$
Temperaturleitfähigkeit	$\alpha_{50^{\circ}\text{C}} = 4,7\cdot 10^{-2}$	$(\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$
Spezifische Wärme	$C_p = 0,18$	$(\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1})$

Auswaschraten:

in dest. H_2O bei $+ 80^{\circ}\text{C}$ $\sim 2\cdot 10^{-4}$ $(\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d})$

in gesättigt. Salzlösung bei $+ 20^{\circ}\text{C}$
 $\sim 1,0\cdot 10^{-5}$ $(\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d})$

Tabelle 12 Zerstörung von wasserdampfhaltigem NO_2 in einem Stickstoff-Wasserstoff-Gasstrom mit Hilfe von verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Umsetzungsgrad (%) bei			
	100°C	200°C	300°C	500°C
0,5 % Pt auf SiO_2	40	81	94	~ 100
0,1 % Pt auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	60	90	~ 100
0,5 % Pd auf SiO_2	~ 10	62	~ 100	
0,1 % Pd auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	41	77	88	~ 100

lung dieser Lösung, also während der Verdampfung, Kalzination und Glasschmelze, entweicht das Ruthenium in Form von RuO_4 . Zur Filterung dieser Verbindung aus den Abgasen werden meistens feste Filter aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Granulat benutzt. Diese weisen zwar gute Abscheidegrade für Ruthenium auf, ihr Nachteil liegt aber in ihrer schwierigen mechanischen Handhabung, dem Zuwachsen durch Ablagerung von RuO_2 und der Selbsterhitzung der gesättigten Filter infolge des radioaktiven Zerfalls; es wurden daher Versuche durchgeführt, Ruthenium in Waschtürmen mit verdünnter HNO_3 abzufangen. Die dabei erzielten Dekontaminationsfaktoren lagen zwischen $1 \cdot 10^3$ und $5 \cdot 10^3$ und entsprechen somit denen des Granulatfilters. Das im Waschturm abgefangene Ruthenium liegt in Form eines Nitrosyl-Nitrat-Komplexes $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_{3-m}(\text{OH})_m$ vor. Diese Lösung kann entweder zu dem anfänglichen Abfall zurückgeleitet oder gesondert behandelt werden. Der Vorteil dieser Filtermethode liegt in einfacher Handhabung im Vergleich zu dem Granulatfilter.

Die für die nächsten Jahre geplanten Arbeiten sind auf die Erstellung einer kontinuierlich arbeitenden Pilot-Anlage zur Verarbeitung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Verglasung ausgerichtet. Neben diesem Programm ist an eine Reihe von Versuchen zur Verbesserung der erschmolzenen Gläser sowie der einzelnen Phasen des Betriebsprozesses gedacht.

3.8 Elektrodekontamination metallischer Gegenstände.

E. Zimmer

Bei den Untersuchungen über die Dekontamination metallischer Gegenstände durch anodische Auflösung hat besonders die Dekontamination von Edelstählen, dem bevorzugten Material in der Kerntechnik, interessiert.

Man kennt eine Reihe von Bädern, die sich vorzüglich zum Elektropolieren eignen und damit als Dekontaminationsbäder in Frage kämen. So werden häufig konzentrierte Phosphorsäure oder Gemisch von konz. Phosphorsäure und konz. Schwefelsäure verwendet. Für die Dekontamination sind diese Bäder wegen ihrer sehr hohen Konzentration nur beschränkt geeignet, denn 1 m³ Badflüssigkeit liefert nach Neutralisierung und Fixierung etwa 5 t radioaktiven Abfall. Dazu kommt, daß ein Bad selten wie in der konventionellen Industrie bis zur chemischen Erschöpfung verwendet werden kann, weil oft schon nach kurzem Einsatz die Badkontamination zur erhöhten Strahlenbelastung des Personals führt. Bäder niedriger Konzentration haben auf der anderen Seite den Nachteil, praktisch kein Streuvermögen zu besitzen (d.h. die Abtragung erfolgt bevorzugt an Stellen, die der Kathode am nächsten liegen) und mehr oder weniger ätzend und aufrauhend wirken.

Es wurde deshalb versucht, diese Nachteile durch geeignete Zusätze zu mildern. Geeignet schienen hierzu verschiedene anorganische und organische Säuren und Mischungen von Säuren und Salzen sowie der Zusatz von Inhibitoren und Stoffen, die die Viskosität der Bäder erhöhen.

In einer Vielzahl von Versuchsreihen hat sich bisher die Verwendung einer 5-proz. Oxalsäure als Optimum erwiesen, unter Berücksichtigung des Resultates auf der einen und der Kosten auf der anderen Seite. Zusätze von Gelatine oder Inhibitoren oder die Erhöhung der Konzentration auf 10 % verbessern die Oberflächenqualität etwas, aber nicht genug, um die erhöhten Chemikalien- und Abfallkosten zu rechtfertigen.

Das beschriebene Verfahren wurde in der Gerätedekontamination in die Praxis umgesetzt. Durch eine aus 3 m Abstand fernbediente Anlage war es möglich, die Strahlenbelastung des Personals gegenüber der vorher üblichen Behandlung von Hand beträchtlich herabzusetzen. Gleichzeitig konnte der Durchsatz pro Mann verdreifacht werden. Im Jahre 1967 sind mit diesem Bad Gegenstände aus Edelstahl (V4A, V2A) im Neuwert von etwa DM 500000 dekontaminiert worden.

Ansätze für eine Verbesserung der Bäder niedriger Konzentration haben sich gezeigt und im nächsten Jahr sollen die Versuche mit größerem instrumentellen Aufwand wieder aufgenommen werden.

4. Literaturverzeichnis

- [1] KRAUSE, H.
Erfahrungen in der Aufbereitung der radioaktiven Abwässer des Kernforschungszentrums Karlsruhe in den Jahren 1961 und 1962.
Kerntechnik 6, H.3 (1964) 97.
- [2] KRAUSE, H., NENTWICH, O.
Die Dekontamination der radioaktiven Abwässer des Kernforschungszentrums Karlsruhe in den Jahren 1963 bis 1965.
Kerntechnik 8, H.3 (1966) 105.
- [3] KRAUSE, H., NENTWICH, O.
The treatment of low-level and medium-level liquid radioactive wastes at the Karlsruhe Nuclear Research Centre.
Proc. of the Symp. on Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes, held in Vienna, 6-10 Dec. 1965. IAEA, Vienna, STI/PUB/116 (1966) 317.
- [4] KRAUSE, H., NENTWICH, O.
Dekontamination radioaktiver Abwässer im Kernforschungszentrum Karlsruhe.
Chemie-Ingenieur-Technik 40, H.6 (1968) 301.
- [5] KRAUSE, H., STOLLBERG, H., HEMPELMANN, W.
Treatment of low-level solid wastes at the Karlsruhe Nuclear Research Centre.
Proc. of the Symp. on Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes, held in Vienna, 6-10 Dec. 1965. IAEA, Vienna, STI/PUB/116 (1966) 699.
- [6] KRAUSE, H., HEPP, H., KIENHÖFER, M.
Decontamination of equipment and facilities at the Karlsruhe Nuclear Research Centre.
Proc. of the First International Symp. on the Decontamination of Nuclear Installations, held at Harwell, England, 4-6 May 1966. Cambridge At the University Press (1967) 183.
- [7] Waste Management Research Abstracts, IAEA, Wien,
No. 1, S.8; No. 2, S.20; No. 3, S.35; No. 4, S. 24, 25, 69.
- [8] KRAUSE, H., HEPP, H., KLUGER, W.
Versuche zur Zerstörung von Komplex- und Chelatbildnern in radioaktiven Abwässern durch Oxidation.
KFK 287 (1964).
- [9] KRAUSE, H.
The German situation in the field of solidification and final storage of high-level radioactive wastes.
Proc. of the Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, held at Richland, Washington, 14-18 Febr. 1966. CONF-660208 (1966) 85.