

letztes Ex

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

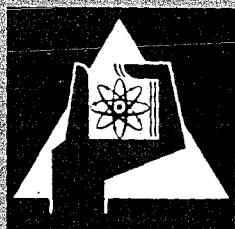
Juni 1972

KFK 1500

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

JAHRESBERICHT 1970

H. Krause



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1972

KFK 1500

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1970

von

H. Krause

unter Mitarbeit von W. Bähr, M. Bittmann,
W. Diefenbacher, S. Drobnik, W. Guber, J.J. Heil,
W. Hempelmann, W. Hild, M. Kienhöfer, W. Kluger,
S. Kunze, G. Meier, O. Nentwich, G. Rudolph,
J. Saidl und M.C. Schuchardt

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY	5
2.	LABORGRUPPE	9
2.1	Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen	9
2.2	Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement - Auslaugbarkeit von Salzen aus Zementblöcken	19
2.3	Behandlung tributylphosphathaltiger organischer Abfallösungen	27
2.4	Zerstörung organischer Säuren in radioaktiven Abfallösungen	31
2.5	Versuche zur Verfestigung organischer Abfälle	33
2.6	Die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfallösungen	37
2.7	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas	41
2.8	Transportvorgänge radioaktiver Spalt- produkte in polykristallinem Natrium- chlorid und an der Phasengrenze Glas/ Natriumchlorid	62
2.9	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion	76
2.10	Dekontaminationsversuche an Metallflächen in der Dampf-Flüssig-Phase	81
2.11	Untersuchungen zur konventionellen Ab- wasserreinigung	94
3.	PROJEKTGRUPPE	98
3.1	Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfallösungen (VERA)	98
3.2	Bituminierungsanlage für Verdampfer- konzentrate	100
3.3	Endlagerung radioaktiver Abfälle	103

	Seite
4. BETRIEBSGRUPPE	118
4.1 Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle	118
4.2 Abwasserdekontamination	121
4.3 Einengung der festen radioaktiven Abfälle	127
4.4 Gerätedekontamination	129
4.5 Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt	133
4.6 Kläranlage und Abwassersammelstationen	136

<u>TABLE OF CONTENTS</u>	Page
1. INTRODUCTION AND SUMMARY	1
INTRODUCTION AND SUMMARY (IN ENGLISH)	5
2. LABORATORY GROUP	9
2.1 Fixation of Radioactive Residues in Bitumen	9
2.2 Fixation of Radioactive Residues in Cement - Leachability of Salts from Cement Blocks	19
2.3 Treatment of Organic Waste Solutions Containing Tributyl Phosphate	27
2.4 Destruction of Organic Acids in Radioactive Waste Solutions	31
2.5 Experiments on the Solidification of Organic Wastes	33
2.6 Destruction of Nitric Acid in Radioactive Waste Solutions	37
2.7 Fixation of Highly Active Fission Products in Glass	41

	Page	
2.8	Transport Processes of Radioactive Fission Products in Polycrystalline Sodium Chloride and on the Phase Boundary Glass/Sodium Chloride	62
2.9	Fixation of Highly Active Fission Products by Thermite Reaction	76
2.10	Decontamination Experiments on Metallic Surfaces in the Vapor-Liquid-Phase	81
2.11	Investigations on Conventional Sewage Treatment	94
3.	PROJECT GROUP	98
3.1	Multipurpose Experimental Plant for the Solidification of Highly Active Waste Solutions (VERA)	98
3.2	Bituminization Installation for Evaporator Concentrates	100
3.3	Final Disposal of Radioactive Wastes	103
4.	OPERATING GROUP	118
4.1	Transport and Storage of Radioactive Wastes	118
4.2	Decontamination of Radioactive Effluents	121
4.3	Handling of Solid Radioactive Wastes	127
4.4	Equipment Decontamination	129
4.5	Decontamination Squad and Active Workshop	133
4.6	Sewage Collection and Clarification	136

1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

H. Krause

Wie in den vergangenen Jahren soll auch dieser Bericht einen kurzen Überblick über die Arbeiten der Abteilung Dekontaminationsbetriebe sowie die dabei erzielten Ergebnisse und Erfahrungen des abgelaufenen Jahres geben. Nach der raschen Expansion fast aller Bereiche der Abteilung in den vergangenen Jahren war das Jahr 1970 durch eine gewisse Konsolidierung gekennzeichnet. Lediglich im Bereich der Betriebsabteilung wurden einige größere neue Anlagen fertiggestellt.

Laborabteilung

Im Rahmen der Arbeiten über die Fixierung wässriger radioaktiver Konzentrate in Bitumen wurden Abbrandversuche mit Bitumen-Salz-Gemischen durchgeführt, deren Nitratgehalt bis zu 60 Gew.o/o betrug. Für einige der Versuche wurden Proben bis zu 60 kg eingesetzt. Selbst extreme Versuchsbedingungen führten jedoch zu keinen explosionsartigen Vorgängen. Bei Bestrahlungsversuchen bis zu einer integralen Dosis von $2,7 \cdot 10^8$ rad konnten pro 1 g Bitumen-Salz-Mischung 2 ml Radiolysegase, in der Hauptsache aus H_2 bestehend, nachgewiesen werden. Bei der Fortsetzung der Auslaugversuche wurde u.a. festgestellt, daß Produkte, die kleinere Salzkristalle enthielten, deutlich schlechter auslaugbar sind als solche mit größeren. Weiterhin zeigte sich, daß Proben mit Salzgehalten < 1 o/o überhaupt nicht und solche bis zu 10 o/o nur in geringem Umfang auslaugbar sind, während bei höheren Salzgehalten die Auslaugraten stark ansteigen.

Bei standardisierten Auslaugversuchen an Mischungen von Zement und radioaktiven Salzen wurde unter den untersuchten Verhältnissen Trasszement als besonders auslaugbeständig ermittelt.

Die in den früheren Jahren beschriebene Abtrennung von Tributylphosphat (TBP) mit Phosphorsäure sowie die TBP-Verseifung konnten im halbtechnischen Maßstab an echten, schwach bestrahlten TBP-Lösungen demonstriert werden. Eine direkte Verfestigung von TBP ist möglich durch Herstellen einer Mischung mit Polyäthylen, PVC oder Bitumen und Verühren des Produktes in Zementbrei.

Die Fortsetzung der Versuche zur Zerstörung von Salpetersäure mit Ameisensäure ergab, daß sich diese Reaktion auch in einem Sprühtrockner durchführen läßt.

Die Versuche über die Diffusion von Spaltprodukten in Glas und Steinsalz sowie zwischen Glas und Steinsalz wurden weitergeführt und eine Reihe von Diffusionskoeffizienten bestimmt. Aufgrund der gemessenen Werte muß bei der Lagerung hochaktiver Gläser im Salz nur mit einer äußerst geringen Ausbreitung der Spaltprodukte in das Salz gerechnet werden.

Im Rahmen der Versuche zur Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktionen zeigte sich u.a., daß die Verwendung von Nitraten als Oxidationsmittel zu hohen Verflüchtigungsraten führt, so daß bei den weiteren Arbeiten Eisenoxid eingesetzt wurde.

Bei Dekontaminationsversuchen an metallischen Oberflächen erbrachte die Einwirkung der Dämpfe von flüchtigen Säuren zehnmal höhere Dekontaminationsfaktoren als das übliche Tauchverfahren bei 60° C. Der Zusatz wasserdampf-flüchtiger

Netzmittel wirkte sich ebenfalls günstig aus.

Im Wasserlabor wurden neben den routinemäßigen Wasser- und Abwasseranalysen spezielle Probleme des Klärwerkes untersucht; diese Arbeiten führten u.a. zu einer stärkeren Eliminierung von P u. N, sowie zu einer Erniedrigung des chemischen Sauerstoffbedarfs in den Abläufen der biologischen Kläranlage.

Projektteilung

Die Planungsarbeiten für die Anlage zur Verglasung hochaktiver Spaltprodukte (VERA) wurden fortgesetzt und mit der Erstellung ausschreibungsreifer Unterlagen für die verfahrenstechnischen Komponenten sowie die Meß- und Regeltechnik begonnen.

Für die Bituminieranlage wurde das Betriebsmittelsystem sowie die Faßaustragseinrichtung geplant.

Im Rahmen der Arbeiten zur Endlagerung schwachaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse konnten die technischen Einlagerungsbedingungen weitgehend festgelegt werden. Die Entwicklungsarbeiten zur Einlagerung mittelaktiver Abfälle und zu deren Transport wurden soweit fortgesetzt, daß Anfang 1972 mit der ersten Einlagerung gerechnet werden kann.

Betriebsabteilung

Die Gesamtmengen der von der Gruppe Lagerung und Transport zur Beförderung und Zwischenlagerung übernommenen Festabfälle entsprachen ungefähr denen des Vorjahres, die der Flüssigabfälle wiesen eine erhebliche Zuwachsrate auf.

Demgemäß wurden in der Abwasserdekontamination rd. 40 o/o mehr mittelaktive Abwässer aufbereitet als 1969, während der Anfall an schwachaktiven Abwässern den des Vorjahres kaum überschritt. Erstmals wurden hier Fällschlämme von außerhalb zur Verfestigung übernommen.

Nach Abschluß der Bauarbeiten konnte die neue Veraschungsanlage im Herbst 1970 den inaktiven Probetrieb aufnehmen. Mit der Demontage der alten Versuchsanlage wurde begonnen.

In der Gerätedekontamination konnte der Durchsatz, bezogen auf den Wert der behandelten Gegenstände, verdoppelt werden. Der Umfang der Arbeiten zur Konditionierung fester Abfälle im α - wie auch im β - und γ -Bereich erhöhte sich beträchtlich. Für die Verfestigung der Pu-haltigen Abwässer, die ebenfalls stark zunahmen, wurde ein neues Verfahren mit Erfolg eingesetzt. Der Dekontaminationsstrupp hatte u.a. drei langdauernde Einsätze durchzuführen.

In der Kläranlage war eine Steigerung der Gesamt-Abwassermenge um 40 o/o verzeichnen.

Während des Jahres 1970 kam es zu keinen größeren Unfällen; die Anlagen arbeiteten ordnungsgemäß. Alle Betriebe bereiteten sich auf die große Zunahme des Anfalls an radioaktiven Abfällen vor, die im kommenden Jahr infolge der Inbetriebnahme der Wiederaufarbeitungsanlage für bestrahlten Kernbrennstoffe (WAK) zu erwarten ist.

INTRODUCTION AND SUMMARY

H. Krause

As in previous years, this report shall present a brief review of the works performed by the Decontamination Division and the results and experience gained in the past year. After the rapid expansion of almost every activity of the department in the last years, the year 1970 was characterized by a certain consolidation. Only within the Operating Division some larger new installations have been completed.

Laboratory Group

Within the investigations on the fixation of aqueous radioactive concentrates in bitumen, burnup tests were carried out with bitumen-salt mixtures whose nitrate content was as high as 60 wt.o/o. In some of the tests, the samples used weighed up to 60 kg. Even extreme test conditions did not cause explosion-type events. In irradiation tests up to an integral dose of $2.7 \cdot 10^8$ rad, 2 ml of radiolysis gases were detected per 1 g of bitumen-salt mixture consisting mainly of hydrogen. In the continued leaching tests it was found, among other things, that products containing smaller salt crystals are significantly less readily leachable than those with larger ones. Moreover, it turned out that samples with a salt content below 1 o/o cannot be leached at all and those having up to 10 o/o to a small extent, while the leaching rates increase greatly with higher salt contents.

In standardized leaching tests with mixtures of cement and radioactive salts, trass lime cement turned out to be particularly resistant to leaching under the conditions used.

The separation of tributyl phosphate with phosphoric acid described earlier and the saponification of TBP were demonstrated on a semi-technical scale with real solutions irradiated to low levels. A direct solidification of TBP was achieved by preparing a mixture with polyethylene, PVC, or bitumen and stirring the product in cement grout.

In the continued tests on the decomposition of nitric acid by means of formic acid this reaction was demonstrated to be feasible also in a spray drier.

The experiments on diffusion of fission products in glass and rock salt and between glass and rock salt were continued and a number of diffusion coefficients was determined. The values measured show that the storage of highly active glass in salt will give rise to only a very small dissipation of fission products in the salt.

Within the framework of experiments concerning the fixation of high level fission products by means of thermite reactions it was found out that the use of nitrates as oxidants, would give rise to high losses as a result of volatilization; hence, ferric oxide was used in further studies.

In decontamination tests of metal surfaces the action of vapors of volatile acids resulted in decontamination factors 10 times better than those experienced in the usual immersion methods at 60° C. The addition of surfactants volatile in water vapor also produced favourable results.

In the Water Laboratory, special problems arising in the water treatment plant were covered besides the routine water and sewage analyses. These studies resulted, among other things, in a much stronger elimination of phosphorus and nitrogen and in a reduction of the chemical oxygen demand of the effluents discharged from the biological treatment plant.

Project Group

The planning work of the plant for vitrification of high level fission products, VERA, has been continued. The drafting of the process components and of the measurement and control systems was started.

In the bituminizing plant, the process system and the drum discharge system were designed.

In connection with the final disposal of low level wastes in the Asse salt mine, the technical conditions of storage have by and large been fixed. The technical developments for storing and shipping intermediate level wastes were advanced to a stage where the first storage may be anticipated for early 1972.

Operating Group

The total amount of solid wastes accepted by the storage and transport group for shipment and intermediate storage was approximately the same as in the previous year, that of liquid wastes showed a considerable rate of increase.

Accordingly, about 40 o/o more medium level effluents were treated in the waste water decontamination than in 1969, while the arisal of low activity effluents did not exceed that of the year before. For the first time, precipitation

sludges from outside have been accepted for solidification.

After conclusion of the construction work, the new incineration plant started inactive trial operation in the fall of 1970. Disassembly of the old plant was started.

In the equipment decontamination the throughput, based on the value of the objects treated, was doubled. The amount of solid wastes, both α - and β , γ -contaminated, treated for conditioning, has increased considerably. A new procedure was successfully used for solidification of the Pu-containing effluents. Among the assignments of the decontamination squad were three of extended duration.

The sewage treatment plant had a 40 o/o increase in the total volume of waste water treated.

No major incidents occurred during the year 1970; all facilities performed satisfactorily. All plants were preparing for the large increase in the amount of radioactive wastes expected for the forthcoming year due to the start-up of the reprocessing plant for irradiated nuclear fuels WAK.

2. LABORGRUPPE

W. Hild

2.1 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen

W. Kluger

Mit den im Jahre 1970 durchgeführten Arbeiten konnte das ursprünglich geplante Versuchsprogramm größtenteils zum Abschluß gebracht werden.

Prüfung der Brenneigenschaften von Bitumenprodukten mit hohem Nitratsalzgehalt

Diese Versuche sind für die Sicherheitsaspekte bei der Herstellung, beim Transport und bei der Lagerung von Bitumenprodukten von Bedeutung. Sie dienen vor allen Dingen der Klärung zweier Fragen:

- a) Unter welchen Bedingungen werden die Bitumenprodukte in Brand gesetzt?
- b) Wie verhalten sie sich beim Abbrennen?

Von etwa 70 Bitumenprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung wurden zunächst die Brennpunkte gemessen sowie das Abbrandverhalten an Proben von 0,1 bis 0,2 kg untersucht. Einige Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 enthält die Brennpunkte verschiedener Bitumensorten. Daraus ist ersichtlich, daß das bei uns im Betrieb zur Fixierung ausgewählte Bitumen Mexphalt 15 einen relativ hohen Brennpunkt besitzt (vergleichsweise liegen die Brennpunkte der geblasenen Bitumensorten, welche bei der Bituminierung in anderen Ländern verwendet werden, deutlich niedriger).

In Tabelle 2 sind die Brennpunkte von Bitumen/Salz-Gemischen (60 Gew.o/o Salz mit einem hohen Anteil an Nitratsalzen) aufgeführt. Einige Produkte zeigen eine deutliche Erniedrigung der Brennpunkte gegenüber reinem Bitumen, doch liegen die Brennpunkte mit $\geq 300^{\circ}$ C noch genügend weit oberhalb der Herstellungstemperatur von 150° C.

Das Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, Berghausen, hat für uns die Einwirkung starker Stoßwellen auf Bitumenprodukte untersucht. Es zeigte sich, daß sämtliche getesteten Proben gegen Schockbehandlung völlig unempfindlich sind.

Abbrandversuche mit größeren Produktmengen

Als Vorversuche zur Prüfung der Abbrandcharakteristik wurden Bitumenprodukte bis zu etwa 60 kg mit bis zu 60 Gew.o/o NaNO_3 in offenen Fässern in einer Blechwanne einem gutbrennenden Ölfeuer ausgesetzt. Es wurde zunächst ein langsamer Abbrand beobachtet, der gegen Ende heftiger wird, ohne daß dabei die Verbrennung in eine Explosion übergeht.

Auslaugversuche

Die Auslaugbarkeit einiger Bitumenprodukte wurde nun über eine Periode von insgesamt 2 Jahren verfolgt. Die Wirksamkeit einer Barriere aus reinem Bitumen als Schutz gegen Auslaugung von Bitumenprodukten mit hohem Salzgehalt sowie die Abhängigkeit der Auslaugraten von der Korngröße der fixierten Salze wurden weiter untersucht. Dabei konnten die bereits früher [1], allerdings nur für kurze Beobachtungszeiten, festgestellten Tendenzen bestätigt werden. Bei einer Probe aus Mexphalt 15 mit etwa 40 Gew.o/o NaNO_3 , umhüllt mit einer 5 mm starken Schutzschicht aus reinem Bitumen, wurde auch nach

Tabelle 1: Brennpunkte verschiedener Bitumensorten

Bitumen	Brennpunkt [°C] (Bereich)	Bemerkungen
Mexphalt R 85/40	270, 280	Gebblasenes Bitumen
Mexphalt R 90/40	260-300	Gebblasenes Bitumen (Produkt aus Frankreich)
Mexphalt R 115/15	290, 320	Gebblasenes Bitumen
Mexphalt R 75/30	330, 340	Gebblasenes Bitumen
Ebano 45	385, 390	Normenbitumen gem. DIN 1995
Ebano 15	410, 430	Normenbitumen gem. DIN 1995
Shell PH 55/65	415, 435	Bitumen aus Belgien
HVB 85/95	425, 440	Hochvakuumbitumen
Mexphalt 15	420-440	Normenbitumen gem. DIN 1995

Tabelle 2: Brennpunkte von Bitumen/Salz-Gemischen (60 Gew.o/o Salz) mit hohem Anteil an Nitratsalzen

Produkt-Nr.	Zusammensetzung [Gew.o/o]	pH-Werte der in Bitumen eingerührten Salzlösung (bzw. Suspension)	Brennpunkt [°C] (Bereich)	Bemerkung
249	40 Mexphalt 15 45 NaNO ₃ 15 NaNO ₂ 0,02 NaOH	11,5 ^{a)}	315, 320	
251	40 Mexphalt 15 60 NaNO ₂ 0,04 NaOH	11,5 ^{a)}	300, 350, 400	
238	39,5 Mexphalt 15 29,6 Ca(NO ₃) ₂ 29,6 NaNO ₃ 0,99 Fe(NO ₃) ₃ 0,46 NaOH	7,5	340	Wassergehalt der Probe 8,6 Gew.o/o ^{b)}
239	wie 238	7,3	360	Wassergehalt der Probe 8,6 Gew.o/o ^{b)}

a) Ein pH-Bereich 11 bis 12 entspricht den Werten der Verdampferkonzentrate in Karlsruhe.

b) Im allgemeinen liegt der Restwassergehalt der Produkte unter 1 o/o. Bei diesem Produkt ist das Rest-Wasser noch als Kristallwasser an Ca(NO₃)₂ gebunden. Bei der Verarbeitungstemperatur von 150°C findet in diesem Fall keine Dehydratisierung statt.

Tabelle 2 (Fortsetzung):

Produkt-Nr.	Zusammensetzung [Gew.o/o]	pH-Werte der in Bitumen eingerühr- ten Salzlösung (bzw. Suspension)	Brennpunkt [°C] (Bereich)	Bemerkung
250	39,4 Mexphalt 15 59 NaNO ₃ 0,98 Fe(NO ₃) ₃ 0,65 NaOH	12,1	380	mit 10 MeV-Elektronen auf 1,5 · 10 ⁶ rad bestrahlt
250	39,4 Mexphalt 15 59 NaNO ₃ 0,98 Fe(NO ₃) ₃ 0,65 NaOH	12,1	400, 410 410, 460	nicht bestrahlt Wassergehalt der Probe 1,3 Gew.o/o
247c	39,3 Mexphalt 15 58,8 NaNO ₃ 0,98 Fe(NO ₃) ₃ 0,82 NaOH	12,2	450, 450	Wassergehalt der Probe 0,5 Gew.o/o
-	40 Ebano 15 58,8 NaNO ₃ 1,2 Aerosil c)	-	410, 430	festes NaNO ₃ in Bitumen mit einem Laborknetter ein- gerührt

c) Die Aerosilzugabe erfolgte beim Mahlen des Natriumnitrates, um ein Zusammenbacken des feinen Mahlgutes zu größeren Klumpen zu verhindern.

einjähriger Lagerung der Probe im destillierten Wasser keine Auslaugung festgestellt. Die starke Abhängigkeit der Auslaugung vom Dispersitätsgrad der fixierten Salze ist in Abb. 1 dargestellt. Der zunächst überraschende Befund läßt sich möglicherweise durch die Annahme erklären, daß beim Einrühren von feinen Kristallen im Bitumen homogenere Produkte erhalten werden als bei der Fixierung von grobkörnigen Salzen. Es fällt weiter auf, daß auch die Streuung der Meßwerte bei parallel durchgeführten Auslaugversuchen bei Bitumenprodukten, die feinere Kristalle enthalten, kleiner sind.

Eine weitere Versuchsreihe galt der Auslaugbarkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der Produkte. Die Herstellung der Proben erfolgte jeweils durch 10-stündiges Einrühren von NaNO_3 -Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentrationen in Mexphalt 15 bei 150°C . Es wurden Bitumenprodukte mit 0,1, 1, 5, 10, 20 und 38,5 Gew.o/o NaNO_3 hergestellt und in Plastikbecher eingegossen, deren Durchmesser so gewählt war, daß die Oberflächen der Proben 10 cm^2 betragen. Um ein Untertauchen in jedem Falle zu gewährleisten, wurden in die Becher Stahlkugeln mit eingegossen. Anschließend wurden sie in destilliertem Wasser über eine Zeitspanne von einem Jahr ausgelaugt, wobei die Auslaugflüssigkeit (0,5 l) nach 1, 10, 24, 45, 182 und 365 Tagen durch frisches destilliertes Wasser ersetzt wurde.

Die Ergebnisse dieser Auslaugversuche sind in Tabelle 3 und in Abb. 2 zusammengefaßt. Danach wird bei Bitumenproben mit 0,1 bzw. 1 Gew.o/o NaNO_3 auch nach einjähriger Lagerung in destilliertem Wasser keine Auslaugung festgestellt.

Produkte mit 10 Gew.o/o NaNO_3 zeigen Auslaugraten unter $10^{-5} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$. Erst bei NaNO_3 -Konzentrationen über 10 Gew.o/o wird ein relativ starker Anstieg der Auslaugraten beobachtet.

Tabelle 3: Auslaugraten von Bitumenprodukten (NaNO_3 + Mexphalt 15) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Produkt-Nr.	Gehalt an NaNO_3 [Gew.o/o]	mittlere Auslaugrate über 365 Tage [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]	Abgerundete Mittelwerte der Parallelversuche [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]
211	38,5	$16 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
214	38,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
217	20	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
218	20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
219	10	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
221	5	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
222	5	$3,8 \cdot 10^{-6}$	
223	1	keine Auslaugung feststellbar	keine Auslaugung feststellbar
224	1	keine Auslaugung feststellbar	
225	0,1	keine Auslaugung feststellbar	keine Auslaugung feststellbar
226	0,1	keine Auslaugung feststellbar	

Abb. 1
Auslaugbarkeit von Bitumen - / Na Cl - Gemischen (38,5 Gew. % Na Cl)
in Abhängigkeit von Dispersitätsgrad der fixierten Salze.

Die Proben 227, 228 und 229, 230 hatten ein Volumen von ca 40 ml und ein Oberflächen / Volumen Verhältnis um $1,6 \text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse der Auslaugversuche wurden in dieser Darstellung auf die geometrischen Verhältnisse in der Praxis (180 l Produkt, Verhältnis Oberfläche / Volumen = $0,1 \text{ cm}^{-1}$) umgerechnet. Verwendetes Bitumen = Mexphalt 15

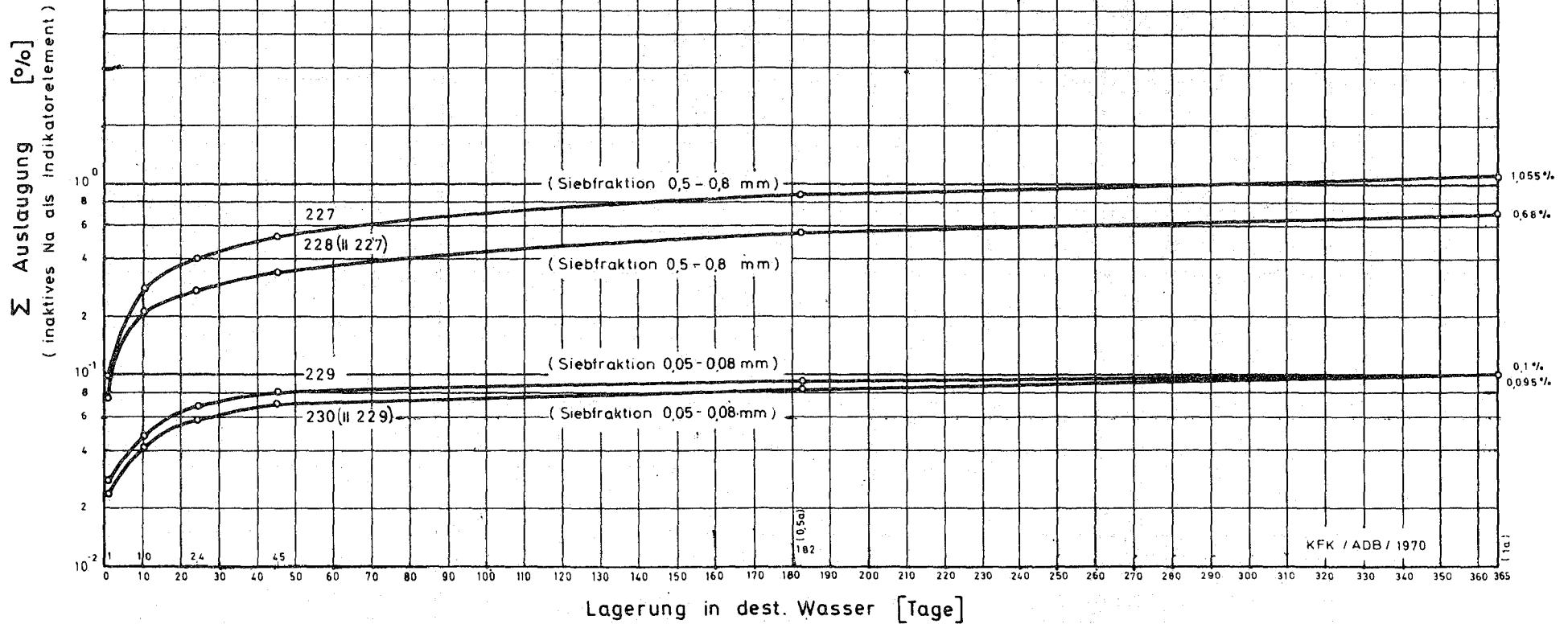


Abb.2

Auslaugraten von Bitumen / Na NO₃-Gemischen in
Abhängigkeit vom Salzgehalt. (Bitumen = Mexphalt 15)

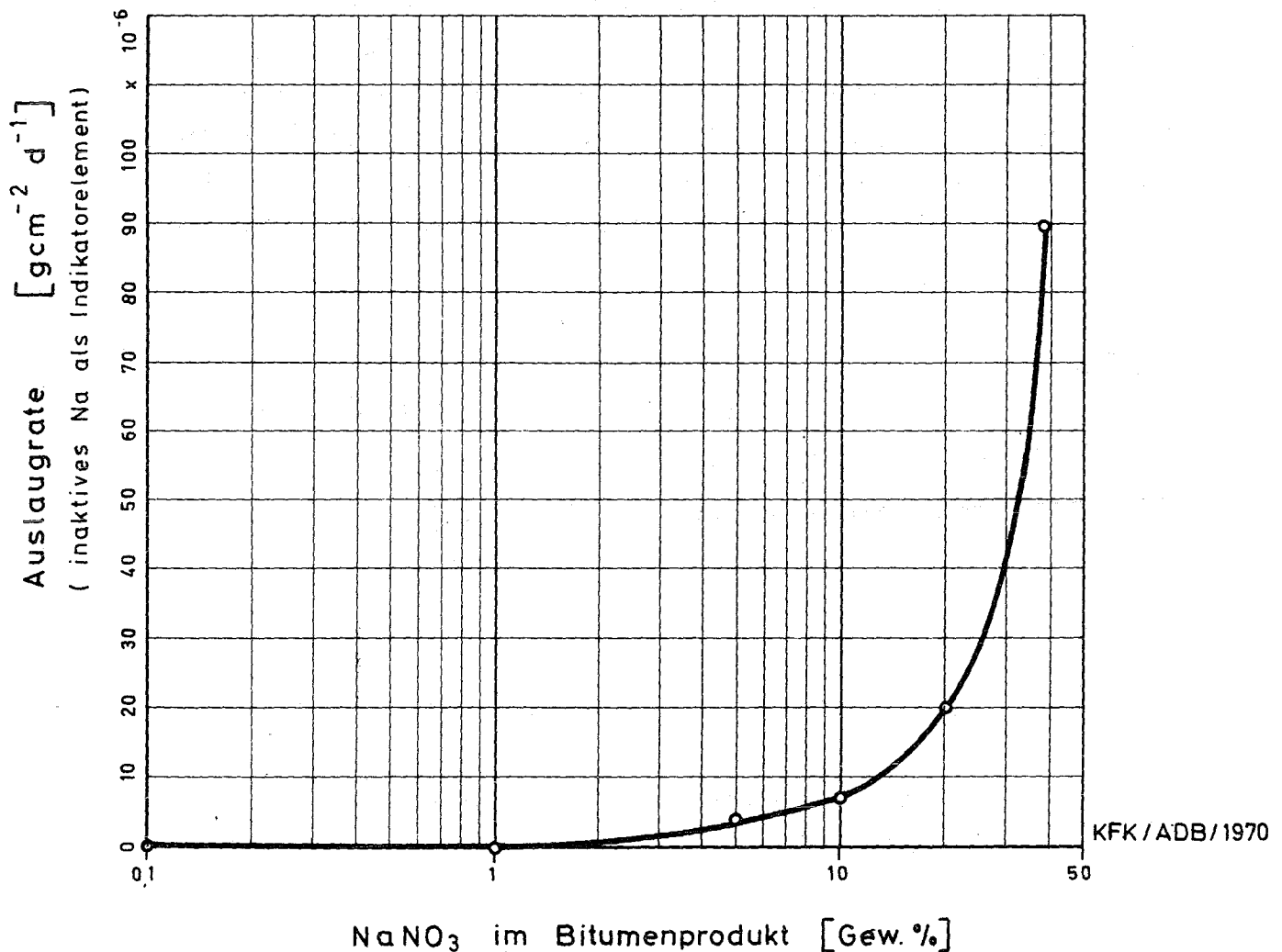
$$\text{Auslaugrate} = \frac{\text{Fraktion des ausgelaugten Indikatorelementes}}{\text{spez. Oberfläche der Probe} \times \text{Zeit}}$$

spez. Oberfläche der Probe [cm²/g]

Zeit [d]

Auslaugrate [g cm⁻² d⁻¹]

Die Auslaugraten wurden jeweils über die gesamte Beobachtungsperiode (1 Jahr) gemittelt.



Bestrahlungsversuche

Von einigen Bitumensorten und Bitumen/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gemischen, die nach Einschluß in Glasampullen (10^{-3} Torr) mit 10 MeV-Elektronen auf eine integrale Dosis von $2,7 \cdot 10^8$ rad bestrahlt wurden, wurde mit Hilfe einer Toepler-Pumpe das Volumen an Radiolysegas ermittelt und dessen Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt.*⁾ Dabei fanden sich Radiolysegas-Volumina um 2 ml/g Probe. Der Hauptbestandteil der Radiolysegase ist Wasserstoff, wie schon früher aufgrund von massenspektrometrischen Bestimmungen festgestellt worden war [1].

Die Bestrahlungsversuche werden auch noch im nächsten Jahr fortgesetzt. Neben der Bestrahlung der Proben mit 10 MeV-Elektronen sind auch Bestrahlungen im Brennelementbecken des FR 2 vorgesehen. Es ist geplant, in diese Versuche auch geblasene Bitumensorten mit einzubeziehen, da deren Strahlenbeständigkeit aufgrund von in letzter Zeit durchgeführten Bestrahlungsversuchen gegenüber der von Normenbitumen (destillierte Bitumen) günstiger beurteilt wird [2;3].

Literatur

- [1] Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 16-20
- [2] RODIER, J. et al., CEA-R-3632 (1968)
- [3] TABARDEL-BRIAN, R. et al., CEA-R-3730 (1969)

*⁾ Für die Messungen danken wir Herrn Dr. Rudolph und Herrn Geisert.

2.2 Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement - Auslaugbarkeit von Salzen aus Zementblöcken

G. Rudolph

Da Zement ein häufig gebrauchtes Verfestigungsmittel für radioaktive Verdampferkonzentrate ist, hat die Kenntnis des Auslaugverhaltens von Salzen aus Zementblöcken große Bedeutung. Die bisher in der Literatur veröffentlichten Daten beziehen sich mit wenigen Ausnahmen [1;2] nur auf spezielle Verhältnisse und lassen keine Vergleichsmöglichkeiten zu. Die im folgenden beschriebene Untersuchung wurde durchgeführt, um Vergleichsdaten für verschiedene Zementsorten und Radionuklide unter besonderer Berücksichtigung der in Karlsruhe vorliegenden Bedingungen zu erhalten. Die Versuche erfolgten in Anlehnung an die Empfehlungen der IAEA [3].

Beschreibung der Versuche

Die Auswaschversuche wurden an Proben vorgenommen, die durch Abbinden von Zement (Portlandzement, Eisenportlandzement, Hochofenzement, Aquament Hochofenzement, Traßzement; Qualitäten 275 und 375) mit einer simulierten Verdampferkonzentratlösung hergestellt waren. Die ersten vier untersuchten Zemente unterscheiden sich durch einen in der genannten Reihenfolge zunehmenden Gehalt an Hochofenschlacke; Traßzement enthält eine Beimengung von Traß, einem vulkanischen Tuffgestein. Die simulierte Verdampferkonzentratlösung wurde hergestellt durch Lösen von 350 g NaNO_3 , 20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 10 g KCl und 10 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml Leitungswasser (Salzgehalt der Lösung: 28,6 Gew.o/o; Dichte: 1,20 g/cm³). Ferner wurde jeder Probe eine abgemessene Menge (25 bis 250 nCi) von einem der Isotope ^{22}Na , ^{90}Sr oder ^{137}Cs zugefügt.

Zur Herstellung einer Probe wurden 50 g simulierte Verdampferkonzentratlösung mit Isotopenlösung versetzt und mit 100 g Zement vermischt. Als Probehälter dienten zylindrische Gefäße aus Polyvinylchlorid (innere Abmessungen: 50 mm Höhe und 45 mm Durchmesser). Der Ansatz reichte genau aus, um einen Probehälter zu füllen. Die Proben wurden anschließend zur Erhärtung 28 Tage lang in einem Exsikkator aufbewahrt, in dem sich zur Aufrechterhaltung einer mit Wasser gesättigten Atmosphäre ein Schälchen Wasser befand.

Jede Probe wurde zweifach hergestellt. Ein Exemplar wurde mit doppelt destilliertem Wasser ausgelaugt, das andere mit einer Originalsalzlauge aus dem Bergwerk Asse, die pro Liter 105,5 g Mg^{++} , 17,6 g Na^+ , 8,0 g K^+ , 24,0 g SO_4^{--} und 292,8 g Cl^- enthielt. Ausgelaugt wurde in 1 l-Polyäthylengefäßen mit 700 ml Auslaugflüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde alle 24 Stunden erneuert; der Auslaugprozeß erstreckte sich über mindestens 14 aufeinanderfolgende Tage.

Zur Bestimmung der ausgelaugten Aktivität wurden 100 ml der Auslaugflüssigkeit auf einer Meßschale von 20 cm Durchmesser mit einem Oberflächenstrahler zur Trockne eingedampft; anschließend wurde in einem Großflächen-Methan-Durchflußzähler die Impulsrate gemessen. Bei strontium-haltigen Proben wurde vor der Messung die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes $^{90}Sr/^{90}Y$ abgewartet. Die Aktivität der Isotopenlösungen und damit die Anfangsaktivität A_0 der Proben wurde zur Vermeidung von Verfälschungen durch Selbstabsorption unter genau gleichen Bedingungen wie die der zugehörigen ausgelaugten Proben gemessen.

Auswertung

Die jeweils am ν -ten Tag ausgelaugten Aktivitätsmengen a_ν wurden zusammengezählt und ausgedrückt als Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Aktivität A_0 , d.h., nach n Tagen betrug der insgesamt ausgelaugte Aktivitätsanteil

$$A_n = \sum_{\nu=1}^n \frac{a_\nu}{A_0}$$

Tabelle 4 zeigt die nach einer Woche ($n = 7$) erhaltenen Werte von A_n . Bei manchen Proben wandert während des Abbindens ein Teil der Salze in Form von Ausblühungen aus der Oberfläche, obwohl die umgebende Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt ist. In solchen Fällen ist die Auslaugung am ersten Tag sehr hoch und fällt dann rasch auf normale Werte ab. Wegen der Zufälligkeit dieser Erscheinungen sind die Werte von Tabelle 4 mit Vorsicht zu betrachten; nichtsdestoweniger fällt auf, daß die höchsten Zahlen bei Zementen der Klasse 375 erscheinen, also bei denen, die die kleinere Korngröße besitzen und somit den dichteren Zementblock liefern.

Nach einigen Tagen zeigt die Auslaugkurve einen regelmäßigen Verlauf. Versuchsweise wurde angenommen, daß die Auslaugung nach einem Diffusionsmechanismus verläuft, d.h. die ausgelaugte Menge der Wurzel aus der Zeit proportional ist. Beim Auftragen von A_n gegen \sqrt{n} zeigte sich, daß in der Tat bei allen Proben die Kurve nach einigen Tagen in eine Gerade übergeht. Aus den Punkten des linearen Teils der Kurve wurde für jede Probe nach der Methode der kleinsten Quadrate die Geradengleichung berechnet. Aus der Steigung m der Geraden errechnet sich nach den Diffusionsgesetzen der Auslaugkoeffizient L gemäß

Tabelle 4: Nach 7 Tagen ausgewaschener Bruchteil der in Zementproben vorhandenen Aktivität (A_7)

Isotop:	^{90}Sr	^{90}Sr	^{137}Cs	^{137}Cs	^{22}Na	^{22}Na
Auslaugmittel:	Wasser	Salzlauge	Wasser	Salzlauge	Wasser	Salzlauge
<u>Zementsorte</u>						
PZ 275	0,55	0,003	0,61	0,007	0,08	0,016
EPZ 275	0,26	0,012	0,34	0,010	0,13	0,013
HOZ 275	0,31	0,012	0,26	0,007	0,11	0,008
Aq HOZ 275	0,08	0,006	0,11	0,006	0,07	0,009
PZ 375	0,99	0,003	0,96	0,007	0,21	0,011
EPZ 375	0,79	-	0,99	-	0,37	-
HOZ 375	0,36	0,004	0,41	0,006	0,23	0,011
TZ 30/70	0,13	-	0,11	-	0,13	-

PZ = Portland-Zement
 EPZ = Eisenportland-Zement
 HOZ = Hochofenzement
 Aq HOZ = Aquament Hochofenzement
 TZ = Traßzement

$$L = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot v^2}{4 F^2}$$

wobei F die der Auslaugung ausgesetzte Oberfläche und V das Volumen der Probe bedeuten. Das Verhältnis $\frac{F}{V}$ beträgt bei den hier gewählten Bedingungen $\frac{1}{5}$ [cm⁻¹].

Ergebnisse und Diskussion

Die so berechneten Auslaugkoeffizienten sind in Tabelle 5 und zur besseren Veranschaulichung noch einmal graphisch in Abb. 3 wiedergegeben. Aus diesen Werten lassen sich für das langfristige Auslaugverhalten von Zementblöcken folgende Schlüsse ziehen:

- a) Die Auslaugkoeffizienten in Salzlauge sind um drei Zehnerpotenzen niedriger als die in destilliertem Wasser, d.h. alle Auslaugzeiten sind in Salzlauge um den Faktor 10³ größer. Beispielsweise beträgt unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen ($\frac{F}{V} = 0,2$) die Zeit, in der die Hälfte der vorhandenen Aktivität durch Diffusion ausgewaschen wird, in destilliertem Wasser 49 Tage, in Salzlauge jedoch 49 000 Tage = 134 Jahre (L = 0,1 bzw. 0,0001 [cm²d⁻¹]). Das ist ein weiterer Hinweis auf die Überlegenheit von Salzformationen als Endlagerstätten für radioaktive Abfälle.
- b) Zwischen den drei untersuchten Ionenarten sind keine signifikanten Unterschiede in der Auslaugbeständigkeit festzustellen.
- c) Auch zwischen den beiden Zementqualitäten 275 und 375 läßt sich keine regelmäßige Abstufung feststellen.

Tabelle 5: Auslaugkoeffizienten L von Zementproben [$\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$]

Isotop:	^{90}Sr	^{90}Sr	^{137}Cs	^{137}Cs	^{22}Na	^{22}Na
Auslaugmittel:	Wasser	Salzlauge	Wasser	Salzlauge	Wasser	Salzlauge
<u>Zementsorte</u>						
PZ 275	0,488	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,134	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
EPZ 275	0,173	$21,6 \cdot 10^{-5}$	0,151	$28,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
HOZ 275	0,045	$12,1 \cdot 10^{-5}$	0,029	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Aq HOZ 275	0,018	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,022	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
PZ 375	0,458	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,173	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
EPZ 375	0,251	-	0,239	-	$12,2 \cdot 10^{-2}$	-
HOZ 375	0,021	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,048	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
TZ 30/70	0,020	-	0,014	-	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-

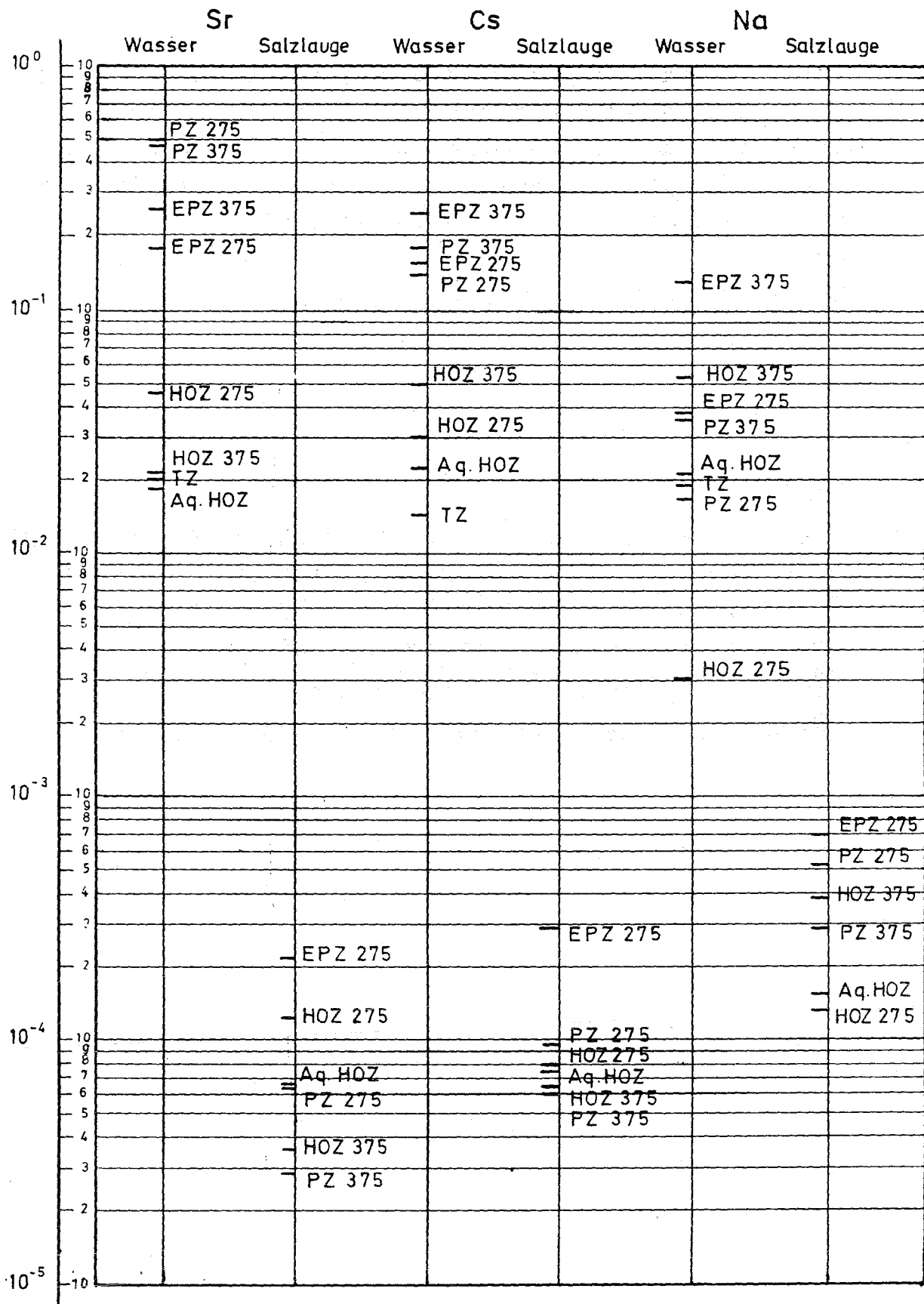


Abb.3 Auslaugkoeffizienten L von Zementproben in logarithmischer Darstellung.

- d) Unter den Zementsorten fällt Eisenportlandzement häufig als besonders wenig auslaugfest heraus; sowohl Portlandzement als auch die hochofenschlackenreicheren Sorten zeigen geringere Auslaugwerte. Besonders auslaugfest ist Traßzement. Gründe für diese Unterschiede sind nicht ersichtlich, jedoch zeigen die von SCHEJBALOVÀ [1] veröffentlichten Daten einen ähnlichen Gang.

Literatur

- [1] SCHEJBALOVA, L.; NOVOTNY, J., UJV-1609 (1966); KFK-tr-260
- [2] KULICHENKO, V.V.; DUKHOVICH, F.S.; VOLKOVA, O.I.; BOYARINOVA, M.V.; SOBOLEV, I.A.; KHOMCHIK, L.M.; BAZHENOV, Yu.M.,
Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes (Proc. Symp. Vienna 1965), IAEA, Vienna, STI/PUB/116 (1966) 779
- [3] HESPE, E.D., Atomic Energy Review 9 (1971) 195

2.3 Behandlung tributylphosphathaltiger organischer Abfallösungen

S. Drobnik

Die beiden im Labor entwickelten Verfahren zur Behandlung von TBP-haltigen Abfallösungen, nämlich die TBP-Abtrennung mit Phosphorsäure und die Verseifung [1], wurden im halotechnischen Maßstab getestet. Dabei wurde eine Abfallösung verwendet, die aus der Anlaufphase der Karlsruher Wiederaufbereitungsanlage WAK stammte und folgende Zusammensetzung hatte:

TBP		30 Vol.o/o
Shellsol T(iso-Paraffin)		70 Vol.o/o
Uran		2,9 g/l
Aktivität	α	$2,1 \cdot 10^5$ Ipm/l
	β	$1,17 \cdot 10^5$ Ipm/l

Verseifung von TBP

Die Versuche wurden in der bereits früher beschriebenen Glasapparatur [2] durchgeführt.

Die zu verseifende Lösung wurde in Chargen von 50 l mit einer Dosierpumpe in das Reaktionsgefäß eingespeist. Über einen Trichter wurden 13,2 kg 50-prozentige Natronlauge zugefügt, entsprechend 3 Mol NaOH pro Mol TBP. Anschließend wurde die Heizung eingeschaltet und das Gemisch mit einem Turbinenrührer gerührt. Die entstehenden Dämpfe (Butanol und Wasser) wurden kondensiert und in einem Phasentrenngefäß getrennt. Das Wasser wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, um ein Auskristallisieren von Feststoffen zu vermeiden; das Butanol, das noch einen relativ großen Anteil an Kohlenwasserstoffen (Shellsol T) enthielt, wurde gesammelt und später verbrannt.

Nach fünf Stunden wurde die Heizung ausgeschaltet und das Reaktionsgemisch auf 95° C abgekühlt. Wegen der begrenzten Löslichkeit von Natriumphosphat wurden etwa 50 l Wasser zugegeben; anschließend wurde die wäßrige Phase von der Kohlenwasserstoffphase in einem Phasentrenngefäß abgetrennt. Letztere wurde später verbrannt. Die wäßrige Phase mit dem Natriumphosphat und dem größten Teil der radioaktiven Substanzen wurde in der Abwasserdekontamination zusammen mit den anderen Abwässern weiterverarbeitet.

Da die Abfallösung noch relativ viel Uran enthielt, kam es bei den ersten Versuchen zu einer Niederschlagsbildung, die zu Störungen bei der Phasentrennung führte. Daher wurde später die Hauptmenge des Urans vor der Verseifung durch eine Sodawäsche aus der Abfallösung entfernt.

50 l Abfallösung, nach dem beschriebenen Verfahren verseift, ergeben folgende Produkte:

<u>Destillat:</u>	Volumen	18 l
	Phosphorgehalt	0,01 mg/l
	Dichte	0,790 g/cm ³
	Aktivität	α 30 Ipm/l
		β 120 Ipm/l
<u>Kohlenwasserstoffphase:</u>	Volumen	28 l
	Phosphorgehalt	0,1 mg/l
	Dichte	0,750 g/cm ³
	Aktivität	α 110 Ipm/l
		β 700 Ipm/l
<u>Wäßrige Phase:</u>	Volumen	73 l
	Trockenrückstand	200 g/l

Insgesamt wurden auf diese Weise 900 l Abfalllösung verarbeitet.

Abtrennung von TBP mit Phosphorsäure

Dieses Verfahren beruht darauf, daß TBP mit Phosphorsäure Addukte bildet, die eine hohe Dichte haben und in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Die Trennung wurde in derselben Apparatur vorgenommen wie die Verseifung.

Zu 50 l Abfalllösung mit 30 Vol.o/o TBP wurden 12,7 kg 85-prozentige Phosphorsäure zugegeben, entsprechend einem Molverhältnis $\text{TBP} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 2$. Nach 1-stündigem Rühren und anschließend 1-stündigem Stehenlassen wurden die Phasen getrennt. Die Kohlenwasserstoffphase enthielt noch etwa 0,6 Vol.o/o TBP sowie radioaktive Substanzen und wurde daher noch einmal der gleichen Behandlung unterzogen. Danach war das Lösungsmittel frei von TBP, wies eine restliche Radioaktivität von 100 α -Ipm/l und 1200 β -Ipm/l auf und ließ sich ohne Schwierigkeit verbrennen.

Die untere Phase aus der ersten Behandlung wurde mit 50 l Wasser versetzt, wodurch sie sich in TBP und verdünnte Phosphorsäure schied. Das TBP hatte eine Restaktivität von 20 α -Ipm/l und 1000 β -Ipm/l. Anschließende Wäschen mit 5-prozentiger Salpetersäure und mit Sodalösung entfernten die vorhandene Trübung, verringerten jedoch nicht die Radioaktivität. Die Phosphorsäure aus der zweiten Behandlung diente für die erste Behandlung der nächsten Charge. Nach dieser Methode wurden insgesamt 200 l Abfalllösung aufgearbeitet.

Betriebsanlage

Eine technische Anlage zur Behandlung TBP-haltiger Abfall-Lösungen, die Chargen von 1 m^3 in 7 Stunden zu verarbeiten gestattet, ist derzeit in Planung und wird voraussichtlich 1972 einsatzbereit sein.

Bei der großtechnischen Anwendung des Verfahrens ist geplant, Abfalllösungen mit TBP-Gehalten bis zu 5 Vol.o/o mit Phosphorsäure zu behandeln; Lösungen mit höheren Gehalten sowie das beim ersten Verfahren aus der Phosphorsäure abgetrennte TBP sollen verseift werden. Es ist vorgesehen, die organischen Lösungsmittel zu verbrennen und die anorganische Phase in Bitumen zu fixieren, wobei ein Volumenreduktionsfaktor von 3 erwartet wird.

Literatur

- [1] Jahresbericht der ASD/D 1967, KFK-888 (1968) 54
- [2] Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 26

2.4 Zerstörung organischer Säuren in radioaktiven Abfallösungen

S. Drobnik

Bei der Gewinnung von Nukliden aus Spaltproduktlösungen gelangen vielfach organische Komplexbildner in die Abfalllösung, bei der Aktinidengewinnung z.B. Weinsäure, Milchsäure, Nitrilotriessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure, Oxalsäure u.a. Da die Spaltprodukte als Nitrate vorliegen, können beim Eindampfen der Lösungen unerwünschte Reaktionen stattfinden; so wurde bei Gemischen von Milchsäure, Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure und simulierten Spaltproduktnitratem schon bei 150° C eine explosionsartige Zersetzung beobachtet.

Organische Säuren müssen also aus sicherheitstechnischen Rücksichten aus Abfallösungen entfernt werden. Zu diesem Zweck wurden Vorversuche über die Möglichkeit durchgeführt, die Säuren oxidativ zu Kohlensäure und Wasser zu zersetzen. Das Oxidationsmittel soll alle organische Materie zerstören, sein Überschuß muß leicht und ohne Vergrößerung des Salzgehaltes der Lösung aus dieser zu eliminieren sein. Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Eignung von Ozon, Wasserstoffperoxid und Salpetersäure untersucht.

Oxidation mit Ozon

Eine denitrierte simulierte Spaltproduktlösung wurde mit 0,5 Mol/l Milchsäure und 0,1 Mol/l Nitrilotriessigsäure versetzt und auf pH 2 gebracht. Ozon wurde in einem Generator mit einer Leistung von 10 g/h bei einem Sauerstoffdurchfluß von 300 l/h erzeugt. In Proben von 50 ml Modelllösung wurde acht Stunden lang Ozon eingeleitet; anschließend wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt. Im Destillat

fand sich wenig Salpetersäure und eine große Menge Essigsäure, d.h. die oxidative Zersetzung verläuft hauptsächlich nur bis zur Stufe der Essigsäure. Der Trockenrückstand zeigt beim Erhitzen eine exotherme Reaktion. Aus diesen Gründen ist die Ozonisierung ungeeignet für die Behandlung radioaktiver Abfalllösungen.

Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Zu einer siedenden, wie oben vorbereiteten Modellösung wurde innerhalb von 30 Minuten eine für die vollständige Oxidation der organischen Bestandteile ausreichende Menge Wasserstoffperoxid eingeleitet; anschließend wurde 2 Stunden weiter erhitzt. Die dabei entweichenden Dämpfe enthielten Aldehyde. Der zur Trockne eingedampfte Rückstand reagierte beim Erhitzen unter Wärmefreisetzung. Diese Erscheinungen ließen sich auch durch einen sehr großen Überschuß von Wasserstoffperoxid nicht beheben.

Oxidation mit Salpetersäure

Die Oxidationsversuche wurden mit 65-prozentiger Salpetersäure unter den gleichen Bedingungen wie bei Wasserstoffperoxid durchgeführt. Nach der Trocknung im Vakuum fand sich im Destillat nur überschüssige Salpetersäure. Der Trockenrückstand blieb beim Erhitzen bis zu 600° C unverändert.

Nachdem sich in den Vorversuchen Salpetersäure als bestgeeignetes Oxidationsmittel erwiesen hat, sollen in weiteren Experimenten mit allen in Frage kommenden organischen Säuren die optimalen Bedingungen zu deren Zerstörung festgelegt werden.

2.5 Versuche zur Verfestigung organischer Abfälle

G. Rudolph

Im Rahmen von Versuchen über die Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement wurde untersucht, ob sich dieses Verfestigungsmittel auch für kontaminierte TBP-Kohlenwasserstoff-Gemische eignet. Da zum Abbinden von Zement Wasser unerläßlich ist, mußte zunächst ein Träger gefunden werden, der die organische Flüssigkeit aufnimmt und sich anschließend mit dem wäßrigen Zementbrei vermischen läßt. Dafür dienen organische Feststoffe wie Bitumen oder Kunststoffe, die sich mit den Lösungsmitteln verrühren lassen, aber selbst als Matrix nicht infrage kommen, weil die Festigkeit dieser Mischungen nicht ausreicht. Lediglich unverdünntes TBP und Polyvinylchlorid geben mechanisch ausreichend stabile Mischungen. In allen anderen Fällen erfolgt die Verfestigung durch Einrühren in Zementbrei.

Bei Bitumen als organischem Träger geben nur harte Sorten wie R 135/10 bei einem tragbaren Mischungsverhältnis (etwa 50 Gew.o/o Flüssigkeit) die erforderliche Konsistenz; die gebräuchliche Bitumensorte Mexphalt 15 wäre bereits mit einem Flüssigkeitsgehalt von 20 o/o zu weich. Die zähflüssige Mischung aus Bitumen und organischer Flüssigkeit wird sodann in Zementbrei eingerührt. Das Mischungsverhältnis beträgt etwa 60 bis 120 g Bitumenmischung : 200 g Zement : 65 bis 80 g Wasser und hängt etwas von der Zementsorte ab. Zu viel Wasser bewirkt, daß nach dem Verrühren vorübergehend Wasser aus der Oberfläche des Blockes austritt. Auf diese Weise lassen sich mit Hilfe von Bitumen Blöcke herstellen, die bis zu 15 Gew.o/o fixierte organische Flüssigkeit enthalten, während reines Bitumen schon bei TBP-Gehalten von weniger als 10 o/o flüssig wird [1]. Als Beispiel sei das folgende angeführt:

50 g einer Lösung von 30 Vol.o/o Tributylphosphat in Dodecan und 50 g Bitumen der Sorte R 135/10 wurden in einem Blechgefäß so lange unter Rühren erhitzt, bis sich eine homogene Mischung gebildet hatte. Nach dem Erkalten war die Masse zähflüssig. Sie wurde mit einem Spatel in einen Zementbrei eingerührt, der aus 200 g Portlandzement 275 und 75 g Wasser angerührt war. Die bituminöse Masse ließ sich ohne Schwierigkeit verteilen. Nach 24 Stunden hatte sich ein fester, einheitlicher Zementblock gebildet. Die Rechnung zeigt, daß im Endprodukt 13,3 Gew.o/o flüssiger organischer Abfall fixiert sind.

Von den Kunststoffen ist vor allem Polyäthylen geeignet. Beim Erhitzen mit TBP-Kohlenwasserstoff-Gemisch (30 Vol.o/o TBP) auf 100° C bildet es eine homogene klare Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem milchigen Gel erstarrt. Dessen Härte hängt naturgemäß vom Gehalt an dem organischen Flüssigkeitsgemisch ab. Die zum Einrühren in Zement erforderliche pastenförmige Konsistenz entsteht bei Flüssigkeitsgehalten von etwa 65 bis 80 Gew.o/o. Der Nachteil des Polyäthylens ist, daß beim Erstarren des Gels Synärese (Kontraktion unter Flüssigkeitsaustritt) erfolgt.

Auch andere Kunststoffe, z.B. Polyvinylchlorid und Polystyrol, nehmen in der Kälte unter Quellung TBP-Kohlenwasserstoff-Gemisch auf. Beim Erhitzen allerdings zersetzen sie sich, bevor eine homogene Schmelze entstanden ist. Dagegen läßt sich durch Zusatz von Polyvinylchlorid zu Polyäthylen im Verhältnis 1 : 2 das Austreten von Flüssigkeit beim Erstarren zurückdrängen: Ein Ansatz von 150 g Polyäthylen und 220 g TBP + Dodecan (30 Vol.o/o TBP) läßt nach Erhitzen auf 150° C und Erkalten 11 g Flüssigkeit austreten, ein solcher aus 100 g Polyäthylen, 50 g Polyvinylchlorid (beides als Späne), 220 g TBP + Dodecan bei gleicher Behandlung 2 g. Das PVC bleibt dabei gequollen, aber ungelöst in der Polyäthylenmatrix suspendiert.

Polyäthylen allein oder im Gemisch mit Polyvinylchlorid hat gegenüber Bitumen den Vorteil, daß es bis zum Fünffachen seines Gewichtes an organischer Flüssigkeit aufnehmen kann. Auf diese Weise lassen sich, bei gleichen Gewichtsverhältnissen zwischen organischer Substanz, Zement und Wasser wie im Falle von Bitumen, Blöcke herstellen, die mehr als 20 Gew.o/o organischen Abfall fixiert enthalten.

Ein Beispiel für die Fixierung mit Hilfe von Kunststoffen ist das folgende:

75 g einer Lösung von 30 Vol.o/o Tributylphosphat in Dodecan wurden zusammen mit einer Mischung von 16,7 g Polyäthylen und 8,3 g Polyvinylchlorid, beide in Pulverform, auf 100° C erhitzt und so lange gerührt, bis eine klare zähe Flüssigkeit entstanden war, was etwa 30 Minuten dauerte. Sie erstarrte beim Erkalten zu einem milchigen Gel. Dieses wurde mechanisch zerkleinert und in einen Zementbrei aus 200 g Portlandzement 275 und 66 g Wasser eingegrührt. Die Mischung erstarrte innerhalb von 24 Stunden zu einem festen, einheitlichen Block, der 20,5 Gew.o/o flüssigen organischen Abfall fixiert enthielt.

Bei diesen Versuchen ergab sich der Gedanke, daß organischer Abfall auch mit Hilfe von Kunststoffen allein zu verfestigen sein müßte. TBP-Kohlenwasserstoff-Gemisch ist dazu allerdings nicht geeignet, wohl aber nach Abtrennung der Kohlenwasserstoffe das TBP allein. Dieses ist chemisch den in der Kunststoffindustrie verwendeten Weichmachern ähnlich und läßt sich ohne Mühe in Polyvinylchlorid inkorporieren. Die Versuche zeigten, daß chemisch reines TBP und PVC-Schnitzel im Gewichtsverhältnis 2 : 1 bei 150° C in 30 Minuten sich zu einer gleichförmigen, weichen, gummiartigen Masse vereinigen. Man kann sogar

auf die Anwendung von Wärme völlig verzichten, wenn man eine Einwirkzeit von einigen Wochen in Kauf nimmt. Gießt man TBP auf PVC-Schnitzel im Gewichtsverhältnis von nicht mehr als 2 : 1, so ist nach 6 bis 8 Wochen das Ganze zu einer gummiartigen Masse zusammengelaufen. Auch bei höherem TBP-Gehalt entsteht eine einheitliche Masse, die aber nicht mehr zusammenhängt und sich mit den Fingern zerdrücken läßt. Unreines TBP, wie es nach der Abtrennung von den Kohlenwasserstoffen mittels Phosphorsäure vorliegt, bildet eine weniger einheitliche Masse, bei der die Gestalt der PVC-Schnitzel erhalten bleibt; doch wird auch hier die gesamte Flüssigkeit aufgenommen. Die Verfestigung von Abfall-TBP mit PVC-Schnitzeln dürfte damit ein sehr einfaches und vorteilhaftes Verfahren sein. Folgende Beispiele illustrieren die praktische Durchführung:

150 g PVC (als Späne) und 320 g TBP wurden unter Rühren 30 Minuten lang auf 150° C erhitzt. Nach dem Erkalten entstand eine gummiartige, einheitliche Masse.

150 g PVC und 320 g TBP wurden zusammengegeben und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach etwa fünf Wochen war die Flüssigkeit vollständig in das PVC eingedrungen und hatte mit diesem zusammen eine gummiartige Masse gebildet.

Literatur

[1] KLUGER, W., KRAUSE, H., NENTWICH, O., KFK-1037 (1969) 8

2.6 Die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfalllösungen

S. Drobnik

Das in der ADB entwickelte Verfahren der Denitrierung salpetersaurer Lösungen mit Ameisensäure wird seine hauptsächlichste Anwendung bei der Behandlung hochaktiver Spaltproduktlösungen finden. Diese sollen bekanntlich nach der Denitrierung sprühgetrocknet, kalziniert und in Glas eingeschmolzen werden. Zur Vereinfachung des Verfahrens wurden Versuche unternommen, die Schritte der Denitrierung, Sprühtrocknung und Kalzinierung in einem Arbeitsgang kontinuierlich durchzuführen.

Für die Versuche wurde eine Laborapparatur aufgebaut, deren wichtigster Teil ein elektrisch beheizbares V2A-Rohr von 3 m Höhe und 70 mm Durchmesser war. An seinem oberen Ende befand sich eine Sprühdüse. Das Reaktionsgemisch (simulierte salpetersaure Spaltproduktlösung und Ameisensäure) wurde entweder in den Sprühturm eingetropfelt oder über eine Dosierpumpe in die Düse eingespeist, oder die beiden Komponenten wurden über zwei Dosierpumpen gefördert und erst in der Düse zusammengeführt. Ferner wurde Helium als Treibgas eingeleitet (Helium wurde gewählt, um die anschließende gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsgase zu erleichtern). Nach Passieren des Sprühtrockners wurde das getrocknete Produkt in einem Zyklon abgeschieden und die Dämpfe in einem Kühler kondensiert.

Die Versuche wurden mit einer Modellösung durchgeführt, deren Zusammensetzung der von hochaktiven Abfalllösungen (HAW) entsprach. Sie war 5,2 M an H^+ -Ionen und enthielt 99 mg Stickstoff/ml (7,07 Mol NO_3^-/l). Als Reduktionsmittel diente 98-prozentige Ameisensäure. Das Reaktionsgemisch (insgesamt pro Versuch 250 l Modellösung mit wechselnden Mengen Ameisensäure - siehe Tabelle 6) wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 ml pro Minute in den auf $500^\circ C$ aufgeheizten Sprühraum eidosiert. Der Durchsatz des Heliumstromes betrug 18 l/h. Das getrocknete Produkt erreichte eine Temperatur von 220 bis $300^\circ C$.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse typischer Versuche zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß im oberen Teil der Apparatur die Reaktion der Ameisensäure mit Salpetersäure und einem Teil der Nitrate stattfindet. Im unteren Teil zersetzen sich die restlichen Nitrate zu Oxiden und nitrosen Gasen, die ihrerseits von überschüssiger Ameisensäure zu N_2 , N_2O und NO reduziert werden. Wie die Untersuchung der Gasphase zeigt, verläuft die Sprühdennitrierung nach einer anderen Reaktionsgleichung als die Denitrierung in wäßriger Lösung: statt N_2O bildet sich Stickstoff als Hauptprodukt. Bei Anwendung eines größeren Überschusses von Reduktionsmittel fand sich Ammoniak im Destillat. In keinem Fall ließ sich eine Verflüchtigung von Ruthenium nachweisen.

Diese Versuche bewiesen, daß es möglich ist, in einem Sprühtrockner die Denitrierung, Trocknung und Kalzinierung gleichzeitig durchzuführen. Anschließend wurde

Tabelle 6: Versuche zur Denitrierung und Kalzinierung salpetersaurer simulierter HAW-Lösungen im Sprühturm

Molverhältnis HCOOH : H ⁺	2	2,49	2,55	2,55
Art der Zugabe	Ein- tropfen	Ein- tropfen	Ver- sprühen	Ver- sprühen
Temperatur des getrockneten Rückstandes [°C]	220	220	300	300
N-Gehalt des Destillats [Mol]	0,37	0,29	0,31	0,29
NH ₃ -Gehalt des Destillats [Mol]	0	0,11	0,16	0,20
N-Gehalt des Trok- kenrückstandes [mg/g]	120	68	49	23
Gasförmige Pro- dukte:				
N ₂	1,7	18	27	21
N ₂ O	5,4	5	7	5
NO	20,9	7	2	7
CO ₂	72,0	70	64	67
Stickstoffbilanz				
Destillat	4,5	4,3	4,5	4,5
Trocken- rückstand	25,6	14,5	9,4	10,7
Gasphase	69,9	81,2	86,1	84,8

Der Versuch in der rechten Spalte wurde mit Zusatz von Glasbildnern durchgeführt.

getestet, ob die Reaktion auch wunschgemäß verläuft, wenn die für die anschließende Verglasung erforderlichen Glasbildner vor der Trocknung zugefügt werden. Zu diesem Zwecke wurden auf 1000 ml Abfallösung 160 g Aerosil (hochdisperse Kieselsäure), 52 g H_3BO_3 , 20 g TiO_2 , 20 g Al_2O_3 und 20 g Li_2O zudosiert. Wie die letzte Spalte von Tabelle 6 zeigt, verläuft auch dann die Denitrierung und Trocknung ohne Störungen.

2.7 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

W. Guber

2.7.1 Glasschmelzversuche

Zusammensetzung und Eigenschaften der Abfalllösung und des Glases

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der hochaktiven Abfalllösungen (HAW) üben einen unmittelbaren Einfluß auf die Zusammensetzung der zu schmelzenden Gläser und auf die Auslegungsdaten der abfallverarbeitenden Anlagen aus.

Da sich in den letzten Jahren eine deutliche Tendenz in Richtung erhöhter Abbrände bei den aufzubereitenden Kernbrennstoffelementen abzeichnete (LWR: ≤ 30.000 MWd/t; SNR: ≥ 33.000 MWd/t [1]), erscheint es nötig, die charakteristischen Daten der einzelnen Abfalllösungen zu revidieren.

Die nachfolgenden Tabellen 7 und 8 geben eine errechnete Zusammensetzung des Abfalls unter bestimmten Betriebsbedingungen an. Die Frage nach der Art der chemischen Verbindungen in der HAW-Lösung ist nicht immer eindeutig zu beantworten. Man hat es im Falle dieser Lösungen mit einer Mischung von gelösten und ungelösten Salzen (in der Hauptsache Nitraten), Hydroxiden, hydratisierten Oxiden und unter Umständen Komplexverbindungen zu tun. Der Anteil der ungelösten Verbindungen kann bis zu 25 o/o des Gesamtvolumens ausmachen. Die Acidität der Abfalllösungen ist sehr hoch (zwischen 4 und 8 M HNO_3 pro Liter). Einige Elemente können gleichzeitig in verschiedenen Verbindungen vorliegen. So kann z.B. Zirkon als hydratisiertes Zirkonylnitrat (bei $\text{pH} \leq 3,5$) [2], als Zirkonphosphat oder Zirkon-Phosphormolybdat [3] auftreten, wobei Phosphor aus TBP-Resten in der HAW-Lösung stammt.

Tabelle 7: Approximative Zusammensetzung der HAW-Lösung (Isotopenbruttomenge) aus LWR-Brennelementen mit Abbrand 28.000 MWd/t, Bestrahlungszeit 10^3 d, Kühlzeit 150 d, Sammelzeit 200 d, Abklingzeit 100 d, 900 l HAW/t Brennstoff, $A_0 = 1280$ Ci/l HAW, $Q_0 = 4,4$ W/l HAW

Bestandteile	g/l HAW	Oxidform	g/l HAW
<u>Spaltprodukte</u>			
Cs	3,542	Cs ₂ O	3,946
Rb	0,319	Rb ₂ O	0,348
Ba	1,363	BaO	1,521
Sr	1,111	SrO	1,307
Y	0,587	Y ₂ O ₃	0,743
Zr	4,143	ZrO ₂	5,534
Mo	3,449	MoO ₃	5,191
Tc	0,863	TcO ₂	1,142
Ru	1,556	RuO ₂	2,027
Rh	0,416	RhO ₂	0,534
Pd	0,219	PdO	0,252
Ag	0,004	Ag ₂ O	0,004
Cd	0,009	CdO	0,010
In	0,001	In ₂ O ₃	0,0012
Sn	0,028	SnO ₂	0,035
Sb	0,007	Sb ₂ O ₃	0,008
Te	0,454	TeO ₂	0,568
Ce	2,473	CeO ₂	2,883
Pm	0,208	Pm ₂ O ₃	0,242
S.E.	6,72	(SE) ₂ O ₃	7,814
<u>Aktinide</u>			
U	0,76	U ₃ O ₈	0,896
Pu	0,006	PuO ₂	0,0007
höhere Transurane	0,10	(Act) ₂ O ₃	~ 0,46
<u>Korrosionsprodukte</u>			
Fe	2,26	Fe ₂ O ₃	3,23
Cr	0,63	Cr ₂ O ₃	0,92
Ni	0,40	NiO	0,51
<u>Zusätze</u>			
Na	3,55	Na ₂ O	4,78
Summe	37,178		44,91
<u>NO₃-Konzentration:</u>			
vor der Denitrierung	292,65 = 4,72 M		
nach der Denitrierung	13,6 = 0,22 M		
<u>Trockensubstanz:</u>			
vor der Denitrierung	85,75		
nach der Denitrierung	55,36		
als Oxide	44,91		

Tabelle 8: Approximative Zusammensetzung der HAW-Lösung (Isotopenbruttomenge) aus SNR-Brennelementen mit Abbrand 33.000 MWd/t, Bestrahlungsdauer 457 d, Kühlzeit 3 a, 625 l HAW/t Brennstoff, $A_0 = 1663 \text{ Ci/l HAW}$, $Q_0 = 5,73 \text{ W/l HAW}$

Bestandteile	g/l HAW	Oxidform	g/l HAW
<u>Spaltprodukte</u>			
Cs	6,00	Cs ₂ O	6,36
Rb	0,29	Rb ₂ O	0,31
Sr	0,78	SrO	0,92
Ba	2,21	BaO	2,47
Y	0,39	Y ₂ O ₃	0,49
Zr	4,38	ZrO ₂	5,92
Mo	5,82	MoO ₃	8,74
Te	0,87	TeO ₂	1,09
Tc	1,40	TcO ₂	1,85
Ru	4,34	RuO ₂	5,70
Rh	1,40	RhO ₂	1,83
Pd	3,20	PdO	3,68
Se	0,01	SeO ₂	0,014
Ag	0,58	Ag ₂ O	0,63
Cd	0,20	CdO	0,23
Ce	3,65	CeO ₂	4,48
Pm	0,28	Pm ₂ O ₃	0,22
S.E.	11,78	(SE) ₂ O ₃	13,90
In	0,003	In ₂ O ₃	0,0036
Sn	0,118	SnO ₂	0,151
Sb	0,036	Sb ₂ O ₃	0,043
<u>Aktinide</u>			
U	1,40	U ₃ O ₈	1,65
Pu	0,004	PuO ₂	0,004
höhere Transurane	1,43	(Act) ₂ O ₃	2,68
<u>Korrosionsprodukte</u>			
Fe	1,69	Fe ₂ O ₃	2,41
Cr	0,38	Cr ₂ O ₃	0,56
Ni	0,28	NiO	0,35
<u>Zusätze</u>			
Na	5,10	Na ₂ O	6,87
Summe	58,021		73,556
<u>NO₃-Konzentration:</u>			
vor der Denitrierung	321,974 = 5,2 M		
nach der Denitrierung	19,9 = 0,32 M		
<u>Trockensubstanz:</u>			
vor der Denitrierung	136,4		
nach der Denitrierung	90,3		
als Oxide	73,6		

Molybdän, Tellur und Technetium können als hydratisierte Säuren vorliegen. Diese, wie auch die Zirkonverbindungen, bilden amorphe Niederschläge, die meistens leicht durch Mischen der Lösung in Schwebelösung zu halten sind; sie bereiten auch wenig Schwierigkeiten beim Pumpen der Lösung. Etwa 1 Vol.-% des Niederschlages, insbesondere wenn die Nitratkonzentration in der Abfalllösung hoch ist, besteht nach BLASEWITZ et al. [4] aus harten, schweren Sr-, Ba- und Na-Nitrat-Kristallen. Dieser Niederschlag ist schwierig zu fördern, da er Pumpenventile zusetzt. Nach der Denitrifizierung der Abfalllösung mit Ameisensäure [5] werden außer der freien Salpetersäure auch die Nitrate aller Metalle, außer den der Alkali- und Erdalkalielemente, zu Metallen, hydratisierten Oxiden bzw. Hydroxiden reduziert. Diese Verbindungen geben einen voluminösen Niederschlag, der ca. 10 bis 15 Vol.-% der Lösung einnimmt, sich leicht absetzt und dabei zum Zusammenbacken und Zementieren neigt, so daß man unbedingt für eine stetige Durchmischung der Lösung sorgen muß.

Grundgläser

Aufbauend auf die unter [6;7] beschriebenen Überlegungen wurden in einer Reihe von Laborversuchen drei spezielle Borosilikatgläser als Grundglas für weitere Versuche mit hochaktivem Abfall ausgewählt. Die Zusammensetzung und einige Eigenschaften dieser Gläser sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Das Beimengen der Glasbildner zur denitrierten Abfalllösung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beim Pot-Schmelzverfahren, das in unserer hochaktiven Labor-Glasmelzanlage angewandt wird, werden die Glasbildner in fester Form entweder als Granulat aus vorgefertigtem Glas, dem sog. Grundglas, oder als Gemenge der pulverisierten einzelnen Bestandteile eingebracht. Bei der Sprühkalzinie-

Tabelle 9: Zusammensetzung einiger Grundgläser (GG)

	Grundglas GG 180	Filtrolit- Grundglas GG 182	Grundglas GG 5	Vergleichs- glas Duran-50 ^{***)}
1. Bestandteile [Gew.o/o]				
SiO ₂ ^{*)}	52,0	-	58,22	81,0
Li ₂ O	6,4	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	1,0
B ₂ O ₃	8,8	11,3	12,31	13,0
TiO ₂	6,4	9,4	10,0	-
Na ₂ O	20,0	4,5	19,46	3,0
Al ₂ O ₃	6,4	3,8	-	2,0
CaO	-	-	-	-
Filtrolit ^{**)}	-	71,0	-	-
2. Erweichungspunkt [°C]	850	800	714	815
3. Dichte [g/cm ³]	2,62	2,92	2,59	2,23
4. Auswaschrate				
4.1 Alkali-Auswasch- rate nach DIN 12111 [µg Na ₂ O/g Glas]	1280	1030	1210	8
4.2 Gesamtauswasch- rate [g/cm ² .d]	1,8·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	-	-

*) SiO₂ kann als Quarzsand oder Aerosil genommen werden.

**) Die Zusammensetzung von Filtrolit ist im KFK-1346 (1971) 31 angegeben.

***) Physikalische und chemische Eigenschaften technischer Gläser. Jena'er Glaswerke Schott und Gen.

rung bestehen drei Möglichkeiten: Die Glasbildner können entweder a) unaufbereitet unmittelbar vor der Zerstäubungsdüse mit der denitrierten Abfalllösung zu einer Suspension gemischt, oder b) unaufbereitet oder als gemahltes Grundglas direkt in den Sprühturm eindosiert, bzw. c) erst zu dem bereits fertigen Kalzinat in den Glasschmelztiegel eingespeist werden, wobei sie ebenfalls als Rohmaterial oder als Grundglas vorliegen können. Da die Verfahren b) und c) mit erheblichen Dosier- und Mischungsschwierigkeiten verbunden sind, hat man sich in Karlsruhe zunächst für das im ganzen vorteilhaftere Verfahren a) entschieden. Es wird später noch genauer besprochen.

Die hochaktiven Abfälle werden mit dem Grundglas in einem bestimmten Gewichtsverhältnis gemischt. Dieses Verhältnis ist einerseits durch die Zerfallswärme der Spaltprodukte (auf die Grenzbedingungen hierfür wird später eingegangen), andererseits durch die Löslichkeit der Spaltprodukt- und Aktinidenoxide im Glas bestimmt. Letztere beträgt maximal 30 Gewichtsprozent. Durch das Zusammenwirken der glasbildenden und glashemmenden Eigenschaften der einzelnen Oxide ergibt sich eine Änderung des physikalischen Verhaltens der fertigen Borosilikatgläser. Im allgemeinen nimmt die Auslaugbeständigkeit zu, aber auch die Erweichungs- und die Schmelztemperatur. Die spezielle Wirkung einiger Elemente wird im folgenden kurz skizziert.

Nach H. SAIMANG [8] sind die Elemente Se und Te Glasformer bzw. nach H. RAWSON [9] bedingte Glasformer und somit in der Schmelze willkommen. Eine besondere Stellung nimmt in der Borosilikat-Glasschmelze Mo ein. In geringen Mengen wirkt es als bedingter Glasformer, bei höherer Konzentration bilden die geschmolzenen Molybdate eine zweite, dünnflüssige und niedrig-schmelzende Phase, die sich mit dem eigentlichen Glas nicht mischt. Interessant ist, daß beim

Verhältnis $\text{MoO}_3 : \text{Cs}_2\text{O} \geq 1$ in der Schmelze die Cs- [10;11] und Te- [12] -Verluste stark reduziert werden.

Die Elemente Zr und Al können entweder als bedingte Glasformer oder auch als Vertreter einer Zwischengruppe angesehen werden. Die Anwesenheit ihrer Oxide verursacht eine Erhöhung der Viskosität der Schmelze, zugleich aber auch eine Verbesserung der chemischen Beständigkeit der resultierenden Gläser. Ein Borosilikatglas kann bis zu 10 Gew.o/o dieser Oxide leicht aufnehmen.

Mn und aus Analogiegründen mit gewisser Wahrscheinlichkeit Tc, können als Netzwerkformer, aber auch als Netzwerkwandler auftreten, was sich in einer entsprechenden Färbung des Glases bemerkbar macht.

Die Erdalkalielemente Ca, Sr und Ba wirken als Netzwerkwandler; ihre Oxide setzen die Auslaugbarkeit der Gläser herab, deren Dichte und Liquidustemperatur herauf.

Die Alkalienelemente Na, Cs und Rb sind wie auch Ag ausgesprochene Netzwerkwandler. Ihre Oxide verringern die Viskosität und die Schmelztemperatur der Borosilikat-Schmelze stark, erhöhen aber die Auslaugrate des Glases. Um die Auslaugbeständigkeit des Glases zu verbessern, kann ein Teil des als Glasbildner zugesetzten Natriums durch Lithium ersetzt werden; der niedrige Schmelzpunkt wird durch diese Maßnahme nicht nennenswert beeinträchtigt [6].

Y, La und andere im HAW enthaltene Seltene Erden gehören ebenfalls zur Gruppe der Netzwerkwandler. Nach J.J. KITAIGORODSKIJ und O.L. ALTACH [13] verbessern sie die chemische Beständigkeit von Silikatglas. Nach J.R. GROVER

und D. WALMSLEY [14] ist mit dem Absetzen von Seltenen Erden, insbesondere von Ceroxid, am Boden der Glasschmelze zu rechnen. Bei unseren eigenen Schmelzen trat dieser Effekt allerdings bisher nicht auf.

Die Edelmetallelemente Ru, Rh, Pd lösen sich weder als Oxide noch als Metalle im Borosilikatglas und können dadurch als Kristallisationskeime bei der Entglasung wirken.

Die Oxide der Korrosionsprodukte Fe, Ni, Cr tragen als Netzwerkwandler zur dunklen Färbung des Glases bei. Sie sind zunächst in verhältnismäßig kleinen Konzentrationen im HAW vorhanden. Bei höheren Konzentrationen ist eine Verschlechterung sowohl der Schmelze als auch der Glaseigenschaften zu erwarten.

Tabelle 10 gibt einen Überblick über den Spalt- und Korrosionsproduktgehalt in den zur Zeit vorliegenden HAW-Lösungen.

Tabelle 10: Anteile der Spaltprodukt- und Korrosionsproduktelemente in verschiedenen HAW-Lösungen (bezogen auf reine Metalle)

Abbrand [Mwd/t]	Konzentration [g/l HAW]				Bemerkungen
	SP	Fe	Cr	Ni	
20 000	27,16	2,91	0,64	0,49	650 l/tU. LWR
28 000	25,46	2,37	0,52	0,40	900 l/tU. LWR
33 000	47,58	1,69	0,37	0,28	625 l/tU. SNR [1]
20 000	46,10	51,94	0,62	0,29	378 l/tU. PW-1
45 000	105,00	2,79	0,62	0,47	378 l/tU. PW-4

} [15]

Der Purex-Waste Typ PW-1 stellt einen Abfall der Vergangenheit (der Brennstoff wird gemeinsam mit einem Eisenkorb aufgelöst) dar, PW-4 und die übrigen in Tabelle 10 aufgeführten Kategorien dürften typische Purex-Waste-Lösungen der Zukunft sein. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß, bei Ausklammerung der PW-1 Abfalllösung, die im Waste zu erwartenden Korrosionsprodukte ohne Schwierigkeiten von den Borosilikatgläsern aufgenommen werden können.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Infolge der Wärmeentwicklung der Spaltprodukte bei der Endlagerung ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des Glases, seiner Umhüllung, des Steinsalzes und des angrenzenden Gesteines (Buntsandstein und Gips) von Wichtigkeit. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsmeßgerät der Firma DYNATECH Type TCCGM-R 22 wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt, und zwar als Relativmessungen zu Proben, die vom amerikanischen National Bureau of Standards geeicht wurden. Der relative Fehler der Einzelmessungen lag bei etwa ± 10 o/o.

Abb. 4 zeigt einige Meßergebnisse für ein spaltprodukt-haltiges Borosilikatglas und für Steinsalzproben aus dem Salzbergwerk Asse im Bereich zwischen 50° C und 500° C; als Vergleich ist die Wärmeleitfähigkeit von Pyrex-Glas angeführt. Abb. 5 zeigt den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von V2A-Stahl (4303) und von Inconel 702.

Der Wärmetransport im Glas erfolgt durch zwei Mechanismen, nämlich durch die eigentliche Wärmeleitung λ_w und durch die Wärmestrahlung λ_s :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_w + \lambda_s$$

Abb. 4 Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur

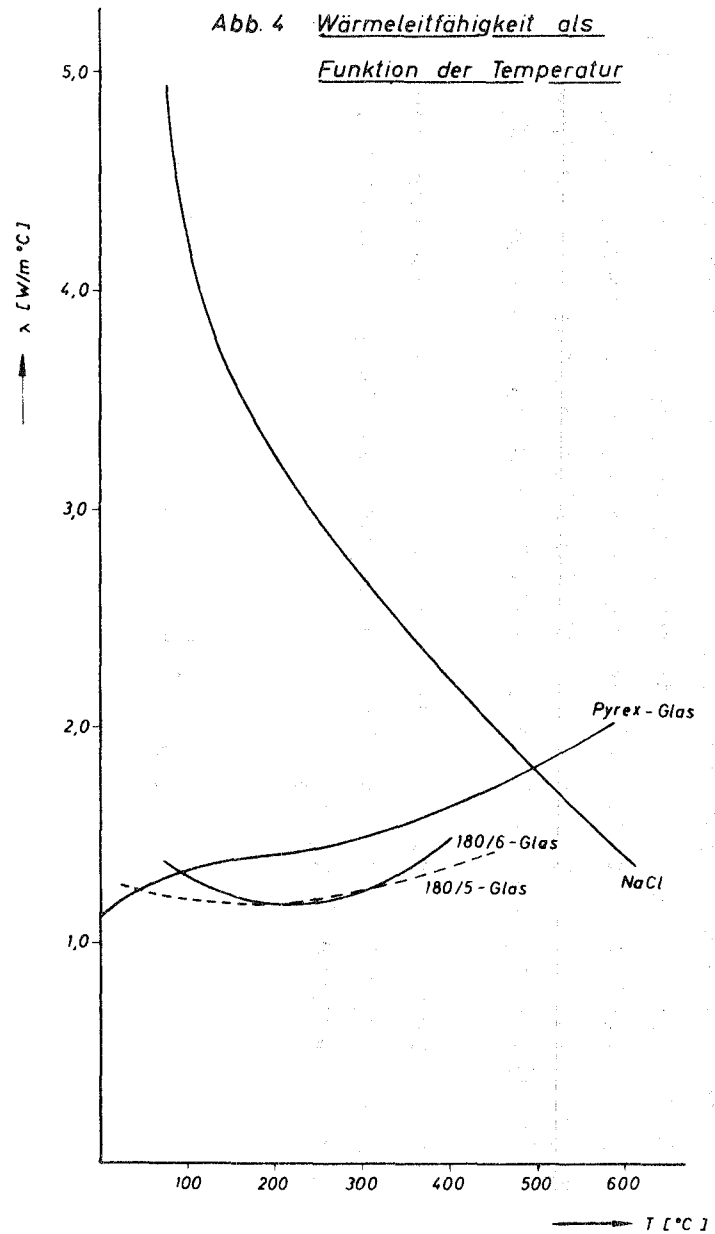
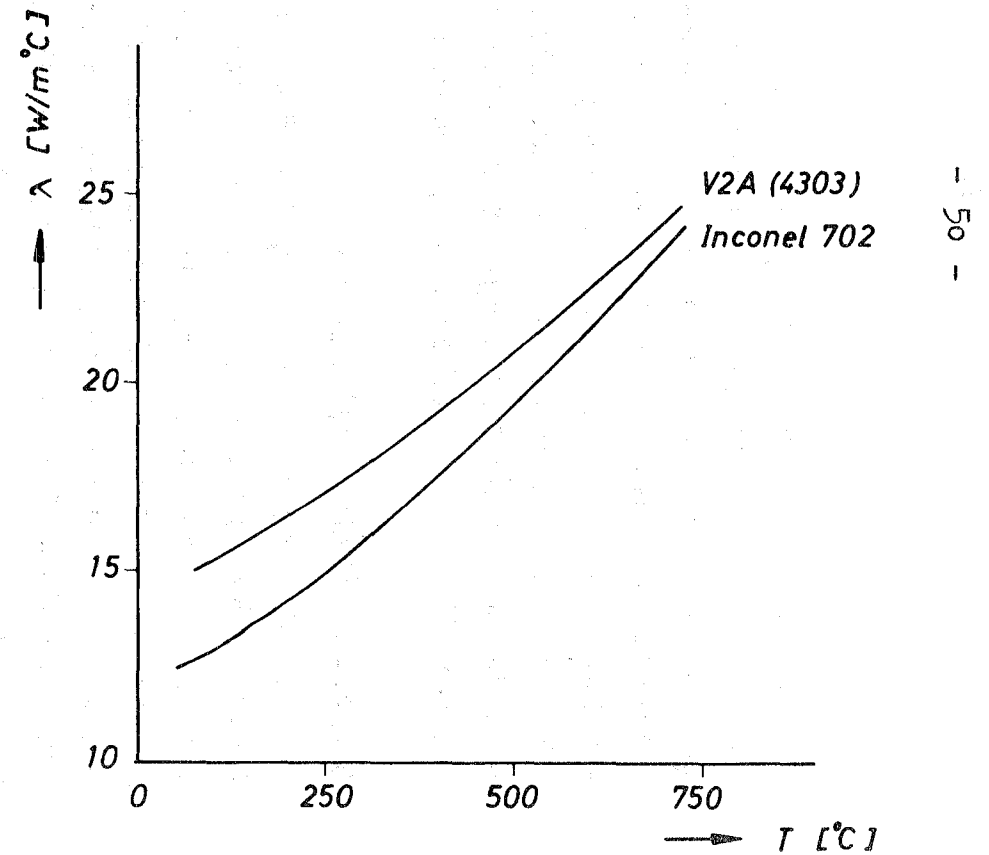


Abb. 5 Wärmeleitfähigkeit von V2A Stahl und Inconel 702



λ_w bleibt annähernd konstant, wogegen λ_s mit steigender Temperatur stark anwächst und den Wärmetransport im Glas in zunehmendem Maße bestimmt. Daraus ergibt sich ein Anstieg der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur. Bei Gläsern, die Spaltproduktoxide enthalten, ist der Anteil der Strahlungsleitfähigkeit am Wärmetransport erheblich geringer als bei den herkömmlichen Glassorten, so daß die effektive Wärmeleitfähigkeit einen viel flacheren Temperaturverlauf aufweist. Sie unterschreitet aber nicht den Wert von $1,2 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$. Aufgrund dieses Wertes und aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Salzes zwischen 300 und 400°C von rund $2,8 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ errechnet sich für die in Aussicht genommenen Lagerbedingungen die zulässige Wärmeproduktion durch Zerfallsenergie der Spaltprodukte in einem Lagerglasblock von ca. 20 cm Durchmesser mit ungefähr 40 W/Liter Glas, resp. eine Spaltproduktoxidkonzentration von ca. $20 \text{ Gew.}\%$. Die Wärmeleitfähigkeit des Hüllmaterials ist so hoch, daß sie in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden kann. Die Wärmeleitfähigkeitscharakteristik von Bohrkernen aus dem Deckgebirge des Asse-Sattels wird derzeit noch untersucht.

Labor-Glasschmelzanlage

Die in einer Heißen Zelle installierte Glasschmelzanlage [16] wurde innerhalb einer Reihe von inaktiven Versuchen getestet. Die hochaktive Inbetriebnahme der Anlage hat sich durch lange Lieferfristen für abgeschirmte Transportbehälter verzögert.

Bei den inaktiven Versuchen wurde eine simulierte HAW-Lösung gemäß den in Tabelle 7 angegebenen Werten verwendet. Als Glasbildner wurden die in Tabelle 9 aufgeführten Grundgläser benutzt. Das Glas wurde in Pulverform portionsweise in den Schmelztiegel der Anlage eingespeist (insgesamt ca. 700 g auf 2 l HAW).

Die simulierte HAW-Lösung wurde in der Denitrierstufe mit einem Überschuß an Ameisensäure (2 Mol HCOOH auf 1 Mol H^+ unter der Annahme, daß die H^+ -Ionen von freier HNO_3 und hydratisierten Nitraten stammen) denitriert, indem sie mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min. (d.h. in 80 Minuten für einen 2 l-Ansatz) in die vorgegebene Ameisensäure eindosiert wurde. Nach Spülen der Pumpe und der Leitungen (10 Min.) wurde weitere 90 Minuten denitriert; die Gesamtdauer des Vorganges betrug somit 3 Stunden. Während und nach der Denitrierung wurde die Lösung ständig in Bewegung gehalten, um ein Absetzen von Niederschlägen zu vermeiden. Die NO_3^- -Konzentration der denitrierten Lösung lag zwischen 0,15 und 0,5 Mol/l.

Die denitrierte Lösung wurde in Anteilen von 65 ml in Abständen von 10 Minuten dem Glaspulver zudosiert und dort eingedampft. Pro 2 l-Charge wurden für diesen Verfahrensschritt 5 bis 6 Stunden benötigt. Anschließend wurde die Temperatur im Schmelztiegel auf $1100^\circ C$ gebracht, das Glas geschmolzen und geläutert (etwa 3 Stunden) und danach in die auf $600^\circ C$ vorgeheizte Kockille abgelassen, deren Temperatur dabei auf $700^\circ C$ anstieg. Das fertige Glas wurde über Nacht bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 70 Grad/h gekühlt. Die maximal zulässige Abkühlgeschwindigkeit eines Glaszylinders vom Radius a [cm] ist nach ADAMS und WILLIAMSON [17] gegeben durch $600/a^2$ [Grad/h]. Für $a = 2,6$ cm ergeben sich 89 Grad/h. Die bei unseren Versuchen eingehaltene Abkühlgeschwindigkeit reichte also mit Sicherheit aus, um spannungsfreie Glasblöcke zu bekommen.

2.7.2 Sprühkalzinator und MF-Glasschmelzanlage

Für die Verfestigung hochaktiver Spaltproduktabfallösungen aus großen Wiederaufbereitungsanlagen benötigt man Verfestigungsanlagen mit Durchsätzen von ca. hundert Liter HAW pro Stunde. Eine Prototypanlage, die ohne Errichtung von Paralleleinheiten auf die erforderliche Größe erweitert werden kann, wurde in der Abteilung entwickelt und für den inaktiven Versuchsbetrieb aufgebaut. Sie besteht aus einem dampfbeheizten Sprühkalzinator und einer nachgeschalteten Glasschmelzanlage mit Mittelfrequenz-Induktionsheizung und ist vorerst für einen Durchsatz von 5 bis zu 32 l pro Stunde ausgelegt. Abb. 6 zeigt die Gesamtansicht der Anlage, Abb. 7 das Fließschema des Kalzinators.

Der Kalzinator wird mit überhitztem, entspannten Dampf von 650°C geheizt, der mit ca. 20 m/s im Kreislauf geführt wird und auch den Transport des Kalzinats übernimmt. Der Kreislauf wird durch eine Dampfstrahlpumpe (6) aufrechterhalten, die mit überhitztem Dampf von 450°C betrieben wird. Der Kreislaufdampf wird in einem Erhitzer (7) auf die Soll-Temperatur gebracht, tritt durch einen Siebboden im oberen Teil des Kalzinatorturmes in den Sprühraum (3) ein und heizt die bereits zerstäubte HAW-Lösung auf etwa 450°C auf. Der Sprühturm ist 200 cm hoch und 60 cm im Durchmesser und besteht aus Inconel 600. Die Zweistoffzerstäubungsdüse der Firma Spraying Systems Co. (USA) 1/4 IBCSS A bzw. 5 A arbeitet ebenfalls mit überhitztem Dampf, der in einem eigenen Erhitzer (4) auf eine Temperatur von über 300°C gebracht wird. Durch geeignete Wahl der Bedingungen erreicht man einen Spritzwinkel von etwa 20° , d.h. einen ziemlich spitzen Spritzkegel (Abb. 8), so daß erst im unteren Teil des Sprühturms mit merklichen Ablagerungen an den Wänden zu rech-

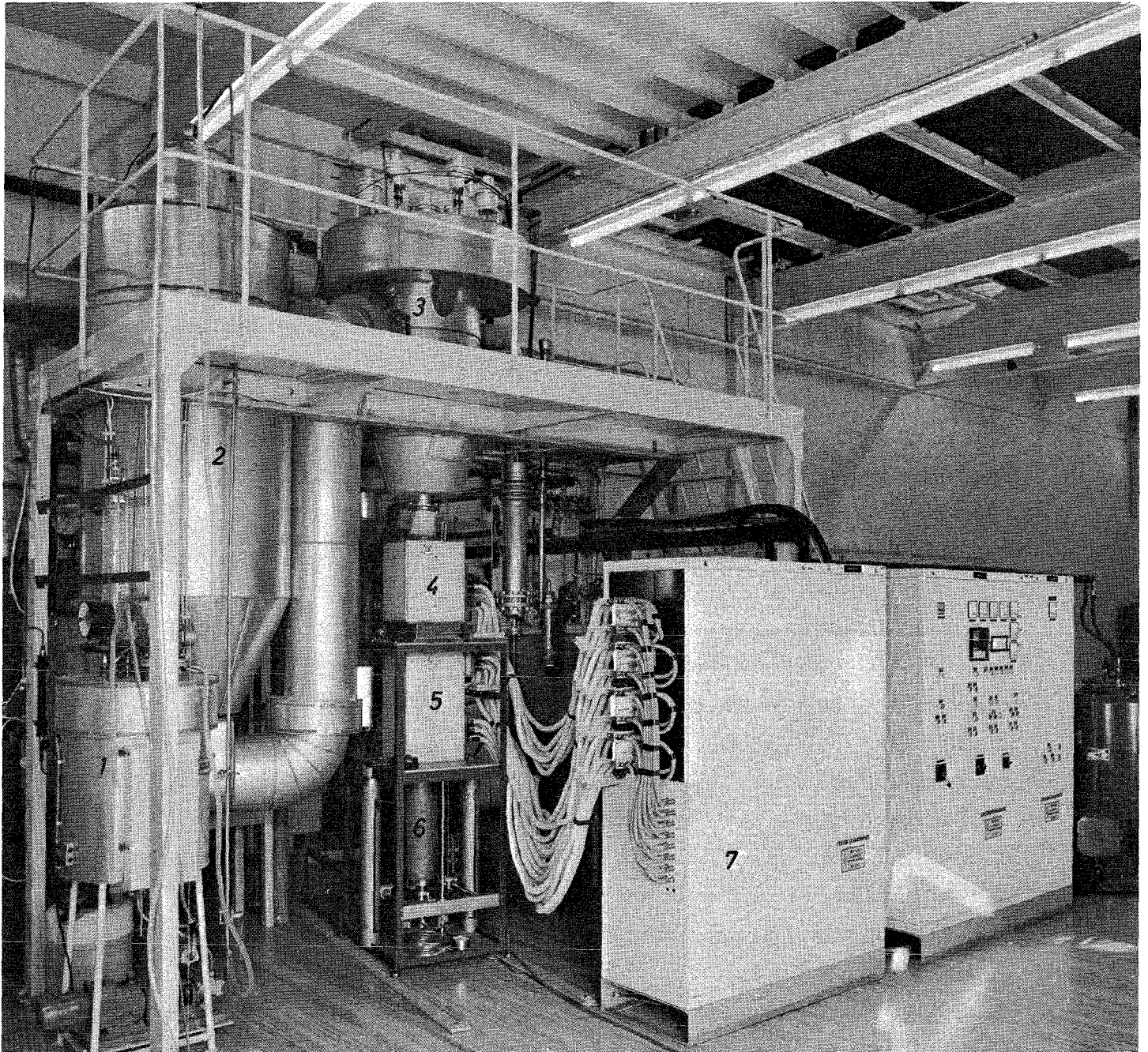
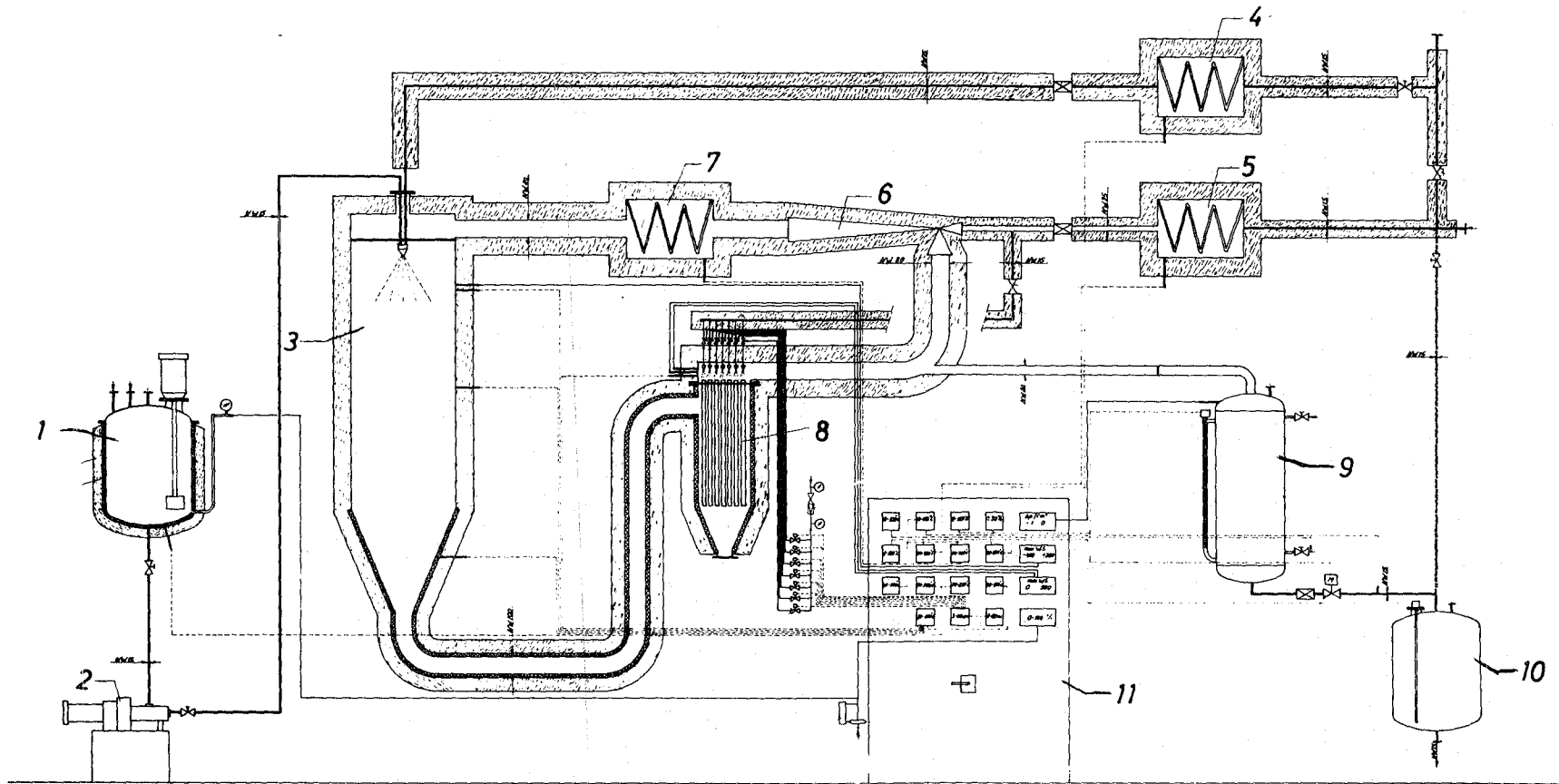


Abb. 6 Inaktive Technikumsanlage zur Verglasung von A.N.2529-2412 Spaltproduktlösungen

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. Vorlagebehälter | 4. Glasschmelzofen |
| 2. Sprühkalzinator | 5. Temperofen |
| 3. Cyclon mit Filterkerzen | 6. ausgefahrener Glasbehälter |
| | 7. MF-Induktionsheizanlage |

Abb. 7 Fließschema des Kalzinators



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 Rührwerkbehälter | 7 Kreislaufdampferhitzer |
| 2 Förderpumpe | 8 Abscheider (Zyklon + Sintermetallfilterkerzen) |
| 3 Kalzinier - Trockner | 9 Kondensator |
| 4 Zerstäubungsdampferhitzer | 10 Kondensatsammelbehälter |
| 5 Treibdampferhitzer | 11 Meß- und Schaltschrank |
| 6 Dampfstrahlpumpe | |

nen ist. Die ganze Anlage wird mit Sattedampf von etwa 165°C (6 atü) gespeist, der in den drei Überhitzern (4,5,7) auf die jeweilige Betriebstemperatur gebracht wird. Bei einem HAW-Durchsatz von 15 l/h werden 7,5 kg/h Dampf für die Zerstäubungsdüse, 40 kg/h Treibdampf für die Dampfstrahlpumpe und 170 kg/h ($578\text{ m}^3/\text{h}$) Kreislaufdampf gebraucht. Treibdampf, Zerstäubungsdampf und der Dampf aus der zerstäubten HAW-Lösung, insgesamt etwa 63 kg/h, werden kondensiert, so daß in der gesamten Anlage ein geringer Unterdruck (etwa -100 mm WS) besteht und die Abgasreinigungsanlage nur mit den relativ kleinen Mengen nicht kondensierbarer Gase belastet wird. Die Feststoffe werden bei 450°C kalziniert und pneumatisch in den Abscheider (8) gefördert, der aus einem Zyklon und sieben Sintermetallfilterkerzen besteht. Das abgetrennte Pulver fällt durch die untere Öffnung des Abscheiders in den induktionsbeheizten Glasschmelztiegel und wird bei 1100°C geschmolzen. Die Sintermetallkerzen werden einzeln in einem bestimmten Rhythmus durch Rückblasen mit Dampf gereinigt.

In der Anlaufphase wurde die Anlage insgesamt etwa 100 Stunden mit simulierter inaktiver HAW-Lösung verschiedener Konzentration und Z_{u} -sammensetzung, mit und ohne Zusatz von Glasbildnern, sowie zur Beobachtung des Betriebsverhaltens mit 30-prozentiger Natriumcarbonatlösung betrieben. Das in den ersten Versuchen erzeugte Kalzinat hatte einen Restwassergehalt von durchschnittlich 2,5 Gew.o/o; bis zu etwa 70 o/o der in der zerstäubten Lösung enthaltenen Nitrate wurden zerstört; rund 64 o/o des Kalzinats hatte eine Korngröße zwischen 30 und 45 μ .

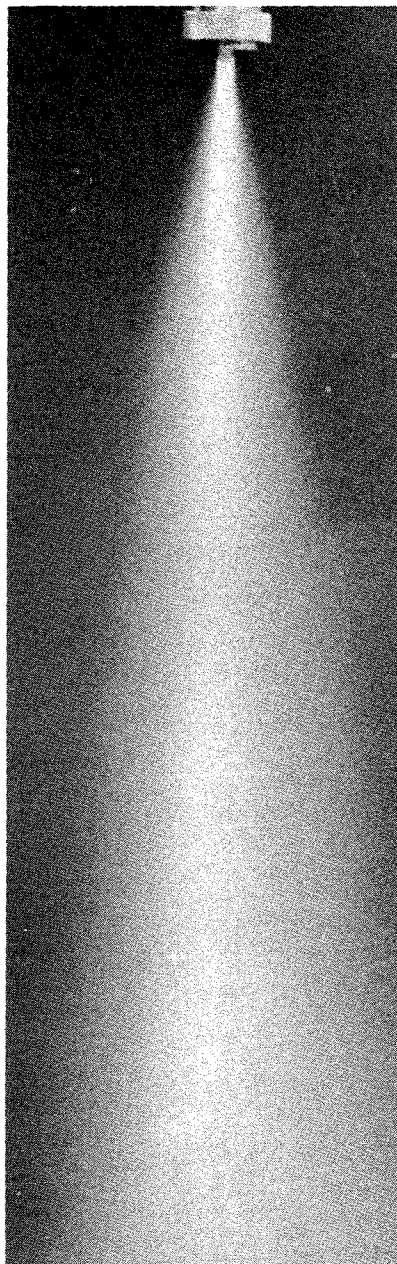


Abb. 8
Sprühkegel der Düse

Einen unbestrittenen Vorteil der Anlage stellt die geringe Ablagerung (Schichtdicke $< 0,5$ mm) des Kalzinats an den Wänden, insbesondere im Sprühturm, dar. Im Gegensatz zu dem wandbeheizten amerikanischen Kalzinator der WSEP-Anlage in Hanford mit Wandtemperaturen von ca. 800° C liegt die Wandtemperatur des dampfbeheizten Kalzinators mit 400° C verhältnismäßig niedrig. Aus diesem Grund entfallen bei letzterem die beim WSEP-Kalzinator auftretenden Schwierigkeiten durch Anbacken oder Aufschmelzen des Kalzinats an den Wänden. Abb. 9 und 10 demonstrieren den Temperaturverlauf im Kalzinatorturm.

Das eigentliche Verschmelzen des Kalzinats zum Glas erfolgt in einem Mittelfrequenzinduktionsofen und ist ziemlich problemlos. Die Aufheizdauer des Schmelztiegels auf 1100° C beträgt etwa 25 Minuten, das Aufschmelzen des Glasverschlusses im Auslaufrohr zum Ablassen des Glases aus dem Schmelztiegel 8 Minuten, das Wiederverschließen des Auslaufrohres 7 Minuten.

Das kontinuierliche Entleeren des Glasschmelztiegels mittels eines Überlaufsystems wird erst bei hohen Durchsätzen interessant und wurde deswegen zunächst nicht angewandt.

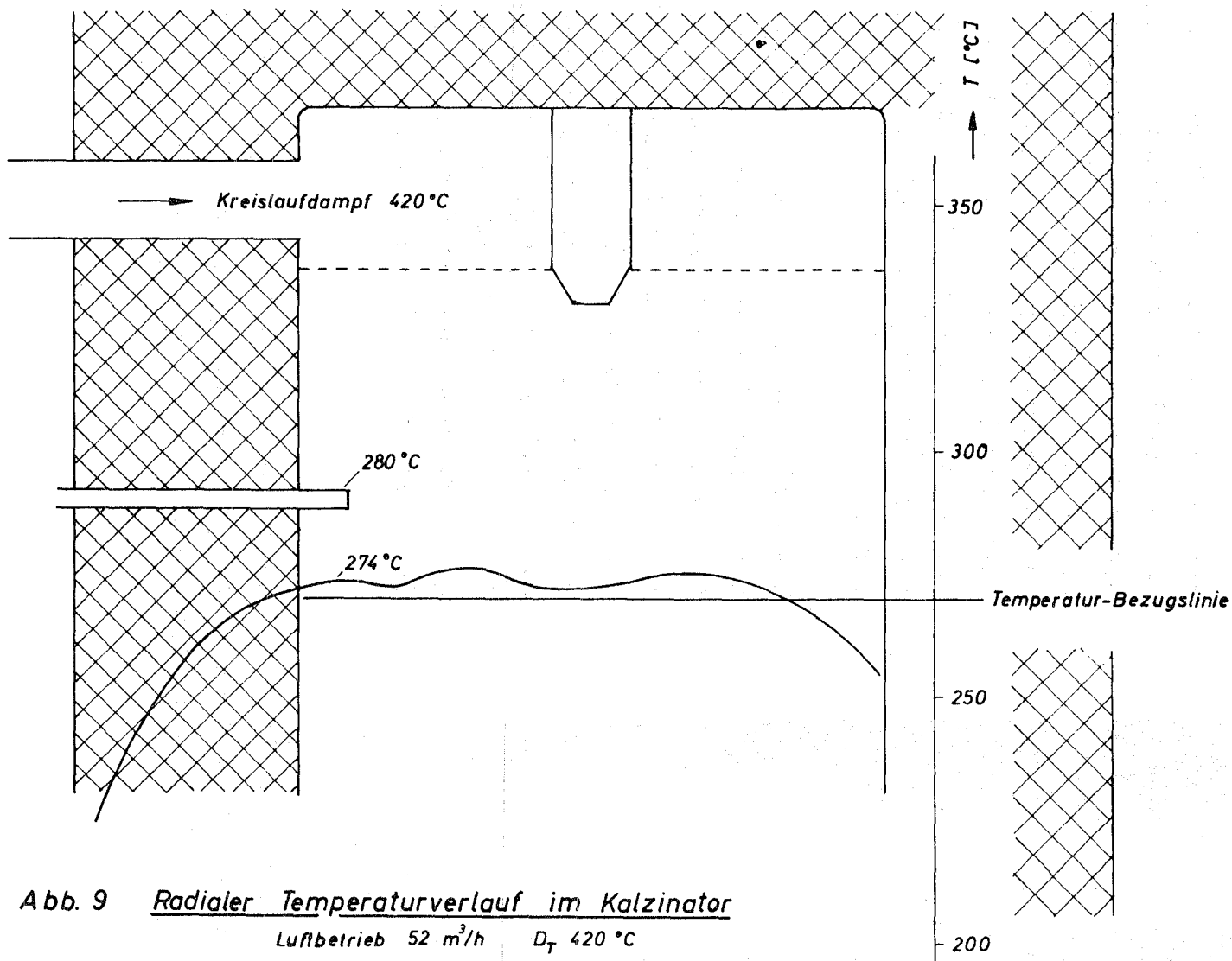


Abb. 9 Radialer Temperaturverlauf im Kalzinator
 Luftbetrieb 52 m³/h D_T 420 °C

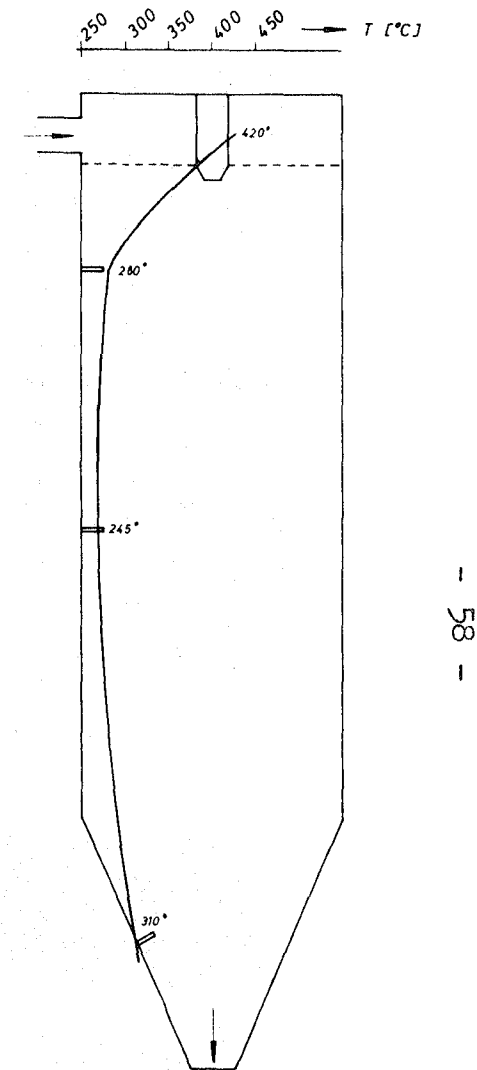


Abb.10 Axialer Temperaturverlauf im Kalzinator

Die ersten Versuche haben die Eignung der Apparatur und des Verfahrens bestätigt. Wie nicht anders zu erwarten war, traten während des Anlaufstadiums einige Unzulänglichkeiten zutage; diese konnten teils bereits beseitigt werden, teils wird an den Verbesserungen noch gearbeitet.

Eine dieser Anfangsschwierigkeiten liegt in dem Charakter der Zerstäubungslösung begründet. Der in der denitrierten HAW-Feedlösung enthaltene feine Niederschlag ist leicht aufschlammbar und bereitet an sich noch keine großen Transportschwierigkeiten. Diese treten jedoch auf, sobald die Lösung durch Addition von feindispersen SiO_2 (Aerosil) und anderen Glasbildnern zu einer gelartigen Suspension umgeformt wird. Wird diese Suspension bei zu geringer Strömungsgeschwindigkeit mittels einer Pumpe zu der Zerstäubungsdüse gefördert, ist die Gefahr einer Sedimentation während des Pumpvorgangs nicht ausgeschlossen. Die Verwendung von feingemahlenem Grundglas an Stelle der ungeschmolzenen Glasbildner würde ähnliche Komplikationen bewirken: Sedimentation, Abrieb aufgrund der hohen Festigkeit der Glaskörnchen, Verstopfen der Dosierpumpen-Ventile. Das Problem soll durch erhöhten Durchsatz der Lösung und den Einsatz einer geeigneteren Pumpe beseitigt werden. Eine solche ist für eine Lösung von sowohl hoher Korrosivität wie auch Temperatur und Radioaktivität mit einem beachtlichen Gehalt an Festsubstanzen nicht einfach zu finden. Pumpen, die Ventile enthalten, scheiden aus, da die Gefahr einer Ventilverstopfung besteht. Die Benutzung von Air-lift-Pumpen für Suspensionen ist ziemlich problematisch. Pumpen mit Teflon- oder anderen Kunststoffdichtungen, Membranen oder ähnlichem können ebenfalls nur bedingt eingesetzt werden,

da diese Materialien unter Strahleneinwirkung in kürzester Zeit verspröden. Eventuell verwendbar, obwohl hinwiederum abriebsempfindlich, sind Kolben- oder Zahnrادpumpen. Als bedingt geeignet erscheinen trotz ihrer begrenzten Lebensdauer rotierende Verdrängerpumpen, z.B. Mohnopumpen.

Im ersten Aufbau der Anlage befand sich die Zerstäubungsdüse im auf 600° C aufgeheizten Raum des Kalzinators und wurde mit überhitztem Dampf betrieben. Die hohe Temperatur bewirkte ein vorzeitiges Austrocknen der Suspension beim Passieren der Düse und in der Konsequenz Düsenverkrustungen. Diesem Übelstand konnte durch eine abgeänderte Einbaukonstruktion der Düse weitgehend abgeholfen werden, in der die Düse vom beheizten Raum des Kalzinators thermisch isoliert wurde. Zusätzlich wurde die Feed-Zuleitung wassergekühlt und von der Dampfleitung thermisch isoliert.

Der Druckabfall an den staubfreien Filterkerzen liegt bei ca. 400 mm WS und steigt bei nicht ausreichender Reinigung durch Rückblasen bis auf knapp 2500 mm WS. Durch speziell geformte Einblasdüsen am Kerzenkopf wird der für ein wirksames Rückblasen benötigte Druckanstieg zwischen 0,5 und 0,75 atü im Kerzenkörper erzeugt. Die pneumatischen Ventile für die Steuerung des Rückblasvorgangs haben eine Betriebstemperatur von 450° C. Die Erstausrüstung der Ventile hielt dieser Temperatur nicht stand, wurde nach kurzer Betriebszeit undicht und mußte durch einen anderen Typ ersetzt werden.

Literatur

- [1] Siting of fuel reprocessing plants and waste management facilities, ORNL-4451 (1970)
- [2] GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, Band 42, Verlag Chemie, Weinheim (1958) 275
- [3] SCHNEIDER, K.J., Reactor Technology 13, Nr. 4 (Winter 1970/71) 387
- [4] BLASEWITZ, A.G. et al., BNWL-1083 (1969) 4.3
- [5] DROBNIK, S., Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 26
- [6] GUBER, W., Jahresbericht der ADB 1968, KFK-1030 (1970) 62
- [7] GUBER, W., Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 32
- [8] SALMANG, H., Die Glasfabrikation. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957) 6
- [9] RAWSON, H., Inorganic Glass-Forming Systems. Academic Press, London-New York (1967) 8-9
- [10] RASTOGI, R.C. et al., BARC-400 (1969) 122
- [11] GUBER, W., Jahresbericht der ADB 1968, KFK-1030 (1970) 66-70
- [12] SCHNEIDER, K.J., BNWL-1073 (1969) 4, 13
- [13] KITAIGORODSKIJ, J.J.; ALTACH, O.L., Tr. Moskov. Chim. Technol. Inst. 50 (1966) 36
- [14] GROVER, J.R.; WALMSLEY, D., AERE-R 5583 (1968)
- [15] KASER, J.D. et al., BNWL-1073 (1969) 6, 9
- [16] GUBER, W., Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 41-46
- [17] ADAMS, L.H.; WILLIAMSON, E.D., J. Franklin Inst. 190 (1920) 597, 835

2.8 Transportvorgänge radioaktiver Spaltprodukte in polykristallinem Natriumchlorid und an der Phasengrenze Glas/Natriumchlorid

J. Saidl

Im Rahmen der Untersuchungen über die Endlagerung von Spaltprodukten wurde der Übergang einiger radioaktiver Ionen aus Glas in Salz und ihre Ausbreitung im Salz in dem Temperaturbereich untersucht, der bei der Endlagerung hochaktiver Abfälle zu erwarten ist.

Literaturübersicht

Die Transportvorgänge von Ionen in festen Stoffen waren früher sehr schwer direkt verfolgbar. Das hat sich erst geändert, seit eine Vielzahl von radioaktiven Isotopen zur Verfügung steht. Heute existieren bereits einige umfangreiche Monographien über dieses Thema [1-4], die den jetzigen Stand der Kenntnisse darstellen und zusammenfassen.

Die Bewegung von Ionen in Festkörpern hat den Charakter einer Diffusion. Das haben MAPOTHER u.a. [5] für den Transport von Na in NaCl- und NaBr-Einkristallen gefunden. CHEMLA [6] hat aus Messungen in NaCl-Einkristallen die Diffusionskoeffizienten mehrerer radioaktiver Ionen bestimmt. LAURENT und BÉNARD [7;8] haben die Selbstdiffusion von Kationen und Anionen in mono- und polykristallinen Kaliumhalogeniden und Alkalichloriden verfolgt und auch die Aktivierungsenergien der einzelnen Diffusionsprozesse bestimmt. SÜPTITZ und TELTOW [9] haben die Kenntnisse über den Stofftransport in den kubischen Halogeniden zusammengefaßt. ARAI und MULLEN [10] verfolgten den Einfluß der Ionengröße auf die Diffusion in NaCl, KCl und

RbCl, KENESHEA und FREDERICK [11] studierten die Diffusion von ^{144}Ce im KCl-Einkristall.

VERHOOGEN [12] bestimmte die Diffusionskoeffizienten von Li^+ -, Na^+ -, und K^+ -Ionen in kristallinem Quarz aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. FRISCHAT beschäftigte sich mit der Diffusion in Quarz, Quarzglas und kristallinen Silikaten [13-18] und hat u.a. die Selbstdiffusion von ^{22}Na verfolgt. EWSTROP'EV und PAVLOVSKIJ [19] untersuchten die Diffusion und elektrische Leitfähigkeit in einfachen Gläsern. SIPPEL [20] hat die Diffusionsgeschwindigkeit des Na^+ -Ions in einigen wichtigen Mineralien (Silikaten bzw. Alumosilikaten) verfolgt und ist zu hochinteressanten Schlußfolgerungen gekommen. SCHÄFER und MAYWALD [21] studierten den Einfluß von Beimischungen von NaCl und Na_2SO_4 zu Glas auf die Selbstdiffusion von Na^+ . LEVI und Mitarbeiter [22;23] und RÁLKOVÁ und SAIDL [24;25] haben die Transportvorgänge von verschiedenen Ionen in Gläsern, Basalten usw. direkt im Zusammenhang mit der Verfestigung von hochaktiven Abfällen verfolgt. Alle erwähnten Arbeiten bestätigen mehr oder weniger den Diffusionscharakter der Transport- und Ausbreitungsvorgänge der untersuchten Ionen.

Mathematische Grundlagen

Die thermodynamischen Potentialunterschiede sind die Triebkräfte dafür, daß sich die heterogenen Bestandteile eines Systems homogenisieren. Diese Ausgleichsvorgänge werden mathematisch in den Fickschen Gesetzen ausgedrückt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Ionen zu berechnen.

Für die Auswertung der Diffusion der direkt verfolgbaren radioaktiven Ionen scheint es günstig, folgende Fälle zu unterscheiden, die den tatsächlichen Bedingungen bei der Endlagerung verfestigter hochaktiver Abfälle am besten entsprechen.

1. Eindimensionaler Diffusionsvorgang, einseitig begrenzt, mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten - halbumendliche Schicht. Als Lösung der 1. Fickschen Gleichung ergibt sich für eine dünne Schicht an der Oberfläche (Begrenzungsebene):

$$C_{x,t} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1)$$

$C_{x,t}$: Konzentration in der Entfernung x nach der Zeit t

x : Schichtdicke

C_0 : Anfangskonzentration

D : Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

a) Restaktivitätsmethode (Abriebmethode)

Nach der angegebenen Abhängigkeit der Konzentrationsänderung ergibt sich auch die Radioaktivitätsänderung als Folge der Diffusion zu

$$A_{x,t} = \frac{A_0}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2)$$

Die Strahlungsabsorption richtet sich nach dem Absorptionsgesetz

$$A_{x,t} = A_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (3)$$

μ : Linearer Absorptionskoeffizient

Durch Kombination beider Abhängigkeiten und Umformung hat GRUZIN [26] erhalten:

$$\mu A_n + \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = \frac{\text{const.}}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (4)$$

A_n : Radioaktivität in der Entfernung x_n

Diese Beziehung ist für die Auswertung des Diffusionsprozesses gut anwendbar, wenn einzelne dünne Schichten der festen Probe geschliffen werden und die Restaktivität der Probe gemessen wird.

b) Selbstabsorptionsmethode

Ausgehend von den Formeln (2) und (3) erhält man nach der Integration

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{x^2}{4Dt} + \mu x\right)} \cdot dx \quad (5)$$

Daraus folgt

$$A = A_0 \cdot e^{\mu^2 Dt} \cdot (1 - \text{erf} [\mu\sqrt{Dt}]) \quad (6)$$

erf : Gaußsche Fehlerfunktion

Für kleine Werte von Dt geht das exponentielle Glied gegen eins und es ergibt sich

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \text{erf} [\mu\sqrt{Dt}]. \quad (7)$$

Dieser Ausdruck läßt sich zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten heranziehen.

2. Sphärischer Diffusionsvorgang, einseitig begrenzt über die Kugeloberfläche.

Ausgehend von dem 2. Fickschen Gesetz haben SERIN und ELLICKSON [27] folgende Lösung für ein kugelförmiges System angewendet:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_n \frac{1}{n^2} \cdot e^{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{Dt}{r^2}} \quad (8)$$

r : Kugelradius

Unter der Voraussetzung, daß $\frac{A}{A_0} \leq 0,3$ beträgt, läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen zu

$$\frac{A}{A_0} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{Dt}}{r}, \quad (9)$$

wobei die Konzentrationen $\frac{C}{C_0}$ durch die Aktivitäten $\frac{A}{A_0}$ ersetzt werden.

Daraus läßt sich wiederum der Diffusionskoeffizient berechnen.

Beschreibung der Versuche

1. Die Ausbreitung von Radioaktivität in polykristallinem NaCl.

Als Proben dienten zylindrische Tabletten von 13 mm Durchmesser und 5 mm Höhe oder 18 mm Durchmesser und 10 mm Höhe, die aus feinkörnigem, analysenreinem Natriumchlorid durch Pressen mit Drucken von 4,5 bzw. 5,5 t/cm² hergestellt, dann langsam erwärmt und 24 Stunden bei 600° C getempert wurden (Abb. 11). Auf diese Weise bildete sich eine feine polykristalline Struktur heraus. Probekörper,

die durch Abdrehen aus natürlichem Steinsalz hergestellt wurden, haben sich für die Versuche nicht bewährt, weil sie bei höheren Temperaturen ihre Gestalt veränderten.

Eine alkoholische Lösung eines radioaktiven Nuklides ($^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$, ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ als Chloride, $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ als Chlorokomplex, sämtliche in einer 10^{-4} bis 10^{-3} -molaren inaktiven Trägerlösung) wurde auf einer der Stirnflächen der erwärmten Proben tropfenweise aufgetragen, sodaß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine dünne Schicht der radioaktiven Substanz zurückblieb.

Die Proben wurden unter definierten Bedingungen auf der Versuchstemperatur gehalten. Nach Abkühlung wurde entweder die Änderung der Radioaktivität mit der Zeit (auf der Stirnfläche) gemessen oder es wurden nach Abschluß der Temperzeit Schichten definierter Stärke abgetragen und die zurückgebliebene Restaktivität gemessen.

2. Transport radioaktiver Ionen über die Grenzfläche Glas/Salz

Zur Probenherstellung wurden fünf verschiedene Glassorten mit der radioaktiven Substanz zusammengeschmolzen und daraus Kügelchen von 1 bis 2 mm Durchmesser hergestellt (Abb. 12). Aus feinpulverigem Natriumchlorid wurde eine Tablette von 13 mm Durchmesser mit der Glaskugel im Zentrum gepreßt (Abb. 13). Nach dem Temperieren wurde das Kochsalz mit destilliertem Wasser gelöst und dann aus der Restaktivität der Kugel der Übergang des Radionuklides bestimmt.

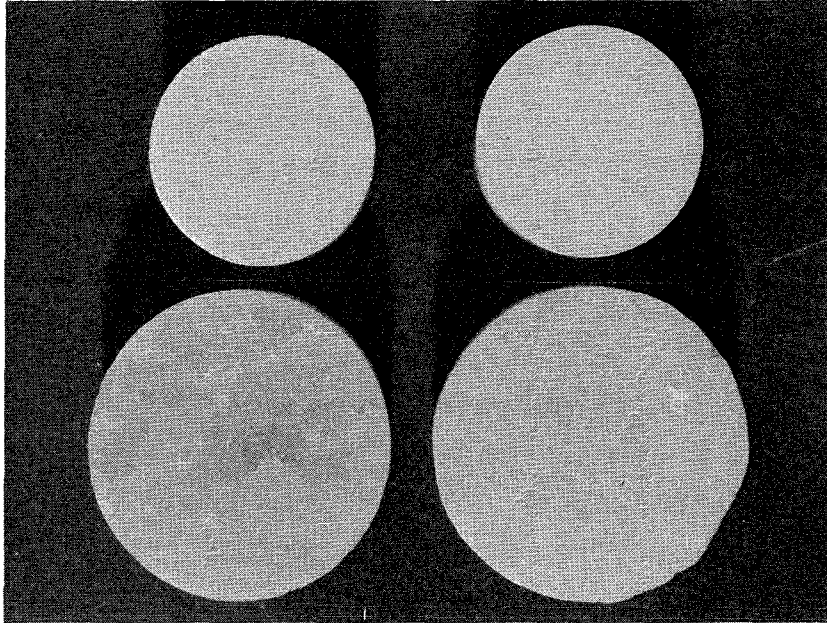
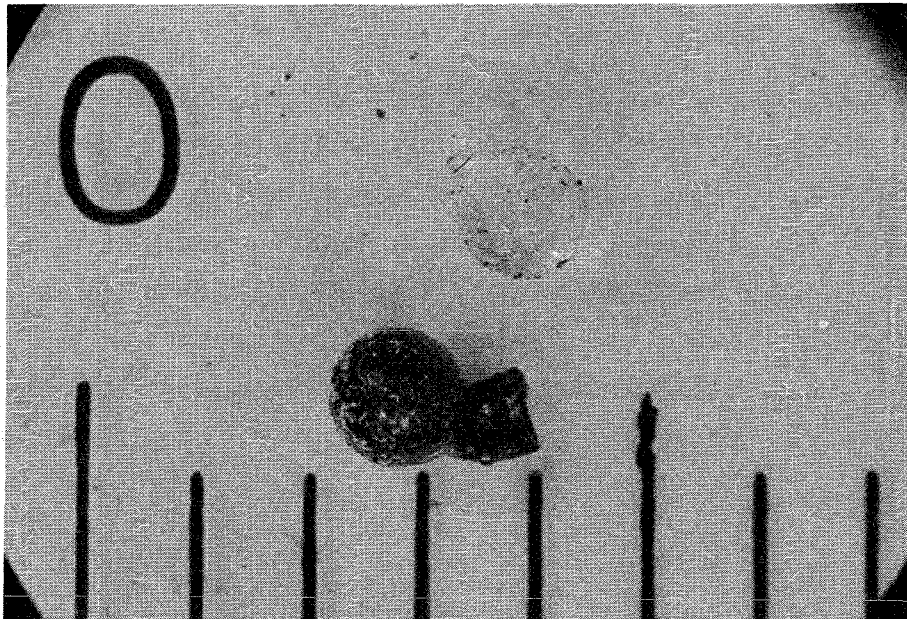


Abb. 11 Salzpillen

A.N.2498-2306

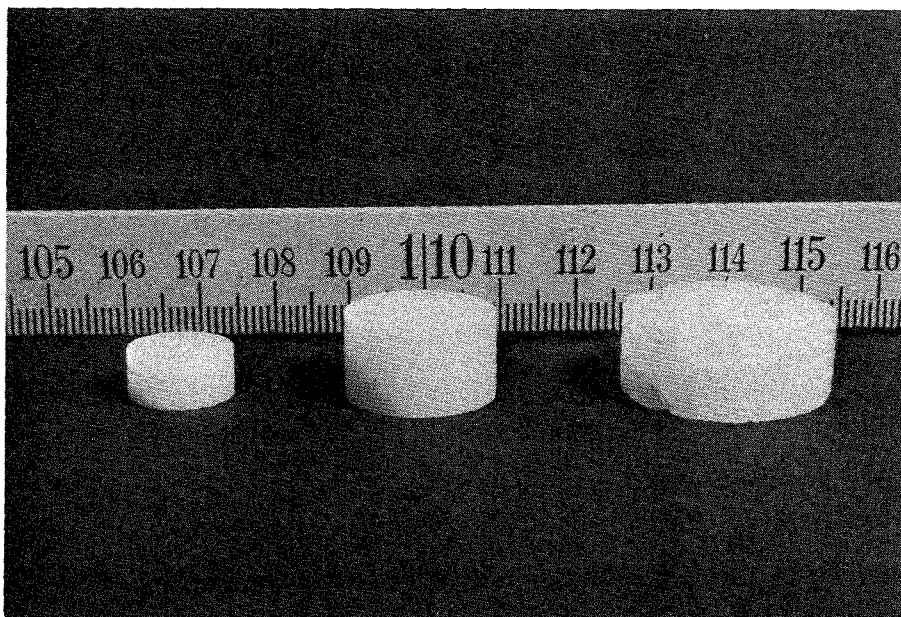
oben: gepreßt - unten: aus Steinsalz gedreht
links: untemperiert - rechts: temperiert (24 Std. 600° C)



A.N.2495-1234

Abb. 12 Glaskugeln (Zäpfchen noch nicht entfernt)

farblos - Reinweiß, Glaswerke Wertheim
dunkel - Borosilikatglas 180/5



A.N.2492-2206

Abb. 13 Für die Diffusionsversuche verwendete Salzpillen

von links nach rechts:

- mit eingepreßter Kugel
- gepreßt und temperiert
- gedreht und temperiert (Steinsalz aus dem Salzbergwerk Asse)

3. Die Messung der Radioaktivität

Die Messung der β -Aktivität erfolgte mit einem Methan-Großflächenzähler SML 310 der Fa. Münchener Apparatebau in Verbindung mit einem digitalen Strahlenmeßplatz Ms Str 610/3 der Fa. Telefunken. Alle Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die gemessenen Werte lagen im Bereich 10^4 bis 10^5 Ipm, in seltenen Ausnahmefällen bei 10^3 Ipm.

Die in den Glaskugeln vorhandene Aktivität wurde über die γ -Strahlung gemessen, und zwar mit einem Szintillationsmeßkopf Telefunken MS Sz 831/1 mit Harshaw NaJ-Tl-Kristall 10D12T in Verbindung mit dem oben genannten Strahlungsmeßplatz. Die gemessenen Zählraten lagen in der gleichen Größenordnung wie oben.

Ergebnisse

Tabelle 11 zeigt die aus den Versuchsergebnissen berechneten Werte der Diffusionskoeffizienten von Sr, Ru und Ce in NaCl. Wegen der Kompliziertheit des Diffusionsvorganges und im Falle von Ru wegen Flüchtigkeit ist die Genauigkeit begrenzt. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstante des Ru von der Eindringtiefe beruht wahrscheinlich auf Verflüchtigung. Die Versuche mit ^{137}Cs in NaCl ließen sich wegen der hohen Flüchtigkeit des Caesium überhaupt nicht auswerten. Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Sr (Abb. 14) läßt sich nach der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie zu etwa 20 kcal/Mol berechnen, ein Wert, der mit den Angaben anderer Autoren ausreichend übereinstimmt.

Die Diffusionskoeffizienten für den Übergang von Cs aus Glas in NaCl sind aus Tabelle 12 zu ersehen. In diesem Falle verhindert die Versuchsanordnung die Verflüchtigung von Caesium. Abb. 15 zeigt die Zeitabhängigkeit des Cs-Transportes bei konstanter Temperatur.

Tabelle 11: Scheinbare Diffusionskoeffizienten
in polykristallinem NaCl [cm^2/s]

Temperatur [°C]	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$	$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$		
			< 10 μm	< 50 μm	< 100 μm
660	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
600	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$
500	$5,0 \cdot 10^{-10}$	< 10^{-12}	-	-	-
470	-	-	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$

ln D

D [cm²/s]

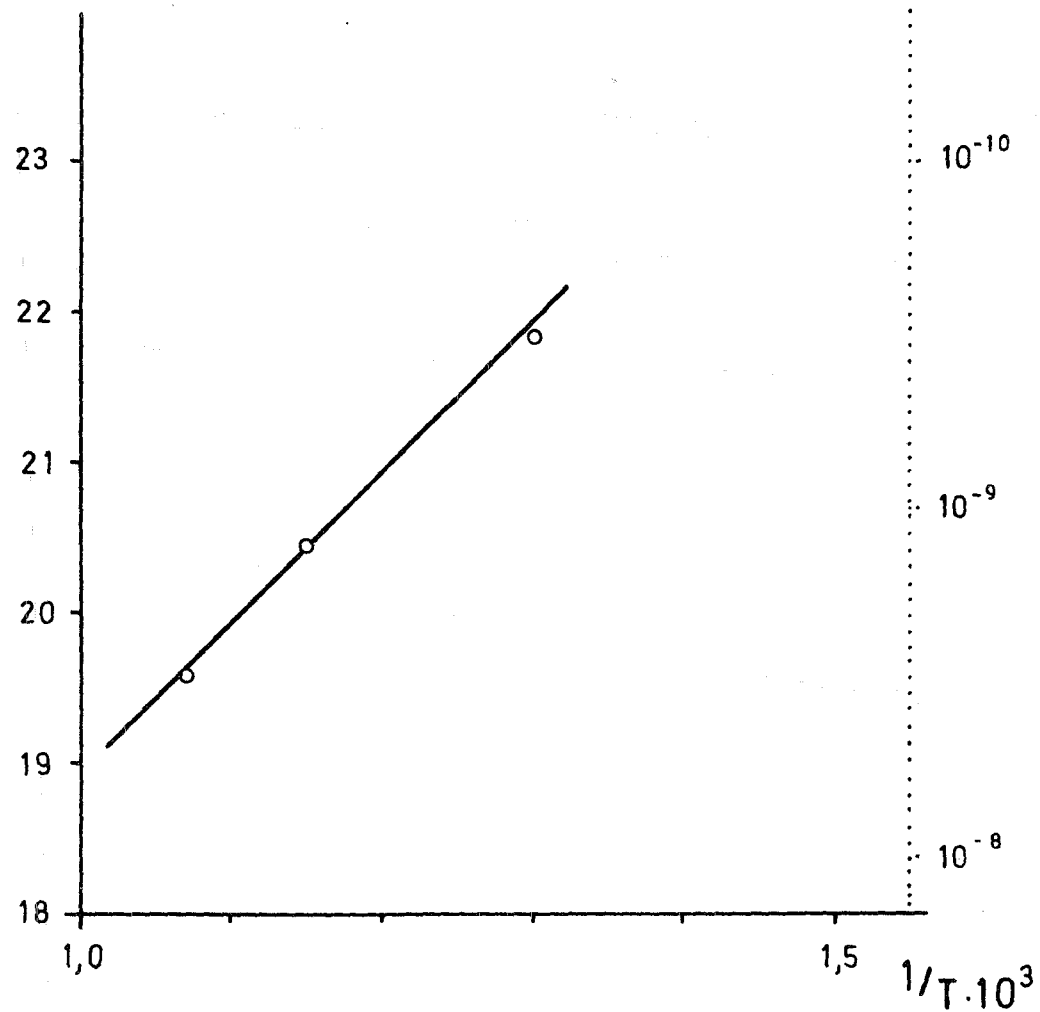


Abb.14 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante von Sr in polykristallinem Na Cl

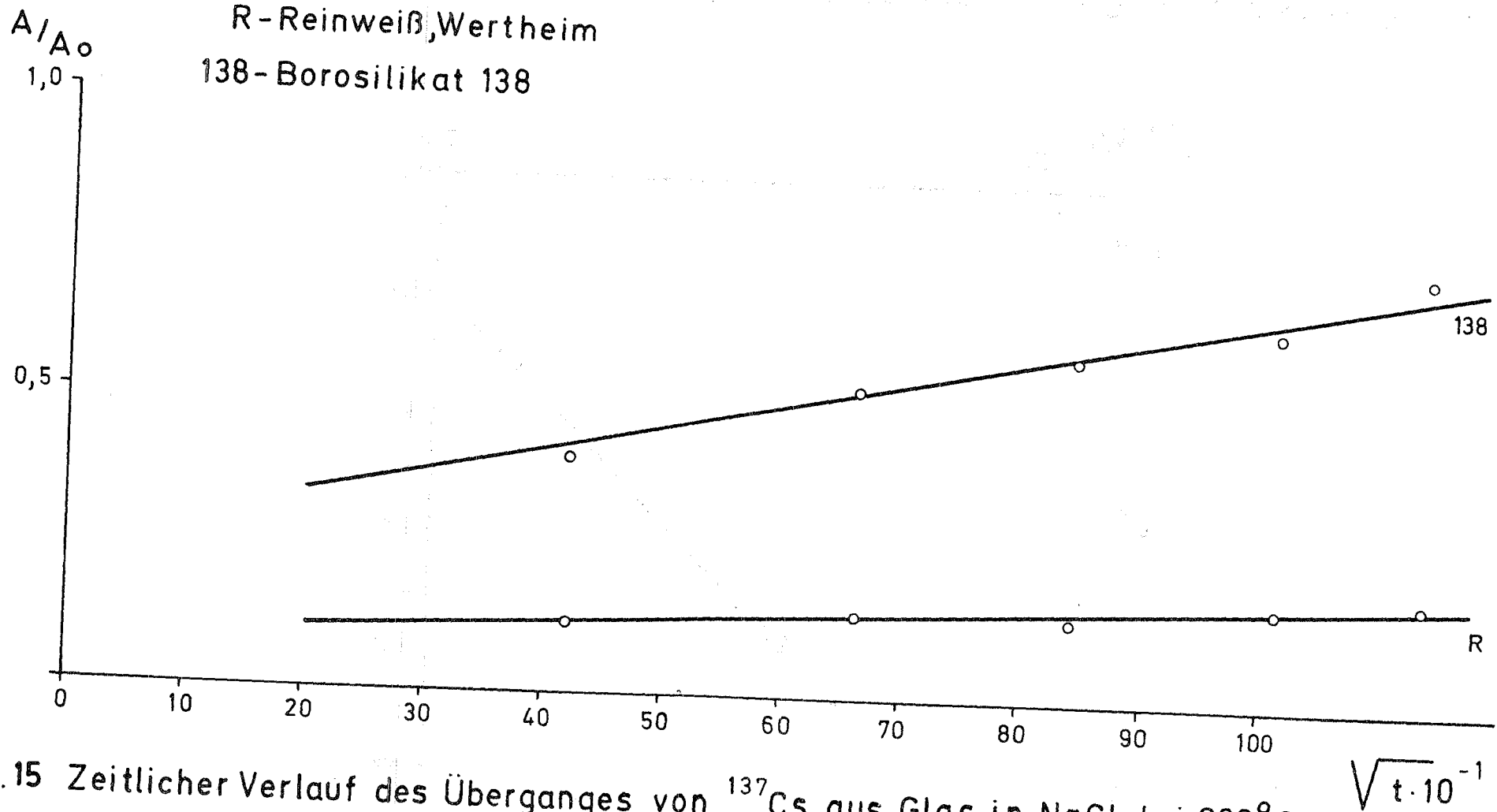


Abb. 15 Zeitlicher Verlauf des Überganges von ^{137}Cs aus Glas in NaCl bei 630°C

$$\sqrt{t} \cdot 10^{-1}$$

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten von Cs
über die Grenzfläche Glas/NaCl [cm^2/s]

Temperatur [°C]	Glassorte *)				
	R	D	F	138	180/5
740	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$
630	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-11}$

- *) R : Reinweiß (Glaswerk Wertheim)
 F : Fensterglas (Glaswerk Wertheim)
 D : Duran-50 (Schott & Gen., Mainz)
 138 : } Borosilikatgläser mit simulierten Spaltproduktoxiden
 180/5 : }

Schlußfolgerungen

In den Versuchen wurde zweierlei angestrebt:

- Simulierung der bei der Endlagerung zu erwartenden Bedingungen
- Vermeidung von Einflüssen, die das Ergebnis verfälschen können.

Bei den zylindrischen Tabletten, die die Aktivität auf der Stirnseite tragen, ist die zweite Bedingung nur teilweise erfüllt; die Tabletten mit den eingepaßten Glaskügelchen erfüllen beide Anforderungen. Da bewußt mit komplizierten Stoffen unter komplizierten Bedingungen gearbeitet wurde, liegt die Genauigkeit der Ergebnisse unter der, die in besser definierten Systemen erreichbar ist.

Als anschaulicher Wert für die Charakterisierung des Ausbreitungsprozesses dient oft die mittlere Eindringtiefe des in Frage kommenden Ions

$$\bar{x} = 2 \sqrt{Dt} \quad (10)$$

Für einen Diffusionskoeffizient $D = 10^{-12} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ beträgt die mittlere Eindringtiefe in 10^{10} sec (320 Jahre) $\bar{x} = 0,2$ cm.

Literatur

- [1] BARRER, R.M., Diffusion In and Through Solids. University Press, Cambridge (1951)
- [2] HAUFFE, K., Reaktion in und an festen Stoffen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1966)
- [3] ADDA, Y.; PHILIBERT, J., La diffusion dans les solides. Tom I et II. Presse Universitaire, Paris (1966)
- [4] JOST, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases. Academic Press, New York (1969)
- [5] MAPOTHER, D.; CROOKS, H.N.; MAURER, R., J. Chem. Phys. 18 (1950) 1231
- [6] CHEMLA, M., Ann. Phys. 1 (1956) 959
- [7] LAURENT, J.F.; BENARD, J., J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 7
- [8] LAURENT, J.F.; BENARD, J., J. Phys. Chem. Solids 7 (1958) 218
- [9] SÜPTITZ, P.; TELTOW, J., Phys. stat. sol. 23 (1967) 9
- [10] ARAI, G.; MULLEN, J.G., Phys. Revs. 143 (1966) 663
- [11] KENESHEA, F.J.; FREDERICK, W.J., J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1787
- [12] VERHOOGEN, J., Am. Mineralogist 37 (1952) 637
- [13] FRISCHAT, G.H., J. Amer. Ceram. Soc. 5 (1968) 528
- [14] FRISCHAT, G.H., Phys. stat. sol. 35 (1969) K47
- [15] FRISCHAT, G.H., Z. angew. Phys. 28 (1970) 193

- [16] FRISCHAT, G.H.; OEL, H.J., Z. angew. Phys. 20 (1966) 195
- [17] FRISCHAT, G.H.; OEL, H.J., Glastechn. Ber. 39 (1966) 50
- [18] FRISCHAT, G.H., Glastechn. Ber. 40 (1967) 382
- [19] EVSTROP'EV, K.K.; PAVLOVSKIJ, V.K., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 3 (1967) 673
- [20] SIPPEL, R.F., Geochim. Cosmochim. Acta 27 (1963) 107
- [21] SCHÄFER, H.; MAYWALD, H., Glastechn. Ber. 40 (1967) 253
- [22] LEVI, H.W.; LUTZE, W.; SCHIEWER, E. (Hrsg.), Research on Glasses for Fission Product Fixation. Jahresbericht Nr. 1 des Hahn-Meitner-Institutes Berlin (1968)
- [23] LUTZE, W.; SCHIEWER, E. (Hrsg.), Research on Glasses for Fission Product Fixation. Jahresbericht Nr. 2 des Hahn-Meitner-Institutes Berlin (1969)
- [24] RALKOVA, J., Diffusion von Radioisotopen in Glas. Dissertation, UJV Prag, CSSR (1963)
- [25] SAIDL, J.; RALKOVA, J., Kernenergie 10 (1967) 92, 128, 161, 340, 372
- [26] GRUZIN, P.L., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 86 (1952) 289
- [27] SERIN, B.; ELLICKSON, R.T., J. Chem. Phys. 9 (1941) 742

2.9 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Zur Weiterentwicklung des Verfahrens der Fixierung von Spaltprodukten durch Thermitreaktion wurde eine geschlossene Apparatur konstruiert und fertiggestellt. Sie entspricht im wesentlichen der Beschreibung, die im Jahresbericht 1969 gegeben wurde [1] und bietet gegenüber dem Abbrennen in freier Luft den Vorteil, durch Zudosieren des Thermitgemisches während der Reaktion deren Geschwindigkeit kontrollieren zu können. Weiterhin sollen später mit Hilfe dieser Apparatur auch die Probleme der Abgasreinigung studiert werden.

Zur Durchführung der Reaktion wird der Tiegel (Hessischer Tontiegel von 17 cm Höhe und 12 cm Durchmesser) in einem auf 1000° C geheizten Ofen vorgewärmt und dann in die Apparatur eingebracht. Ein kleiner Anteil der Reaktionsmischung von insgesamt 2 kg wird eindosiert und mit einem elektrischen Schweißgerät gezündet. Der Rest wird entsprechend dem Ablauf der Reaktion nachgegeben, wozu in der Regel drei Minuten erforderlich sind. Die Abgase werden von einer Luftstrahlpumpe abgesaugt und vorerst ungefiltert abgegeben.

Die Zusammensetzung einiger Thermitmischungen, die zu brauchbaren Produkten führen, ist aus Tabelle 13 zu sehen.

Mischung I ist eine Art Standardtyp mit stöchiometrischem Aluminium/Nitrat-Verhältnis.

In Mischung II ist der Aluminium-Anteil herab- und der Al_2O_3 -Anteil um die äquivalente Menge heraufgesetzt. Da-

Tabelle 13 Zusammensetzung einiger Thermitmischungen
(für jeweils 2000 g Schmelze)

Mischung	Spaltprodukt- nitrate ⁺ [g]	Al [g]	Al ₂ O ₃ [g]	Si [g]	SiO ₂ [g]	Andere Be- standteile [g]
I	1080	360	208	-	444	-
II	1080	300	321	-	444	-
III	1080	90	718	210	-	-
IV	971	270	290	-	400	200 CaO
V	(1080) ⁺⁺	470	-	-	444	1390 Fe ₂ O ₃ ⁺⁺⁺

⁺1080 g simulierte Spaltprodukte setzen sich zusammen aus 35,4 g KNO₃, 65,0 g Sr(NO₃)₂, 228,0 g CeO₂, 82,4 g ZrO₂, 68,1 g MoO₃, 22,5 g Mn₃O₄, 578,6 g NaNO₃. Daraus entstehen 667 g Oxide und 92 g (73,5 l) Stickstoff.

⁺⁺ursprünglich 1080 g Spaltprodukt-nitrate, durch Erhitzen auf 1000° C zu 667 g Oxiden denitriert.

⁺⁺⁺Daraus entstehen 972 g Eisen als Regulus.

durch wird die Reaktionswärme vermindert, bleibt jedoch noch ausreichend; gleichzeitig wird der Anteil an eingelagerter metallischer Phase im Endprodukt verringert.

Es ist möglich, bis zu drei Viertel des Aluminiums durch die äquivalente Menge elementaren Siliciums zu ersetzen (Mischung III). Diese Thermitgemische lassen sich bei immer noch ausreichender Reaktionswärme besonders gut zünden; daneben sind sie vom ökonomischen Gesichtspunkt her interessant, da der Preis von Silicium pro Grammäquivalent

um etwa 30 o/o niedriger liegt als der von Aluminium.

Mischung IV entspricht der Mischung II mit Zusatz von 10 o/o CaO. Dadurch wird die Schmelztemperatur herabgesetzt und die Kristallisation verzögert.

Für Mischung V werden die Nitrats zunächst durch Erhitzen in Oxide umgewandelt. Als Oxidationsmittel wird in diesem Fall Fe_2O_3 eingesetzt. Das bei der Reaktion entstehende Eisen sammelt sich als Regulus unterhalb der Schmelze an. Der besondere Vorteil dieser Zusammensetzung liegt darin, daß praktisch keine Verflüchtigung von Feststoffen stattfindet.

Die Mischungen I, II, III und V sind so berechnet, daß bei streng stöchiometrischem Reaktionsablauf das Produkt 33,3 o/o Spaltproduktoxide, 44,5 o/o Al_2O_3 und 22,2 o/o SiO_2 enthalten müßte; Produkt IV hätte die Zusammensetzung 10 o/o CaO, 30 o/o Spaltproduktoxide, 40 o/o Al_2O_3 und 20 o/o SiO_2 . Tatsächlich dürften jedoch durch Nebenreaktionen (thermische Zersetzung der Nitrats, Reaktion von Aluminium mit Metalloxiden, unterschiedlich starke Verflüchtigung der einzelnen Bestandteile) Abweichungen von diesen berechneten Endgehalten auftreten.

Neben Aluminium und Silicium als Reduktionsmittel könnten auch Legierungen wie Ca/Si oder Al/Ca/Si verwendet werden. Lediglich CaO hat sich als oxydischer Zusatz bewährt; andere Oxide, insbesondere MgO, SnO_2 oder TiO_2 , beeinträchtigen die Schmelzbarkeit und Homogenität des Endproduktes.

Ein schwieriges Problem wirft beim Thermitverfahren die starke Verflüchtigung von Feststoffen durch Rauchbildung auf. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um eine Verflüchtigung von Aluminiumoxid durch die intermediäre Bildung von

Al_2O (bei 1100 bis 1600° C) bzw. AlO (oberhalb 1500° C) [2]; daneben verdampfen die leichtflüchtigen unter den anderen vorhandenen Oxiden, vor allem Na_2O (Sublimationspunkt 1275° C) und MoO_3 (Sublimationspunkt 1155° C). Versuche, die Verflüchtigung durch die chemische Zusammensetzung der Thermitmischung zu beeinflussen, ergaben folgendes Resultat: Bei allen Ansätzen, bei welchen Nitrate als Oxidationsmittel dienen und gasförmiger Stickstoff als Reaktionsprodukt entsteht (Mischungen I bis IV), gehen durchweg 25 o/o und mehr der vorhandenen Feststoffe durch Verflüchtigung, Sublimation und Verspritzen verloren. Bei Mischung V, in der die Nitrate bereits zersetzt zu Oxiden vorliegen und Eisenoxid als Oxidationsmittel eingesetzt ist, beträgt der Verlust nur 2 o/o.

Abb. 16 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Rauchpartikel; man sieht kettenartig zusammengelagerte, kugelförmige Teilchen von 0,1 bis 1 μ Durchmesser. Filterporen werden durch diese Partikel in kurzer Zeit zugesetzt, so daß auf ein anderes Abscheidungsprinzip zurückgegriffen werden muß. Ob allerdings eine wirtschaftlich tragbare Möglichkeit der Abgasreinigung für große Staubmengen entwickelt werden kann, ist zweifelhaft. Die Weiterentwicklung des Thermitverfahrens wird daher voraussichtlich auf der Reaktion mit Eisenoxid basieren, wobei die Nachteile - ein zusätzlicher Reaktionspartner, metallisches Eisen als zweite feste Phase - in Kauf genommen werden müssen.

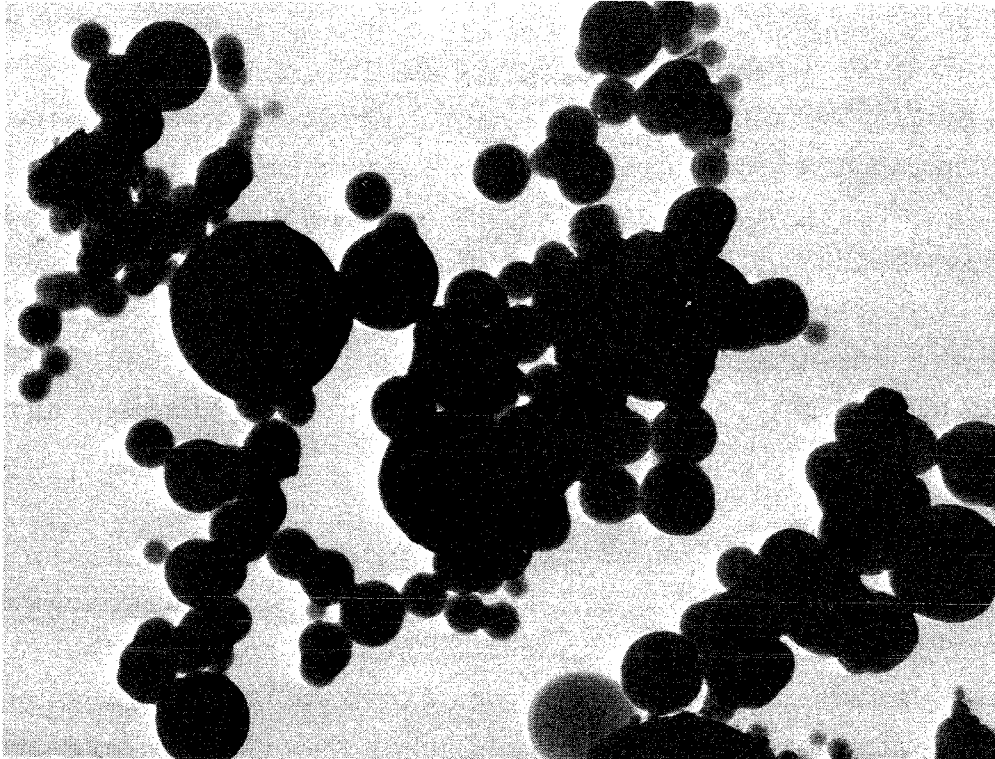


Abbildung 16 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Rauches einer Thermitreaktion (Vergrößerung 38600 : 1)

Literatur

- [1] Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 52
- [2] HOCH, M.; JOHNSTON, H.L., J. Amer. chem. Soc. 76, (1954) 2560

2.10 Dekontaminationsversuche an Metallflächen in der Dampf- Flüssig-Phase

S. Kunze

Die im Jahre 1969 begonnenen Versuche über die Dekontamination in der Dampfphase wurden fortgesetzt. Als Kontaminationsmittel dienten die wichtigsten in der Praxis vorkommenden Spalt- und aktiven Korrosionsprodukte. Die Untersuchungen wurden ausgedehnt auf Oberflächenvor- und nachbehandlung der Proben, Temperatur und Druck bei der Dekontamination, Einwirkdauer, Konzentration und Oberflächenspannung der Dekontaminationslösung.

Beschreibung der Versuche

Als Versuchsmaterial dienten 1,5 mm starke quadratische V2A-Plättchen (Werkstoff 1.4541) von 25 mm Kantenlänge. Sie wurden vor den Versuchen einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen.

- a) Polierte Proben (p) wurden hergestellt im Vibrationspoliergerät durch Behandlung mit wasserfestem Carborundum-Schleifpapier und einer wäßrigen Tonerdesuspension. Anschließend wurden sie in spülmittelhaltigem Wasser behandelt und mit Aceton entfettet.
- b) Gebeizte Proben (b) wurden erhalten durch 20-minütiges Eintauchen bei 80° C in eine Beizlösung aus HNO_3 , HF, H_2SO_4 und H_2O und anschließendes Spülen mit dest. Wasser, Isopropanol und Aceton.

c) Geschweißte Proben (s) sind in der Mitte mit einer Schweißnaht versehen und wurden nur mit Aceton entfettet.

Als Kontaminationsmittel dienten schwach salz- oder salpetersaure Lösungen der Isotope ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{59}Fe und ^{51}Cr oder Gemische davon, die 0,01-molar an Träger waren und eine Aktivität von 10 bis 20 $\mu\text{Ci/ml}$ hatten. Das Aufbringen auf den Probeoberflächen erfolgte nach den bereits beschriebenen [1] Eintrocken- und Einwirkverfahren, sowie in ersten Versuchen nach dem Autoklavenverfahren (Einwirkverfahren unter Druck). Bei diesem wird in einem 2 l-Hochdruckautoklaven bei 300°C und dem entsprechenden Dampfdruck von 88 atm. 500 Stunden lang kontaminiert; anschließend werden die Plättchen 2 Stunden bei 200°C getrocknet. Diese Bedingungen entsprechen ungefähr denen eines Leichtwasserreaktors.

Die Dekontamination erfolgte im aufsteigenden Säuredampf und nach dem in der Praxis üblichen Tauchverfahren in unbewegter Flüssigkeit bei 60°C . Zum Vergleich wurden auch Proben im Kondensat (Prinzip Soxhlet) und in siedender Lösung am Rückfluß dekontaminiert (siehe [1]).

Das wasserdampfvlüchtige Dekontaminationsmittel muß folgenden Bedingungen genügen: Es soll

- a) aus praxisnahen Gründen keinen zu hohen Siedepunkt haben,
- b) eine schnelle und vollständige Benetzung bewirken,
- c) das Material von der Oberfläche gleichmäßig abtragen, wobei weder Lochfraß noch intergranulare Korrosion auftreten dürfen,

d) mit den abzulösenden Nukliden einschließlich dem Grundmaterial leichtlösliche Salze bilden.

Am besten werden diese Bedingungen durch Salpetersäure erfüllt, in der die Oberflächenspannung durch Zusatz von 100 bis 300 ppm wasserdampfvlüchtiger Perfluorcarbonsäuren auf etwa 25 Dyn/cm bei 20° C herabgesetzt wurde.

Die getrockneten Plättchen wurden vor und nach dem Dekontaminationsprozeß an einem digitalen Strahlungsmeßgerät MSStr 1104/1 mit Methandurchflußzähler MSMD 632/3 für β -strahlende Nuklide bzw. NaJ(Tl)-Szintillationsmeßkopf MSSZ 830/1 für γ -strahlende Nuklide ausgemessen. Die Ausgangszählrate der Proben betrug maximal mehrere hunderttausend Ipm und sank im Laufe der Dekontamination in den günstigsten Fällen bis zu einigen Ipm über dem Untergrund.

Ergebnisse der Dekontaminationsversuche

Die Ergebnisse der Dekontaminationsversuche mit Salpetersäure in Abhängigkeit vom Kontaminations- und Dekontaminationsverfahren sind in Abb. 17 zusammengefaßt. Aus den dargestellten Ergebnissen sind folgende Regelmäßigkeiten ersichtlich:

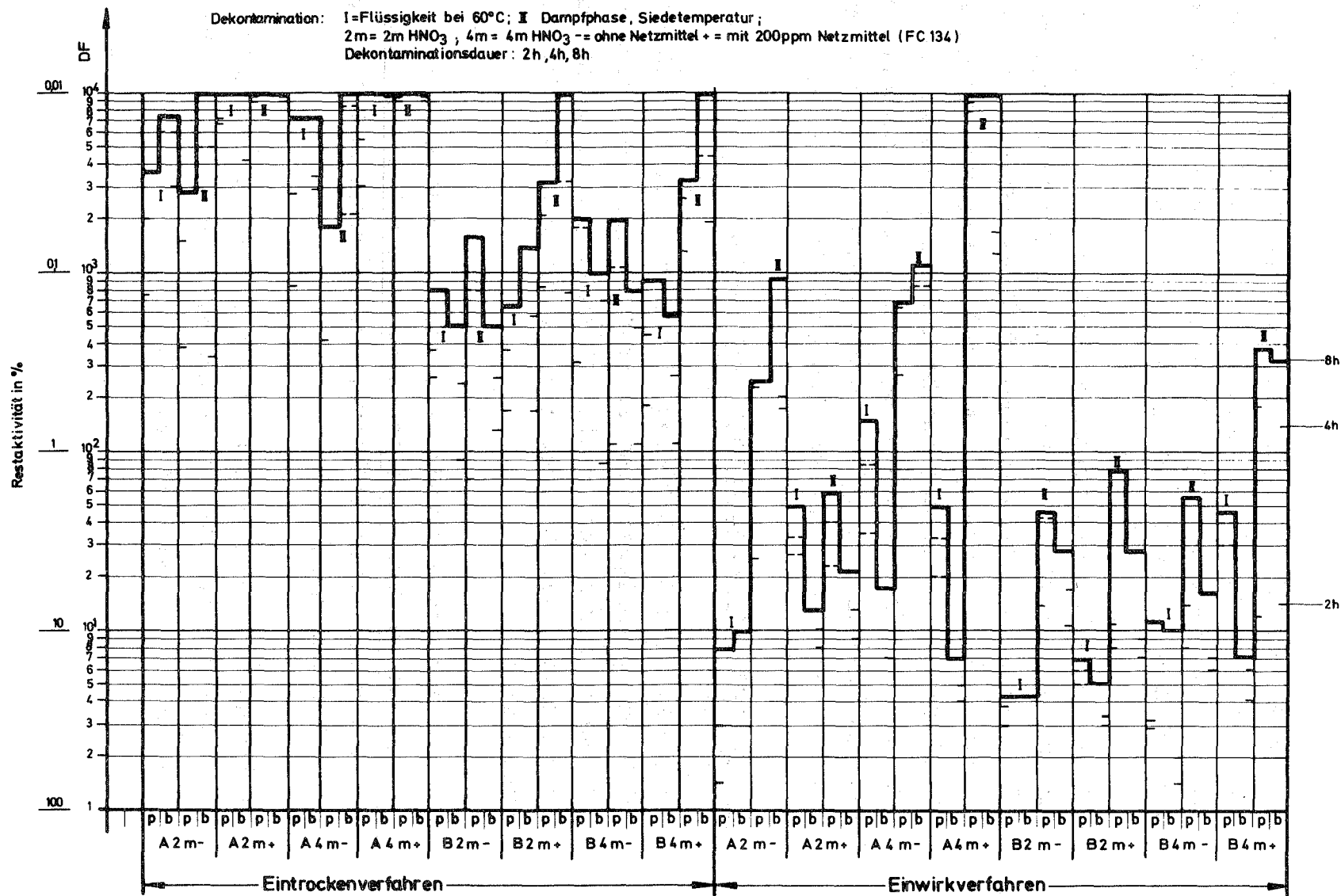
- a) Die nach dem Eintrockenverfahren kontaminierten Proben lassen sich leichter dekontaminieren als nach dem Einwirkverfahren kontaminierte (Differenz bis zu zwei Größenordnungen).
- b) Bei 450° C nachfixierte Kontaminationen (B) haften fester als bei 200° C nachbehandelte (A) (Differenz mindestens eine Größenordnung).

Abb.:17 Dekontamination von Edelstahlproben in Abhängigkeit vom Kontaminationsverfahren
 (Stahlsorte 1.4541)

Vorbehandlung: p = polierte Proben; b = gebeizte Proben

Kontamination: Nuklidmischungen; Nachfixierung : A=2h bei 200°C, B=1h bei 450°C

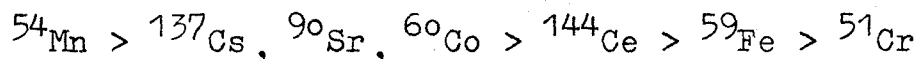
Dekontamination: I=Flüssigkeit bei 60°C; II Dampfphase, Siedetemperatur;
 2m= 2m HNO₃ ; 4m= 4m HNO₃ -- ohne Netzmittel ++ mit 200ppm Netzmittel (FC 134)
 Dekontaminationsdauer: 2h, 4h, 8h



- c) 4-molare Salpetersäure dekontaminiert deutlich besser als 2-molare.
- d) Durch den Zusatz des wasserdampfllüchtigen kationischen Fluorcarbonnetzmittels FC 134 wird die Dekontamination in 4 M Salpetersäure besonders in der Dampfphase begünstigt.
- e) Längere Einwirkzeiten erhöhen den Dekontaminationsgrad. Gelegentlich findet sich eine regelmäßige Verdoppelung der Dekontaminationsfaktoren nach 2, 4 und 8 Stunden Behandlungsdauer.

Abb. 18 zeigt die Ergebnisse von Dekontaminationsversuchen in 4 M Salpetersäure unter Zusatz von 200 ppm eines kationischen Fluorcarbonnetzmittels in Abhängigkeit vom kontaminierenden Nuklid und von der Nachbehandlung bei der Kontamination.

- a) Für die eingesetzten Einzelnuclide gilt folgende Reihenfolge abnehmender Dekontaminierbarkeit:



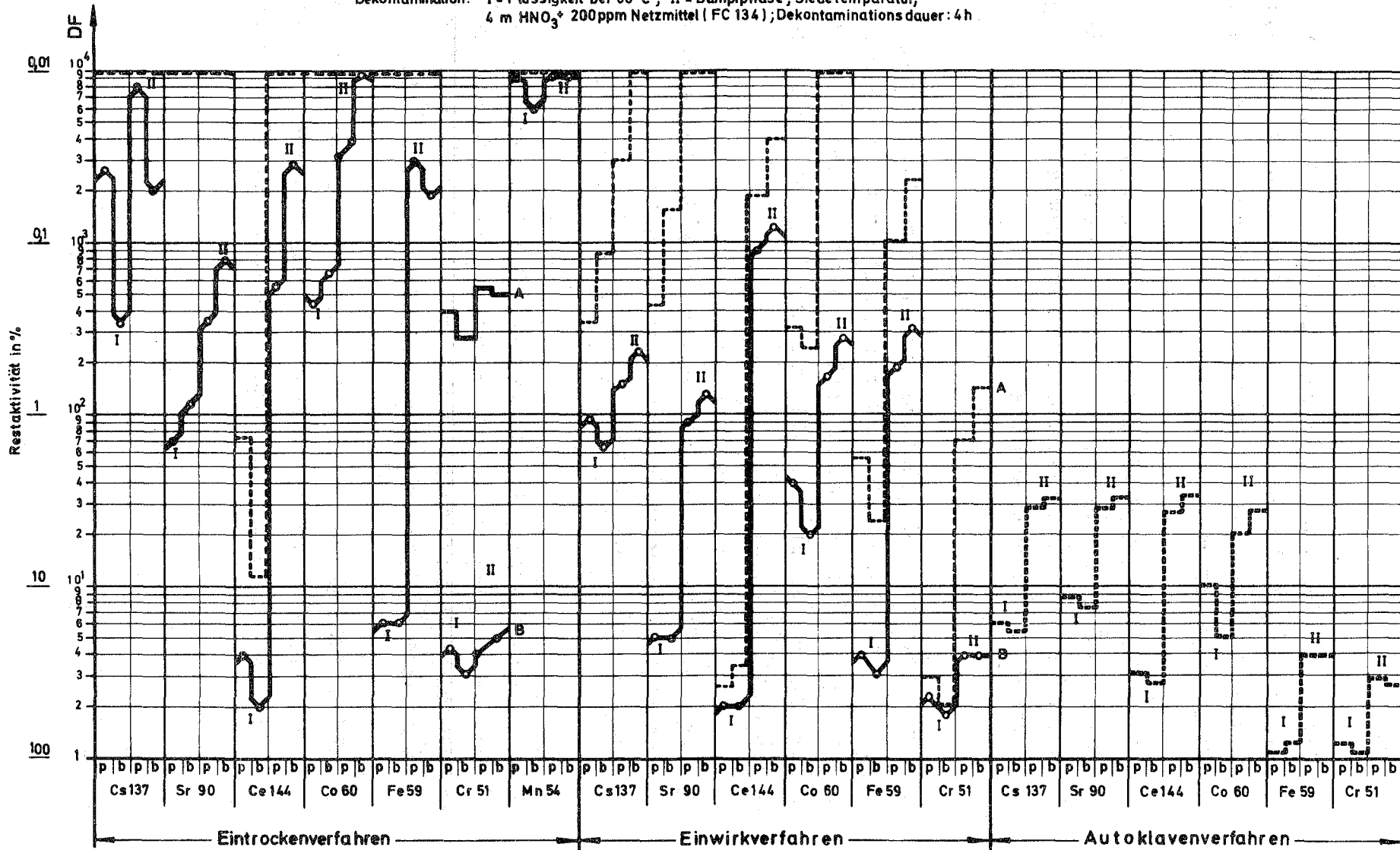
- b) Auch bei Einzelnucliden bewirkt die Nachbehandlung bei 450° C allgemein eine stärkere Fixierung der Kontamination. Besonders deutlich wird das bei ^{51}Cr , ^{144}Ce , ^{59}Fe und ^{90}Sr in der flüssigen Phase bei 60° C.
- c) Einen gewissen Einfluß hat auch die Vorbehandlung der Edelstahloberflächen; gebeizte Proben werden überwiegend im aufsteigenden Dampf, polierte im allgemeinen

Abb.:18 Dekontamination von Einzelnucliden (Stahlsorte 1.4541)

Vorbehandlung : p = polierte Proben ; b = gebeizte Proben

Kontamination : Einzelnuclide; Nachfixierung : A = 2h bei 200°C (-) B = 1h bei 450°C (^)

Dekontamination : I = Flüssigkeit bei 60°C ; II = Dampfphase, Siedetemperatur;
4 m HNO₃ + 200ppm Netzmittel (FC 134); Dekontaminationsdauer : 4 h



in der Flüssigkeit besser dekontaminiert.

In Abb. 19 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, bei denen die Proben mit einem Nuklidgemisch kontaminiert, bei 200° C bzw. 450° C nachbehandelt und in Gegenwart von verschiedenen Netzmitteln dekontaminiert wurden.

- a) Auch beim Einsatz von verschiedenen Netzmitteln bestätigt sich, daß die bei 450° C nachbehandelten Plättchen wesentlich schlechter zu dekontaminieren sind als die bei 200° C nachfixierten.
- b) Allgemein nimmt die Wirksamkeit der Fluorcarbonnetzmittel in der reinen Dampfphase in der Reihenfolge FC 134 > FC 126 > FC 26 ab, in der Flüssigkeit bei 60° C in der Reihenfolge FC 126 > FC 26 > FC 134; d.h. FC 134 ist in der Dampfphase das beste, in der Flüssigkeit das schlechteste Netzmittel.
- c) Im allgemeinen führen Netzmittelmischungen in der Flüssigkeit zu besseren, in der Dampfphase zu schlechteren Dekontaminationsergebnissen als reine Netzmittel.
- d) Im Falle der Versuche, die unter Zusatz von FC 134 durchgeführt wurden, stimmen die Werte der mit Nuklidgemisch kontaminierten Proben gut mit denen überein, die mit Einzelnukliden erhalten wurden (Abb. 18).

Abb. 20 zeigt den Einfluß verschiedener Netzmittel auf die Dekontamination von Proben, die nach den drei beschriebe-

**Abb.: 19 Einfluß der Wärmenachbehandlung auf die Dekontamination von Edelstahlproben
in Gegenwart von verschiedenen Netzmitteln (Stahlsorte 1.4541)**

Vorbehandlung: p = polierte Proben; b = gebeizte Proben; s = geschweißte Proben

Kontamination: Nuklidmischung, Einwirkverfahren, Nachfixierung: A = 2h bei 200°C, B = 1h bei 450°C

Dekontamination: I = Flüssigkeit bei 60°C, II = Dampfphase, Siedetemperatur;
4 m HNO₃ mit Netzmittel; Dekontaminationsdauer: 4h und 8h

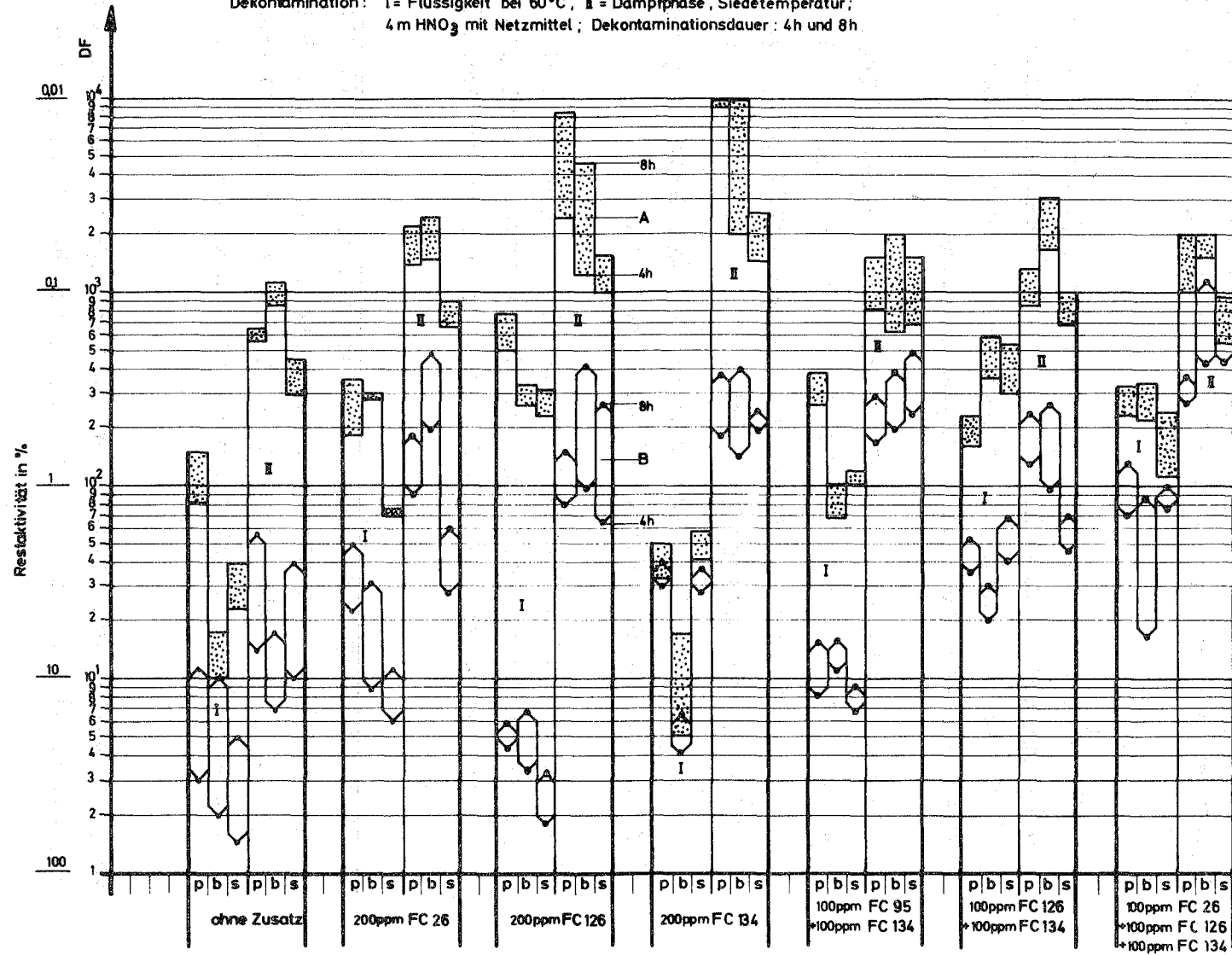
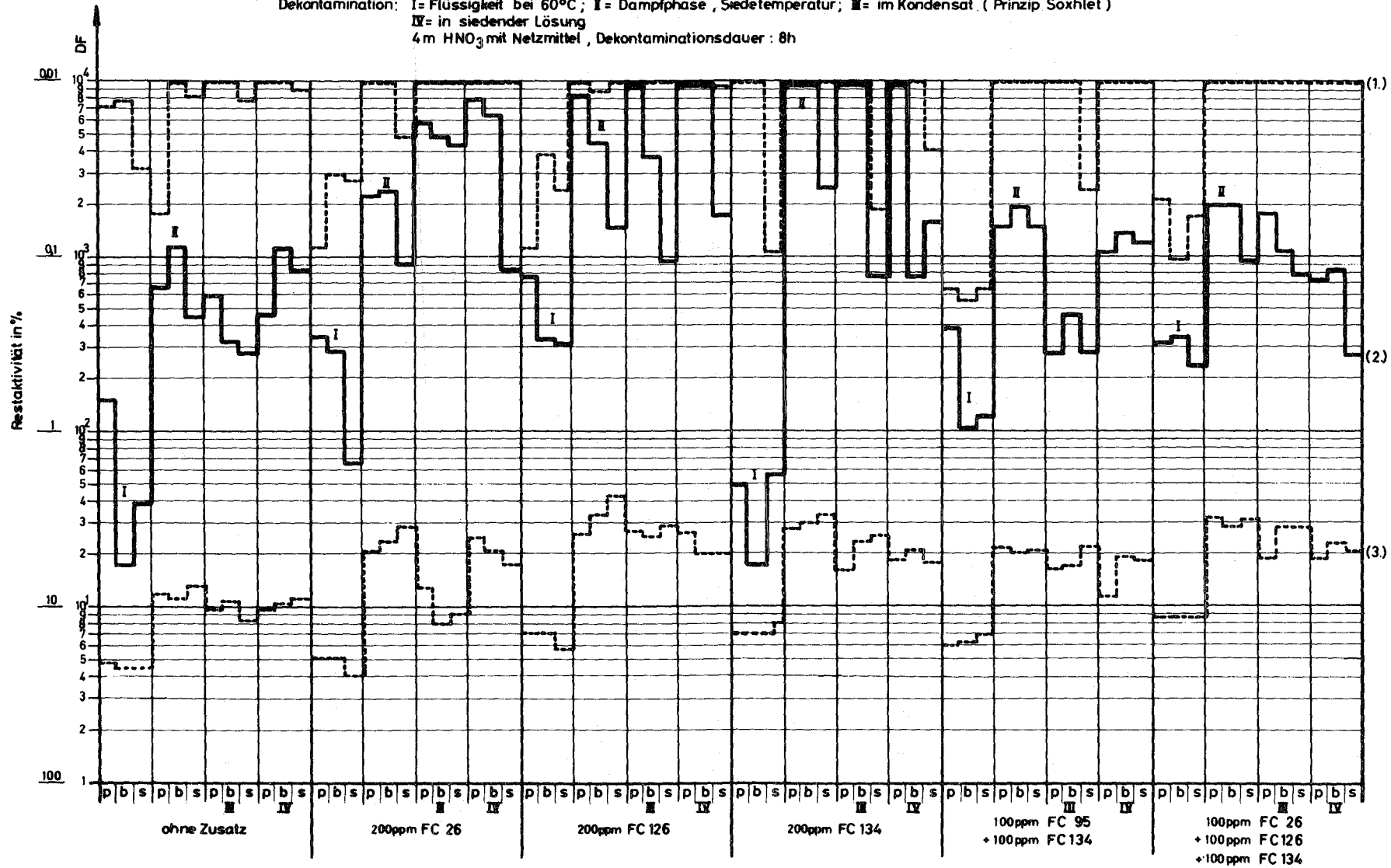


Abb.:20 Einfluß des Netzmittels auf die Dekontamination von verschiedenen kontaminierten Edelstahlproben
(Stahlsorte 1.4541)

Vorbehandlung: p = polierte Proben; b = gebeizte Proben; s = geschweißte Proben;

Kontamination: Nuklidgemisch, (1) Eintrocknen-, (2) Einwirk- und (3) Autoklavenverfahren
2h bei 200°C nachbehandelt

Dekontamination: I = Flüssigkeit bei 60°C; II = Dampfphase, Siedetemperatur; III = im Kondensat (Prinzip Soxhlet)
IV = in siedender Lösung
4 m HNO₃ mit Netzmittel, Dekontaminationsdauer: 8h



benen Verfahren kontaminiert wurden.

- a) Unter milden Bedingungen (Eintrocknenverfahren) kontaminierte Proben lassen sich mit und ohne Netzmittelzusatz etwa gleich gut dekontaminieren. Die Restaktivitäten nach acht Stunden Behandlungsdauer liegen zwischen 0,1 und 0,01 o/o.
- b) Bei Proben, die unter mittleren Bedingungen (Einwirkverfahren in siedender Lösung) kontaminiert wurden, bewirkt der Zusatz von Netzmitteln eine wesentliche Verbesserung der Dekontaminationswirkung. So werden in der Dampfphase mit FC 134 und FC 126 Restaktivitäten bis zu 0,01 o/o erreicht. Mischungen von Netzmitteln zeigen geringere Wirkung. In der Flüssigphase werden sowohl durch einzelne Netzmittel - mit Ausnahme von FC 134 - als auch durch Netzmittelmischungen Restaktivitäten zwischen 1 und 0,1 o/o erzielt.
- c) Im Autoklavenverfahren aufgebrauchte Kontaminationen haften am festesten. Bei Verwendung von Netzmitteln liegt auch hier die Restaktivität nach der Dekontamination im Dampf um etwa eine Größenordnung niedriger als in der Flüssigkeit bei 60° C (2,5 bis 10 o/o nach 8 Stunden).
- d) Die unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Dekontaminationsergebnisse im Kondensat (Prinzip Soxhlet) und in siedender Lösung liegen in der gleichen Größenordnung wie die Resultate in der Dampfphase.
- e) Die Dekontaminationsfaktoren für unterschiedlich vorbehandelte Oberflächen nehmen bei allen Versuchen in der Regel wie folgt ab:

Eintrocken- und Einwirkverfahren:

Dampfphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen

Flüssigphase: polierte > gebeizte > geschweißte Oberflächen

Autoklavenverfahren:

Dampfphase: geschweißte > gebeizte > polierte Oberflächen

Flüssigphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen.

Die besonders guten Ergebnisse der Dekontamination in der Dampfphase von unter Druck kontaminierten Schweißnahtproben gehen vermutlich auf eine Ablösung der um die Schweißnaht aufgebauten Oxidschicht zurück, die durch den Salpetersäuredampf besonders leicht erfolgt.

Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daß die Restaktivitäten bei der Dekontamination im aufsteigenden Dampf regelmäßig um eine Größenordnung günstiger liegen als beim Eintauchen in die Dekontaminationsflüssigkeit bei 60° C, welche letzteres der herkömmlichen Methode entspricht. Bemerkenswert ist, daß etwa drei Viertel der Aktivität bereits bei der Dampfbehandlung entfernt werden, offenbar durch Kondensatbildung; nur das letzte Viertel wird anschließend mit destilliertem Wasser weggespült.

Gravimetrische und metallographische Untersuchungen

Die Gewichtsverluste inaktiver Plättchen nach 8 Stunden Behandlung in 4 M Salpetersäuredampf wurden durch Wä-

gung ermittelt. Sie lagen an polierten Oberflächen zwischen 0,8 und 3,6 mg/dm².8 h, an gebeizten Oberflächen zwischen 2,2 und 4,3 mg/dm².8 h. Eine Abhängigkeit des Gewichtsverlustes vom Netzmittelgehalt der Säuredämpfe ließ sich nicht feststellen.

Zur Kontrolle der Oberflächenveränderungen wurden von polierten Plättchen, die 8 Stunden lang netzmittelhaltigen bzw. netzmittelfreien Säuredämpfen ausgesetzt waren, Probenquerschliffe hergestellt und von diesen typische, die gesamte Probenrandschicht charakterisierende Einzelphotographien in 500-facher Vergrößerung aufgenommen (Abb. 21). Auf den Bildern ist deutlich zu erkennen, daß der Zusatz von Netzmitteln zum Säuredampf eine gleichmäßigere Abtragung der Oberfläche bewirkt.

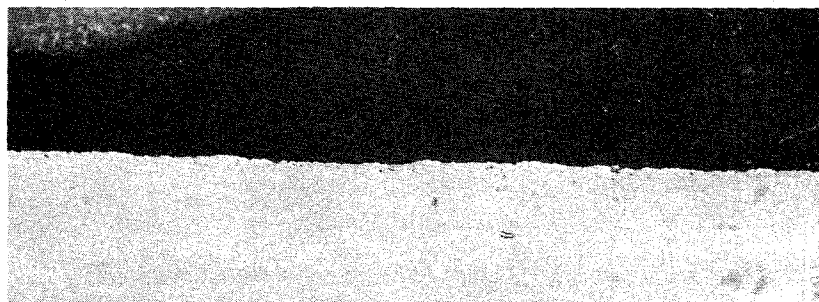
Entfernung der Netzmittelrückstände von Edelstahloberflächen

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, inwieweit beim Wiedereinsatz dekontaminierter Materialien Metallkorrosion durch Fluorionen zu befürchten ist, die aus Rückständen von Perfluorcarbonnetzmitteln stammen, wurden einige Spülversuche durchgeführt.

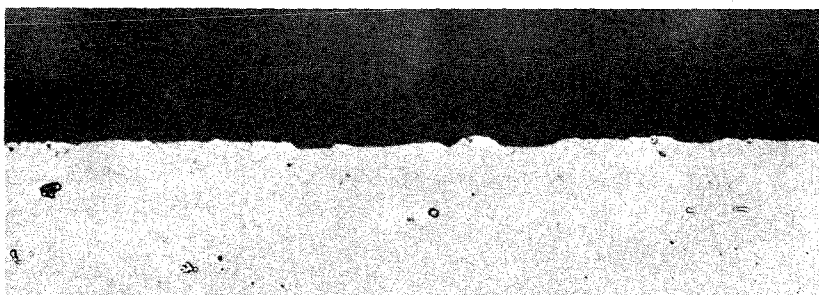
Als Beurteilungsgrundlage diente der Durchmesser eines Wassertropfens von 10 µl auf netzmittelhaltigen bzw. netzmittelfreien Oberflächen. Versuche mit Netzmittellösungen von bekannten Konzentrationen ergaben, daß der Tropfendurchmesser bei Netzmittelgehalten unter 1 ppm dem reinen Wassers (etwa 4 mm) entspricht. Messungen an Plättchen, die in netzmittelhaltigem Salpetersäuredampf dekontaminiert wurden, zeigten, daß der Netzmittelgehalt auf der Oberfläche bereits nach 10 Sek.

Tauchen in Wasser von 50°C unter die nachweisbare Grenze sinkt.

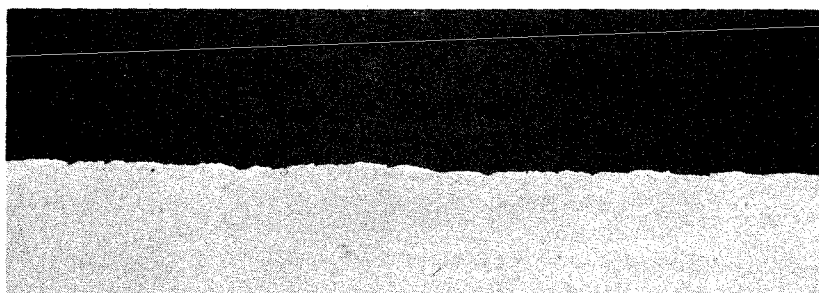
Abb. 21 Veränderungen der Oberfläche von Edelstahl 1.4541 nach Salpetersäurebehandlung (Vergrößerung 500:1)



a) Ausgangszustand



b) nach 8 Stunden in 4 M HNO_3 -Dampf



c) nach 8 Stunden in netzmittelhaltigem
4 M HNO_3 -Dampf

Literatur

[1] Jahresbericht der ADB 1969, KFK-1346 (1971) 59

2.11 Untersuchungen zur konventionellen Abwasserreinigung

M. Bittmann

Das dem Klärwerk angeschlossene Wasserlabor beschäftigte sich wiederum mit routinemäßigen Überwachungsaufgaben sowie mit speziellen Problemen der Abwasserreinigung.

2.11.1 Routineuntersuchungen

Für die Abwasserbeseitigung:

- 1645 Rohabwasserproben der chemischen Kläranlage
- 704 Endablaufproben der chemischen Kläranlage
- 167 Endablaufproben der Fäkalkläranlage
- 24 Chemieschlammproben

Für die Trinkwasserüberwachung:

- 4 physikalisch-chemische Vollanalysen
- 72 chemische Teilanalysen
- 51 bakteriologische Untersuchungen

Für die Heizwerke:

- 188 Proben von Weichwasser, Speisewasser usw.

2.11.2 Spezielle Probleme

Reinigungseffekt und Phosphorelimination in der Fäkalkläranlage

Nach Erhöhung der Belastung des bisher mit $20 \text{ m}^3/\text{h}$ "schwach belasteten" Tropfkörpers auf rd. $40 \text{ m}^3/\text{h}$ wurden die Auswirkungen dieser Änderung durch Beobachtung des chem. Sauerstoffbedarfs (COD), KMnO_4 -Verbrauchs, Stickstoff- und Phos-

phorgehaltenes in den Abläufen von Vorklärbecken, Tropfkörper und Nachklärbecken verfolgt. Die verringerte Verweilzeit in der mechanischen Stufe bedingte verminderte Feststoffabscheidung und damit höhere Schwebstoffbelastung für den Tropfkörper. Das mit unveränderter Belastung betriebene Nachklärbecken lieferte befriedigend gereinigte Abläufe. Versuche, durch Zusatz von Sedimentationshilfsmitteln (kationische und anionische Polyelektrolyte) besser geklärte Primärabläufe zu erzielen, brachten im Labor- und Anlagemaßstab keine befriedigenden Ergebnisse.

Eine merklich verbesserte Klärung wurde durch Zugabe von FeCl_3 -Lösung zum Rohabwasser erreicht. Neben vermehrter P-Elimination wurden auch der chemische Sauerstoffbedarf und der Gesamtstickstoffgehalt stärker herabgesetzt. Sofern pro Mol P nicht mehr als 0,5 Mol Fe zudosiert wurden, ergab sich aus der Simultanfällung keine Beeinträchtigung des Tropfkörperassens in Form erhöhter Eisenhalte.

Die im Labormaßstab erfolgversprechende Zudosierung von FeCl_3 und anschließend einem anionischen Sedimentationshilfsmittel in den Zulauf der Vorklärung konnte im Anlagemaßstab noch nicht erprobt werden.

Trotz des langen Beobachtungszeitraumes und der Vielzahl von Einzelmessungen ließen sich die günstigsten Bedingungen für die Simultanfällung noch nicht eindeutig ermitteln, weil die Beschaffenheit des Fäkalabwassers (es enthielt zeitweilig bis zu 35 o/o unbelastete Kühlwässer) extreme Schwankungen aufwies und weil wiederholte Unterbrechungen infolge Personalausfalls die Untersuchungen zusätzlich erschwerten.

Aerobe Behandlung von Fäkalschlamm

Nachdem durch Erhöhung des Abwasserdurchsatzes in der Primärstufe der Fäkalkläranlage die Verweilzeit im Absetzraum sich soweit verringert hat, daß die anaerobe Ausfäulung des Schlammes nicht mehr bis zur Geruchsfreiheit erfolgen kann, ist vor dem Aufbringen auf Trockenbeete noch eine aerobe Schlammbehandlung erforderlich.

Die in Laborversuchen gewonnenen Erfahrungen bei der aeroben Behandlung von Sekundärschlamm wurden in einem provisorischen Belüftungsbecken im Anlagemaßstab auf Mischungen von Primär- und Sekundärschlamm übertragen. Die verwendeten Schlammgemische enthielten ca. 10 g/l Trockenmasse (TM), von denen 6 - 7 g/l auf organische Trockenmasse (σ TM) entfielen. Die Ausgangsschlämme waren teils mehr, teils weniger anaerob angefault. Um den chemischen Sauerstoffbedarf auf weniger als 1 g COD/g Trockenmasse herabzusetzen, waren bei Temperaturen zwischen 15 und 25° C Belüftungszeiten von 10 bis 16 Tagen erforderlich. Die eingetragenen Luft- bzw. Sauerstoffmengen konnten nicht gemessen werden. Für die Umstimmung vom anaeroben zum aeroben Milieu wurden maximal 3 Tage benötigt; der Faulgeruch und die schwarze Farbe des Schlammes waren jedoch meist schon früher beseitigt.

Bei Belüftungszeiten von mehr als 6 bis 8 Tagen wirkte sich die intensive Durchmischung des Schlammes zunehmend ungünstig auf die Absetzeigenschaften des Schlammes und die Beschaffenheit der Dekantate aus.

Für die Beurteilung des Mineralisationsgrades bei der aeroben Schlammbehandlung gibt es noch keine eindeutigen Kriterien. Aus den stark variierenden Einzelwerten von TM, σ TM, COD, N- und P-Gehalt ist der Prozeßablauf nicht klar abzuleiten. Als möglicherweise geeignetes

Kriterium erwies sich in unseren Versuchen die Änderung der Koeffizienten COD/TM bzw. COD/θTM mit der Belüftungsdauer.

Der herbstliche Temperaturrückgang bedingte eine deutliche Verlangsamung des aeroben Abbaues, und mit Beginn des Frostwetters mußten die Versuche ausgesetzt werden.

3. PROJEKTGRUPPE

W. Diefenbacher

Die Projektgruppe setzte ihre Tätigkeiten insbesondere auf den beiden Schwerpunkten der Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen und der kerntechnischen Entwicklungsarbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle fort. Die bewährte Aufgabenteilung auf dem Sektor der Endlagerung radioaktiver Abfälle zwischen der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung und der Gesellschaft für Kernforschung [1] wurde beibehalten. Eine Reihe von Vorhaben wurde in enger Zusammenarbeit zwischen der Projektgruppe und anderen Abteilungen der Gesellschaft für Kernforschung durchgeführt, insbesondere mit der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik sowie der Abteilung Bauwesen.

3.1 Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfalllösungen (VERA)

W. Diefenbacher

Die Planungsarbeiten für die Mehrzweckversuchsanlage VERA wurden unter Mitarbeit anderer Abteilungen des Zentrums fortgesetzt. Unter der Federführung der Projektgruppe, die außerdem die Planung des verfahrenstechnischen Teils durchführte, bearbeitete die Abteilung Bauwesen das Gebäude einschließlich der Lüftungsanlage und der Infrastruktur, die Abteilung Reaktorbetrieb und Technik die festen Einbauten der Heißen Zellen und der Fernbedienungseinrichtungen.

Auf der Basis des von der Projektgruppe erarbeiteten Versuchsprojekts wurde ein Ingenieurvertrag zur Erstellung ausschreibungsreifer Unterlagen vergeben. Der Ingenieur-

firma wurden folgende Leistungen übertragen:

- Detailplanung der verfahrenstechnischen Einrichtungen der Heißen Zellen, ausgehend von der vorliegenden Verfahrensplanung;
- Planung der verfahrenstechnischen Hilfssysteme und Versorgungseinrichtungen;
- Planung der meß- und regeltechnischen Ausstattung.

Die von der Ingenieurfirma zu liefernden Unterlagen werden die Grundlage für die Ausschreibung der Lieferung der gesamten verfahrenstechnischen Ausstattung der Anlage VERA bilden.

3.2 Bituminierungsanlage für Verdampferkonzentrate

G. Meier

Die radioaktiv verunreinigten Abwässer des Kernforschungszentrums werden durch Verdampfung dekontaminiert [2]. Zur Verfestigung der dabei anfallenden Konzentrate wird derzeit eine Bituminierungsanlage installiert. Ihr Schema ist in Abb. 22 dargestellt.

Das Bitumen wird von einer Dosierpumpe dem beheizten 20 m^3 -Lagertank entnommen und in den Extruder gefördert. Das Verdampferkonzentrat wird aus den Zwischenbehältern der Verdampfungsanlage in eine 1 m^3 -Vorlage gepumpt und als zweite Komponente dem Extruder zudosiert. Abwässer mit hohem Salzgehalt oder hoher Aktivitätskonzentration können direkt in die Vorlage eingespeist werden.

Der im Extruder erzeugte Dampf wird in fünf, den einzelnen Extruderteilen zugeordneten Kondensatoren niedergeschlagen. Das Destillat wird zur Entfernung mitgerissener Bitumenbestandteile über ein Teerfilter geleitet und zur weiteren Reinigung wieder dem Verdampfer zugeführt.

Der zum Beheizen des Bitumenlagertanks, des Extruders und anderer Anlageteile erforderliche Dampf wird dem Betriebsnetz über Druckreduzierstufen und Heißdampfkühler entnommen.

Die Kühlwasserverbraucher werden über eine Rückkühlanlage mit geschlossenem Wasserkreislauf versorgt.

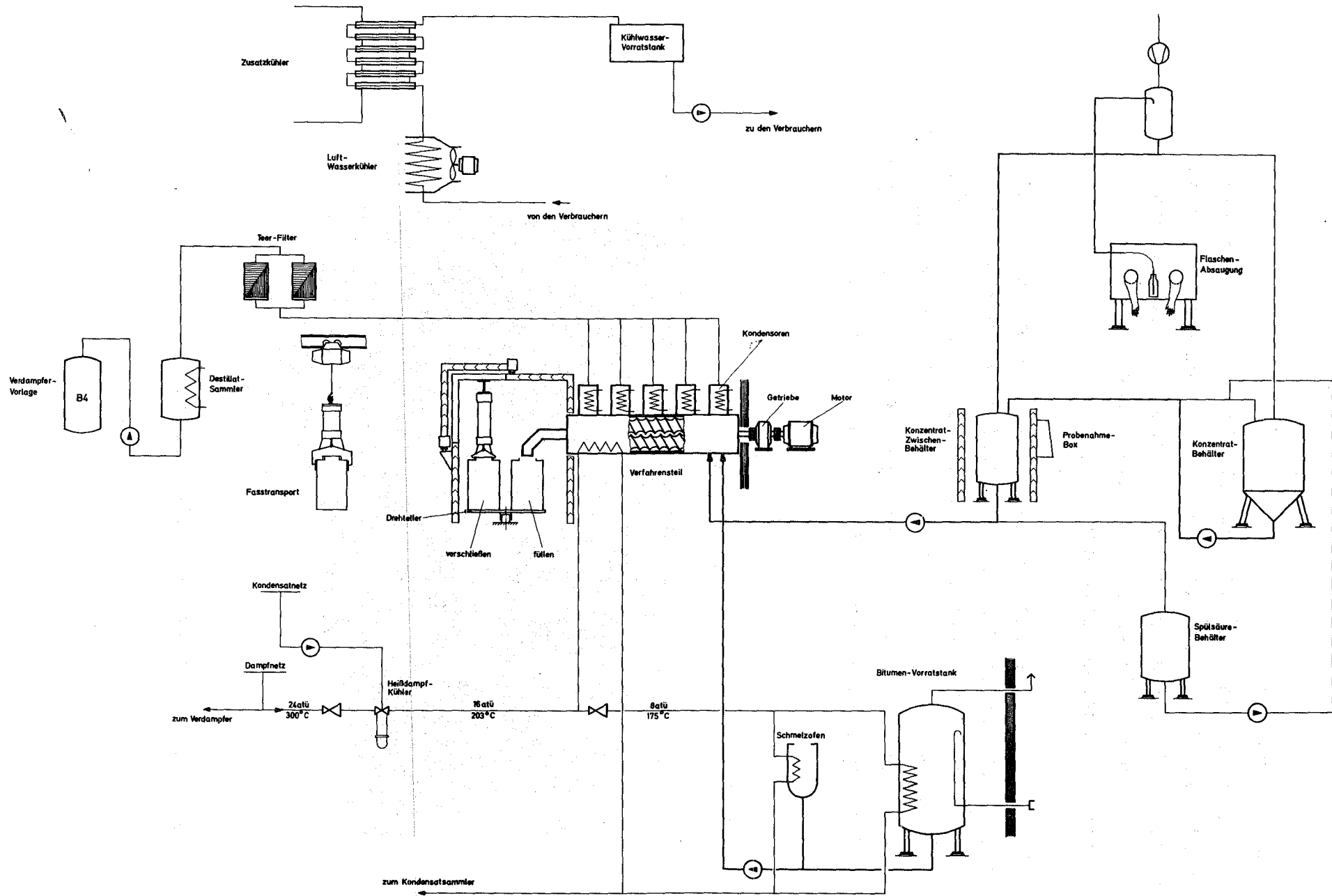


Abb. 22 Schema der Bituminierungs-anlage

Stand der Arbeiten

Da es sich bei dem Extruder um ein industrielles Serienprodukt handelt, waren umfangreiche Planungsarbeiten nur für die Gebäudeergänzungen, die Versorgung mit Betriebsmitteln (Dampf, Kühlwasser, Bitumen) sowie für die abgeschirmte Austragsbox erforderlich.

Die Planung für die Betriebsmittelsysteme und die Austragsvorrichtung wurden fertiggestellt und mit der Beschaffung der einzelnen Komponenten begonnen. Der Extruder wurde bereits geliefert und auf dem Maschinenfundament montiert [Abb. 23]. Die Bituminieranlage soll im kommenden Jahr fertiggestellt und in Betrieb genommen werden.

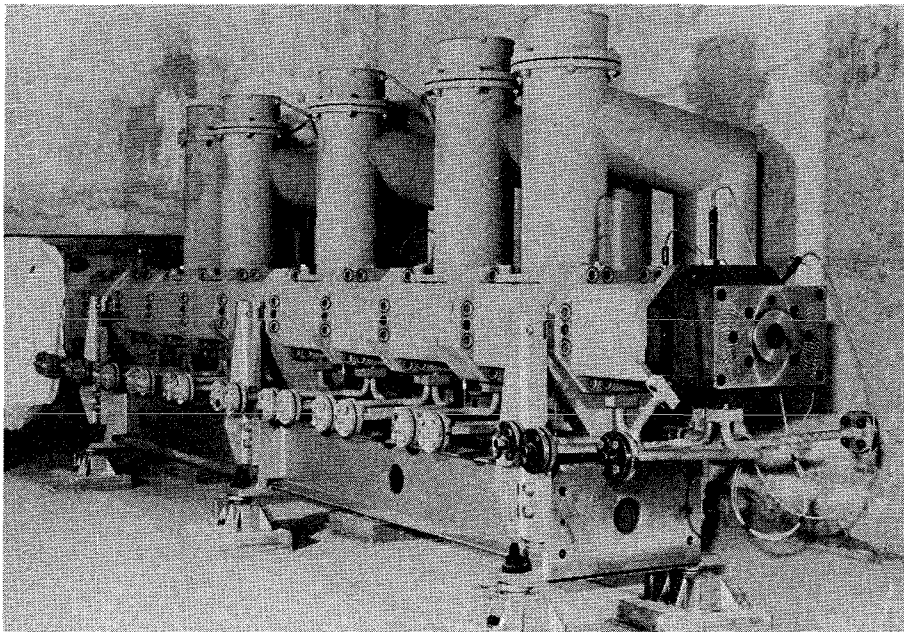


Abb. 23 Extruder der Bituminieranlage

3.3 Endlagerung radioaktiver Abfälle

J.J. Heil und M.C. Schuchardt

3.3.1 Schwachaktive Abfälle: Annahmebedingungen

Bei einem Kolloquium im Kernforschungszentrum Karlsruhe am 28. April 1970, an dem Vertreter der wichtigsten Gesellschaften, Institute und Firmen der Kerntechnik in der BRD teilnahmen, wurden die Annahmebedingungen für radioaktive Abfälle im Salzbergwerk Asse im Entwurf vorgestellt und diskutiert.

Die nachfolgende Überarbeitung des Entwurfs brachte die Annahmebedingungen in die Form, die den zuständigen Behörden zur Genehmigung vorgelegt werden kann.

Mit den Bedingungen soll sichergestellt werden, daß bei der Einlagerung die Sicherheit des Personals und des Bergwerks gewährleistet ist und bleibt. Deshalb werden nur solche Abfallstoffe angenommen, die in Bezug auf Beschaffenheit und Verpackung gewisse Mindestanforderungen erfüllen. Sie müssen fest oder verfestigt sein und dürfen unter üblichen Umweltbedingungen keine chemischen oder physikalischen Vorgänge auslösen, welche die Festigkeit oder die Dichtigkeit der Verpackung gefährden. Flüssigkeiten, faul- und gärfähige, leicht- oder selbstentzündliche Stoffe oder solche, die heftige chemische Reaktionen erwarten lassen, werden von der Annahme ausgeschlossen. Die Abfallbehälter müssen frei von äußerer Kontamination sein. Die Dosisleistung darf im Normalfall an keiner Stelle der Oberfläche größer als 200 mrem/h sein bzw. nicht mehr als 10 mrem/h in 1 m Abstand von der Oberfläche betragen. Lediglich bei einem kleinen Teil der Abfallstoffe ist eine Dosisleistung bis zu 1.000 mrem/h an der Oberfläche zulässig.

Die zulässige Aktivität pro 200 l Abfall richtet sich nach dessen Behandlung und der Art des verwendeten Behälters (Tabelle 14). In einfachen Verpackungen dürfen nur solche Abfälle angeliefert werden, die von Natur aus (wie z.B. aktivierte Metalle) oder infolge ihrer Behandlung (Einschluß in Beton oder Bitumen) so beschaffen sind, daß weder im normalen Einlagerungsbetrieb noch bei möglichen Unfällen nennenswerte Kontaminationen entstehen können. Abfälle, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, müssen in stabilen Behältern angeliefert werden. Ihre spezifische Aktivität ist auf kleinere Werte festgelegt.

Für gasförmige oder solche Radionuklide, die gasförmige Tochterprodukte bilden (z.B. Radium- oder Tritiumhaltige Abfälle), kernbrennstoffhaltige Abfallstoffe, radioaktive Quellen und Radionuklide, deren Freigrenze nach der 1. Strahlenschutzverordnung $0,1 \mu\text{Ci}$ beträgt, bestehen Sonderregelungen. Die spezifische Aktivität der letzteren Radionuklide darf mit Ausnahme von Strontium-90 nur $1/10$ der Werte nach Tabelle 14 betragen.

Im Regelfall sind die Abfallstoffe in 200 l-Behältern zu verpacken. Mit der Übergabe und Abnahme der Abfallbehälter gehen die radioaktiven Abfallstoffe einschließlich ihrer Verpackung in das Eigentum der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung über.

Tabelle 14: Zulässige Aktivität pro 200 l Abfall [Ci]
(Auszug aus den Annahmebedingungen)

Abfallkategorie "A" :

Feste, wasserfreie Abfälle mit lose haftender oder nicht gebundener Aktivität
(z.B. Luftfilter, Papier, Textilien, Asche, getrocknete Verdampferrückstände,
getrocknete Ionenaustauscher)

Gruppe	Behälter Behandlung	Blechtrommel Rollsickenfaß	Blechtrommel oder Roll- sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung ($d \geq 5$ cm), Rollreifenfaß
1	ohne Behandlung	0	0, 2
2	Abfälle in Beton oder Gleichwertigem einge- bettet	0, 2	1

Abfallkategorie "B" :

Feste, wasserfreie Abfälle mit fest haftender Aktivität
(z.B. aktivierte Metalle, kontaminierte Teile)

Gruppe	Behälter Behandlung	Blechtrommel Rollsickenfaß	Blechtrommel oder Roll- sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung ($d \geq 5$ cm), Rollreifenfaß
1	ohne Behandlung	0	1
2	Abfälle in Beton oder Gleichwertigem einge- bettet	1	5

Abfallkategorie "C" :

In Bindemitteln verfestigte Abfälle (z.B. Schlämme, Verdampferkonzentrate,
Ionenaustauscher)

Gruppe	Behälter Behandlung	Blechtrommel Rollsickenfaß	Blechtrommel oder Roll- sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung ($d \geq 5$ cm), Rollreifenfaß
1	Fixierung an in Wasser und Salzlauge löslichen Materialien	0	1
2	Fixierung an in Wasser und Salzlauge nicht lös- lichen Materialien	5	5

3.3.2 Mittelaktive Abfälle

Versuchseinlagerung

Der Aufbau sämtlicher Anlagen und Einrichtungen zur Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle wurde fortgesetzt. Auf der 511 m-Sohle wurde eine Lagerkammer hergerichtet. Am Kammereingang wurde das Widerlager für die zu errichtende Strahlenschutzmauer hergestellt.

Die Beschickungsbohrung erhielt eine Stahlrohrauskleidung von 700 mm Nennweite, wobei der Ringraum zwischen Rohr und Gebirge mit Beton hinterfüllt wurde. Ein auf dem Rohr aufgeflanschter Strahlenschutzschieber verschließt die Bohrung und damit den Zugang zur darunterliegenden Lagerkammer.

Das Portalkrangerüst mit Fahr- und Hubwerken von 10 bzw. 1 t Tragkraft wurde montiert (Abb. 24). Auch das Bedienungspult und die elektrische Schaltverteilung der Anlage (Abb. 25) wurden aufgestellt und angeschlossen.

In der Lagerkammer, der Beschickungskammer sowie der zugehörigen Zufahrtsstrecke wurden die elektrischen Beleuchtungskörper montiert. Die Beschickungskammer und ihre Zufahrtsstrecke erhielten eine den zu erwartenden Belastungen entsprechend ausgelegte Betondecke.

Im Jahre 1971 sollen die noch fehlenden Einrichtungen, wie z.B. die Fernseh- und Luftfilteranlage, installiert und die gesamte Anlage probemäßig in Betrieb genommen werden. Die eigentliche Versuchseinlagerung von mittelaktiven Abfällen wird Anfang 1972 aufgenommen.

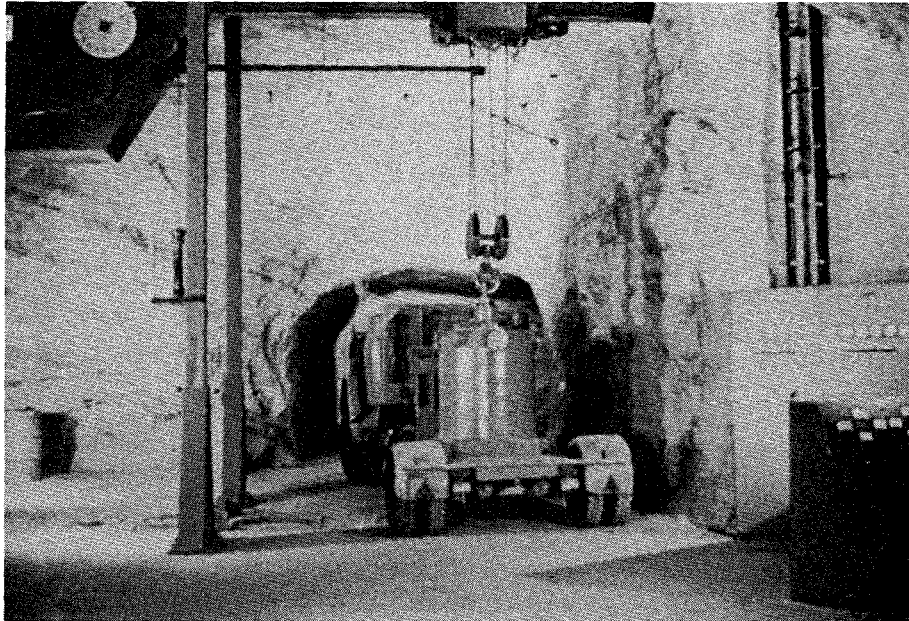


Abb. 24: Beschickungsanlage für die Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle auf der 490 m-Sohle

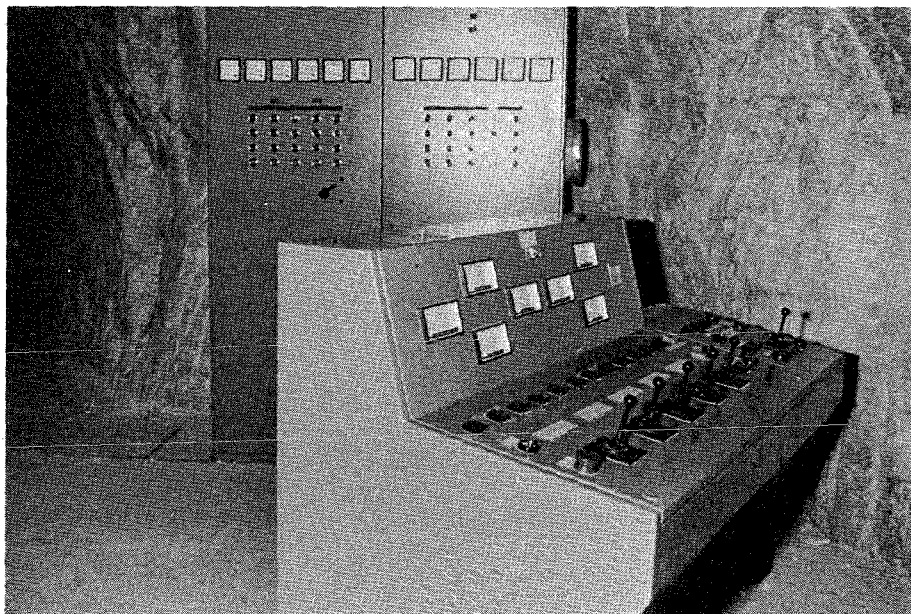


Abb. 25: Schalt- und Steuerpult der Beschickungsanlage

Mit den dann vorhandenen technischen Einrichtungen können sowohl feste als auch verfestigte radioaktive Abfälle mit Dosisleistungen bis zu 10^5 rem/h, gemessen an der Oberfläche der Abfallbehälter, eingelagert werden. Dies setzt jedoch voraus, daß in Anpassung an das bestehende Belade-, Transport- und Einlagerungssystem ausschließlich die hierfür zugelassenen und in ihren Abmessungen festgelegten Rollreifenfässer mit aufgeflanschem Deckel als Verpackung verwendet werden.

Abfallfässer mit anderen Abmessungen oder von anderer Bauart sind nicht geeignet. Ebenso können Abschirmbehälter, die konstruktiv oder funktionell von den bis jetzt entwickelten Behältertypen abweichen, im Endlager Asse nicht manipuliert und in der untertägigen Beschickungsanlage nicht entleert werden.

Durch die maximale Fördernutzlast im Schacht Asse wird das Gesamtgewicht eines Abschirmbehälters einschließlich eines Abfallfasses auf 9,8 t begrenzt. Abschirmbehälter vom Typ E 2 werden diese Gewichtsgrenze etwa erreichen (vgl. S. 109). Dieser Behältertyp stellt also gewichtsmäßig in bezug auf die maximal mögliche Abschirmung für mittelaktive Abfälle, die in 200 l-Fässern verpackt sind, die obere Begrenzung dar.

Abgeschirmte Einzeltransportbehälter

Zu Beginn der Versuchseinlagerung werden für den Transport und zur Einlagerung von mittelaktiven Abfällen aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe drei Abschirmbehälter des Typs E 1 zur Verfügung stehen. Diese können je ein 200 l-Abfallfaß mit einer Dosisleistung bis zu 100 rem/h aufnehmen.

Nach der Prüfung durch die Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin (BAM) hat der Bundesminister für Verkehr diesen Behältertyp für den Transport als Wagenladung auf der Schiene zugelassen. Die Zulassung erfolgte mit der Sondergenehmigung Nr. 341 (Abb. 26) und wurde im Tarif- und Verkehrsanzeiger bekanntgegeben.

Für den Transport und die Einlagerung von Abfällen mit höherer Dosisleistung wurde ein weiterer Einzelabschirmbehälter vom Typ E 2 (Abb. 27) entwickelt. Mit einem Abfallfaß erreicht er ein Gesamtgewicht von 9,8 t und damit die zulässige Belastung der Schachtförderanlage.

Er ähnelt im Aufbau dem Typ E 1. Boden und Deckel sind aus Gußstahl von 322 mm Dicke gefertigt. Der Mantel besteht aus einem äußeren Stahlmantel von 20 mm und einem inneren von 6 mm Dicke, zwischen die eine Bleifüllung von 145 mm Stärke eingegossen ist. Als thermische Isolierung und zum Schutz des zu transportierenden Abfallfasses gegen Beschädigung ist der Abschirmbehälter im Inneren mit Buchenholz ausgekleidet. Der Boden des Behälters ist als Schieber ausgebildet und wird zum Ausschleusen des Abfallfasses seitlich herausgezogen.

Da der Behälter E 2 mit einem Gesamtgewicht von 9,8 t nicht mehr im pa-System (porteur aménagé) der Deutschen Bundesbahn befördert werden kann, wurde eine Transportpalette entwickelt, die dem 10 Fuß-Binnen-Container der Deutschen Bundesbahn entspricht.

Ein Prototyp des Behälters E 2 wird etwa ab Frühjahr 1972 einsatzbereit sein.

Nr 1719/1970 Tfv 1b DEGT Teil I Abt A — Anlage C zur EVO —
Sondergenehmigung Nr 341

Bek 296 (1674/1970)

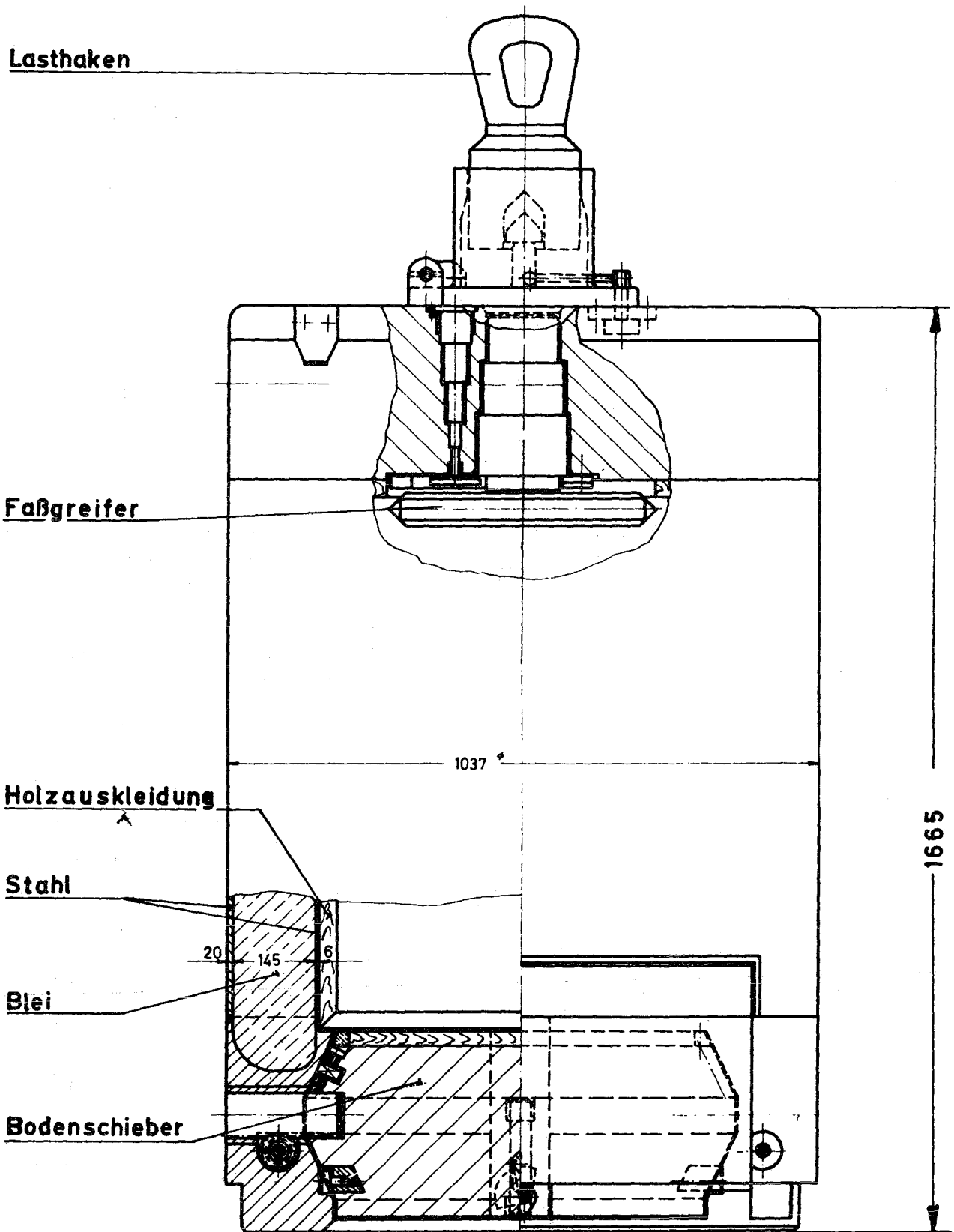
Der Bundesminister für Verkehr hat gemäß § 2 (2a) EVO auf jederzeitigen Widerruf nachstehende Abweichung von der Anlage C zur EVO genehmigt:

Für Stoffe und Gegenstände			Abweichungen	
Klasse	Ziffer	Benennung	von Rn	Art
IV b	2	<p>a) feste radioaktive Rückstände, bestehend aus gemischten Spaltprodukten der Gruppe II sowie höchstens 3 % Radionukliden der Gruppe I, in Beton fixiert,</p> <p>b) radioaktive Verdampferkonzentrate, bestehend aus gemischten Spaltprodukten der Gruppe II sowie höchstens 5 % Radionukliden der Gruppe I, in Bitumen oder Beton fixiert.</p>	<p>452 (1) (5) (6) (7) 455 461 (1) (2) b) (2) f)</p>	<p>Die Beförderung ist zwischen Karlsruhe und Remlingen als Wagenladung unter folgenden Bedingungen zugelassen:</p> <ol style="list-style-type: none"> Die radioaktiven Abfälle sind in 200-l-Fässern, die einzeln in einen Stahlbehälter einzusetzen sind, der als Abschirm- und Schutzbehälter dient, zu verpacken. Die Fässer und der Stahlbehälter müssen hinsichtlich ihrer Konstruktion, Dichtheit und Festigkeit den dem Bundesminister für Verkehr am 30. April 1970 übersandten Zeichnungen und Berichten entsprechen. Das Einsetzen der Fässer in den Stahlbehälter hat entsprechend der dem Bundesminister für Verkehr am 30. April 1970 übersandten Beschreibung zu erfolgen. In einem Transportbehälter dürfen folgende Mengen an radioaktiven Abfällen enthalten sein: von den unter a) bezeichneten Abfällen = 200 kg von den unter b) bezeichneten Abfällen soweit sie in Bitumen fixiert sind = 180 kg soweit sie in Beton fixiert sind = 30 kg Um Relativbewegungen während des Transports zu vermeiden, muß der Inhalt im Faß festliegen. Die Aktivität je Transportbehälter darf folgende Werte nicht übersteigen: Transportbehälter mit Abfällen unter a) = 100 Ci Transportbehälter mit Abfällen unter b) = 200 Ci Auf den Transportbehältern müssen deutlich und dauerhaft das auf den Fahrzetteln wiedergegebene Strahlensymbol und der Vermerk „RADIOAKTIV“ in Großbuchstaben von mindestens 1 cm Höhe eingestanzt, eingepreßt oder in einem anderen feuer- und wasserbeständigen Verfahren angebracht sein. Die Transportbehälter müssen außerdem mit einer Typennummer, die mit der Nummer der vorgelegten Konstruktionszeichnung übereinstimmen muß, versehen sein. Ferner müssen auf den Transportbehältern gut lesbar und unauslöschbar vermerkt sein: a) der Name oder die Fabrikmarke des Herstellers und die lfd. Fertigungsnummer des Transportbehälters, b) das Baujahr des Transportbehälters. Die Transportbehälter müssen mit Spezialrollblöcken versehen sein, die vom Bundesbahn-Zentralamt Minden (Westf) besonders zugelassen sind. Die Transportbehälter sind in einer mit der Deutschen Bundesbahn vereinbarten Verladeweise auf geeigneten Güterwagen zu befestigen. Die Bezeichnung des Gutes im Frachtbrief muß lauten: „Radioaktive Abfälle, IVb, Ziffer 2 Anlage C zur EVO, Sondergenehmigung Nr. 341“ Die Gutbezeichnung ist rot zu unterstreichen. Jedem Frachtbrief einer Vollsendung ist eine Ausfertigung dieser Sondergenehmigung beizugeben. Bei einem Unfall ist das Bundesbahn-Zentralamt Minden (Westf), Basa: 948/269 oder 1111, zu benachrichtigen. Die sonstigen für Stoffe der Rn 451 Ziffer 2 geltenden Vorschriften der Anlage C zur EVO sind sinngemäß zu beachten.

Der Versender muß sich mit der BD Wuppertal und der BD Karlsruhe über die Beförderungsbedingungen zur Durchführung der Transporte vor Aufgabe der Sendungen verständigen.

Abb. 26 Sondergenehmigung Nr. 341
zum Transport radioaktiver
Abfälle in Abschirmbehältern
vom Typ E 1.

(BD Wuppertal 55 Vt 13 Tfdc vom 19. 11. 70)



**Abschirmbehälter zum Transport mittelaktiver Abfälle
(Behältertype E2)**

Abgeschirmter Sammeltransportbehälter

Der in [3] beschriebene Sammeltransportbehälter vom Typ 7 V mit variabler Abschirmung (Tabelle 15) für radioaktive Abfälle mit Dosisleistungen bis zu 10^4 rem/h wurde in Auftrag gegeben. Mit seiner Fertigstellung kann Anfang 1972 gerechnet werden. Zu dem Behälter, der sieben 200 l-Fässer aufnehmen kann, gehören zwei Lastverteilungs-paletten, die dem Verlade- und Transportsystem der Deutschen Bundesbahn angepaßt sind.

Tabelle 15: Abgeschirmte Transportbehälter für mittelaktive Abfälle - Beschaffungsprogramm des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Behälter Typ	Zahl der Abfallfässer pro Behälter	Abschirmdicke der Behälter	Brutto-Transport-Gewichte ohne Paletten	geeignet für Abfälle der		Behälterbestand
				Dosisleistungskategorie	Dosisleistung [rem/h]	
E 1	1 Faß à 200 l	130 mm St	ca. 5,5 t	I II	1 - 2 2 - 10^2	3*)
E 2	1 Faß à 200 l	6 mm St +145 mm Pb + 20 mm St	ca. 9,8 t	III IV V	10^2 - 10^3 10^3 - 10^4 10^4 - 10^5	1**)
7 V (variable Abschirmung)	7 Fässer à 200 l	150 mm St oder 203 mm St oder 245 mm St nach Bedarf	ca. 25 t ca. 30 t ca. 35 t je nach Abschirmung	II III IV	bis 10^2 10^2 - 10^3 10^3 - 10^4	1**)

*) einsatzbereit

St = Stahl

***) in der Fertigung

Pb = Blei

3.3.3 Hochaktive Abfälle

Planung der Einlagerungstechnik

Die Planung der technischen Einrichtungen für den Transport und die Einlagerung von hochaktiven wärmeentwickelnden Abfällen wurde in Angriff genommen. Im Vordergrund der Arbeiten standen die Probleme im Zusammenhang mit dem Transport und der Einlagerung von in Glas verfestigten hochaktiven Spaltproduktabfällen aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe. In Zusammenarbeit mit der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik der GfK wurden für die vielschichtigen Probleme wie

- Ausschleuse- und Beladetechnik
- Wärmeabfuhr während des Transports
- Übernahme am Schacht Asse
- Transport im Schacht und auf den Strecken der 750 m- und 775 m-Sohle
- Beschicken der Lagerbohrungen
- Verschließen der Lagerbohrungen

erste technische Lösungsvorschläge erarbeitet. Für den Untertagetransport der hochaktiven Abfälle wurden zusammen mit einigen Fahrzeugherstellern Konzeptionen für ein Fahrzeug entworfen, das sowohl den Streckentransport des bis zu 9,8 t schweren Abschirmbehälters als auch alle anderen bei der Einlagerung dieser Abfälle notwendigen Arbeiten durchführen kann.

Wärme-Versuche

Die Temperaturversuche und die Berechnungen hierzu werden gemeinsam mit dem Institut für elektrische Anlagen und Energiewirtschaft, Lehrauftrag Leistungsreaktoren, der Technischen Hochschule Aachen und dem Referat Geothermik

der Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover durchgeführt und insbesondere im Hinblick auf die Sicherheitsbelange berg- und kerntechnischer Art überprüft.

Das Temperatur-Versuchsfeld 2 wurde im Januar 1970 mit gegenüber der ersten Aufheizung teilweise geänderten Versuchsbedingungen wieder in Betrieb genommen. Um die theoretischen Untersuchungen über das günstigste Füllmedium zwischen Abfallbehälter und Bohrlochwandung experimentell zu erkunden, wurde der Ringraum um einen der drei Erhitzer mit Salzgrus verfüllt.

Die Beobachtungen und Untersuchungen waren Ende 1970 noch nicht abgeschlossen.

3.3.4 Planung einer Prototyp-Kavernenanlage

Die Untersuchungen zur Errichtung einer Prototyp-Kavernenanlage auf dem Salzstock Asse wurden im Rahmen eines Forschungsvertrages mit EURATOM fortgesetzt. Ziel dieses Projektes ist es, eine Lagerkammer für radioaktive Abfälle zu schaffen, die unmittelbar von übertage beschickt werden kann, und somit den erheblichen personellen wie materiellen Aufwand bei der Einlagerung der Abfälle, wie er im Falle eines Bergwerkes gegeben ist, zu vermindern. Wenn außerdem der Zwang entfällt, die Abfälle mitsamt der Abschirmung nach untertage zu transportieren und die entleerten Abschirmbehälter wieder zurückzubringen, kann der Mengendurchsatz bei der Einlagerung wesentlich gesteigert werden, was im Hinblick auf die zukünftig stark anwachsenden Abfallmengen unumgänglich ist.

Die Auswertung der 1969 niedergebrachten Untersuchungsbohrung Remlingen 4 sowie das Fachgutachten ergaben, daß an dieser Stelle ein Bohrschacht mit ca. 1,50 m lichtigem

Durchmesser geologisch und technisch sicher erstellt werden kann. Nach der Planung soll die Prototyp-Kaverne von ca. 5.000 m³ Volumen unterhalb des Bohrschachtes in einer Tiefe von etwa 940 m bergmännisch aufgefahren werden. Die Kaverne liegt damit im vollkommen unverritzten Bereich des Salzsattels mit genügend großem Sicherheitsabstand zur 850 m-Sohle, der z.Zt. tiefsten Sohle im Grubengebäude. Lage und Tiefe der Kaverne wurde mit Rücksicht auf die Einlagerung von hochaktiven Abfällen gewählt, die auf bzw. unterhalb der 775 m-Sohle vorgesehen ist. Ferner kann auch, wenn der Kavernenraum mit Abfällen gefüllt ist und dieses Verfahren sich bewährt hat, noch eine zweite Kaverne darüber angelegt werden.

Auf der 490 m-Sohle wird eine Verbindungsstrecke zwischen dem vorhandenen Grubengebäude und dem neuen Bohrschacht aufgefahren, so daß in Notfällen ein zweiter fahrbarer Ausgang für die Belegschaft vorhanden ist.

Die übertägige Beschickungsanlage wird so ausgelegt, daß auch mittelaktive Abfälle in die Kaverne eingebracht werden können. Deshalb wird über dem Bohrschacht eine abgeschirmte Zelle errichtet, in der die Abfallbehälter unter vollem Strahlenschutz in das Fördergefäß umgeladen werden können. Einzeltransportbehälter sollen über ein Strahlenschiebersystem direkt in die Zelle entleert werden, während für das Entladen der Sammeltransportbehälter eine Krananlage mit einem speziellen, abgeschirmten Hilfsbehälter vorgesehen ist.

Um die Transportbehälter rasch und mit möglichst geringem Personalaufwand entladen zu können, soll die Beschickungsanlage weitgehend automatisiert arbeiten. Damit können

die in Zukunft erforderlichen großen Durchsätze erreicht und die kostspieligen Wartezeiten für die Transport- und Zustellfahrzeuge verkürzt werden.

Das Konzept für die Ausstattung und den Betrieb der Kavernenanlage wird in einer Projektstudie niedergelegt, die als Grundlage für einen Ingenieurplanungsauftrag dienen soll.

3.3.5 THTR-Studie

Im Berichtsjahr wurde mit der Ausarbeitung einer Studie über Möglichkeiten zur Einlagerung abgebrannter Thorium-Hochtemperatur-Reaktor (THTR)-Brennelemente im Salzbergwerk Asse begonnen. Es soll untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen die etwa ab 1980 anfallenden kugelförmigen Brennelemente des THTR-300 in der Asse eingelagert werden können.

3.3.6 Sicherheitsstudien

Für die verschiedenen Phasen der Einlagerung von radioaktiven Abfällen in das Salzbergwerk Asse werden Sicherheitsstudien erarbeitet. Im Berichtsjahr wurde der allgemeine Teil A "Bergtechnische Anlagen und Betriebsvorgänge" fertiggestellt, in dem sämtliche konventionellen Anlagen und Vorgänge geschildert werden, die zum Betrieb des Bergwerkes und damit auch zum Einlagerungsbetrieb gehören. Besonders ausführlich werden die theoretisch möglichen Störfälle behandelt.

Der Teil B III "Versuchseinlagerung mittelaktiver Rückstände" schildert sämtliche Anlagen und Betriebsvorgänge, die in Zusammenhang mit dieser Einlagerungsphase stehen.

Die speziell für die Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle entwickelte Technologie wird in allen Details beschrieben. Auch hierbei zeigen die Sicherheitsüberlegungen, daß das Risiko jederzeit beherrschbar ist.

Literatur

- [1] Tieflagerung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht 1968. KFK-1138/GSF T-25 (1969)
- [2] DIEFENBACHER, W.; NENTWICH, O., KFK-Nachrichten 3, Nr. 1 (1971) 23-25
- [3] Endlagerung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht 1969. GSF T-27/KFK-1212 (1970) 17-20

4. BETRIEBSGRUPPE

W. Bähr

4.1 Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Im Jahre 1970 ist die Gesamtmenge der das Zwischenlager passierenden radioaktiven Festabfälle im Vergleich zum Vorjahr nahezu konstant geblieben. Vershoben haben sich allerdings die Mengenverhältnisse der einzelnen Abfallkategorien. So erhöhte sich der Anteil der kernbrennstoffhaltigen und mittelaktiven Abfälle erheblich.

Im Gegensatz hierzu überstiegen die Volumina der 1970 angelieferten flüssigen radioaktiven bzw. kernbrennstoffhaltigen Abfälle die des Jahres 1969 um fast 40 o/o. Die stärkste Zuwachsrate ist bei den kontaminierten organischen Lösungsmitteln zu verzeichnen, die ausschließlich aus dem Probetrieb der WAK stammen und hauptsächlich aus Kerosin mit einem TBP-Gehalt von 1 bis 7 o/o bestehen.

Die Gesamtmenge an Plutonium in den kernbrennstoffhaltigen Abfällen beläuft sich 1970 auf etwa 3 kg. Ungefähr ein Drittel davon war im Abwasser enthalten, der Rest im brennbaren und paketierbaren Abfall sowie in etwa 40 alten Handschuhboxen, die entweder dekontaminiert oder verschrottet werden sollen.

Tabelle 16 zeigt den Anfall an radioaktiven Abfällen im Kernforschungszentrum Karlsruhe im Jahre 1970 im Vergleich zum Vorjahr.

Tabelle 16: Anfall radioaktiver Abfälle im Kernforschungszentrum Karlsruhe im Jahre 1970 im Vergleich zum Vorjahr

Abfallart	1970 [m ³]	1969 [m ³]	Änderung [o/o]
Schlämme und Verdampferkonzentrate (betoniert)	169,2	193,0	- 12
brennbare Abfälle	603,8	640,4	- 6
paketierbare Abfälle	185,9	155,4	+ 20
kernbrennstoffhaltige Festabfälle	81,0	47,0	+ 72
mittelaktive Festabfälle (<1 rem/h)	19,8	13,8	+ 43
Gesamtanfall radioaktiver und kern- brennstoffhaltiger Festabfälle	1059,7	1049,6	+ 1
kernbrennstoffhaltige Abwässer	6,3	6,8	- 7
mittelaktive Abwässer	99,7	74,8	+ 33
kontaminierte organische Lösungs- mittel	11,0	3,6	+ 206
Gesamtanfall radioaktiver und kern- brennstoffhaltiger Flüssig-Abfälle	117,0	85,2	+ 37

Im Jahre 1970 wurden 278 m³ radioaktive Abfälle an das Endlager abgegeben, 512,1 m³ wurden in der Einengungsanlage verarbeitet. Um den Lagerbestand von 1370 m³ stapeln zu können, mußte eine weitere Lagerfläche von 10 x 27 m asphaltiert werden. Erst mit Inbetriebnahme der neuen Einengungsanlage und der routinemäßigen Einlagerung in das Salzbergwerk Asse ist mit einem Abbau des Lagerbestandes zu rechnen.

Wie im Vorjahr standen der Transportgruppe 1 Techniker und 7 Fahrer zur Verfügung. Außer den Aufgaben des eigenen Bereiches wurde mit diesen Mitarbeitern eine ausgedehnte Aus- hilfstätigkeit für andere Abteilungen (3000 Mannstunden) wahrgenommen.

Zu größeren Unfällen oder Kontaminationen kam es 1970 nicht. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter betrug im Jahresdurchschnitt 2,4 rem, im Maximalfall 4,0 rem.

4.2 Abwasserdekontamination

O. Nentwich

Betriebsergebnisse

Tabelle 17 zeigt den Gesamtanfall schwach- und mittelaktiver Abwässer im Jahre 1970 und zum Vergleich die Daten des Vorjahres. Gegenüber 1969 war eine Steigerung von 3,6 o/o zu verzeichnen. Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Aktivitätsverteilung der angelieferten radioaktiven Abwässer und Tabelle 19 über deren Herkunft. Tabelle 20 zeigt die Betriebskosten in DM pro m³ dekontaminiertes Wasser.

Betriebserfahrungen

Auch im Jahre 1970 wurde der Verdampfer ohne irgendwelche Störungen betrieben. Eine Gegenüberstellung der Gesamtraadioaktivität der zur Dekontamination gelangten Abwässer und der Restaktivität der abgegebenen dekontaminierten Wässer ergibt einen Dekontaminationsfaktor von rd. 10^5 , darnach konnte dem radioaktiven Abwasser genau wie im Vorjahr 99,9993 o/o der Aktivität entzogen werden. In Wirklichkeit ist der Reinigungseffekt jedoch wesentlich höher, da die Restaktivität dekontaminierter Wässer, welche vor der Reinigung nur schwachaktiv waren, nicht mehr exakt zu bestimmen ist. Der Brüdenkompressionsverdampfer ergibt Dekontaminationsfaktoren bis 10^7 bei β -Strahlern und bis 10^8 bei α -Strahlern.

Die Menge von 6,8 mCi, die als Restaktivität mit dem Abwasser im ganzen Jahr 1970 an den Rhein abgegeben wurde, ist extrem niedrig. Zum Vergleich sei vermerkt, daß die

Aktivitätsfracht (natürliche und fallout-Aktivität) des Rheins im gleichen Zeitraum ca. 150.000 mCi betrug.

Tabelle 17: Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

Jahr			1970	1969
Gesamtmenge des radioaktiven Abwassers		[m ³]	8808	8492
Anteil an der Gesamt-Chemie-Abwassermenge		[o/o]	2,8	3,7
<u>Schwachaktive Wässer</u>		[m ³]	8691	8413
Gesamtaktivität	α	[Ci]	0,8	1,7
	β	[Ci]	16,8	312
Durchschnittsaktivität	α	[Ci/m ³]	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	β	[Ci/m ³]	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
<u>Mittelaktive Wässer</u> *)		[m ³]	117	79
Gesamtaktivität	α	[Ci]	6,2	7,9
	β	[Ci]	631	364
Durchschnittsaktivität	α	[Ci/m ³]	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
	β	[Ci/m ³]	5,4	4,6
<u>Mittelaktive Wässer</u> **)		[l]	23	53
Gesamtaktivität	α + β	[Ci]	50	100
Restaktivität der dekontaminierten Abwasser	α	[Ci]	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
	β	[Ci]	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Durchschnittsaktivität	α	[Ci/m ³]	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
	β	[Ci/m ³]	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$

*) mit Tankwagen angeliefert

**) im Cendrillon angeliefert

Aufgrund der Entwicklung im Kernforschungszentrum, insbesondere durch die Inbetriebnahme der WAK, ist in den kommenden Jahren mit einer weiteren Steigerung des Anfalls an schwach- und mittelaktiven Abwässern zu rechnen. Bei den zu erwartenden Mengen an radioaktiven Abwässern würde ein längerer Ausfall des Verdampfers unweigerlich die Stilllegung eines großen Teils des Zentrums einschließlich der WAK zur Folge haben. Aus diesem Grunde wurde die Anschaffung eines zweiten Verdampfers in die Wege geleitet. Bereits bei der Planung der Abwasserdekontaminationsanlage wurde hierfür ein Raum und die erforderlichen Hilfseinrichtungen vorgesehen. Soweit es aus bautechnischen Gründen erforderlich war, wurden einzelne Zubehörapparate (Vorlagebehälter, Konzentratbehälter) und Pumpen mit Rohrleitungen bereits mit dem ersten Verdampfer beschafft und installiert. Da sich der Brüdenkompressionsverdampfer in seiner jetzigen Ausführung vollauf bewährt hat, wurde die gleiche Einheit mit geringfügigen Verbesserungen bestellt. Die Installation soll Mitte 1972 erfolgen.

Tabelle 18: Aktivitätsverteilung innerhalb der schwach- und mittelaktiven Abwässer

Aktivitätskonzentration $\alpha + \beta$ [Ci/m ³]	Anteil [o/o]
$10^{-6} - 10^{-5}$	4,6
$10^{-5} - 10^{-4}$	46,3
$10^{-4} - 10^{-3}$	27,1
$10^{-3} - 10^{-2}$	15,0
$10^{-2} - 10^{-1}$	5,4
$10^{-1} - 1$	0,2
1 - 10	1,4

Tabelle 19: Herkunft der radioaktiven Abwässer

Institut bzw. Abteilung	schwachaktiv		mittelaktiv	
	[m ³]	[o/o]	[m ³]	[o/o]
Reaktor FR 2	525	6,0	12,65	10,8
MZFR	1346	15,5	44,83	38,3
Heiße Zellen	1703	19,6	17,17	14,7
Inst. für Heiße Chemie	970	11,2	1,18	1,0
WAK	1128	13,0	0,5	0,4
Inst. für Radiochemie	950	10,9	0,7	0,6
Dekontaminationsbetriebe	1407	16,2	25,26	21,6
Inst. für Strahlenbiologie	100	1,2	9,1	7,8
Wäscherei, Aktive Werkstatt	488	5,6	-	-
Sonstige	74	0,8	5,61	4,8
	8691		117,00	

Tabelle 20: Betriebskosten der Dekontamination schwachradioaktiver Abwässer im Jahre 1970

	DM/m ³	o/o
Personal	32,00	12,5
Material	8,10	3,2
Strom, Dampf, Heizung, Wasser, Preßluft	13,90	5,4
Instandhaltungen	15,30	6,0
Allgemeine Umlagen (Wäscherei, Abwasser, Reinigung, Wache, Feuerwehr, Busse, Kantine, Hauptlager usw.)	12,30	4,8
Besondere Umlagen (Lager für radioaktive Abfälle, Ge- rätedekontamination, Strahlenschutz, Werksarzt)	50,40	19,8
Verwaltungskosten	3,50	1,4
Abschreibungen		
Eigene (Gebäude und Einrichtungen)	92,00	36,1
Umgelegte Abschreibung anderer Be- triebe und Abteilungen	27,50	10,8
Gesamt	255,00	

Verfestigung der Rückstände

Die radioaktiven Verdampferkonzentrate wurden nach wie vor mit Zement fixiert. Im Jahre 1970 wurden 760 Fässer an das Zwischenlager der Abteilung abgegeben. In Tabelle 21 werden erstmals die Fässer mit den verfestigten Verdampferkonzentraten nach ihrer Dosisleistung aufgeschlüsselt. Diese Tabelle soll Anhaltspunkte für die Abschirmung bei Transport und Lagerung geben, desgleichen für die Abschätzung der zu erwartenden Kosten. Diese Fragen gewinnen vor allem deshalb an Bedeutung, weil nach Umstellung des Verfestigungsverfahrens von Zement auf Bitumen Mitte nächsten Jahres dieselbe Aktivitätsmenge in nur noch 1/7 bis 1/8 der heutigen Anzahl von Fässern enthalten sein wird; demnach werden diese eine entsprechend höhere Außenstrahlung aufweisen, bedingt nicht nur durch den höher aktiven Inhalt, sondern auch durch die geringere Selbstabsorption des spezifisch leichteren Fixiermittels Bitumen.

Tabelle 21: Dosisleistung der Fässer mit zementfixierten Verdampferkonzentraten

Dosisleistung [mrem/h] in 10 cm Entfernung	Zahl der Fässer
1 - 10	8
11 - 100	175
101 - 200	223
201 - 300	124
301 - 400	60
401 - 500	44
501 - 600	14
601 - 700	15
701 - 800	31
801 - 900	27
901 - 1000	17
1001 - 5000	13

Im Mai dieses Jahres wurde der Extruder für die Bitumierung der Verdampferkonzentrate geliefert und montiert. Die für den Betrieb der Bitumenanlage erforderlichen zusätzlichen Einrichtungen sind in der Fertigung; mit der Inbetriebnahme kann frühestens im Sommer 1971 gerechnet werden. Abb. 22 zeigt die schematische Darstellung der Anlage.

Arbeiten für auswärtige Anlieferer

Im Rahmen von Vereinbarungen mit kerntechnischen Anlagen außerhalb des Bereiches der GfK wurde erstmalig ein größerer Auftrag des Kernkraftwerkes Gundremmingen übernommen. Es handelt sich hierbei um 120 m³ Filtrerrückstände der Abwasserdekontaminationsanlage des Reaktors mit einer Gesamtaktivität von ca. 2000 Ci, die in den Anlagen der ADB verfestigt werden sollen. Der Transport von Gundremmingen nach Karlsruhe wurde von der Fa. Transnuklear durchgeführt.

Große Schwierigkeiten bereitete das Abpumpen des Fällschlammes aus dem Tankwagen in den Aufnahmebehälter. Durch die Rüttelwirkung während des Transports hatte sich der Schlamm zu einer sehr kompakten Masse abgesetzt, so daß ein einwandfreies Pumpen nicht mehr möglich war. Der Tankwagen ließ sich erst nach Aufwirbeln des Schlammes mit Preßluft und Wasserlanzen entleeren. Die Arbeiten bei der Übernahme der Schlämme konnten zum Großteil nur manuell und somit in nächster Nähe des radioaktiven Materials durchgeführt werden; daraus ergab sich eine erhöhte Strahlenbelastung des Bedienungspersonals der Abwasserdekontaminationsanlage. Die durchschnittliche Jahresdosis der Mitarbeiter betrug 4,2 rem. Um derartige Belastungen in Zukunft möglichst auszuschließen, wird zur Zeit ein technisch verbessertes Verfahren für die Entleerung hochviskoser Schlämme aus Behältern ausgearbeitet.

4.3 Einengung der festen radioaktiven Abfälle

W. Hempelmann

Bedingt durch die im Oktober begonnene Demontage der provisorischen Einengungsanlage wurden im Jahre 1970 nur 512 m³ feste radioaktive Abfälle eingeengt, davon 385,1 m³ durch Veraschung und 126,9 m³ durch Pressen. Außerdem wurde der bei der Demontage der alten Einengungsanlage angefallene Bauschutt sowie ausgediente Anlageteile in Fässer eingebracht und betoniert. Diese Arbeiten wurden ausschließlich mit eigenem Personal durchgeführt.

Parallel zu den Abbrucharbeiten der alten Anlage wurde die neue Veraschungsanlage (FERAB-Anlage) mit inaktiven Materialien erprobt. Es zeigte sich hierbei, daß die Anlage eine um 40 o/o höhere Leistung erbrachte als ursprünglich angenommen worden war. Nach Behebung einiger kleinerer Mängel an der Anlage und Beendigung der Bauarbeiten soll der aktive Betrieb Anfang Februar 1971 aufgenommen werden.

In Tabelle 22 werden einige Daten der Einengungsanlage aus dem Berichtszeitraum denen des Vorjahres gegenübergestellt.

Die Versuche mit der Lösungsmittelverbrennungsanlage wurden weitergeführt und die Anlage soweit verbessert, daß im August erstmals aktive Lösungsmittel verbrannt werden konnten. Die Leistung der Anlage konnte auf etwa 10 l/h gesteigert werden.

Tabelle 22: Betriebsdaten der Einengungsanlage in den Jahren 1970 und 1969

	1970	1969	Änderung [o/o]
Durchsatz Veraschung ^{*)}	385,2 [m ³]	412,7 [m ³]	- 6,7
Durchsatz Paketierung ^{*)}	126,4 [m ³]	139,8 [m ³]	- 9,6
Gesamtdurchsatz	511,6 [m ³]	552,5 [m ³]	- 7,4
Rückstand an Asche	4,8 [m ³]	5,4 [m ³]	- 11,1
Rückstand an paketier- tem Abfall	58,6 [m ³]	65,8 [m ³]	- 11,0
Einengungsfaktor Veraschung	80 : 1	77 : 1	+ 3,9
Einengungsfaktor Paketierung	2,16 : 1	2,13 : 1	+ 1,4
Zahl der Betriebsschichten	394	386	+ 2,1
Zahl der Reparaturschichten	66	87	- 24,1
Mitarbeiter in der Einengungsanlage	10	10	-
Zahl der entleerten Fässer	2115	2440	- 13,3

^{*)} Die Demontage des Ofens wurde im Oktober, die der Presse im November begonnen.

Größere Unfälle oder Kontaminationen ereigneten sich 1970 nicht. Die Zahl der Mitarbeiter ist mit 10 Mann konstant geblieben. Die durchschnittliche Jahresdosis der Mitarbeiter betrug 2,5 rem. Als maximale Strahlenbelastung wurden 2,7 rem gemessen.

4.4 Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Im Berichtszeitraum wurden etwa 350 Aufträge ausgeführt, die zum Teil sehr umfangreich waren bzw. teure Großgeräte betrafen. Der Neuwert aller behandelten Geräte liegt mit 7,2 Millionen DM doppelt so hoch wie im Vorjahr und beträgt ein Drittel des Gesamtwertes (21,7 Mio DM) der seit Inbetriebnahme der Anlage (1962) dekontaminierten Gerätschaften. Eine Aufschlüsselung der genannten Summen nach Wertanteilen und Gerätearten ergibt ungefähr gleiche Quoten für Reaktorteile, Manipulatoren und Transportbehälter; der Anteil an Laborgeräten ist vernachlässigbar gering. 10 o/o der Dekontaminationsaufträge wurden, wie in den Vorjahren, von Fremdfirmen erteilt.

Der beträchtliche Auftragsanstieg erforderte eine Neuorganisation des Verrechnungssystems. Durch den Einsatz des zentralen Computers der Finanzabteilung und die Erfassung aller Arbeitsstunden auf Werkstattauftragsformularen konnten wesentlich mehr Stunden exakt zugeordnet und weiterverrechnet werden. So wurden insgesamt 23 117 Stunden erfaßt. Der prozentuale Anteil der verschiedenen Arbeitsbereiche gliedert sich hierbei auf wie folgt:

Dekontamination	55 o/o
Zerkleinerung	20 o/o
Betonierung von Pu-Abwasser	15 o/o
Inaktives Beizen	5 o/o
Arbeiten für den Deko-Trupp	5 o/o

Bemerkenswert und eventuell den zukünftigen Trend anzeigend erscheinen die folgenden Arbeitsanfalle bzw. -ablaufe des Berichtsjahres:

Die Dekontaminationsauftrage für Tieflader und Tankfahrzeuge nahmen stark zu. Die Arbeiten hierfür mußten in einigen Fällen in der Tiefladerdurchfahrtvorgenommen werden, da sich die große Dekontaminationsbox (5 x 10 m) als zu klein erwies.

Der Anteil der für inaktive Beizarbeiten an Edelstahlteilen aufgewendeten Zeit an der Gesamtsumme der geleisteten Arbeitsstunden war wie im Jahr 1969 auch 1970 relativ hoch (5 o/o bzw. 1300 Std.).

Neben den Dekontaminationsarbeiten hat 1970 die Zerkleinerung sperriger Abfälle sowohl im α - als auch im β, γ -Bereich einen großen Umfang angenommen (etwa 20 o/o der Gesamtarbeitszeit). Es wurden ungefähr 50 m^3 sperrige β - γ -kontaminierte Abfälle (hauptsächlich abgebaute Anlagenteile und Lüftungskanäle) zerkleinert. Als günstigstes Zerkleinerungsverfahren für Gegenstände aus Stahl, Edelstahl oder Leichtmetall erwies sich das elektrische Zerschneiden mit Hohl Elektroden, denen Sauerstoff zugeführt wird; eine Ausnahme hiervon bilden Rohre, die schneller mit einer elektrischen Metallbugelsage geschnitten werden. An α -kontaminierten Abfällen, überwiegend Gloveboxen, wurden etwa 10 m^3 zerkleinert, wobei preluftbetriebene Trennschleifer eingesetzt wurden.

Die zerkleinerten Abfälle werden in Fässer eingebracht und mit Beton fixiert. Die Betonmischung wird in einer handelsüblichen Verputzmaschine, die außerhalb des Kontrollbereiches befüllt und bedient wird, hergestellt und

mittels einer Zementpumpe über Schläuche direkt in die vorbereiteten Fässer gefördert. Das Verfahren hat sich als sehr praktisch erwiesen. Insgesamt wurden auf diese Weise im Jahr 1970 ca. 150 Fässer B, γ - und 50 Fässer α -Festabfall fixiert.

Alle Arbeiten an B, γ -kontaminierten Abfällen wurden in der großen Dekontaminationsbox durchgeführt. Um diese Einheit in Zukunft zu entlasten, soll das Demontagebecken für die Zerkleinerung eingerichtet und verwendet werden. Alle Arbeiten an α -kontaminierten Abfällen wurden in der speziell für α -Arbeiten vorgesehenen Anlage unter Vollgasschutz ausgeführt.

Die Menge der plutoniumhaltigen Abwässer ist in den letzten Jahren so stark angestiegen, daß eine Bearbeitung in Gloveboxen nicht mehr möglich war. Daher wurde zu Beginn dieses Jahres die Verfestigung der Pu-Abwässer in die α -Anlage verlegt. Die in Polyäthylenflaschen von 1 bis 25 l Inhalt angelieferten Pu-Abwässer werden in ein Kunststoffbecken entleert (max. 100 l), dort neutralisiert und mit 0,5 o/o "Ceresit-Estrich-fit" (Zement-Absetzungs-Inhibitionsmittel) versetzt. Diese Lösung wird dann in eine dichte Trommel aus verzinktem Blech gepumpt und unter Zugabe von Zement mit einem gegenläufigen zweiwelligen Rührwerk bis zur richtigen Konsistenz gerührt. Anschließend werden in den Zementbrei die zerschnittenen Kunststoffflaschen und ein Hängebügel aus Eisen eingedrückt. An letzterem wird nach dem Aushärten die fertige Trommel mittels einer Laufkatze in die Materialschleuse transportiert, wo sie in einem gelben 200 l-Rollreifenfaß luftdicht verschlossen wird. Vor Einführung der Blechtrommel als Rührbehälter wurde in einem Betonmischer zementiert und die Schlempe anschließend in ein Rollreifen-

faß umgefüllt, wobei regelmäßig die Faß-Außenwand kontaminiert wurde. Das erforderte Dekontaminationsmaßnahmen, deren Kosten bei weitem die jetzigen Gestehungskosten für die verlorenen Behälter überstiegen. Die neue Verfahrensweise hat sich sehr gut bewährt. Die im Berichtszeitraum verarbeiteten 12 m^3 Pu-Abwasser mit einer Gesamtplutoniummenge von über 1 kg ergaben 150 Trommeln bzw. Fässer mit verfestigten Rückständen.

Der Personalstand der Gerätedekontamination hat sich 1970 von 16 auf 18 Mitarbeiter erhöht. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter war aufgrund der hohen Dosisleistung der kontaminierten Teile wesentlich höher als im Vorjahr; sie betrug im Durchschnitt 1,8 rem/a und erreichte im Höchstfall 3,9 rem/a.

4.5 Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt

M. Kienhöfer

Der Dekontaminationstrupp wurde im Jahr 1970 für insgesamt 69 Einsätze beansprucht. Ein größerer Noteinsatz war nicht erforderlich. Drei der Einsätze gestalteten sich besonders langwierig:

- a) Die Arbeiten für die endgültige Beseitigung der Schäden des Plutonium-Unfalls in der Gerätedekontamination vom Herbst 1969 wurden, da das Truppenpersonal anderweitig eingesetzt war, hauptsächlich durch das Personal der Gerätedekontamination vorgenommen und konnten erst um die Jahresmitte abgeschlossen werden.
- b) Der schwierigste Einsatz dieses Jahres wurde im September durch Undichtwerden des Dekantierbehälters der Abwasserdekontamination ausgelöst. Die im Behälter und den Rohrleitungen vorhandenen Abwässer und Schlammablagerungen erzeugten ein Strahlenfeld von 1 bis 10 r/h. Infolge der hohen Strahlenbelastung und bedingt durch das Tragen von Schutzanzügen waren die Arbeiten äußerst strapaziös, kompliziert und zeitrauend; sie sind noch nicht beendet und werden im kommenden Jahr fortgesetzt.
- c) Die Abbrucharbeiten in der stillgelegten kleinen Abwasserdekontaminationsanlage, die bereits seit 1969 laufen, konnten bis heute nicht zum Abschluß gebracht werden. 1970 wurde der gesamte Keller mit einer Vielzahl von Abwasserbehältern, Rohrleitungen und Kabeln ausgeräumt, seine Wände und der Fußboden gereinigt bzw. entfernt.

Außergewöhnlich, weil mit zeitweise hoher Strahlenbelastung verbunden, war auch die Dekontamination von ca. 10 Heißen Zellen. Besonders zu erwähnen ist auch das Wechseln stark α -kontaminierter Abluftfilter in verschiedenen Instituten.

Im Rahmen des Kerntechnischen Hilfszugs wurden 6 Mann des Dekontaminationstrupps im Kernkraftwerk Lingen über 4 Wochen bei der Reinigung der großen Reaktorhalle und der dortigen Geräte eingesetzt.

Im Mai 1970 waren die Bauarbeiten in den Räumen der Aktiven Werkstatt soweit abgeschlossen, daß der volle Betrieb aufgenommen werden konnte. Es ist nun möglich, radioaktive Teile und Geräte zu reparieren und zu warten.

Im allgemeinen ergibt sich folgender Arbeitsablauf:

Die kontaminierten Gegenstände werden zuerst in der Gerätedekontamination untersucht, ausgemessen und bei Bedarf zerlegt. Von stärker kontaminierten Teilen wird die an der Oberfläche haftende Aktivität entfernt, da nur Teile mit festhaftenden Restaktivitäten (maximal um den Faktor 100 über der in der 1. SSVO angegebenen Freigrenze liegend) in der Aktiven Werkstatt bearbeitet werden dürfen. Es können hier alle Oberflächenbearbeitungsmethoden wie Drehen, Fräsen, Bohren, Sägen, Schleifen usw. durchgeführt werden. Die diesbezüglichen Werkzeugmaschinen werden bei Bedarf mit Absaugvorrichtungen, Plexiglashauben, Bleiabschirmungen oder Auffangwannen ausgestattet. Für Schweißarbeiten ist ein abgesonderter Raum vorgesehen.

Die Arbeiten und Einsätze des Dekontaminationstrupps waren in diesem Jahr gekennzeichnet durch einen ungewöhnlichen Anstieg der Strahlendosis: Die durchschnittliche Personen-

Jahresdosis der Mitarbeiter lag bei 3,5 rem.

Der Personalstand der Gruppe von 13 Mann hat sich in diesem Jahr nicht geändert. Die Gesamtzahl der abgerechneten Stunden beträgt 16 250. Davon kommen 13 000 Stunden auf Truppeinsätze; 2 800 Stunden wurden für inaktive und 450 Stunden für aktive Werkstattarbeiten aufgewendet.

4.6 Kläranlage und Abwassersammelstationen

W. Hempelmann

Der Gesamtwasseranfall in der Kläranlage stieg 1970 um 37,7 o/o auf 454.840 m³ an. Die Betriebsdaten der Kläranlage gehen aus Tabelle 23 hervor.

Tabelle 23: Betriebsdaten der Kläranlage 1970 und 1969

	1970	1969	Änderung [o/o]
Gesamtwasseranfall	454 840 [m ³]	330 404 [m ³]	+ 37,7
davon Chemieabwässer	322 225 [m ³]	227 064 [m ³]	+ 41,9
davon Fäkalabwässer	132 615 [m ³]	103 340 [m ³]	+ 28,3
Zahl der Mitarbeiter	22	23	- 4,4

Die Steigerung des Anfalls an Chemieabwässern ist in erster Linie auf die probeweise Inbetriebnahme der WAK sowie auf die hohe Auslastung des MZFR zurückzuführen. Der Anstieg des Fäkalabwasservolumens ist im wesentlichen die Folge einer irrtümlichen Einleitung von Kühlwasser in das Fäkalnetz.

In einigen Abwassersammelstationen war es notwendig, den Anstrich zu überholen; außerdem mußten verschiedene ältere Pumpen durch neue ersetzt werden. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, daß in Zukunft nur noch ein bewährter Pumpentyp eingesetzt wird, um eine gewisse Standardisierung

zu erreichen.

Im Pumpwerk Süd wurden die Arbeiten zum Einbau eines Rotorzerkleiners begonnen, der den überlasteten und technisch überholten Rechenwolf ersetzen soll. Mit der Inbetriebnahme kann frühestens Mitte 1971 gerechnet werden.

In der chemischen Kläranlage ergaben sich Komplikationen bei der Schilfbepflanzung der Schlammbeete: Auf mehreren Beeten bildete sich kein ausreichender Bewuchs. Da vermutet wurde, daß der Grund hierfür in der Untauglichkeit der verwendeten Schilfpflanzen für den vorgesehenen Zweck zu suchen sei, wurde für die Neubepflanzung eine geeignetere Sorte ausgewählt.

In Nordbereich des Zentrums wurde die erste Regenwasserpumpstation in Betrieb genommen, so daß die dort bisher verwendeten Sickerbrunnen überflüssig wurden.

Die radioaktiven Abwässer aus den Instituten, die einen Anschluß an die Rohrbrücke besitzen, werden jetzt ausschließlich über diese abgeleitet. Außer einer Leckage im Heizungsnetz der Rohrbrücke traten keine Störungen im Rohrnetz auf. Durch Blitzschlag wurde jedoch die elektronische Leckanzeige beschädigt. Sie soll nun etwas vereinfacht und damit weniger störanfällig gemacht werden. Ferner soll die Rohrbrücke durch Einbau von Schwellen in einzelne Abschnitte unterteilt werden, um im Falle eines Lecks eine schnelle Ausbreitung der Kontamination zu verhindern.

Frau M. Starch danken wir für ihre Mithilfe bei der
Erstellung dieses Berichtes.