

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Juni 1973

KFK 1830

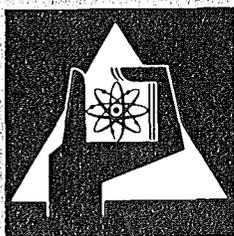
Abteilung Dekontaminationsbetriebe

## **Jahresbericht 1971**

H. Krause

unter Mitarbeit von:

W. Bähr, M. Bittman, W. Diefenbacher, S. Drobnik,  
W. Guber, W. Hempelmann, W. Hild, M. Kienhöfer,  
W. Kluger, S. Kunze, G. Meier, W. Müller,  
O. Nentwich, G. Rudolph, J. Saidl, E. Schneider,  
G. Schubert, M.C. Schuchardt



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK-1830

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

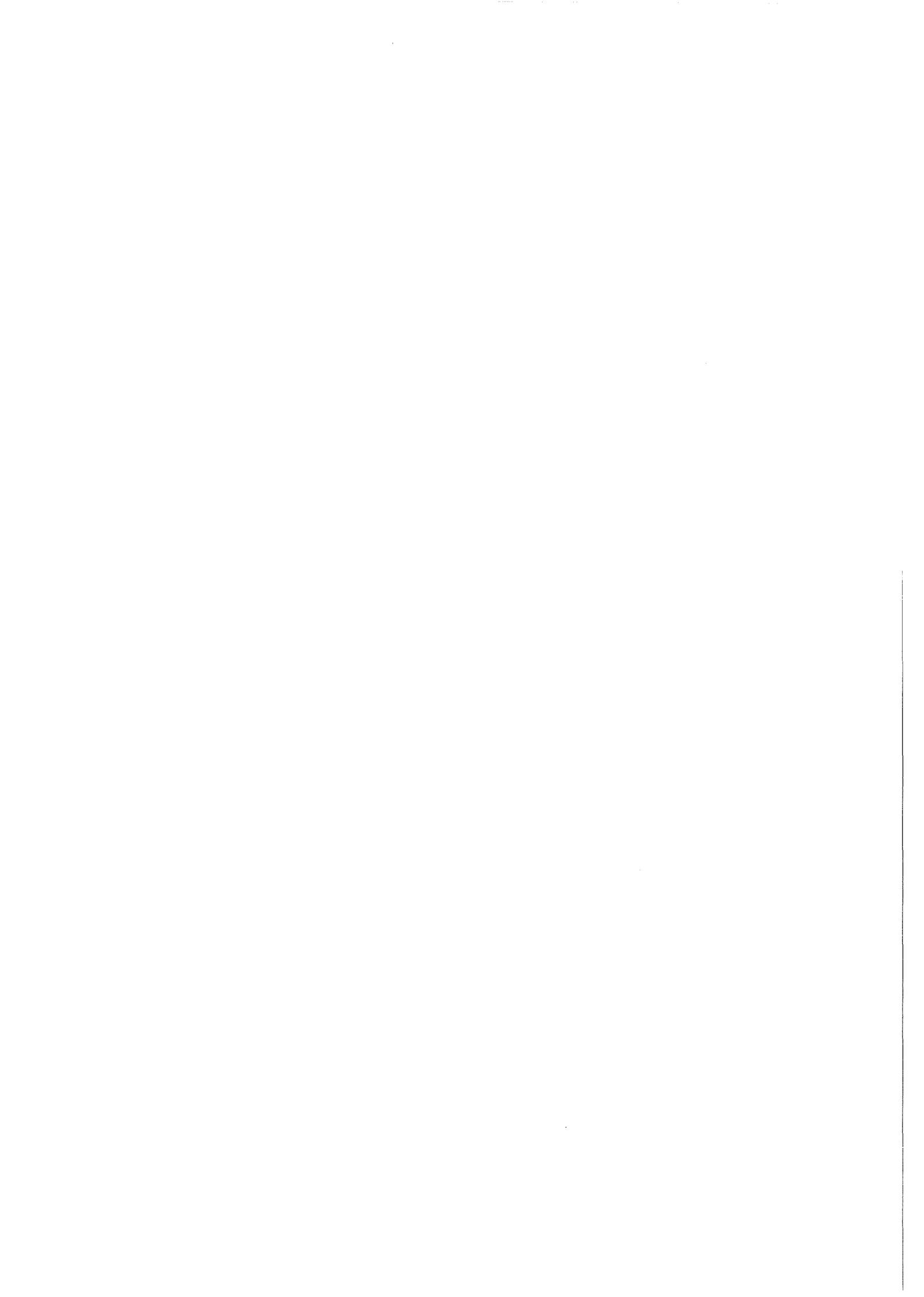
Jahresbericht 1971

von

H. Krause

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

Gesellschaft für Kernforschung mbH  
Karlsruhe



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY	4
2.	LABORGRUPPE	7
2.1	Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen	7
2.2	Abwasserreinigung durch Flotation	13
2.3	Behandlung tributylphosphathaltiger organischer Abfallösungen	15
2.4	Zerstörung von Salpetersäure	18
2.5	Fixierung hochaktiver Spaltproduk- te in Glas	26
2.5.1	Laboruntersuchungen	26
2.5.2	Versuche in der Heißen Zelle	34
2.5.3	Inaktive Pilot-Anlage zur Verfesti- gung hochaktiver Spaltproduktabfall- lösungen	37
2.6	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion	52
2.7	Oberflächendekontamination	59
2.7.1	Dekontaminationsversuche in der Dampfphase	59
2.7.2	Dekontaminationsversuche in der Gas- phase	65
2.7.3	Dekontaminationsgutachten	67
2.8	Versuche zur Desorption von Dimethyl- formamid von aktiven Kohlen	69
2.9	Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer durch Einpressen in poröse Schichten des tiefen Untergrundes	70
3.	PROJEKTGRUPPE	80
3.1	Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfallösungen (VERA)	80
3.2	Bituminierungsanlage für Verdampfer- konzentrate	83

	Seite	
3.3	Endlagerung radioaktiver Abfälle	84
3.3.1	Schwachaktive Abfälle	84
3.3.2	Mittelaktive Abfälle	85
3.3.3	Hochaktive Abfälle	89
3.3.4	Planung einer Prototyp-Kavernen- anlage	91
3.3.5	Sicherheitsstudien	92
4.	BETRIEBSGRUPPE	93
4.1	Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle	93
4.2	Abwasserdekontamination	95
4.3	Einengung der festen radioaktiven Abfälle	103
4.4	Gerätedekontamination	107
4.5	Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt	111
4.6	Abwassersammelstationen und Kläran- lage	114
4.7	Wasserlabor	116
Literatur		

	<u>TABLE OF CONTENTS</u>	Page
1.	INTRODUCTION AND SUMMARY	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY (IN ENGLISH)	4
2.	LABORATORY GROUP	7
2.1	Fixation of Radioactive Residues in Bitumen	7

	Page	
2.2	Sewage Treatment by Flotation	13
2.3	Treatment of Organic Waste Solutions Containing Tributyl Phosphate	15
2.4	Destruction of Nitric Acid	18
2.5	Fixation of Highly Active Fission Products in Glass	26
2.5.1	Laboratory Experiments	26
2.5.2	Tests in the Hot Cell	34
2.5.3	Inactive Pilot Plant for Solidification of Highly Active Fission Product Solutions	37
2.6	Fixation of Highly Active Fission Products by Thermite Reaction	52
2.7	Surface Decontamination	59
2.7.1	Decontamination Tests in the Vapor Phase	59
2.7.2	Decontamination Tests in the Gas Phase	65
2.7.3	Evaluation Tests	67
2.8	Tests on the Desorption of Dimethyl Formamide from Active Charcoal	69
2.9	Disposal of Waste Waters Containing Tritium by Pressing into Porous Strata of the Deep Underground	70
3.	PROJECT GROUP	80
3.1	Multipurpose Experimental Plant for the Solidification of Highly Active Waste Solutions (VERA)	80
3.2	Bituminization Installation for Evaporator Concentrates	83
3.3	Final Disposal of Radioactive Wastes	84
3.3.1	Weakly Active Wastes	84
3.3.2	Medium Active Wastes	85
3.3.3	Highly Active Wastes	89
3.3.4	Designing of a Prototype Cavern Facility	91
3.3.5	Safety Studies	92

	Page
4. OPERATING GROUP	93
4.1 Transport and Storage of Radioactive Wastes	93
4.2 Decontamination of Radioactive Effluents	95
4.3 Handling of Solid Radioactive Wastes	103
4.4 Equipment Decontamination	107
4.5 Decontamination Squad and Active Workshop	111
4.6 Sewage Collection and Clarification	114
4.7 Water Laboratory	116
References	120

## 1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

H. Krause

Dieser Bericht gibt einen Überblick über die Arbeiten der Abteilung Dekontaminationsbetriebe im Jahre 1971.

### Laborgruppe

Die Arbeiten über die Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen wurden mit einigen Versuchen über die Strahlenbeständigkeit von verschiedenen Bitumensorten und ihren Mischungen mit Natriumnitrat vorläufig abgeschlossen. Sie sollen künftig mit dem Ziel der Fixierung mittelaktiver Konzentrate weitergeführt werden.

Einige Vorversuche galten der Reinigung schwachaktiver und inaktiver Abwässer durch ein kombiniertes Fällungs- und Flo-tationsverfahren.

Die beiden Verfahren zur Behandlung TBP-haltiger Abfalllösungen - Verseifung bzw. Abtrennung mit Phosphorsäure - wurden erfolgreich mit echten Abfalllösungen getestet.

Die Salpetersäurezersetzung mit Ameisensäure wurde in der Weise weiterentwickelt, daß sie auch als Vorstufe zur Aktinidenabtrennung aus hochaktiven Spaltproduktlösungen eingesetzt werden kann. Durch partielle Denitrifizierung läßt sich die Abtrennung einer Reihe einzelner Spaltprodukte erreichen.

Bei den Versuchen zur Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas galten die Laboruntersuchungen hauptsächlich der Optimierung der Glaszusammensetzung. Die Heiße Zelle zum Schmelzen

hochaktiver Versuchsgläser wurde mit inaktiven Substanzen sowie mit einem kurzlebigen Isotop in hoher Aktivität getestet. Im Laufe des Probetriebes der halbtechnischen, inaktiven Verfestigungsanlage wurden mehrere Verbesserungen am Sprühkalzinator, darunter eine Vergrößerung der Heizleistung und eine Neukonstruktion der Zerstäubungsdüse vorgenommen.

Bei den Versuchen zur Fixierung von Spaltprodukten mittels einer Thermitreaktion galt die Hauptaufmerksamkeit der Entwicklung eines Abscheidesystems für den bei der Reaktion entstehenden Rauch. Eine Verbesserung des Produktes ließ sich durch Verwendung von Mangandioxid als Reaktionskomponente erzielen.

Die Versuchsreihen zur Dekontamination von Edeltählen mit Salpetersäuredämpfen wurden abgeschlossen. Versuche zur Dekontamination mit gasförmigen Reagenzien brachten vorerst nur geringe Erfolge. Die seit längerem durchgeführten Gutachten über die Dekontaminierbarkeit von Oberflächenbeschichtungen wurden fortgesetzt.

Im Rahmen eines neu begonnenen Versuchsprogramms über die Behandlung konventioneller Abwässer wurde die Entfernung von Dimethylformamid aus Aktivkohlen untersucht, das sich als ein vielversprechendes Reagens zur chemischen Regenerierung von Aktivkohle erwiesen hat.

Zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer ohne Umweltbelastung wird das Einpressen in eine erschöpfte Öllinse des in unmittelbarer Nähe des Kernforschungszentrums liegenden Erdölfeldes untersucht. Die Vorbereitungen für eine Versuchsversenkung wurden aufgenommen und das Genehmigungsverfahren eingeleitet.

### Projektgruppe

Die Arbeiten zum Bau der Verglasungsanlage VERA wurden im Oktober 1971 aufgrund des Beschlusses zur Zusammenlegung dieser Anlage mit der geplanten Betriebsanlage an der WAK eingestellt. An Stelle der beiden Einrichtungen soll nunmehr die Anlage "VERA 2" auf dem Gelände der WAK errichtet werden, die gleichzeitig als Versuchseinrichtung zur Weiterentwicklung von Verfestigungs-Verfahren und zur betriebsmäßigen Verfestigung des HAW der WAK dienen soll.

Die Montage der Bituminierungsanlage für Verdampferkonzentrate konnte zum Jahresende 1971 abgeschlossen werden.

Im Endlager für radioaktive Abfälle im Salzbergwerk Asse wurde die Versuchseinlagerung für schwachaktive Abfälle in größerem Maßstab erfolgreich fortgesetzt. Die Vorbereitungen für die erste Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle konnten abgeschlossen werden. Die Planungsarbeiten zur Errichtung einer Prototyp-Kavernenanlage wurden fortgesetzt.

### Betriebsgruppe

Die Mengen und vor allem die Aktivitäten aller Kategorien von radioaktiven Abfällen stiegen im Jahre 1971 durch die Inbetriebnahme der Wiederaufarbeitungsanlage für bestrahlte Kernbrennstoffe (WAK) stark an. Erstmals wurden größere Mengen TRP-haltiger Lösungsmittel verarbeitet, indem das TRP mit Phosphorsäure abgetrennt und mit PVC verfestigt wurde. Für die Verarbeitung der festen Abfälle wurde die neuerbaute Anlage FERAB in Betrieb genommen.

Im Klärwerk nahm die Menge des inaktiven Abwassers geringfügig ab. Im angeschlossenen Wasserlabor wurden zahlreiche Routineanalysen durchgeführt sowie neue Analysenmethoden getestet und neue Reinigungsverfahren untersucht.

## INTRODUCTION AND SUMMARY

H. Krause

This report gives a survey of the activities of the Decontamination Department in the year 1971.

### Laboratory Group

The investigations on the fixation of radioactive residues in bitumen have been discontinued temporarily with some tests on the radiation stability of several sorts of bitumen and their mixtures with sodium nitrate. In the future, they will be carried on with the aim of fixing concentrates of medium activity.

Some preliminary tests were devoted to purifying weakly active and inactive waste waters by a combined process of precipitation and flotation.

The two procedures of treating waste solutions containing TBP - saponification and separation by means of phosphoric acid - have successfully been tested on genuine waste solutions.

The process of decomposing nitric acid by formic acid was further developed to serve as a first step in the separation of actinides from highly active fission product solutions. By partial denitration, the separation of several single fission products can be achieved.

Within the activities on fixing highly active fission products in glass, the laboratory experiments were primarily

aimed at finding an optimum glass composition. The hot cell for melting highly active experimental glasses was tested with inactive substances and with a short-lived isotope in high activity. The test operation of the semi-technical inactive solidification facility led to several improvements on the spray calciner, including an increase in heating capacity and a new design of the spray jet.

The experiments on fixation of fission products by means of a thermite reaction were mainly devoted to developing a separation system for the fume formed during the reaction. The use of manganese dioxide as a reaction component led to an improved product.

The test series on decontamination of stainless steel with nitric acid vapor have been completed. Attempts to achieve a decontamination with gaseous reagents were of little success so far. The evaluation tests carried out since several years on the ease of decontamination of surface coating materials were continued.

Within a new experimental program on the treatment of conventional waste waters, the removal of dimethyl formamide from activated charcoal was investigated. DMF is a promising reagent for chemical regeneration of charcoal.

As a way of disposing waste waters containing tritium without environmental pollution, pumping into an exhausted oil lens of the oil field in the immediate vicinity of the nuclear research center is being investigated. Preparations for an experimental disposal were started and the licensing procedure initiated.

### Project Group

The construction of the vitrification plant VERA was interrupted in October 1971, based on the decision to combine it with the projected operational facility within the WAK reprocessing plant. Instead of the two facilities, the plant "VERA 2" is to be constructed on the WAK premises to serve both as an experimental facility for the further development of solidification processes and for the operational solidification of HAW from the WAK.

The assembly of the bituminizing plant for evaporator concentrates was completed at the end of 1971.

In the final storage facility for radioactive wastes at the Asse salt mine, the experimental disposal of weakly active wastes was successfully continued on a larger scale. Preparations for the first experimental disposal of medium activity wastes were completed. Planning of the construction of a prototype cavern installation has been continued.

### Operational Group

The amounts and particularly the activities of all categories of radioactive wastes increased sharply in 1971, due to the commissioning of the reprocessing plant for spent nuclear fuels WAK. For the first time, larger amounts of solvents containing TBP were processed by extraction of the TPB with phosphoric acid, followed by incorporation into PVC. The newly constructed facility FERAB for processing solid wastes was put in operation.

In the sewage treatment plant, the amount of inactive waste water decreased slightly. In the attached water laboratory, numerous routine analyses were performed as well as new methods tested and new purification procedures investigated.

## 2. LABORGRUPPE

W. Hild

### 2.1 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen

W. Kluger

Das Versuchsprogramm Bitumen I wurde im wesentlichen 1970 zum Abschluß gebracht. 1971 sind noch einige Versuche über die Strahlenbeständigkeit von Bitumen und Bitumen- $\text{NaNO}_3$ -Gemischen durchgeführt worden, um die Frage zu klären, ob geblasene Bitumensorten strahlenbeständiger sind als destillierte. Entsprechende Hinweise sind in der Literatur zu finden [1].

Bei den Bestrahlungsversuchen wurden sowohl reine Bitumina (Mexphalt 15, ein destilliertes Bitumen aus Deutschland und Mexphalt R 90/40, ein geblasenes Bitumen aus Frankreich) als auch Gemische davon mit  $\text{NaNO}_3$  (50 Gew.o/o) verwendet. Die Gemische wurden durch Einrühren von gemahlener  $\text{NaNO}_3$  (techn., Korn 0,05 - 0,08 mm) in heißes Bitumen bei  $150^\circ \text{C}$  hergestellt. Die Proben wurden dann in dünne Aluminiumschalen zu Tafeln (125 x 185 x 15 mm) ausgegossen und mit 10 MeV-Elektronen aus einem Linearbeschleuniger auf insgesamt  $5 \cdot 10^8$  rad bestrahlt. (Nach jeweils 200 Durchgängen  $\hat{=}$  4 Mrad (ca. 1/2 h) wurden Bestrahlungspausen (1/2 h) eingelegt, damit sich die Proben nicht über  $40^\circ \text{C}$  erwärmten.) Von den bestrahlten und nichtbestrahlten Proben wurden die Erweichungspunkte (Tabelle 1) und die Dichten (Tabelle 2) gemessen; aus den gemessenen Dichten wurde die Porosität der bestrahlten Proben berechnet.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß Mexphalt R 90/40 und das entsprechende Gemisch mit  $\text{NaNO}_3$  bei Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf  $5 \cdot 10^8$  rad mehr gehärtet wird als Mexphalt 15 bzw.

Tabelle 1: Erweichungspunkt von bestrahlten und nichtbestrahlten Bitumen und Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemischen (10 MeV-Elektronen, D = 5 · 10<sup>8</sup> rad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Erweichungspunkt der nichtbestrahlten Probe [° C]	Erweichungspunkt der bestrahlten Probe [° C]
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	90	117
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	117	155
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	77	83
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	79	89
272	50 Gew.o/o Mexphalt 15, 50 Gew.o/o NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	101	108
273	50 Gew.o/o Mexphalt R 90/40, 50 Gew.o/o NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	113	159

das Gemisch Mexphalt 15-NaNO<sub>3</sub>. Auffallend ist der relativ hohe Anstieg des Erweichungspunktes von Mexphalt R 90/40 allein durch mehrstündiges Erwärmen bei 150° C. Tabelle 2 zeigt, daß alle Bitumen-Proben bei der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf  $5 \cdot 10^8$  rad eine deutliche Aufblähung erfahren haben.

Ferner wurde die Freisetzung von Radiolysegasen bei der Bestrahlung von Bitumen und Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemischen verfolgt. Für die Versuche wurden je 10 g Bitumen oder Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemische in Glasampullen (ca. 60 ml Inhalt) unter 300 Torr Argon eingeschmolzen und mit 10 MeV-Elektronen auf  $10^8$  rad bestrahlt. Um auch die in der Bitumenmatrix nach der Bestrahlung vorhandenen Radiolysegase freizusetzen, wurden die Proben vor der Gasanalyse<sup>+</sup> im Trockenschrank (2 h bei 150° C) erwärmt. Die nichtbestrahlten Proben (Blindproben) wurden ebenso behandelt. Der Hauptbestandteil der Radiolysegase ist, wie bereits früher festgestellt wurde, Wasserstoff. Tabelle 3 enthält Angaben über die Wasserstofffreisetzung bei der Bestrahlung von Bitumen bzw. der Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemische. Es zeigt sich, daß die Wasserstoffbildung bei der Bestrahlung von geblasenem Bitumen bzw. Gemischen davon mit NaNO<sub>3</sub> praktisch nicht kleiner ist als die, welche bei der Bestrahlung von destilliertem Bitumen auftritt. Vergleichsweise wurden neben der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen die in Ampullen eingeschlossenen Bitumenproben auch im Brennelementlagerbecken des FR 2 auf  $10^8$  rad mit  $\gamma$ -Strahlen bestrahlt. Die quantitative Bestimmung der Radiolysegase dieser Proben ist noch nicht abgeschlossen. Erste Analyseergebnisse zeigen jedoch vergleichbare Volumina und Zusammensetzungen der Radiolysegase.

---

<sup>+</sup>Für die massenspektrometrische Analyse danken wir Herrn M. Durm vom Institut für Kernchemie der Universität Marburg.

Tabelle 2: Dichte von bestrahlten und nichtbestrahlten Bitumenproben  
(10 MeV-Elektronen,  $D = 5 \cdot 10^8$  rad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Dichte der nicht- bestrahlten Probe $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte der be- strahlten Probe $\rho'$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität <sup>+</sup> $\varepsilon$
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt	1,002	0,632	0,37
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt	0,971	0,744	0,23
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt	1,042	0,958	0,08
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt	1,04	0,921	0,11
272	50 Gew.o/o Mexphalt 15, 50 Gew.o/o NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärme- behandelt.	1,253	0,849	0,32
273	50 Gew.o/o Mexphalt R 90/40, 50 Gew.o/o NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärme- behandelt.	1,320	0,964	0,27

+  $\varepsilon = 1 - \frac{\rho'}{\rho}$

Tabelle 3: Wasserstoffbildung bei der Bestrahlung von Bitumen bzw. Bitumen- $\text{NaNO}_3$ -Gemischen mit 10 MeV-Elektronen (300 Torr Argon, D = 100 Mrad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Wasserstoffbildung (zwei Parallelversuche) [cm <sup>3</sup> /g]
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt	0,7 , 0,73
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt	0,64, 0,60
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt	0,56, 0,55
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt	0,50, 0,48
272	50 Gew.o/o Mexphalt 15, 50 Gew.o/o $\text{NaNO}_3$ , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,24, 0,24
273	50 Gew.o/o Mexphalt R 90/40 50 Gew.o/o $\text{NaNO}_3$ 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,33, 0,32

1  
1  
1

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich bei externer Bestrahlung von Bitumen und Bitumen- $\text{NaNO}_3$ -Gemischen für geblasenes Bitumen im Vergleich mit destilliertem Bitumen keine größere Strahlenstabilität feststellen läßt.

## 2.2 Abwasserreinigung durch Flotation

W. Kluger

Im Labormaßstab wurde die Wirksamkeit von Fällungs-Flotationsverfahren zur Dekontamination radioaktiver und konventioneller Abwässer untersucht.

Bei der Dekontamination von radioaktiven Abwässern mit Hilfe von Fällungsverfahren werden oft schwer filtrierbare Niederschläge erhalten, die sich in vielen Fällen überhaupt nur durch Zusatz größerer Mengen an Filterhilfsmitteln filtrieren lassen. Dies führt zu einer Erhöhung des Abfallvolumens und verursacht zusätzlich Kosten.

Bei den Fällungs-Flotationsverfahren werden die Niederschläge durch Zusatz von relativ kleinen Mengen an Sammlern hydrophobiert. Durch Durchperlen von feinen Luftblasen durch die Suspension wird das hydrophobierte Praezipitat an die Oberfläche der Trübe gebracht, wo es mit dem Schaum als Konzentrat abgeschöpft werden kann.

Zunächst wurde an wässrigen Lösungen versucht, durch Zugabe von Sammlern und Einblasen von feinverteilter Luft frischgefällte Praezipitate wie  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  oder auch Tonsuspensionen (Na-Bentonit) zum Aufschwimmen zu bringen.

Dabei wurde festgestellt, daß für die vier zuerst genannten Niederschläge Natriumoleat (auch Schmierseife) als Sammler verwendet werden kann. Für  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist Stearylaminacetat und für Na-Bentonit Talgfettpropylendiaminacetat als Sammler geeignet.

Die Dekontamination echter radioaktiver Abwässer des Kernforschungszentrums Karlsruhe durch Fällungsverfahren oder durch Behandlung mit Tonsuspensionen mit anschließender Flotation war jedoch unbefriedigend. Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen bereitete besonders die Entfernung  $\alpha$ -strahlender Nuklide große Schwierigkeiten. Die Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  brachte nur Dekontaminationsfaktoren um 6. Erst durch die Ausfällung von Bleisulfat (ein sonst nicht übliches Verfahren) konnten Dekontaminationsfaktoren um 80 erreicht werden.

Ferner wurden Versuche mit konventionellen Abwässern aus dem Klärwerk des Kernforschungszentrums durchgeführt. Proben von 10 l Abwasser wurden 15 Minuten lang ohne jede weitere Zugabe von Chemikalien mit fein verteilter Luft durchperlt und dabei gleichzeitig der Schaum von der Oberfläche entfernt. Durch diese Behandlung wurden Sauerstoffsättigungen zwischen 70 und 100 o/o erreicht. Der ursprüngliche Tensidgehalt der Abwässer von 1 bis 11 mg/l ließ sich dabei um 85 bis 95 o/o senken; Schwebstoffe wurden jedoch nur zum geringen Teil entfernt.

### 2.3 Behandlung tributylphosphathaltiger organischer Abfallösungen

S. Drobnik

Die Behandlungsverfahren für TBP-haltige Abfälle wurden mit organischen Abfällen aus der Wiederaufarbeitungsanlage EUROCHEMIC getestet. Es handelte sich um eine Lösung von TBP in Shellsol T mit folgender Zusammensetzung:

Tributylphosphat	5,5	Vol.o/o
Wasserstoffionenkonzentration	0,01	Mol/l
Dichte	0,761	g/cm <sup>3</sup>
Radioaktivität	$\alpha$ 2,8 · 10 <sup>-2</sup>	Ci/m <sup>3</sup>
	$\beta$ 6,5 · 10 <sup>-2</sup>	Ci/m <sup>3</sup>
	$\gamma$ 2,97 · 10 <sup>5</sup>	Ipm/ml

#### Verseifung

Die Verseifung wurde in einer elektrisch beheizten 2 l-Glasapparatur durchgeführt, die mit einem Turbinenrührer versehen und mit einem Phasentrenngefäß verbunden war. 1 000 ml Abfallösung wurden mit 48 g 50-proz. Natronlauge innerhalb 7 Stunden verseift. Aus dem abdestillierenden Butanol-Wasser-Azeotrop wurde das Butanol abgetrennt und kontinuierlich entfernt; das Wasser wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurden langsam 200 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die wässrige Phase mit den Verseifungsprodukten von der Kohlenwasserstoffphase abgetrennt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte war die folgende:

	Wässrige Phase	Destillat (Butanol)	Kohlenwasserstoffphase
Volumen [ml]	200	182	860
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	-	0,758	-
Trockenrückstand [g/l]	180	-	-
P-Gehalt [mg/l]	-	0,02	0,01
Aktivität:			
α [Ci/m <sup>3</sup> ]	0,35	$6,7 \cdot 10^{-7}$ (DF: $4 \cdot 10^4$ )	$5,9 \cdot 10^{-6}$ (DF: $4,5 \cdot 10^3$ )
β [Ci/m <sup>3</sup> ]	7,0	$1,2 \cdot 10^{-5}$ (DF: $5 \cdot 10^3$ )	$2,9 \cdot 10^{-4}$ (DF: $2,2 \cdot 10^2$ )
γ [Ipm/ml]	$5 \cdot 10^6$	13 (DF: $2,3 \cdot 10^4$ )	$2,4 \cdot 10^2$ (DF: $1,3 \cdot 10^3$ )

Für die Entfernung der Restaktivität aus der Kohlenwasserstoffphase wurde eine Reihe von Mitteln versucht. Am besten hat sich eine Wäsche mit 85-proz. Phosphorsäure bewährt, die die Aktivität auf folgende Werte verringerte:

$$\begin{aligned} \alpha: & 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ci/m}^3 \quad (\text{DF} : 3,4 \cdot 10^4) \\ \beta: & 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ci/m}^3 \quad (\text{DF} : 8,4 \cdot 10^4) \\ \gamma: & 25 \quad \text{Ipm/ml} \quad (\text{DF} : 1,2 \cdot 10^4) \end{aligned}$$

#### Ausfällung mit konzentrierter Phosphorsäure

1 000 ml Abfalllösung wurden mit 47 g 85-proz. Phosphorsäure (TBP : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 1 : 2) 15 Minuten lang intensiv durchmischt. Nach einstündigem Stehen wurde das Addukt TBP · 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, das sich als untere Phase abgeschieden hatte, abgetrennt. Da noch 4 o/o des ursprünglich vorhandenen TBP in der Kohlenwasserstoffphase waren, wurde die Behandlung noch einmal mit 4,7 g Phosphorsäure wiederholt. Zurück bleiben 945 ml Kohlenwasserstoff mit folgender Restaktivität:

$$\begin{aligned} \alpha: & 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ci/m}^3 \quad (\text{DF} : 4 \cdot 10^4) \\ \beta: & 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ci/m}^3 \quad (\text{DF} : 1,7 \cdot 10^2) \\ \gamma: & 2,7 \cdot 10^2 \text{ Ipm/ml} \quad (\text{DF} : 1,1 \cdot 10^3) \end{aligned}$$

Eine nachträgliche Sodawäsche brachte keine Verbesserung der Dekontaminationsfaktoren.

Das Addukt (70 ml) wurde mit der vierfachen Menge Wasser zu TBP und verdünnter Phosphorsäure zersetzt. Nach einer Stunde wurden die Phasen getrennt. Das erhaltene TBP (55 ml) bildete eine klare, zitronengelbe Flüssigkeit mit folgender Restaktivität:

$\alpha$ :  $2,9 \cdot 10^{-4}$  Ci/m<sup>3</sup> (0,056 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)  
 $\beta$ :  $1,7 \cdot 10^{-1}$  Ci/m<sup>3</sup> (14 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)  
 $\gamma$ :  $2 \cdot 10^5$  Ipm/ml (3,7 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)

Durch Waschen mit Sodalösung und 5-proz. Salpetersäure ließ sich die Aktivität im TBP wie folgt weiter herabsetzen:

$\alpha$ :  $1,8 \cdot 10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup> (0,00053 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)  
 $\beta$ :  $3,2 \cdot 10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup> (3 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)  
 $\gamma$ :  $1,7 \cdot 10^4$  Ipm/ml (0,3 o/o der ursprünglich vorhandenen Aktivität)

Das Verfahren der Ausfällung mit Phosphorsäure wird seit 1971 in der ADB betriebsmäßig zur Behandlung mittelaktiver organischer Abfälle mit geringen TBP-Gehalten mit Erfolg angewendet (siehe Kapitel 4.2).

## 2.4 Zerstörung von Salpetersäure

S. Drobnik

Für die Isolierung von Actiniden (Projekt PACT) aus der hochaktiven Spaltproduktabfalllösung (1 WW) der WAK ist als Primärabtrennung eine Extraktion mit HDEHP und TBP vorgesehen. Zu diesem Zweck muß der Gehalt an freier Salpetersäure im 1 WW (4 M) zunächst so erniedrigt werden, daß ein pH-Wert von rund 2 in der Abfalllösung erreicht wird.

Da die in der ADB entwickelte Denitrierungsmethode mittels Ameisensäure auch für die Konditionierung des 1 WW zur Actinidenabtrennung gut geeignet erscheint, muß sie nur so modifiziert werden, daß eine gezielte Zerstörung von Salpetersäure bis auf einen vorgegebenen Endwert möglich wird. Um eine direkte Extraktion der Actiniden aus der denitrierten Lösung ohne Zusatz von weiteren Komplexbildnern zu ermöglichen, wird gleichzeitig angestrebt, auch störende Spaltprodukte (im wesentlichen Zirkonium) bei der Denitrierung aus dem 1 WW zu entfernen.

Entsprechend der Reaktionsgleichung wird eine quantitative Reduktion der Salpetersäure bei einem Molverhältnis Ameisensäure : Salpetersäure von 2 erreicht. Zur Prüfung der Frage, inwieweit eine gezielte Zerstörung der Salpetersäure bis auf bestimmte Restgehalte durch eine Verringerung dieses Molverhältnisses erreicht werden kann, wurden einige Versuchsserien mit einer synthetischen inaktiven 1 WW-Modellösung durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt die Gasentwicklung bei der Denitrierung als Funktion der Zeit für folgende  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$ -Verhältnisse:

2 (äquivalente Menge  $\text{HCOOH}$ ), 1,8 (10 o/o Unterschuß), 1,7 (15 o/o Unterschuß) und 1,6 (20 o/o Unterschuß).

Dabei wurden 100 ml der Modellösung mit konstanter Fließgeschwindigkeit innerhalb einer Stunde in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler in die siedende, konzentrierte Ameisensäure zudosiert und die Reaktionsmischung anschließend noch mehrere Stunden am Sieden gehalten. Es zeigt sich, daß die Gesamtgasmenge mit steigendem HCOOH-Unterschub abnimmt. Mehr als 80 o/o der gebildeten Reaktionsgase werden mit konstanter Geschwindigkeit während der Dosierphase entwickelt, die restlichen Gase werden in einer Nachreaktionsphase freigesetzt, die umso kürzer ist, je höher der Unterschub an Ameisensäure gewählt wurde.

In den Abb. 2 und 3 ist die Änderung des pH-Wertes bzw. des Redoxpotentials in der Reaktionsmischung als Funktion der Zeit für die gleichen Reaktionsbedingungen aufgetragen. Beide Parameter sind deutlich abhängig von der Veränderung des HCOOH/HNO<sub>3</sub>-Verhältnisses, wobei erwartungsgemäß mit steigendem Unterschub an Ameisensäure der pH-Wert im Reaktionsgemisch nach Beendigung der Denitrierung sinkt.

Redoxpotential und pH wurden direkt im Reaktionsgemisch bei 100° C gemessen. Als MeBelektrode diente Platindraht oder eine Hochtemperatur-Glaselektrode, als Bezugslektrode eine AgCl-(Argental)-Elektrode, die über eine Elektrolytbrücke und ein Diaphragma mit dem Reaktionsgemisch verbunden war. In Abb. 3 sind die gemessenen Werte für das Elektrodenpaar AgCl/Pt bei 100° C dargestellt; sie sind nicht auf die Wasserstoffelektrode bezogen.

Aus dem in Abb. 4 aufgetragenen Zusammenhang zwischen der durch die Denitrierung in einer Stunde Dosierphase und fünf Stunden Nachreaktionsphase sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration und dem HCOOH/HNO<sub>3</sub>-Verhältnis erkennt man, daß sich

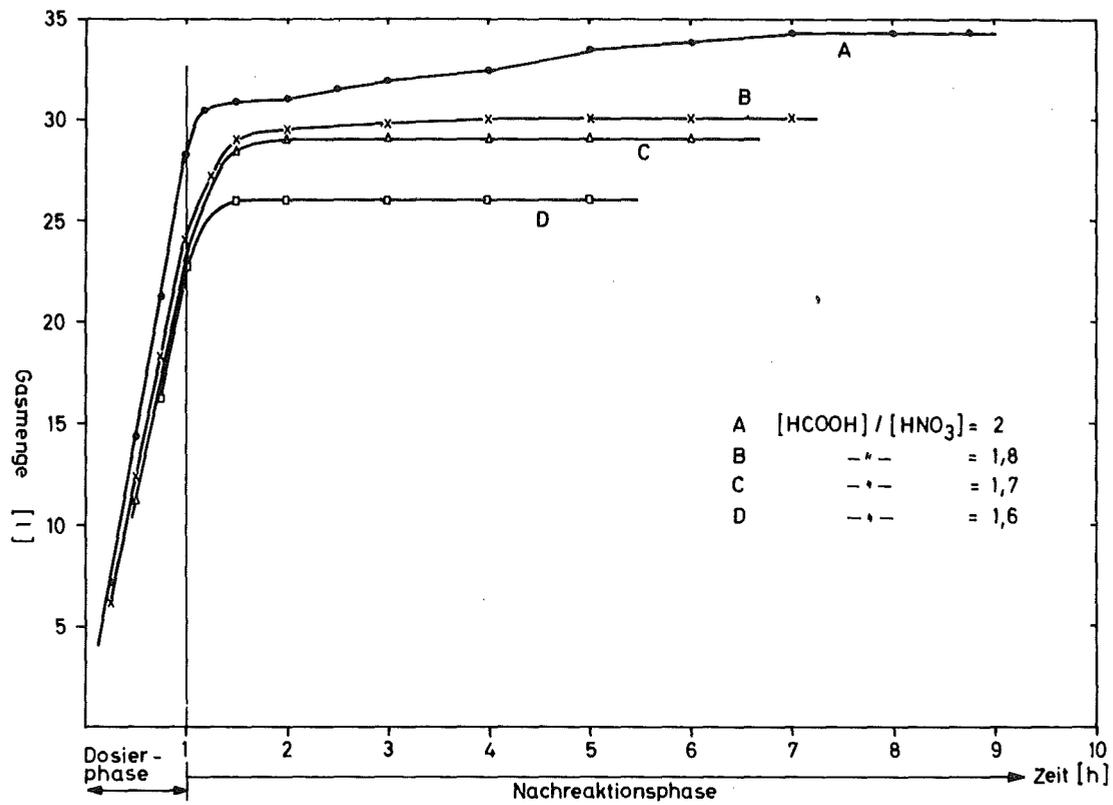


Abb. 1 Gasentwicklung bei der Denitrierung (100 ml 1 WW)

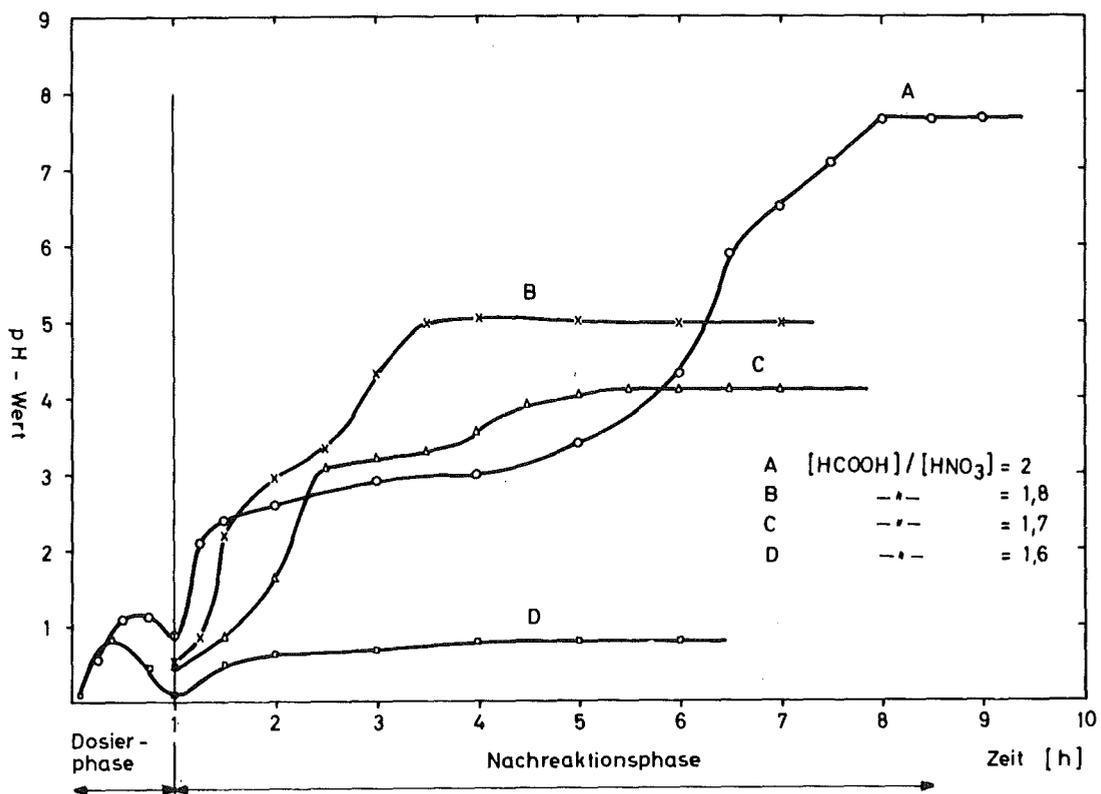


Abb. 2 Änderung des pH-Wertes in der Reaktionsmischung (100 ml 1 WW)

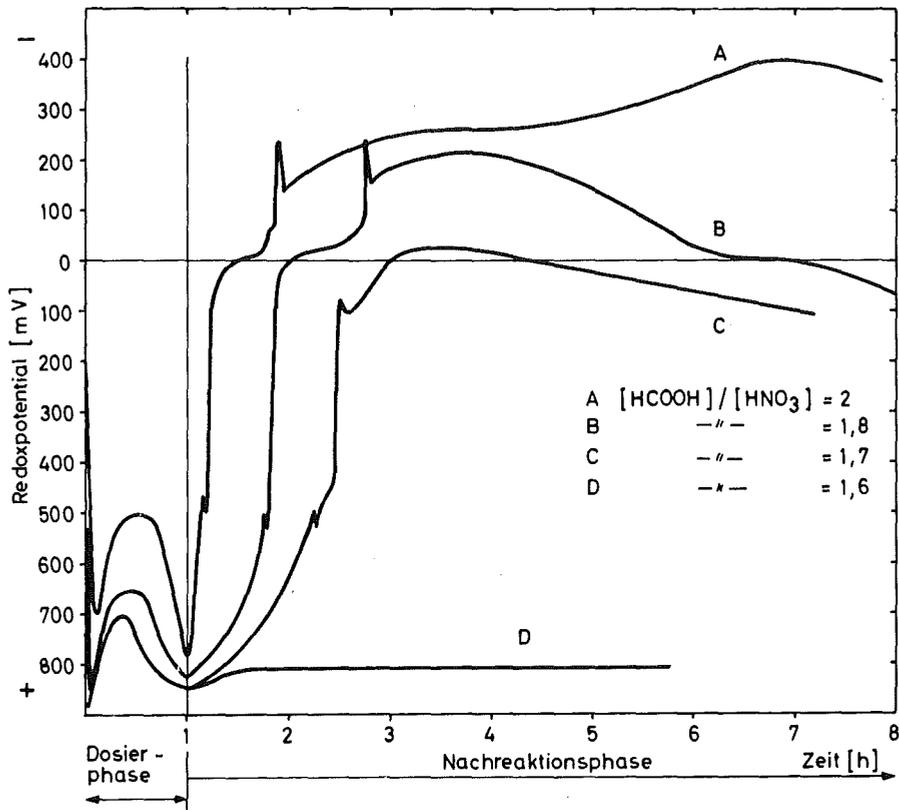


Abb. 3 Änderung des Redoxpotentials in der Reaktionsmischung (100 ml 1 WW)

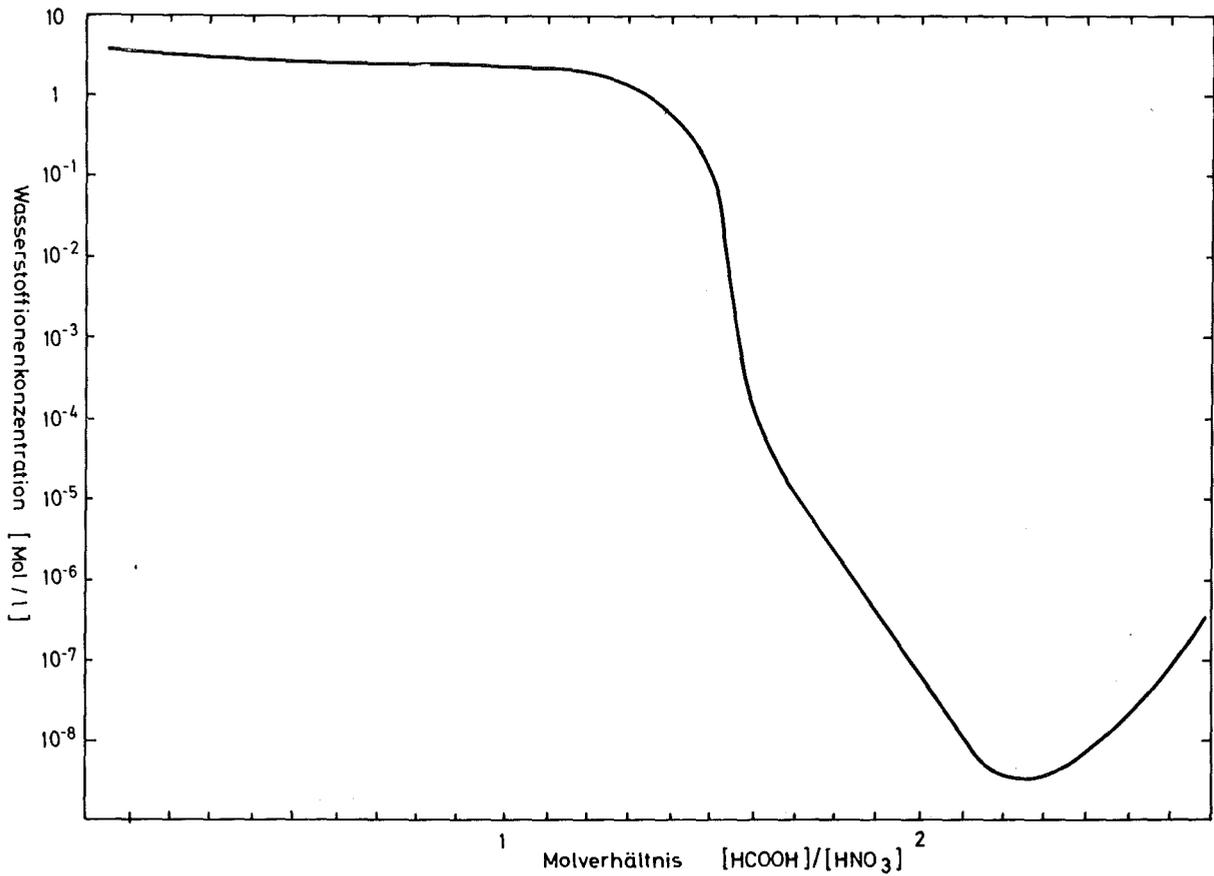


Abb. 4 Wasserstoffionenkonzentration nach Beendigung der Denitrierung (Dauer der Dosierphase: 1 h, Dauer der Nachreaktionsphase: 5 h)

die Wasserstoffionenkonzentration in einer 1 WW-Lösung durch eine Denitrierung bei vorgegebenem  $\text{HCOOH}/\text{H}^+$ -Verhältnis gezielt bis auf Werte  $< 10^{-8}$  Mol  $\text{H}^+$ /l erniedrigen läßt. Nach Abb. 5 bleibt dabei die in der Reaktionsmischung gebildete Niederschlagsmenge bis zu einem pH-Wert von etwa 1 nahezu konstant und nimmt dann mit steigendem pH-Wert deutlich zu.

Die Überprüfung des Verfahrens erfolgte bisher mit einer vom Institut für Heiße Chemie zur Verfügung gestellten 1 WW-Lösung, die für die nachfolgenden Extraktionsversuche auf einen pH-Wert von etwa 2 konditioniert werden sollte. Zu diesem Zweck wurde zunächst über die in Abb. 4 dargestellte Beziehung das entsprechende  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis ermittelt, bei dem die 1 WW-Lösung dann in zwei Parallelversuchen denitriert wurde. Der nach der Denitrierung in der Lösung eingestellte pH-Wert von 1,75 sowie die mehr als 99,9-prozentige Ausfällung von Molybdän und Zirkonium bestätigen gut die in den Versuchsserien erarbeiteten Ergebnisse und Beziehungen.

Um die Reihenfolge der Ausfällung der einzelnen Spaltprodukte zu bestimmen, wurden einzelne Radionuklide (jeweils einige  $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ ) zu der Modellösung zugegeben und die Denitrierung durchgeführt. Die notwendige Menge Ameisensäure wurde vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Im Laufe von einer Stunde wurden 100 ml kontaminierte Modellösung eingeleitet und anschließend die Lösung weiter bei Siedetemperatur gehalten. In zeitlichen Abständen wurden Proben von etwa 5 ml entnommen, sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt und zentrifugiert (1 min bei 1 000 Upm). In der klaren überstehenden Lösung wurde der pH-Wert gemessen und eine Probe (0,1 bis 1 ml) für die Radioaktivitätsmessung entnommen.

Bei Versuchen mit stöchiometrischen Mengen Ameisensäure ( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 2$ ) zeigte sich, daß die untersuchten Kationen

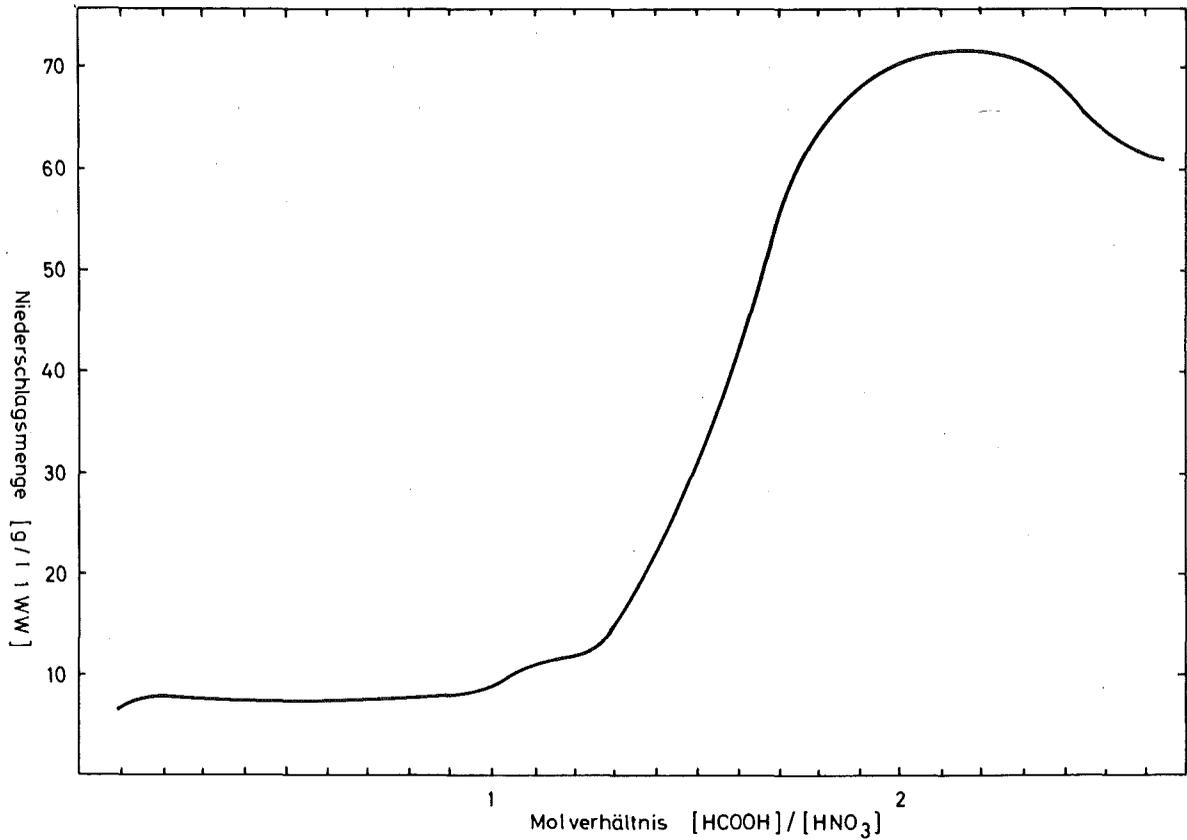


Abb. 5 Niederschlagsbildung bei der Denitrierung  
(Dauer der Dosierphase: 1 h, Dauer der Nachreaktionsphase: 5 h)

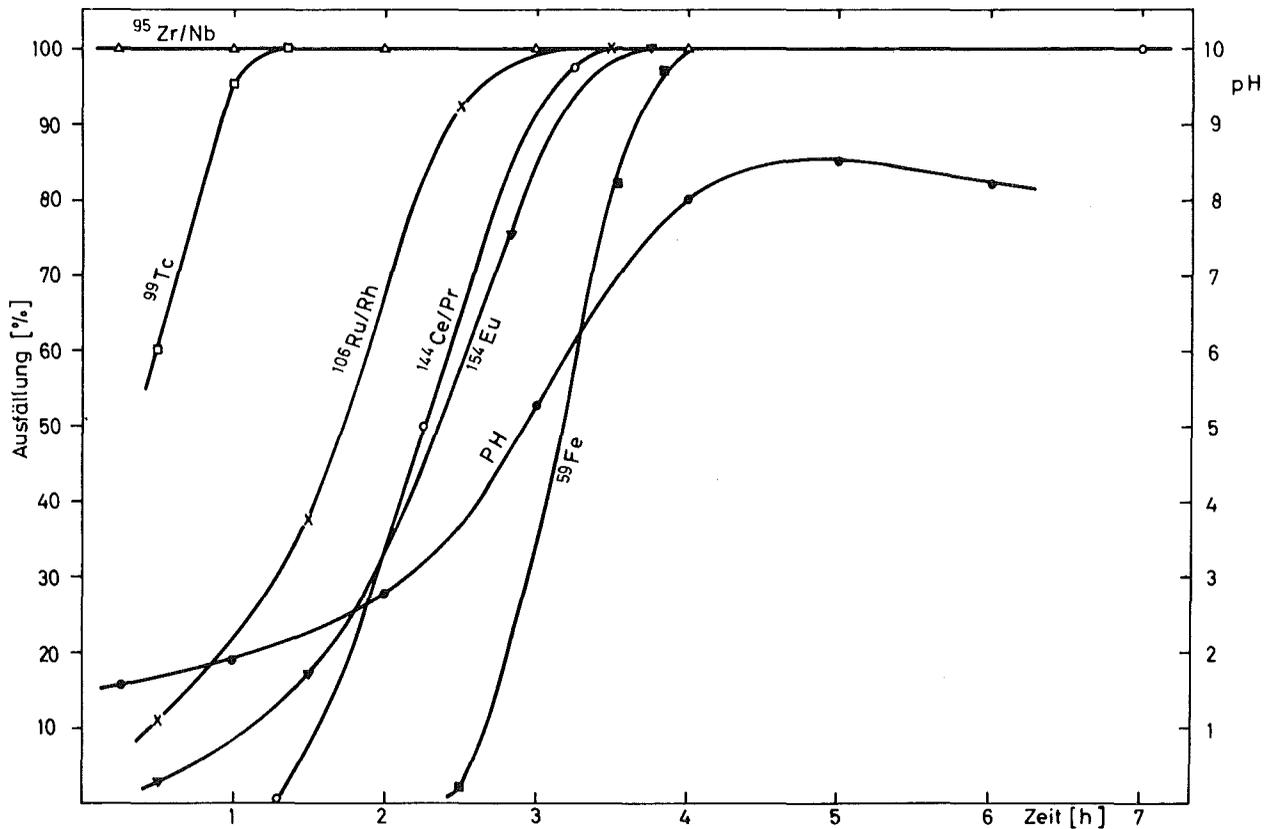


Abb. 6 Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung

in der Reihenfolge Zr, Tc, Ru, Ce, Fe ausfallen (Abb. 6). Dabei wurden Dekontaminationsfaktoren von einigen Hundert bis Tausend erreicht. Nach dem Zentrifugieren waren alle Lösungen klar. Proben, die nach vier Stunden entnommen wurden, waren farblos; die Niederschläge hatten sich gut abgesetzt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein Unterschub an Reaktionsmittel ( $\text{HCOOH:H}^+ = 1,8$ ) verwendet (Abb. 7), so daß sich ein niedrigerer End-pH-Wert einstellte. Dabei wurden  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  und  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Rh}$  praktisch vollständig entfernt ( $\text{DF} > 1\ 000$ ),  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Pr}$  jedoch nur zu etwa 45 o/o. Lösungsproben, die nach vier Stunden entnommen wurden, waren farblos; der Niederschlag war schwarz.

Bei Versuchen mit größerem Unterschub ( $\text{HCOOH:H}^+ = 1,6$ ) liegt der am Ende erreichte pH noch niedriger (Abb. 8). Dabei wird  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  vollständig entfernt ( $\text{DF} > 1\ 000$ ), jedoch nur noch 78 o/o des  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Rh}$ ; Ce und Fe werden überhaupt nicht mehr ausgefällt.

Wenn man bis zu dem für die Actinidenextraktion angestrebten pH-Wert von 2 denitriert (partielle Denitrierung), dann werden Mo, Te und Zr durch Ausfällung entfernt (Mo und Te wurden chemisch im Niederschlag nachgewiesen). Andere störende Kationen, wie z.B. Ru und Fe bleiben zum Teil in Lösung. Der gewünschte End-pH-Wert läßt sich in diesem Bereich nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  pH-Einheiten einstellen.

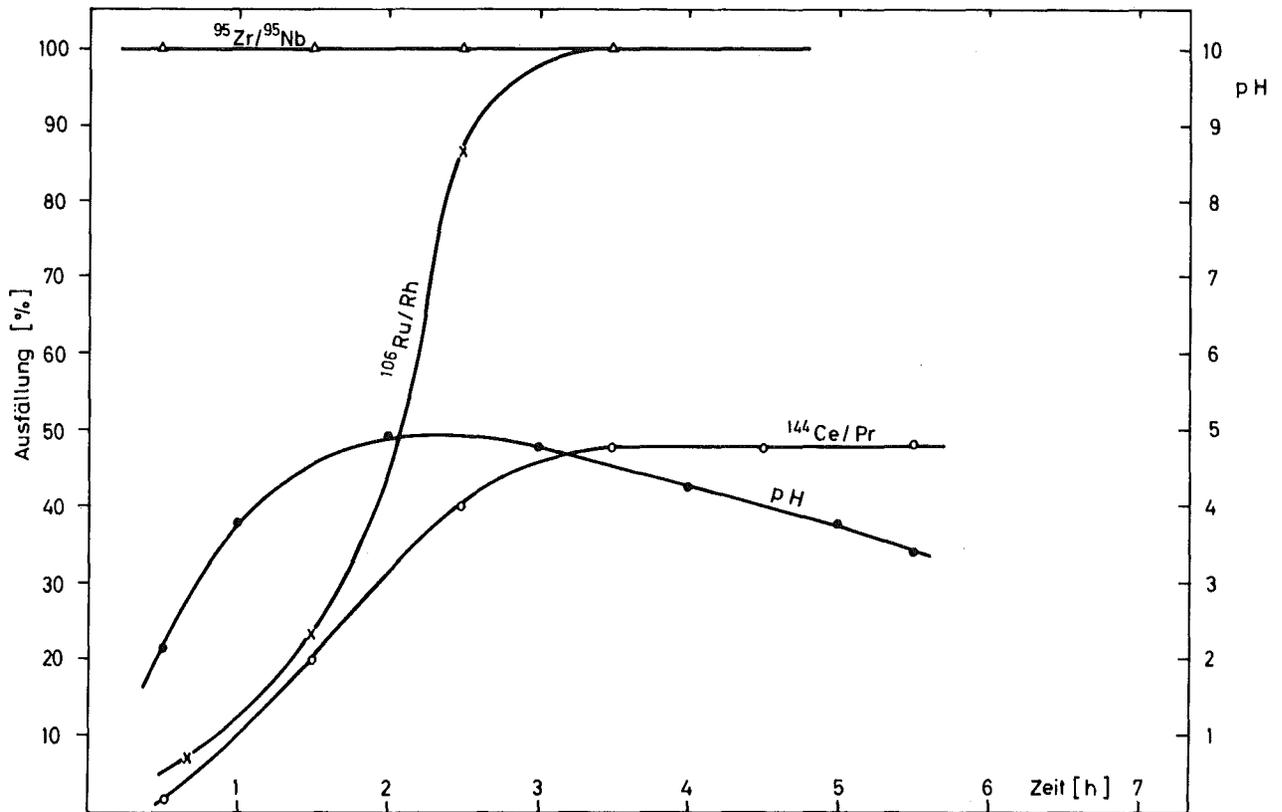


Abb. 7 Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung ( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 1,8$ )

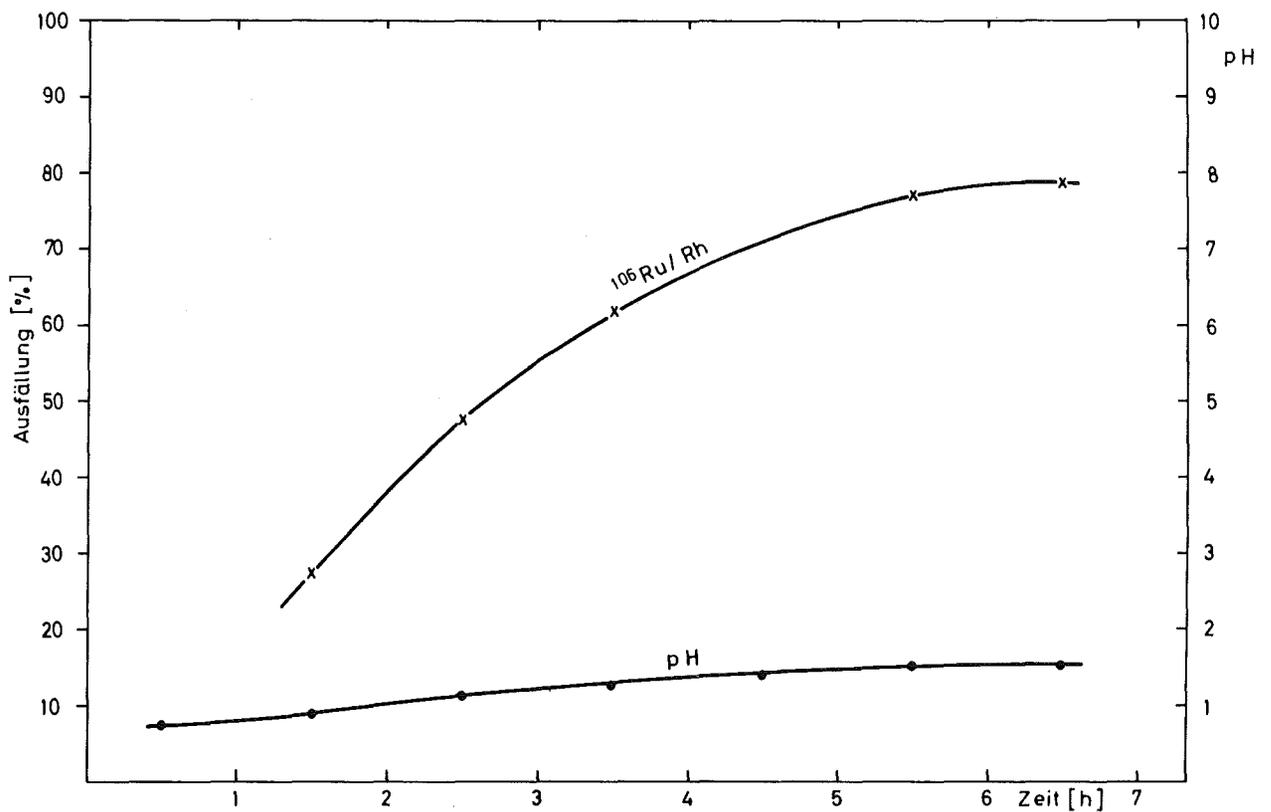


Abb. 8 Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung ( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 1,6$ )

## 2.5 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

### 2.5.1 Laboruntersuchungen

W. Guber, J. Saidl

Für die Laboruntersuchungen wurden simulierte inaktive Modelllösungen verwendet, deren Zusammensetzung möglichst genau den echten Spaltproduktlösungen entspricht (vgl. [2]. S. 42, 43). Weggelassen werden Technetium, Promethium und die Transurane sowie einige in sehr kleinen Mengen vorkommende Spaltprodukte; die seltenen und teuren Bestandteile werden teilweise durch ähnliche, aber billigere ersetzt.

Bei Versuchen, den maximalen und optimalen Sättigungsgrad des Grundglases mit Spaltprodukten zu bestimmen, zeigte sich, daß die Verwendung von natürlich vorkommenden Materialien (Tabelle 4) als Glasbildner wegen ihres hohen Gehaltes an Glaswandlern und Ballaststoffen wenig günstig ist: die Aufnahmefähigkeit für Spaltprodukte ist beschränkt und die Produkte sind chemisch wenig beständig und neigen zur Rekristallisation. Dazu kommt, daß die Zusammensetzung der natürlichen Rohstoffe nie konstant ist. Alle diese Gesichtspunkte sprechen für die Überlegenheit der vollsynthetischen Gläser.

Das bis jetzt verfolgte Ziel, ein Glas mit einer Schmelztemperatur von ungefähr  $1100^{\circ}\text{C}$  (Viskosität 100 Poise) zu finden, ließ sich erreichen. Diese Schmelztemperatur hat sich jedoch als etwas zu hoch erwiesen, weil die Wände des Schmelztiegels aus Inconel 600 aus Sicherheitsgründen nicht höher als auf  $1100^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden dürfen, so daß in der Mitte des Tiegels nicht mehr als  $1000^{\circ}\text{C}$  herrschen.

Tabelle 4: Zusammensetzung einiger natürlicher Gesteinsrohstoffe (Gew.o/o)

	Nephelin-Syenit (Canada)	Basalt durchschnittlich von bis		Pelagonit-Tuff (Eifel) (Filtrolit)	Phonolith	Alkaligranit
SiO <sub>2</sub>	60,0	40	48	37,95	56,56	75,22
TiO <sub>2</sub>		1	5	1,31	0,23	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,2	10	17	15,16	21,31	9,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	3	10	9,25	1,03	2,31
FeO		1	9	-	1,79	2,19
MnO	-	0	0,3	-	0,11	0,17
MgO	Spuren	3	12	5,31	0,15	0,10
CaO	0,3	7	13	12,29	1,24	1,08
Na <sub>2</sub> O	11,1	2	3,5	3,51	0,47	4,78
K <sub>2</sub> O	5,0	1	2	3,61	5,25	4,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0	1,5	-	0,1	-
H <sub>2</sub> O	0,3			10,6	+ CO <sub>2</sub> 2,55	0,31

Gläser, die bei dieser Temperatur durchgeschmolzen sind, zählt man schon zu den niedrigschmelzenden. Der Schmelzpunkt kann durch Zugabe von Alkalioxiden erniedrigt werden, was aber die chemische Beständigkeit des Glases verschlechtert. Auch andere Oxide, die aus der Spaltproduktlösung stammen, setzen die Schmelztemperatur herab.

Um die chemische Beständigkeit niedrigschmelzender Glasprodukte zu verbessern, wurden Borosilikatgläser mit hohem Gehalt an  $\text{TiO}_2$  hergestellt. Dazu wurden in einem einfachen quaternären Glas die Gewichtsanteile an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  beibehalten und der  $\text{TiO}_2$ -Anteil auf Kosten von  $\text{SiO}_2$  erhöht. Tabelle 5 und Abb. 9 zeigen, daß auch bei sinkendem Anteil an  $\text{SiO}_2$  die hydrolytische Beständigkeit erhalten bleibt.

Endziel der Untersuchungen war, eine Glaszusammensetzung zu finden, die der Abfalllösung angepaßt ist. So wird die überwiegende Menge vieler erforderlicher Bestandteile wie  $\text{Na}_2\text{O}$  und anderer Oxide von der Abfalllösung geliefert, so daß die Glasfritte als Vorprodukt für die endgültige Schmelze an diesen Oxiden abgereichert sein muß.

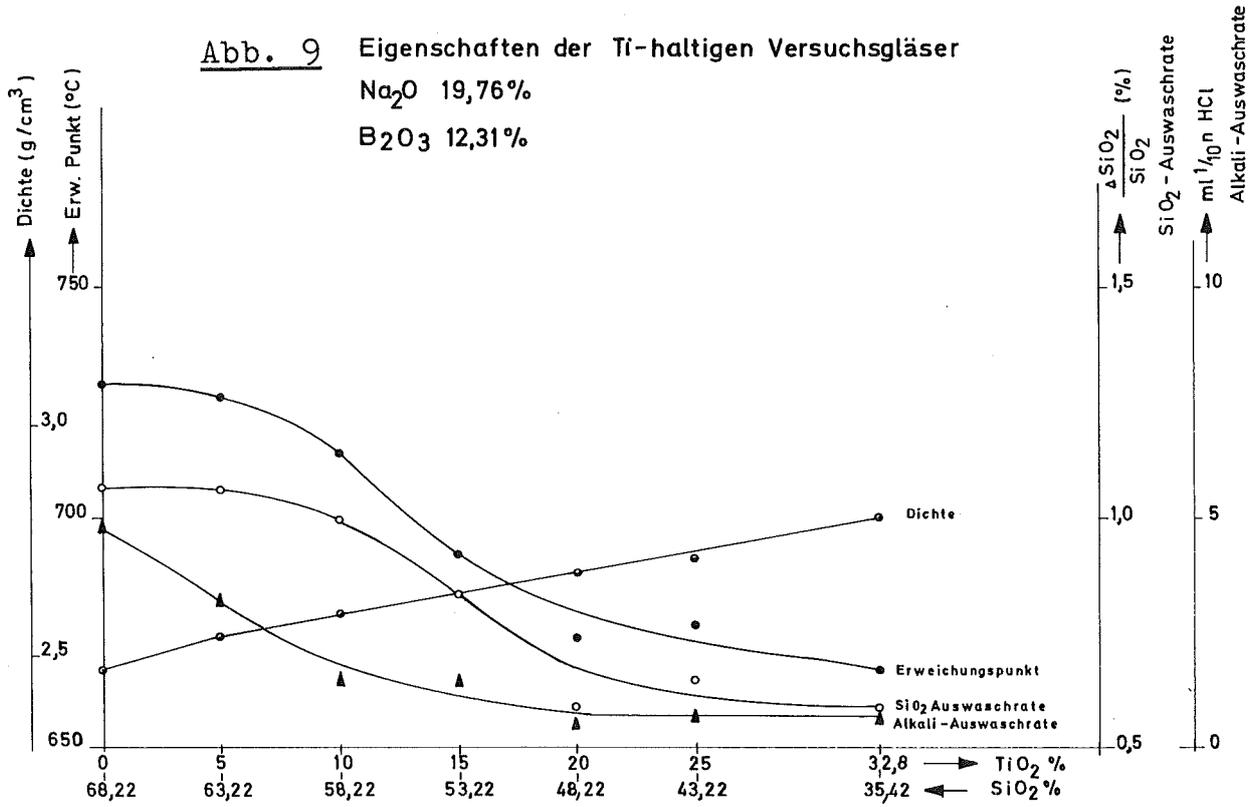
Zur Bestimmung der optimalen Schmelzdauer wurden einige Grundgläser und Glasprodukte mit 20 Gew.o/o simultierten Spaltproduktoxiden bis zu 6 Stunden bei  $1200^\circ\text{C}$  geschmolzen. Nach dem Erstarren wurden die Produkte gemahlen, gesiebt und an der Fraktion zwischen 0,315 und 0,5 mm nach DIN 12111 die Auslaugbarkeit bestimmt. Als optimale Schmelzdauer ergaben sich 4 Stunden. Eine Vorbehandlung des Glasgrießes mit Aceton oder Äthanol hatte keine nennenswerte Auswirkung auf die Streubreite der gemessenen Auswaschraten. Tabelle 6 zeigt einige Ergebnisse.

Besonders eingehend wurde der Viskositätsverlauf der Glasschmelzen untersucht. Das geschmolzene Gemisch enthält anfänglich noch

Tabelle 5: Zusammensetzungen und Eigenschaften von titanoxidhaltigen Gläsern

Glas Nr.		0	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	Gew.o/o	-	35,4	43,2	48,2	53,2	58,2	63,2	68,2
	Mol o/o	-	39,2	47,4	52,4	56,5	61,0	65,6	70,0
Na <sub>2</sub> O	Gew.o/o	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
	Mol o/o	23,4	21,8	20,6	20,4	20,0	19,7	19,6	19,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.o/o	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3
	Mol o/o	13,2	11,9	11,6	11,5	11,3	11,1	11,1	10,9
TiO <sub>2</sub>	Gew.o/o	68,2	32,8	25,0	20,0	15,0	10,0	5,0	-
	Mol o/o	63,4	27,3	20,5	16,3	12,0	7,9	3,9	-
Dichte	glas.	-	2,801	2,705	2,682	2,639	2,591	2,540	2,471
	krist.	2,981	2,870	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O-Auswaschrate (mg Na <sub>2</sub> O/g)		101,0	0,44	0,46	0,26	0,96	1,21	1,7	2,0
SiO <sub>2</sub> -Auswaschrate (mg SiO <sub>2</sub> /g)		-	0,025	0,4	0,8	0,83	1,1	1,68	1,6
Erweichungspunkt (° C) mikroskopisch		-	667	677	674	692	714	726	729

**Abb. 9** Eigenschaften der Ti-haltigen Versuchsgläser  
 $\text{Na}_2\text{O}$  19,76%  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  12,31%



$\eta$  Poise

**Abb. 10** Temperaturverlauf der Viskosität von verschiedenen Versuchsgläsern.

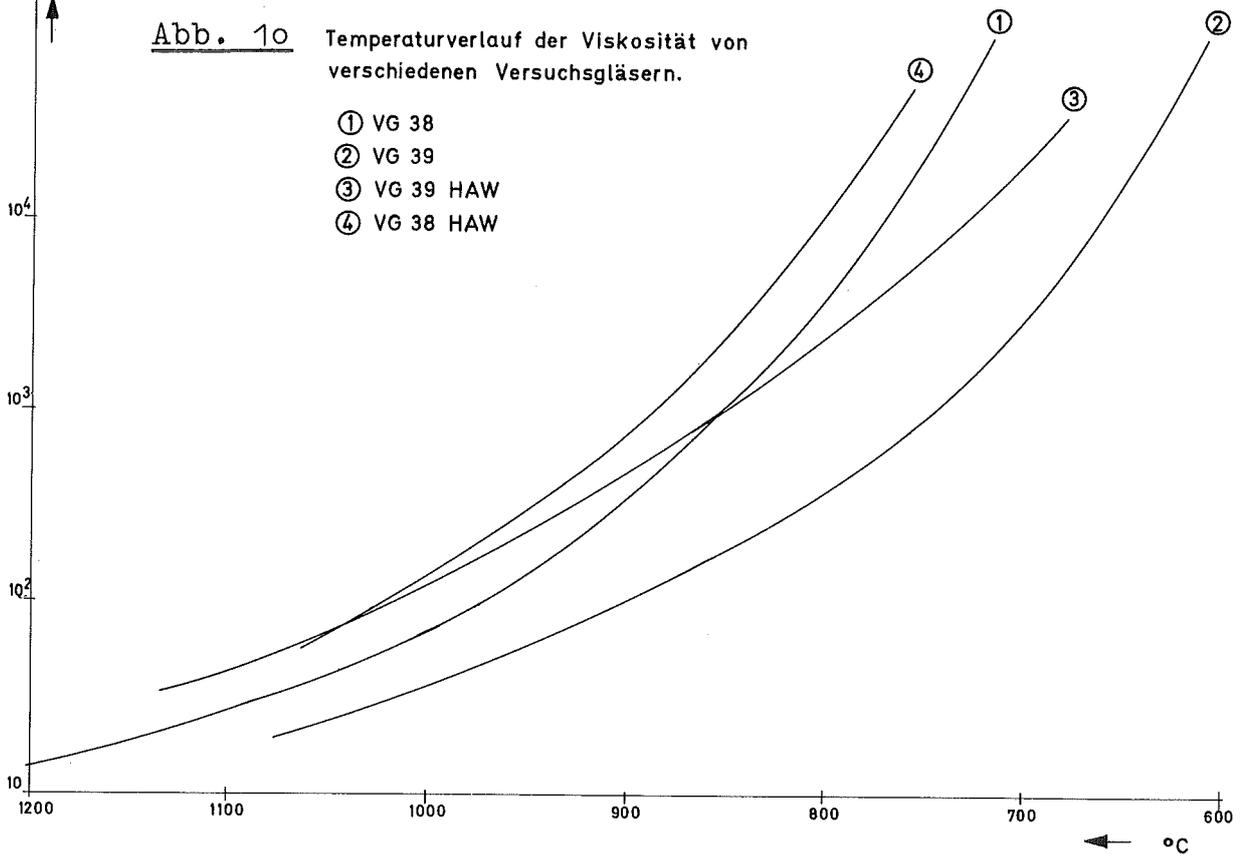


Tabelle 6: Einfluß der Schmelzdauer auf die Eigenschaften des Glasproduktes  
 Einfluß der Vorbehandlung (Abspülung mit Aceton, Äthanol) des Grießes auf die Auswaschraten.  
 Verwendetes Glas: VG 39 + 19 Gew.o/o HAW-Oxide

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a <sup>+</sup>	7b <sup>+</sup>	7c <sup>+</sup>
Schmelztemperatur, h	2	4	6	4	4	4	6	6	6
Vorbehandlung des Grießes	-	-	-	Aceton	Äthanol	nicht vorbehandelt	-	-	-
Schmelztemperatur ° C (Mikroskop)	641	643	637	-	-	-	-	-	-
Auswaschratesi SiO <sub>2</sub> mg/g/h/100° C	0,152	0,206	0,230	0,206	0,189	0,176	0,268	0,191	0,234
Auswaschratesi Na <sub>2</sub> O mg/g/h/100° C	0,493	0,338	0,355	0,338	0,353	0,386	0,381	0,329	0,355

+ Parallelproben

Alkalinitrate, die sich erst während des Schmelzvorganges unter Entwicklung von nitrosen Gasen zersetzen. Die Viskosität beeinflusst, wie schnell und wie vollständig diese ausgetrieben werden. Ferner ist sie für die Entleerung des Schmelztiiegels von Bedeutung.

Die einzelnen Bestandteile beeinflussen die Viskosität der Glasschmelzen. Aus praktischen Gründen wurden die Untersuchungen auf den Temperaturbereich zwischen Schmelzen und Tempern begrenzt. Abb. 10 zeigt den Viskositätsverlauf für zwei Grundgläser und für zwei daraus erschmolzene Glasprodukte mit etwa 20 Gew.o/o Spaltproduktoxiden. Wie ersichtlich, bewirken diese einen Anstieg der Viskosität. Da zum Entleeren des Schmelztiiegels die Viskosität höchstens  $10^2$  Poise betragen darf, ist auch damit eine Grenze des Spaltproduktgehaltes gegeben.

Einige Grundgläser, die sich nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis besonders gut für die verwendeten Abfallösungen eignen, sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. In der Regel wird VG 38 verwendet, das einen Kompromiß zwischen den verschiedenen, einander widersprechenden Anforderungen darstellt. Auch VG 30 ist allgemein verwendbar, VG 32 und VG 36 dagegen haben eine zu hohe Auswaschrates bzw. eine zu hohe Schmelztemperatur. Das  $\text{Li}_2\text{O}$ -haltige VG 39 findet für Spezialzwecke Anwendung.

Tabelle 7: Zusammensetzungen in Gew.o/o und Eigenschaften einiger vorfabrizierter Glasarten

	VG 30	VG 32	VG 36	VG 38	VG 39
SiO <sub>2</sub>	55	50	55	52,5	54,3
TiO <sub>2</sub>	10	10	10	10	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	10	7,5	2,5	6,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	7,5	10	9
CaO	5	5	5	5	-
Na <sub>2</sub> O	20	20	15	20	13,3
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	6,7
Dichte	2,79	2,81	2,77	2,69	2,67
Schmelztemperatur °C (Mikroskop)	699	737	780	692	611
Auswaschrate für SiO <sub>2</sub> (mg SiO <sub>2</sub> /g)	0,183 0,199	0,185 0,167	0,183 0,183	0,554 0,573	
Auswaschrate für Na <sub>2</sub> O (mg Na <sub>2</sub> O/g)	0,406 0,455	1,608 2,024	0,161 0,186	0,596 0,576	

## 2.5.2 Versuche in der Heißen Zelle

W. Guber, W. Müller, J. Saidl

### Inaktive Versuche

Als Vorversuche für den hochaktiven Betrieb der Heißen Zelle wurde eine Reihe von inaktiven Versuchen durchgeführt. Dabei ließ sich die Bedienungstechnik befriedigend beherrschen, jedoch zeigten sich Mängel in der Konstruktion und Ausstattung der Heißen Zelle, die einen größeren Umbau zur Folge hatten.

Besonderes Augenmerk wurde dem Verlauf des Denitrierungsprozesses gewidmet. An Proben, die während des Denitrierungsprozesses aus der Anlage entnommen und aus der Heißen Zelle herausgeschleust wurden, hat man  $H^+$ - und  $NO_3^-$ -Konzentrationen gemessen. Dies geschah fernbedient in einer bleiabgeschirmten Spezialbox. Zunächst wurde durch potentiometrische Titration die  $H^+$ -Konzentration gemessen und anschließend nach entsprechender Verdünnung mit einer ionenselektiven Elektrode (Mod. 92-07 ORION) der  $NO_3^-$ -Gehalt bestimmt. Die Elektroden wurden zusammen mit zwei fernbedienten Pipetten auf einem drehbaren Meßkopf innerhalb der Box befestigt. Diese Bestimmungen verliefen zufriedenstellend mit einem relativen Meßfehler von maximal 15 o/o. Trotzdem ist fraglich, ob sie im hochaktiven Betrieb als "in-line"-Methode verwendet werden können, da die Elektrode alle 3 bis 4 Wochen gewartet werden muß, wobei eine Fernbedienung unmöglich ist.

Die Messung der Radioaktivität erfolgte - nach Probenahme und Verdünnung mit Hilfe der fernbedienten Pipetten - je nach Bedarf in einem Großflächen-Methan-Durchflußzähler, einem einfachen Szintillationszähler oder einem 400-Kanal- $\gamma$ -Spektrometer. Wegen der starken Verdünnung, die vor der Messung notwendig ist, haben die Ergebnisse einen mittleren Fehler von  $\pm 10$  o/o, was aber für die praktische Auswertung ausreicht.

Bevor ein Glasblock mit eingeschmolzenen Spaltprodukten zum Abtransport freigegeben wird, muß eine Reihe von Eigenschaften bestimmt werden, darunter der Gehalt an radioaktiven Stoffen (spezifische Aktivität), die chemische Beständigkeit (Auslaugrate) und die Dichte. Ferner sind Untersuchungen über die maximal erreichbare spezifische Aktivität im Glas, die Verteilung der Spaltprodukte im Glas, die Flüchtigkeit einzelner Bestandteile usw. vorgesehen. Daher wurde gleichzeitig mit dem Umbau der Prozeßzelle eine weitere Zelle ausgebaut, in der diese Untersuchungen durchgeführt werden können. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

### Hochaktive Versuche

Zum Überprüfen der Laborverfestigungsanlage unter hochaktiven Bedingungen wurden zwei Versuche mit dem Isotop  $^{56}\text{Mn}$  durchgeführt.  $^{56}\text{Mn}$  wurde gewählt, weil es anfänglich eine hohe Aktivität und energiereiche Strahlung liefert, infolge seiner Halbwertszeit von 2,58 h aber nach kurzer Zeit zerfallen ist, so daß die Heiße Zelle nach Ablauf der Versuche alsbald wieder für Umbauarbeiten frei ist.

Es wurden zwei Versuche durchgeführt, die ähnlich verliefen. 60 g metallisches Mangan (Korngröße etwa 2 mm) wurden im Reaktor FR 2 bis zu einer Gesamtaktivität von etwa 20 000 Ci bestrahlt, anschließend in Wasser eingelegt und durch langsame Zugabe von konzentrierter Salpetersäure vorsichtig aufgelöst. Durch Zugabe von simulierten Spaltprodukten wurde eine Mischung hergestellt, die, abgesehen von dem Gehalt an  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , annähernd der üblichen Abfalllösung entsprach.

Während dieser Operation wurden folgende Dosisleistungen gemessen:

in der Zelle vor dem Fenster	$\geq$	10 000	r/h
an der Außenfläche des Fensters		18	mr/h
40 cm vor dem Fenster (Arbeitsabstand)		2,5	mr/h

Insgesamt wurden pro Charge 1,5 l der hochaktiven Lösung denitriert. Die Dosiergeschwindigkeit in die auf 100° C vorerhitzte Ameisensäure betrug 24 ml/min. Die Endkonzentration an Nitrat war vom Gehalt an Alkali- und Erdalkalinitraten abhängig, da diese von Ameisensäure nicht zersetzt werden. Die denitrierte Lösung wurde in Portionen von 65 ml in Abständen von 10 Minuten zu 540 g auf 150 bis 200° C vorerhitzter Glasfritte zugegeben. Die Zugabe und das Eindampfen der Lösung dauerten 5,5 Stunden, das Glasschmelzen 7 Stunden. Die Schmelze wurde dann in die auf 600° C vorgeheizte Kokille abgelassen und innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Gesamtversuchsdauer betrug 27,5 Stunden.

### Schlußfolgerungen

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Verglasungsanlage in der Heißen Zelle im wesentlichen für ihre Zwecke geeignet ist. Es ergab sich jedoch die Notwendigkeit für einige Änderungen, die beim anschließenden Umbau vorgenommen werden sollen. Dazu gehören unter anderem die Einrichtung einer Laborzelle für präparative und analytische Arbeiten nebst Verbindungskanal, die Vergrößerung der hinteren Schleuse, Ersatz einiger Ventile und Pumpen und die Anpassung mehrerer Verschlüsse, Ventile, Hähne, Schrauben usw. an den fernbedienten Betrieb. Nach abgeschlossenem Umbau kann die Verfestigungsanlage vollständig durch fernbediente Manipulationen demontiert und aus der Zelle entfernt werden.

### 2.5.3 Inaktive Pilot-Anlage zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktabfallösungen

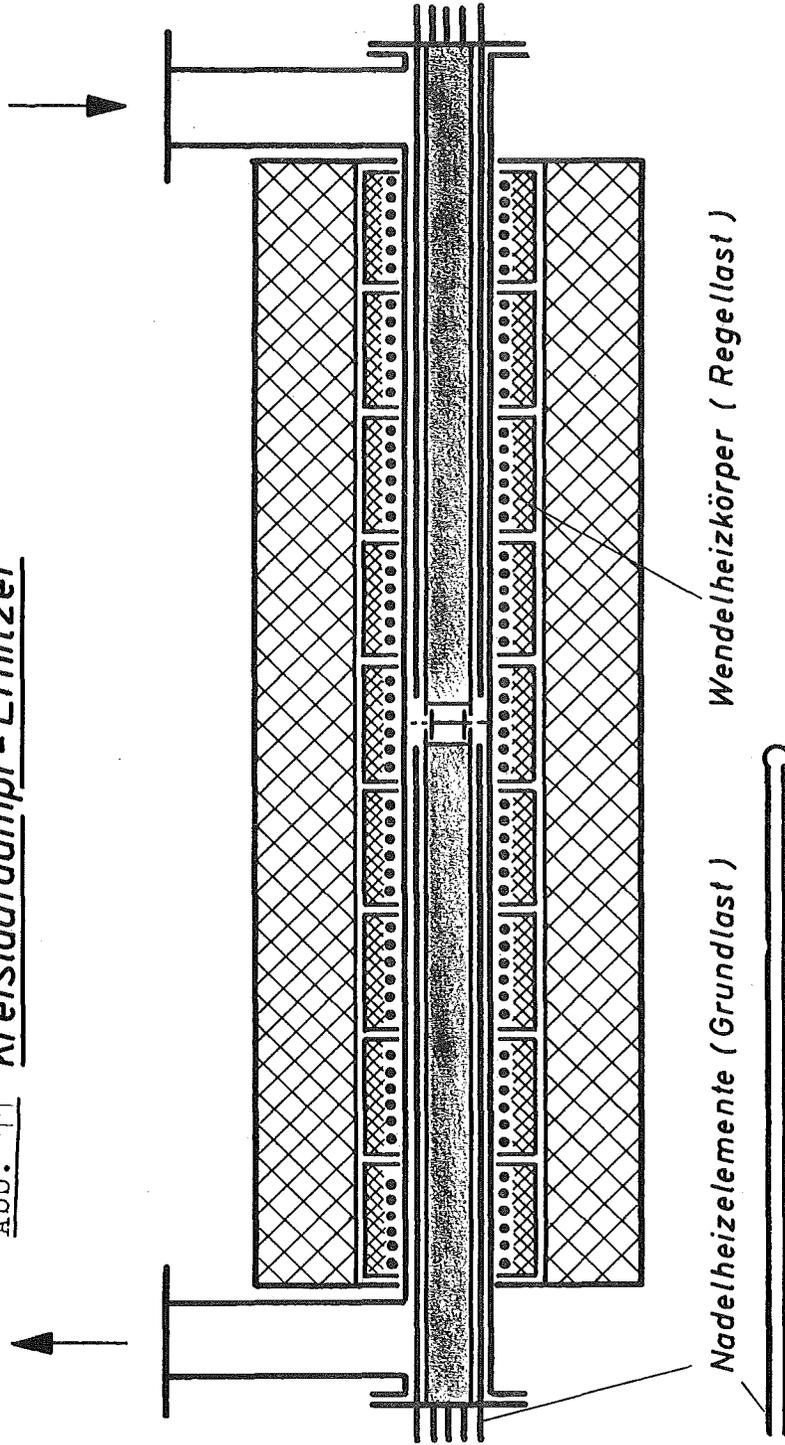
W. Guber, G. Schubert

Die bereits im Vorjahr beschriebene [2] Pilot-Verfestigungsanlage konnte, bedingt durch einen totalen Umbau der Betriebs-halle, im Jahre 1971 nur eine begrenzte Zeit (insgesamt knapp 5 Monate) betrieben werden. Die in diesem Zeitraum gemachten Betriebserfahrungen sollen hier beschrieben und diskutiert werden. Sie dienten der funktionellen Erprobung der einzelnen Elemente der Anlage sowie der Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen.

#### Dampfüberhitzer

Zum Betrieb des Sprühkalzinators wird Sattedampf (6 atü, 164° C) verwendet, der dann in drei getrennten Überhitzern für Zerstäubungsdampf, Treibdampf für die Dampfstrahlpumpe zur Erhaltung des Dampfkreislaufes und für den Kreislaufdampf auf entsprechende Betriebstemperaturen gebracht wird. Gemäß den angestrebten Auslegedaten soll die Temperatur des Zerstäubungsdampfes nicht unter 300° C, des Treibdampfes 400° C und des Kreislaufdampfes 650° C betragen. Diese Temperaturen waren mit der ersten Ausführung der Überhitzer nur schwer erreichbar. Dies führte zunächst zu einer Umkonstruktion der elektrischen Überhitzer für den Kreislaufdampf. Die Heizleistung wurde auf 45 kW erhöht, so daß man bei einem Dampfkreislauf von ca. 170 kg/h ( $\sim 578 \text{ m}^3/\text{h}$ ) leicht zu der Betriebstemperatur zwischen 600° C und 650° C kam. Die Hauptheizung bestand aus 9 nadelförmigen Heizelementen einer Leistung von je 3,7 kW. Eine Zusatzheizung der Leistung von 11,7 kW wurde zur genauen Regelung der Dampftemperatur benutzt (Abb. 11). Die Nadelheizelemente hatten eine Ummantelung aus Incoloy 800. Korrosionstests an diesem Material bestätigten seine gute Eignung bei den herrschenden Betriebsbedingungen.

Abb. 11 Kreislaufdampf - Erhitzer



In diesem Zusammenhang sei auf die Korrosionsuntersuchungen hingewiesen, die im Institut für Material- und Festkörperforschung der GfK von S. Leistikow und Mitarbeitern [3, 4, 5] durchgeführt wurden. Im Rahmen dieses Programms wurden auch einige von uns angelieferte Proben in Heißdampf (620° C, 1 at) mit ca. 5 ppm O<sub>2</sub> mit einer Zeitdauer von 1000 und mehr Stunden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Verhalten verschiedener Materialien bei der Heißdampfkorrosion (1000 Stunden bei 620° C und 1 at).

Material	Metallverlust [mg/dm <sup>2</sup> ]
1.4301 (V2A Supra)	36,00
1.4541 (V2A Extra)	930,00
1.4571 (V4A Extra)	150,00
1.4961	25,50
1.4876 (Incoloy 800)	38,00
2.4816 (Incoloy 600)	8,70
2.4841 (Thermax 11A)	4,40

Es scheint, daß Materialien wie 2.4841 (Thermax 11A) und 2.4816 (Inconel 600) hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit am besten geeignet sind. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Kaltverformung des Materials einen großen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit ausübt und entsprechend bei der Fertigung berücksichtigt werden muß [5].

#### Dampfdurchsatz und Kalzinattransport

Um die gewünschte Heizkapazität im Kalzinatorturm zu erreichen, mußte der Kreislaufdampfdurchsatz von ursprünglich 130 kg/h

auf 170 kg/h erhöht werden. Dies geschah durch den Einsatz eines neuen Dampfstrahlers größerer Leistung. Damit wurde für **einen** Feed-Durchsatz von ca. 30 l/h eine Betriebstemperatur in der Mitte des Kalzinatorturmes von 450° C erreicht, wobei die Wandtemperatur knapp unterhalb 400° C blieb.

Bei den ersten Sprühversuchen war die Kreislaufdampf-Menge und damit die Transportgeschwindigkeit des Kalzinats im Turm und in der Verbindungsleitung zu der Filtereinheit so gering, daß sich ca. 50 o/o des Kalzinats an den Turmwänden und insbesondere im Verbindungsrohr ablagerte. Durch die Reduzierung des Durchmessers des Verbindungsrohres von 100 mm auf 38 mm und Erhöhung des Kreisdampfdurchsatzes wurde erreicht, daß in den ersten Betriebsstunden über 90 Gew.o/o des Kalzinats zu der Filtereinheit transportiert wurden. Mit der Zeit bildete sich ein dynamisches Gleichgewicht im System. Der Wandbelag an den Turmwänden blieb konstant unter 1 mm Dicke, das Transportrohr blieb frei von Ablagerungen. Das Kalzinat lagerte sich als sehr lockere Schicht ab, die nur beim Feuchtwerden eine leicht abwaschbare Kruste bildete. Das ist ein unbestreitbarer Vorteil des dampfbeheizten Kalzinators gegenüber dem wandbeheizten Kalzinators, wie er in der WSEP-Anlage in Hanford [6] verwendet wird.

#### Feed-System und die Zerstäubungsdüse

Wie bereits beschrieben [2], kann der Kalzinator unter zwei verschiedenen Bedingungen betrieben werden. Einmal kann die Spaltproduktlösung allein im Kalzinator zerstäubt und kalziniert werden, und erst danach werden die Glasbildner in den Schmelztiegel zugeführt. Dabei liegt die Schwierigkeit in der gut abgestimmten Dosierung und Mischung der Festsubstanzen (Kalzinat und Glaskomponenten) im Schmelztiegel. Bei der anderen Betriebsart wird die Abfalllösung in einer Mischstufe mit den Glaskomponenten zu einer Suspension vermischt und

dann erst zerstäubt. Das bewirkt eine innige Mischung der Spaltproduktverbindungen mit den Glaskomponenten, was den Schmelzprozess erleichtert und die Qualität des Glases verbessert, jedoch hat man mit Schwierigkeiten beim Pumpen und Zerstäuben der Suspension zu kämpfen. Die Versuche wurden in der letztgenannten Weise durchgeführt, wobei eine rotierende Verdrängerpumpe (MOHNO- bzw. ORLITA-Pumpe) benutzt wurde.

Tabelle 9 gibt die Zusammensetzung der simulierten Spaltproduktlösung und die Mengen der zugesetzten glasbildenden Substanzen an (alles umgerechnet auf Oxide).

Es handelt sich um eine simulierte HAW-Lösung nach der Verarbeitung von LWR-Brennelementen (vgl. Tabelle 7 in [2]). Dabei sind folgende Vereinfachungen vorgenommen worden: Cs und Rb wurden ersetzt durch Na; La, Nd, Pr und Ce durch Ca; Y, Ru durch Fe; Tc durch Mn; Rh durch Co; Pd durch Ni; Zr durch Ti und U + Actinide durch Pb. Diese Mischung ist nicht ganz der ursprünglichen Zusammensetzung adäquat, aber so abgestimmt, daß sie mit den zugefügten Glaskomponenten ein gut schmelzendes Glas gibt. Tabelle 10 zeigt die Zusammensetzung eines solchen Glases.

Die entsprechend zusammengesetzte Feed-Mischung aus simulierten Spaltproduktverbindungen und glasbildenden Substanzen ist ein dünnflüssiger Brei mit einer Dichte von ca.  $1,21 \text{ g/cm}^3$  und einer Viskosität von ca. 6 Poises. Sie läßt sich gut mit einer Verdränger-Dosierpumpe zu der Zerstäubungsdüse fördern und dosieren.

Schwierigkeiten ergaben sich durch Verstopfung der Feed-Leitung der Zerstäubungsdüse infolge zu hoher Temperaturen. Bei den ursprünglich benutzten Zweistoffzerstäubungsdüsen der Firma Spraying Systems Co (USA) 1/4 IBCSSA bzw. 5 A sowie der

Tabelle 9: Zusammensetzung der vereinfachten simulierten Spaltproduktlösung und der zugefügten glasbildenden Substanzen.

Oxid	Konzentration [g/l]
<u>Simulierte Spaltproduktoxide</u>	
SrO	1,770
BaO	2,062
CaO	4,950
TiO <sub>2</sub>	4,400
MoO <sub>3</sub>	7,100
MnO <sub>2</sub>	1,030
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,740
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,250
NiO	0,900
Na <sub>2</sub> O	7,770
TeO <sub>2</sub>	0,770
PbO	1,522
CoO	0,407
SnO <sub>2</sub>	0,040
	<hr/>
	40,711
<u>Glasbildende Komponenten</u>	
SiO <sub>2</sub>	84,00
Na <sub>2</sub> O	34,70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,00
TiO <sub>2</sub>	16,00
CaO	8,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00
	<hr/>
	162,70
	<hr/>
	203,411
	*****

Tabelle 10: Zusammensetzung eines Versuchsglases für die Pilot-Verfestigungsanlage

Bestandteile	Konzentration [Gew.o/o]
<u>Glaskomponenten</u>	
SiO <sub>2</sub>	41,25
Na <sub>2</sub> O	17,05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,86
TiO <sub>2</sub>	7,86
CaO	3,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96
<u>Simulierte Spaltproduktoxide</u>	
	20,00
	<hr/>
	99,91
	*****

"internal mix"-Düse Setup 42 derselben Firma trocknete die Suspension in der Feed-Leitung und an der Austrittsöffnung der Düse (Abb. 12) häufig vorzeitig aus.

Das führte zu einer Neukonstruktion der Düse. Die zentral angeordnete Feed-Leitung ist von einem wassergekühlten Mantel umgeben, die Dampfzuleitung ist von der Feed-Leitung räumlich getrennt, und das ganze System ist wiederum mit einem thermisch isolierenden Mantel umgeben.

Abb. 13 zeigt einen Schnitt durch die Zerstäubungsdüse und Abb. 14 die Einzelteile der Düse. Die so konstruierte Zerstäubungsdüse arbeitet zuverlässig bei einem Durchsatz zwischen 6 und 40 l/h. Bei geeigneter Kühlung der Düse (ca. 10 l/h) und entsprechendem Durchsatz der zu zerstäubenden Suspension

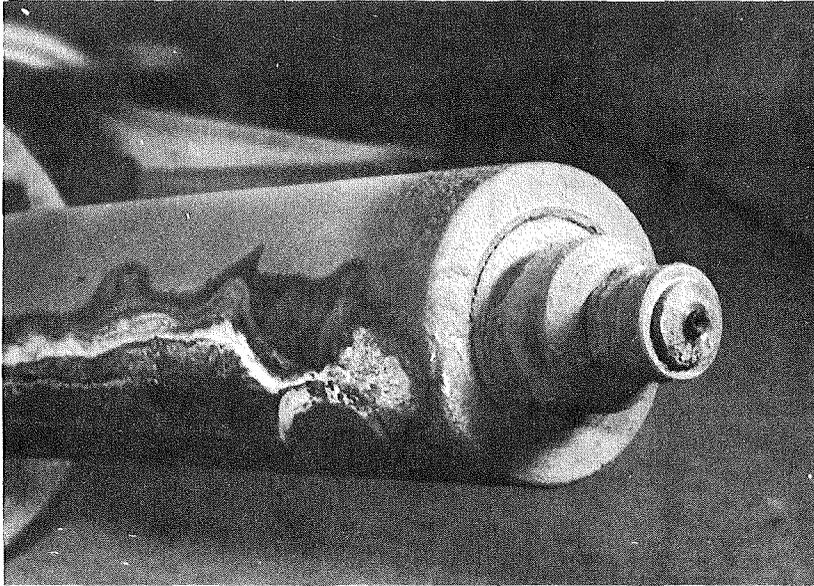


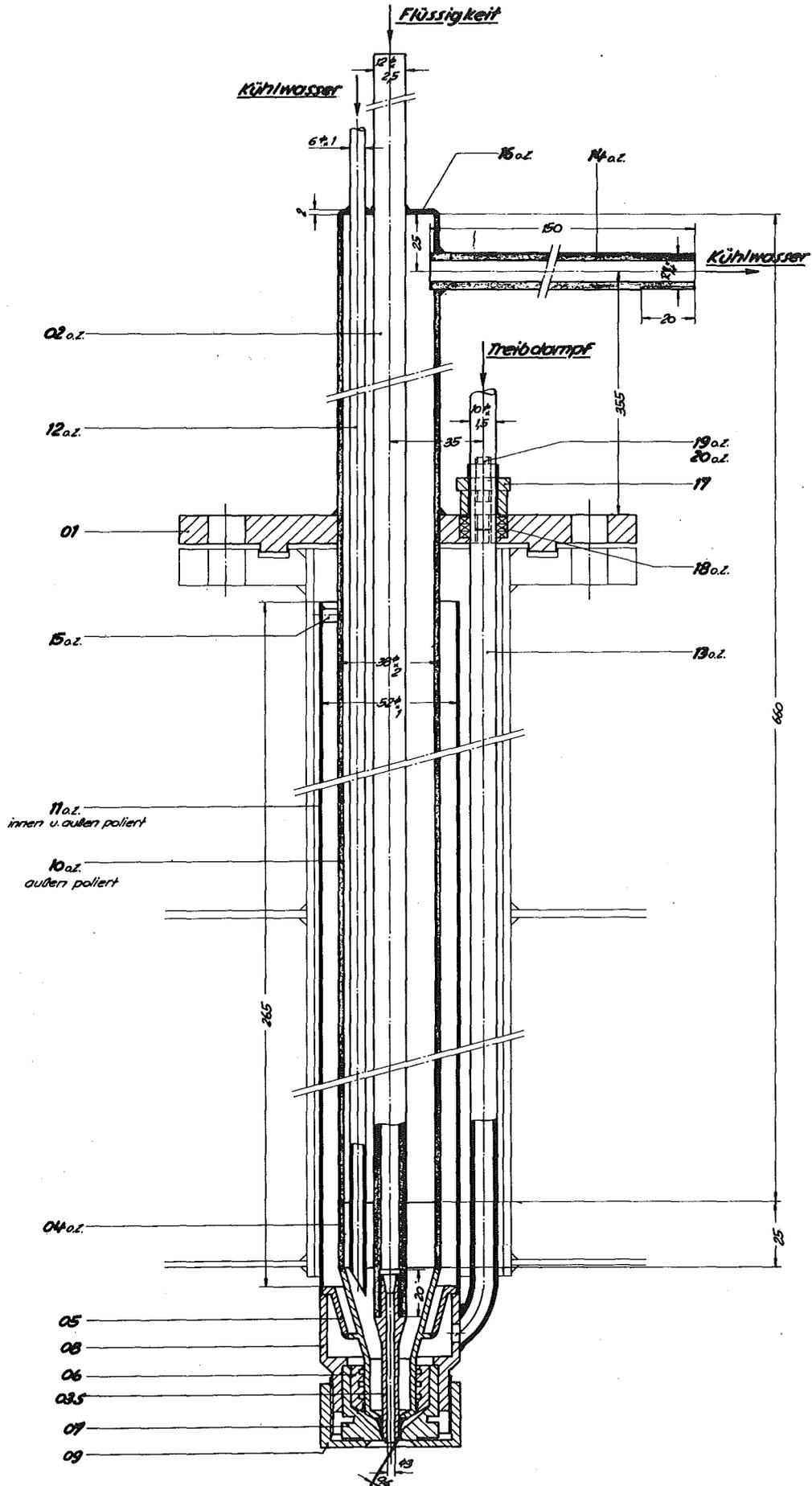
Abb. 12 Austrocknung des Feed an der Austrittsöffnung der Düse

ist die Gefahr der Verstopfung durch Austrocknen der Feed-Leitung stark herabgemindert.

### Filtereinheit

Die Abscheidung des Kalzinats erfolgt in der Kombination Zyklon-Metallsinterfilterkerzen. Diese sind aus Siper M R 1-2 (Werkstoff Nr. 4401) hergestellt und haben eine Porengröße von 2 bis 45  $\mu\text{m}$ . Die Filterkerzen werden durch Rückblasen mit überhitztem Dampf (Temperatur 350 bis 450° C) von den Pulverablagerungen gereinigt. Dabei bereitete die Rückblasreinigung zunächst einige Schwierigkeiten.

Der Druckabfall neuer Filterkerzen liegt bei ca. 200 mm WS und steigt bei Betrieb trotz Reinigung durch Rückblasen bis auf maximal 1200 mm WS. Durch speziell geformte Einblasdüsen



*Die genaue Länge der Leitungen sind an der vorhergehenden Situation angepaßt.*

Abb. 13 Neukonstruktion der thermisch isolierten, wassergekühlten Zweistoff-Zerstäubungsdüse

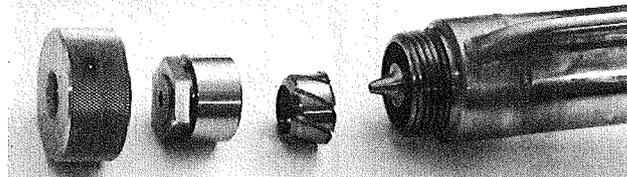


Abb. 14 Einzelteile der Zerstäubungsdüse

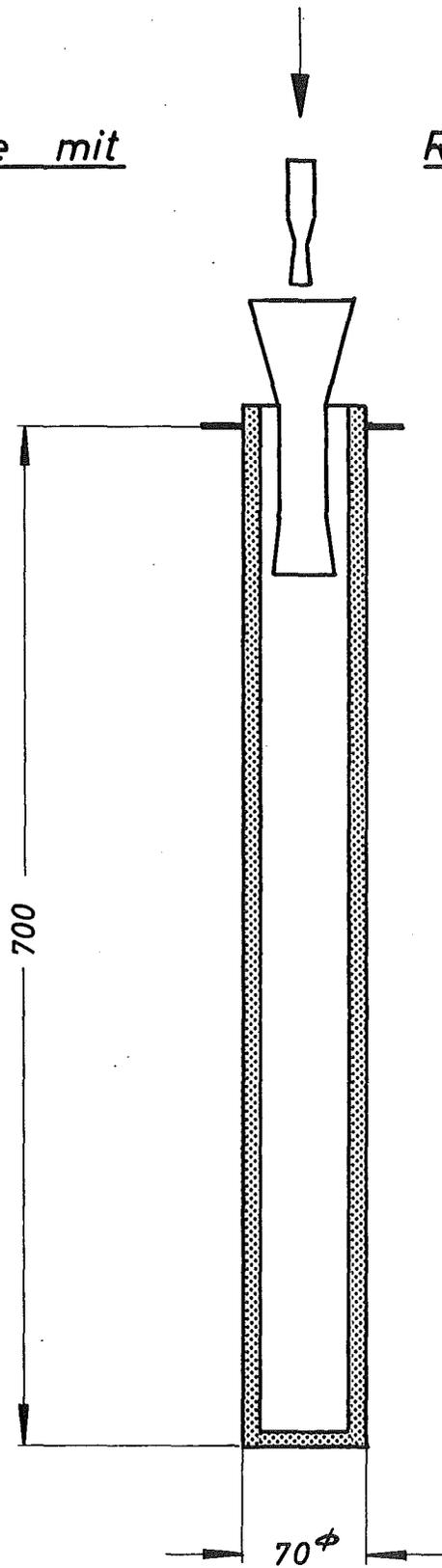
(eine Kombination aus Lavaldüse und Diffusor (Abb. 15)) am Kerzenkopf wird der für ein wirksames Rückblasen benötigte Druck zwischen 0,5 und 0,75 atü im Kerzenkörper erzeugt. Die Optimierung der Einblasdüsen sowie die Ermittlung der Druckwerte erfolgte auf einem separaten Prüfstand. Der Druck innerhalb der Filterkerzen während des Rückblasvorgangs wurde mit Manometern oder mit Piezoquarz-Druckmeßdosen innerhalb des Kerzenkörpers gemessen.

Die pneumatischen Ventile für die Steuerung des Rückblasvorgangs haben eine Betriebstemperatur von 450° C. Die Erstausführung der Ventile hielt dieser Temperatur nicht stand, wurde nach kurzer Betriebszeit undicht und mußte durch einen anderen Typ ersetzt werden. Die neuen Ventile der Firma Klinger Typ Klingeromatic Krd 15/M zeigten nach einem Probebetrieb mit 100 000 Schaltungen noch keinerlei Schäden.

Abb. 15

Filterkerze mit

Rückblssystem



Die erste Auslegung der Filterkerzen wies eine zu kleine Oberfläche bezogen auf den Gesamtdampfdurchsatz durch das Filter auf, was zu starken Staubablagerungen an der Filteroberfläche führte (Abb. 16). Wird der Dampfdurchsatz der Filterfläche angepasst, so steigt der Druckabfall an den Kerzen in ca. 3 Stunden auf maximal 800 mm WS und bleibt dann konstant. Betreibt man dann den Kalzinator ohne Sprühen unter Beisaltung der Rückblasung der Filterkerzen, so sinkt der Druckabfall innerhalb von 3 Stunden auf 400 mm WS.

Nach ca. 850 Betriebsstunden wurde der Zustand einiger Filterkerzen untersucht.

Abb. 17 zeigt einen Schnitt durch die Wand einer Sintermetallfilterkerze im Anlieferungszustand und Abb. 18 nach einer Betriebszeit von ca. 850 Stunden. Man sieht hier gut die Eindringtiefe des Kalzinats in das Gefüge des Filters. Sie beträgt ca. 750  $\mu\text{m}$ . Etwa nach dieser Betriebszeit traten erste Materialschäden in Form von Rissen an der Oberfläche der Filterkerzen auf (Abb. 19). Die Tiefe der Risse betrug ca. 400  $\mu\text{m}$ . Über die Ursache der Rißbildung kann angenommen werden, daß eventuell durch den Druck des Rückblasdampfes (maximal 0,75  $\text{kp}/\text{cm}^2$ ) in den bis zur zulässigen Grenze erhitzten Kerzen ein Verfall der Materialfestigkeit und mit ihm Dauerbrüche auftreten, wobei die ständig abrupt schwankenden Temperaturen (der Rückblasdampf kühlt sich durch das Entspannen auf ca. 130° C ab) das Material zusätzlich zermürben.

#### Glasschmelzstufe

Das in dem Zyklon und an den Filterkerzen abgeschiedene Kalzinat fällt durch die Austragsöffnung des Zyklons in den Schmelztiegel. Dieser wird durch Mittelfrequenzinduktionsspule auf ca. 1100° C aufgeheizt und das Kalzinat dabei zum Glas geschmolzen. Bei dieser Temperatur beträgt die Viskosität der

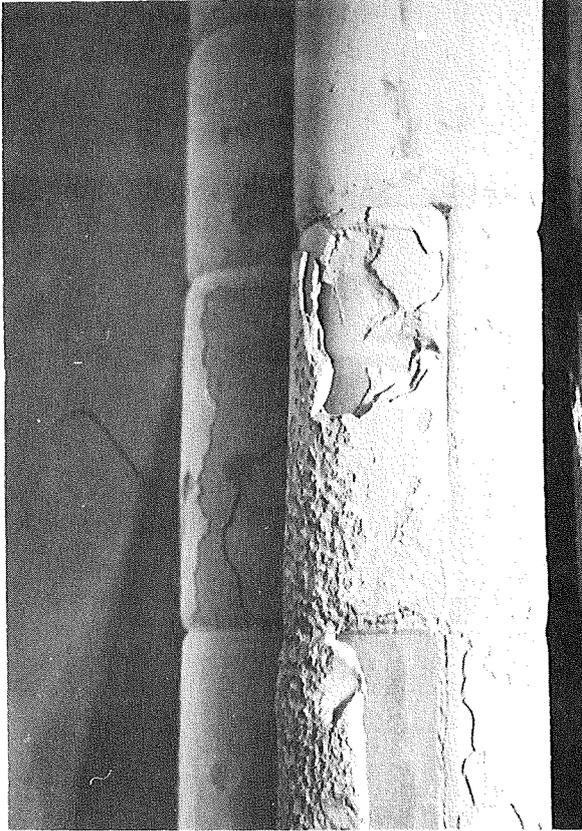


Abb. 16 Mit Kalzinat belegte Filterkerzenoberfläche bei zu starker Dampfdurchsatzgeschwindigkeit

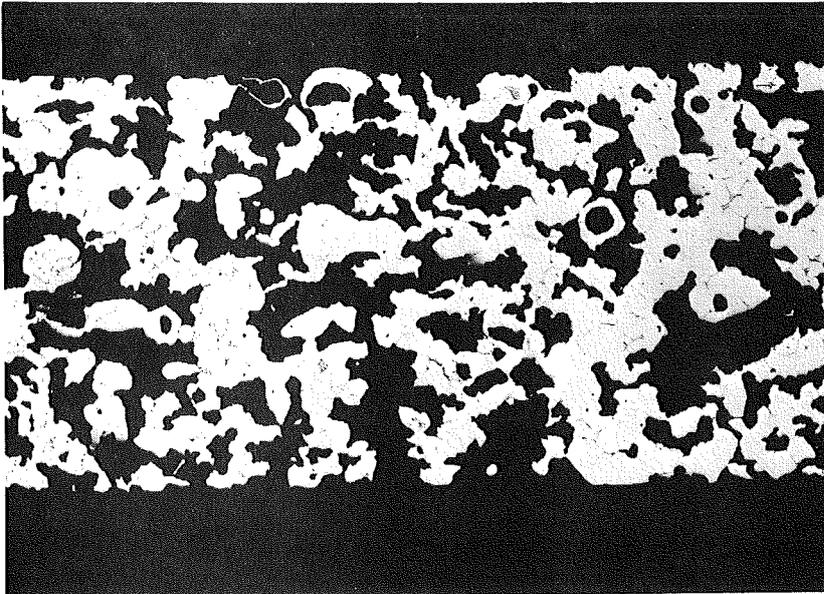


Abb. 17 Schnitt durch die Wand einer frisch angelieferten Filterkerze (Vergrößerung 17 : 1)

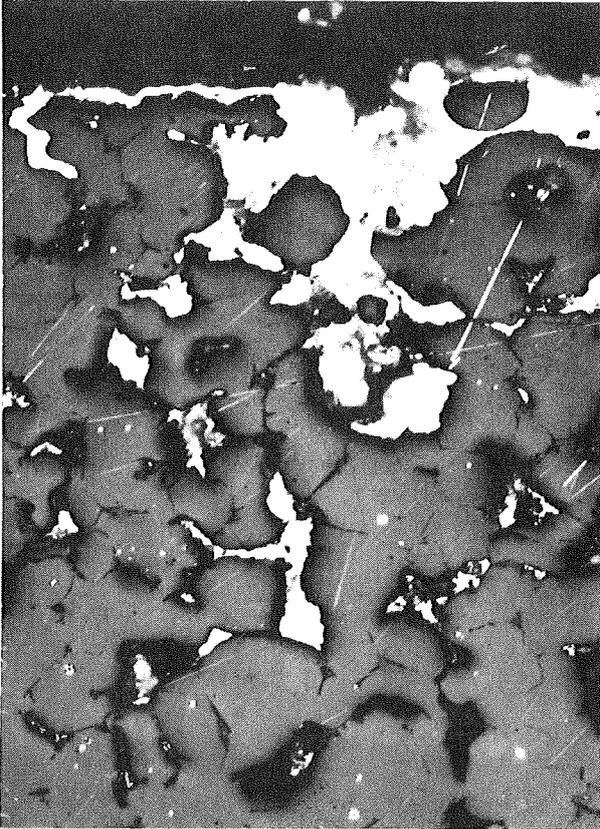


Abb. 18 Eindringtiefe des Kalzinats in die Poren der Filterkerze nach ca. 800 Betriebsstunden (Vergrößerung 100:1)



Abb. 19 Risse an der Oberfläche der Kerzenfilterwand nach ca. 800 Betriebsstunden

verwendeten Boro-Silikatgläser ca. 35 Poise. Das geschmolzene Glas kann aus dem Schmelztiegel intermittierend oder kontinuierlich über ein Überlaufrohr entnommen werden; jedoch hat sich im Verlauf einiger Versuche gezeigt, daß für kontinuierliche Entnahme der Glasdurchsatz zu klein ist.

Da es bei den beschriebenen Versuchen zunächst um die Betriebsbedingungen des Sprühkalzinators, der Sprühdüse selbst und der Filtereinheit ging, wurden sie meistens ohne Inbetriebnahme der Schmelzstufe durchgeführt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse führte zu einer Reihe von Konstruktionsänderungen an der Anlage und zeigte vor allem die Notwendigkeit einer besseren Instrumentierung. Die Auswirkung dieser Arbeiten kann sich erst im weiteren Verlauf des Versuchsbetriebes zeigen.

## 2.6 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Das Verfahren, Spaltprodukte in einer keramischen Masse zu fixieren, die als Produkt einer aluminothermischen Reaktion entsteht, wurde weiter untersucht. Im Jahre 1971 wurden insbesondere die Abgasreinigung und die chemische Zusammensetzung studiert.

### Abgasreinigung

Bei aluminothermischen Reaktionen entsteht durch intermediäre Bildung von Aluminiumsuboxiden ein Rauch. Dieser besteht aus Aerosol-Teilchen von 0,1 bis 1  $\mu$  Durchmesser und kann neben  $Al_2O_3$  auch flüchtige Oxide enthalten, die in der Thermitmischung vorhanden sind [2]. Die Entfernung dieser Teilchen aus dem Abgasstrom gelingt nicht mit Filterkerzen oder anderen feinporigen Filtermaterialien; vielmehr muß man auf die Prinzipien der Aerosolfiltration zurückgreifen [7].

In einer Reihe von Versuchen wurde das in Abb. 20 schematisch dargestellte Abgasreinigungssystem entwickelt und zusammengestellt. Seine Funktionsweise ist die folgende:

Die Reaktion findet in der Reaktionskammer des Thermitofens (1) statt, während die zweite Kammer, die ursprünglich eine Filterkerze aufnehmen sollte, leer bleibt. Der entstehende Rauch wird ständig abgesaugt. Er passiert zunächst ein 200 l-Faß (2), das eine Koagulationsstrecke darstellt. Die Rauchteilchen haben hier Zeit, sich zu größeren Aggregaten zusammenzulagern, und werden dadurch wesentlich leichter filtrierbar. An den Faßwänden lagern sich bereits beträchtliche Mengen des Rauches ab.

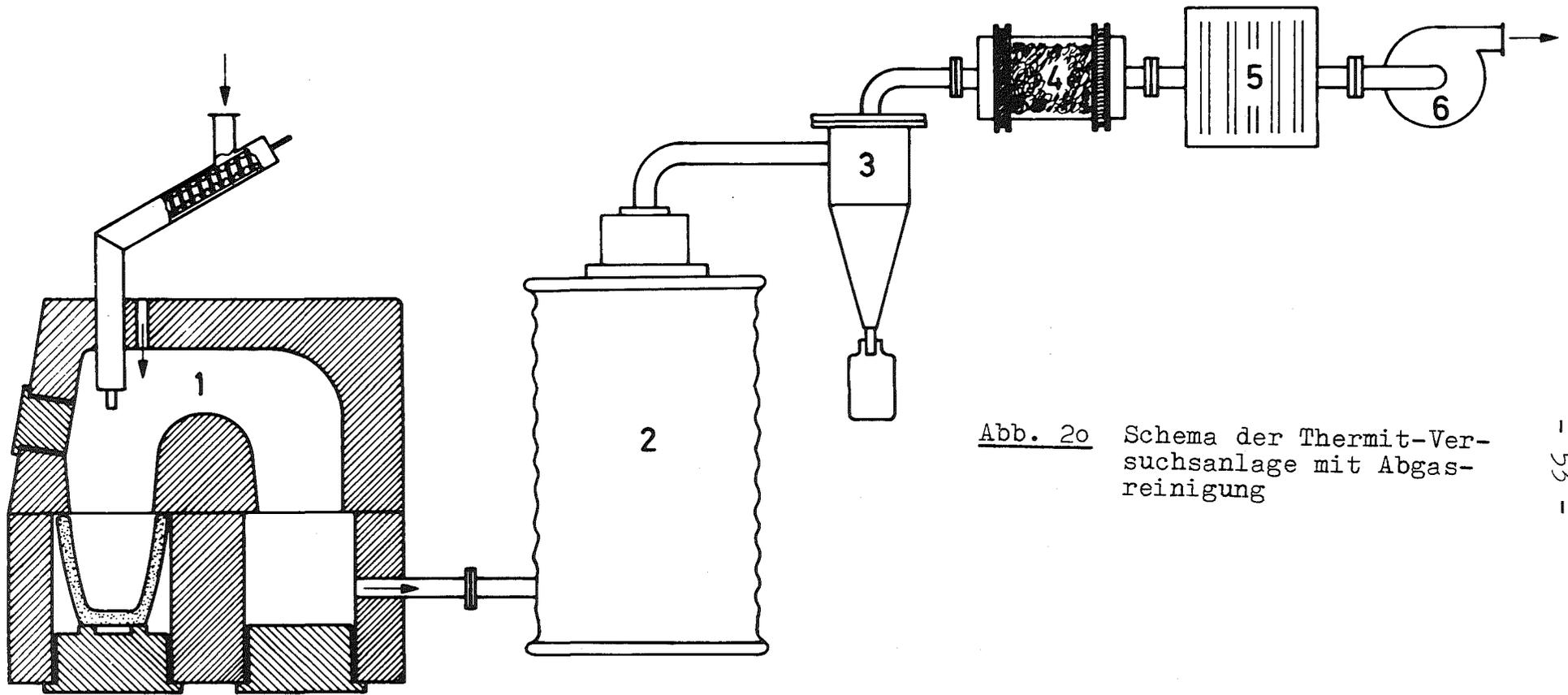


Abb. 20 Schema der Thermit-Ver-  
suchsanlage mit Abgas-  
reinigung

1 Thermitofen  
2 200l-Faß  
3 Zyklon

4 Glaswollefilter  
5 Absolutfilter  
6 Ansauggebläse

Die eigentliche Abgasreinigung besteht aus drei Stufen, nämlich einem Zyklon (3), einem mit Glaswolle gefüllten Gefäß (4) und einem Absolutfilter (5). Der Zyklon genügt allein nicht für eine wirksame Abscheidung, ist jedoch bei großen Rauchmengen zur Entlastung der nachfolgenden Filter nützlich. Der wichtigste Teil ist ein mit Glas- oder Gesteinswolle locker gefülltes Rohrstück von 10 cm Länge und 19 cm Durchmesser. Die Glaswolle ist an der Eintrittsseite durch eine Lage "Amerglass", einem in der Luftfiltration verwendeten Gewebe aus ölbehandelter Glaswolle, an der Austrittsseite durch ein Drahtgewebe zusammengehalten. Als letzte Stufe folgt ein Hochleistungs-Schwebstofffilter, das nach Angaben des Herstellers einen Abscheidegrad von 99,998 o/o hat.

Den Abschluß des Systems bildet ein Gebläse (6), das den Rauch von der Entstehungsstelle ab- und durch die Filter hindurchsaugt und bei frisch eingesetzten Filtern in der beschriebenen Anordnung einen Luftstrom von etwa  $45 \text{ m}^3/\text{h}$  bewirkt.

Tabelle 11 zeigt die Verteilung der Feststoffe, die sich beim Abbrennen eines 2 kg-Ansatzes verflüchtigen, in der Apparatur. Die Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Thermitmischungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Im übrigen zeigen die Werte der Tabelle, daß ein beträchtlicher Teil der verflüchtigten Feststoffe sich bereits im Ofen, also in unmittelbarer Nähe des Reaktionsortes niederschlägt und daß der Zyklon bei geringen Rauchgehalten unter Umständen entbehrlich ist. Die Kapazität der Glaswolle-Filter reicht bei  $\text{NaNO}_3$ -Ansätzen für zwei, bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ansätzen für acht Versuche. Die relativ kostspieligen Absolutfilter sind nach etwa 15 Versuchen verbraucht.

Diese Versuche haben gezeigt, daß eine wirksame Abscheidung der Rauchteilchen mit verhältnismäßig einfachen Mitteln möglich ist. Bevor das Verfahren zur Fixierung echter Spaltpro-

Tabelle 11: Mengenzbilanz der Abgasreinigungsanlage (Abb. 20) für zwei Thermitgemische für einen 2 kg-Ansatz (Mittelwerte aus mehreren Versuchen)

	NaNO <sub>3</sub> /Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al
Abgeschiedene Feststoffe (in Gramm)		
- im Ofen	254	48
- in der Tonne	53	5
- im Zyklon	23	3
- im Amersglas-Filter	4	1
- in der Glaswolle	15	4
- im Absolutfilter	1	1
Gasförmige Produkte (Feuchtigkeit und nitrose Gase) und Verlust	226	28

dukte geeignet ist, muß allerdings noch eine Methode gefunden werden, die abgeschiedenen Feststoffe aus den Filtern zu entfernen und zu fixieren.

### Thermitversuche

Im Bericht für das vorige Jahr sind die beiden Varianten der "Nitratreaktion" und der "Eisenoxid-Reaktion" diskutiert worden [2]. Bereits damals wurde auf die starke Verflüchtigung von Feststoffen bei der ersteren hingewiesen. Die Zahlen aus Tabelle 11 ermöglichen nun eine genaue Mengenzbilanz. Bei einem Nitrat-Ansatz von 2 kg verflüchtigen sich durchschnittlich 576 g Substanz, wovon 350 g als Feststoff wieder abgeschieden werden. Die fehlenden 226 g dürften hauptsächlich in Form von Stickstoff (durch Reduktion) und nitrosen Gasen (durch thermische Zersetzung) in die Atmosphäre gehen. Bei einem Eisenoxid-Ansatz gleicher Größe beträgt die verflüchtigte Menge durchschnittlich 90 g, von denen 62 g wieder

abgeschieden werden.

Im Laufe des Jahres 1971 wurde die Zusammensetzung des simulierten Spaltproduktgemisches den neuesten Angaben der WAK angeglichen. Tabelle 12 zeigt die Zusammensetzung der gegenwärtig verwendeten Mischung. Als wichtigste Veränderung ist eine beträchtliche Verringerung des Natriumnitrat-Gehaltes anzusehen.

Tabelle 12: Zusammensetzung des simulierten Spaltproduktgemisches

Bestandteile	Repräsentant für
44,3 g $\text{KNO}_3$ (20,6 g $\text{K}_2\text{O}$ )	Rb, Cs
69,0 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (33,8 g SrO)	Sr, Ba
9,7 g $\text{Mn}_2\text{O}_3$	Tc
182,8 g $\text{CeO}_2$	Y, La, Seltene Erden
80,3 g $\text{ZrO}_2$	
75,2 g $\text{MoO}_3$	
57,8 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	} Korrosionsprodukte
17,2 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$	
8,9 g NiO	
16,7 g $\text{UO}_2$	
265,7 g $\text{NaNO}_3$ (96,9 g $\text{Na}_2\text{O}$ )	
600,0 g Spaltproduktoxide (nach thermischer Zersetzung der Nitrate)	

Mit der Zusammensetzung hat sich auch das chemische Verhalten der Oxidmischung wie folgt geändert:

- Der Nitratgehalt reicht nicht mehr aus, um eine Reaktion mit Aluminium in Gang zu halten. Damit scheidet die Nitratreaktion aus.

- Die Produkte der Eisenoxid-Reaktion zeigen überraschenderweise eine starke Neigung, in Berührung mit Wasser Alkali abzugeben. Auch diese Reaktion erweist sich damit bei der geänderten Mischung als ungeeignet.

Diese Befunde machten weitere Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Produkteigenschaften erforderlich. Sie waren Ende 1971 noch nicht abgeschlossen. Bisher hat sich ergeben, daß Mangandioxid ein geeignetes Oxidationsmittel ist und folgende Thermitmischung zu guten Produkten führt: 600 g Spaltproduktoxide (durch Erhitzen auf  $1000^{\circ}$  C denitriert und kalziniert), 400 g Siliciumdioxid, 1025 g Mangandioxid und 552 g Aluminiumgrieß (30 o/o Überschuß über die stöchiometrische Menge). Die Zündung erfolgt durch eine Mischung von 37,8 g  $MnO_2$  und 12,2 g Si, die sich in dem auf  $1000^{\circ}$  C vorgeheizten Tiegel von selbst entzündet.

#### Auslaugversuche

Zur Beurteilung der Qualität von Produkten, die radioaktive Stoffe fixiert enthalten, gilt die Kenntnis des Auslaugverhaltens als besonders wichtig. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden noch an Proben der früher [2] angegebenen Zusammensetzung vorgenommen.

Durch Erschmelzen bei  $1600^{\circ}$  C wurden Proben hergestellt, die radioaktive Isotope als Tracer enthielten und in Zusammensetzung, Aussehen und Röntgenbeugungsdiagramm den Produkten aus der Nitratreaktion glichen. Sie wurden durch Eingießen in Kunstharz und Polieren so vorbereitet, daß eine Fläche von ausmeßbarer Gestalt freilag. Unter täglichem Wasserwechsel wurde über längere Zeit die Auslaugung beobachtet [8]. Die nach  $R = \frac{a_n \cdot V}{A_0 F t_n}$  ( $a_n$ : ausgelaugte Aktivität;  $A_0$ : ursprünglich vorhandene Aktivität; F: Oberfläche, V: Volumen des Probe-

körpers;  $t_n$ : Dauer der Auslaugperiode) berechneten täglichen Auslaugraten nahmen laufend ab; am 7. Tag betrugen sie

$$\begin{array}{ll} \text{für } ^{90}\text{Sr}: & R = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ [cm/Tag]}, \\ \text{für } ^{144}\text{Ce}: & R = 9,0 \cdot 10^{-8} \text{ [cm/Tag]}, \\ \text{für } ^{137}\text{Cs}: & R = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ [cm/Tag]}. \end{array}$$

Beim Auftragen der kumulierten Fraktion der ausgelaugten Aktivität gegen die Wurzel aus der Zeit ( $t^{0,5}$ ) ergibt sich im Falle von  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{144}\text{Ce}$  eine Gerade, d.h. die Auslaugung verläuft nach einem Diffusionsmechanismus. Aus der Steigung der Geraden berechnet sich der Diffusionskoeffizient

$$\begin{array}{ll} \text{für } ^{90}\text{Sr} & \text{zu } L = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/Tag]}, \\ \text{für } ^{144}\text{Ce} & \text{zu } L = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^2\text{/Tag]}. \end{array}$$

Die Auslaugrate für  $^{137}\text{Cs}$  läßt sich nicht nach einem Zeitgesetz  $t^x$  mit konstantem  $x$  darstellen; der Exponent  $x$  sinkt vielmehr innerhalb eines Monats kontinuierlich von 0,675 auf 0,044.

Da die Produkte der Thermitreaktion etwa 10 o/o  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten, wurde in weiteren Versuchen die Auslaugung von  $\text{Na}_2\text{O}$  untersucht. Dazu wurden die Proben zerkleinert; die Fraktion zwischen 2,5 und 3,15 mm wurde ausgesiebt und in der zur Bestimmung der Auswaschraten von Glasproben entwickelten Apparatur [9] ausgelaugt. Der Natriumgehalt der einzelnen Fraktionen wurde flammenphotometrisch bestimmt. Bei drei untersuchten Proben lag in allen Fällen ein Diffusionsmechanismus vor; die Diffusionskoeffizienten betrugen  $1,0 \cdot 10^{-10}$ ,  $8,4 \cdot 10^{-10}$  und  $1,4 \cdot 10^{-8}$   $[\text{cm}^2\text{/Tag}]$ .

## 2.7 Oberflächendekontamination

S. Kunze

### 2.7.1 Dekontaminationsversuche in der Dampfphase

Die Ende 1969 begonnenen Dekontaminationsversuche mit dampfförmigen Reagenzien (Salpetersäure) wurden mit den Untersuchungen über den Einfluß der Heißdampfkorrosion auf die Dekontaminierbarkeit einzelner Nuklide und den Dekontaminationsergebnissen von 11 autoklavenkontaminierten Reaktormaterialien (Edelstählen) in Abhängigkeit von Netzmittelzusätzen im Labormaßstab abgeschlossen.

Die Reihenuntersuchungen wurden an quadratischen (25 x 25 x 1,5 mm) oder kreisrunden (28 mm Durchmesser, 0,6 bis 1,0 mm Stärke) Edelstahlplättchen durchgeführt, die eine Oberflächenvorbehandlung durch Polieren, Beizen, Aufbringen einer Schweißnaht oder zusätzlich eine Heißdampfkorrosion erhalten hatten.

Als Kontaminationsmittel dienten die wichtigsten Spaltnuklide und aktivierten Korrosionsprodukte oder Gemische davon. Das Aufbringen der Nuklide erfolgte nach zwei Verfahren, dem Einwirk- und dem Autoklavenverfahren [2].

In Abb. 21 ist der Einfluß der Heißdampfkorrosion (500 Stunden bei 620° C und 1 atm.) von Edelstahlproben (1.4541) auf die Dekontaminierbarkeit einzelner Nuklide graphisch aufgetragen.

- a) Heißdampfkorrodierte Plättchen lassen sich mit Ausnahme von  $^{51}\text{Cr}$  in der Dampf- und in der Flüssigphase schlechter dekontaminieren als unbehandelte.

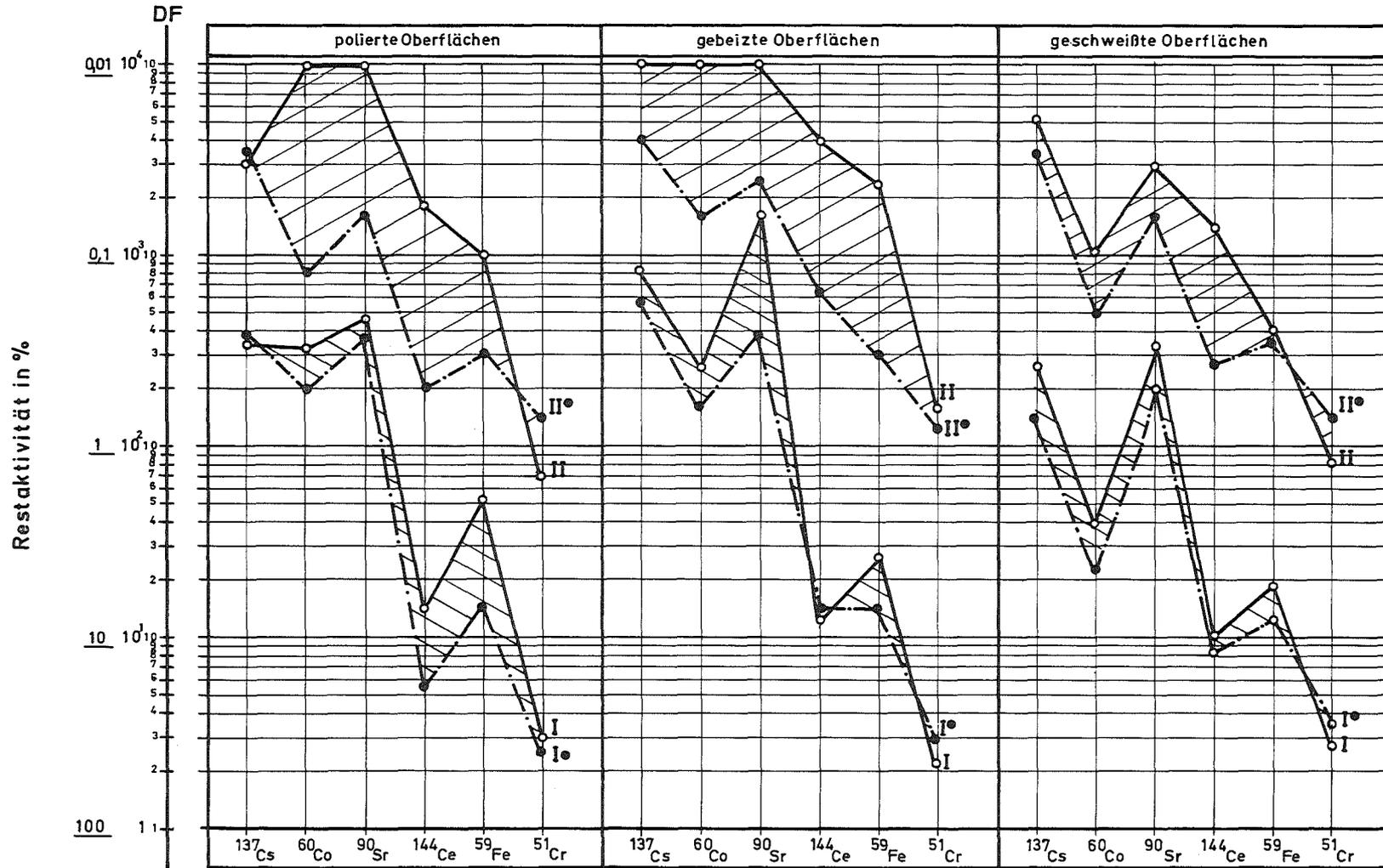
Abb. 21

Einfluß der Heißdampfkorrosion auf die Entfernbareit von Einzelnucliden

Kontamination: Einwirk-Verfahren, Einzelnuclide, Nachbehandlung: 2h bei 200°C

Dekontamination: 4m Salpetersäure + 200 ppm Netzmittel (FC 134), I=Tauchen bei 60°C, II=Säuredampf, Siedetemperatur

Dekontaminationsdauer: 4 Stunden



• zusätzlich 500h bei 620°C und 1atm heißdampfkorrodert

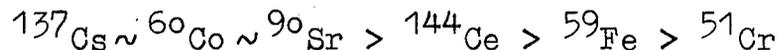
Die geringere Dekontaminierbarkeit ist wahrscheinlich auf die Bildung von einige  $\mu$  dicken, haftfesten und schwerlöslichen, aber kontaminationsdurchlässigen Oxidschichten (bestehend aus  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Cr-Spinellen [10]) auf dem Metall zurückzuführen.

- b) Unter vergleichbaren Kontaminations- und Dekontaminationsbedingungen nimmt bei unterschiedlich vorbehandelten Oberflächen die Dekontaminierbarkeit wie folgt ab:

Dampfphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen

Flüssigphase: polierte > gebeizte > geschweißte Oberflächen.

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



- d) Die Dekontamination im aufsteigenden Säuredampf liefert überwiegend um etwa eine Größenordnung günstigere Ergebnisse als die Tauchbehandlung bei  $60^\circ \text{C}$ .

In Tabelle 13 sind die Dekontaminationsergebnisse von 11 autoklavenkontaminierten Reaktormaterialien (Edelstählen) in Abhängigkeit vom Netzmittel zusammengefaßt.

- a) Die Dekontaminierbarkeit im Säuredampf nimmt wie folgt ab:

Incoloy 800, 1.4301 > Hastelloy X, 1.4541, 1.4571, 1.4580,  
Inconel 600, Inconel 625 > 1.4961, 1.4981, 1.4988.

- b) Bei Zusätzen von Netzmitteln liegen die Ergebnisse der Dekontamination im Säuredampf um das 4- bis 10fache höher als in der Flüssigkeit bei  $60^\circ \text{C}$ .

Tabelle 13:

Dekontaminationsfaktoren von autoklavenkontaminierten  
Reaktormaterialien in Abhängigkeit vom  
Netzmittel

Vorbehandlung: b = gebeizte Proben; s = geschweißte Proben  
 Kontamination: Autoklavenverfahren (500 h bei 300° C und 88 atü), anschließend  
 2 h bei 200° C nachbehandelt  
 Dekontamination: I: Flüssigkeit bei 60° C, II: Dampfphase, Siedetemperatur  
 Dekontaminationsmittel: 4 m HNO<sub>3</sub> mit bzw. ohne Netzmittel, Dekontaminationsdauer: 8 h

Material	ohne Netzmittel		200 ppm FC 126				200 ppm FC 134				100 ppm FC 126 + 100 ppm FC 134					
	I		II		I		II		I		II		I		II	
	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s
1.4301	3	3	10	9	10	9	40	40	5	4	40	42	8	8	39	40
1.4541	4	5	11	13	7	6	32	43	7	7	30	33	8	8	32	32
1.4571	3	2	10	9	5	10	36	45	8	4	30	30	10	8	31	37
1.4580	5	4	10	9	8	9	36	38	6	5	31	32	9	9	32	30
1.4961	3	3	10	8	8	8	32	26	5	4	28	28	7	5	30	22
1.4981	4	4	9	8	10	8	30	35	5	4	26	28	8	6	29	31
1.4988	4	3	8	7	6	4	31	36	5	3	30	29	8	5	31	26
Inconel 600	6	5	15	22	9	7	40	42	8	7	35	28	9	7	36	29
Inconel 625	4	4	10	9	10	8	45	50	10	7	36	33	10	8	38	36
Incoloy 800	4	4	9	8	12	10	52	52	6	6	58	50	14	12	56	44
Hastelloy X	5	4	11	13	9	9	40	41	5	4	30	33	8	8	36	33

- c) Der Zusatz des Netzmittels FC 126 erhöht die Dekontaminationseffektivität der Säure geringfügig mehr als der von FC 134. Bei Mischzusätzen von FC 126 und FC 134 rangieren die Resultate überwiegend zwischen denen der Einzelkomponenten.
- d) Die Dekontaminationsergebnisse von Schweißnahtproben liegen etwas günstiger als die von gebeizten Proben.

#### Gravimetrische Untersuchungen

Die Gewichtsverluste von 11 inaktiven Reaktormaterialien (Edelstählen) nach 4 und 8 Stunden Behandlung in 4 m Salpetersäure wurden durch Wägung ermittelt (Tabelle 14).

- a) Die Materialabnahmen sind in der Flüssigkeit wesentlich geringer als im Dampf und entsprechen somit den Dekontaminationsergebnissen.
- b) Die Gewichtsverluste werden verringert durch **Zusatz** von Netzmitteln in die Säurelösung. Im Säuredampf liegen sie überwiegend höher als in Lösung.
- c) Näherungsweise nehmen die Materialabtragungen im Säuredampf wie folgt ab:

Inconel 600, Inconel 625, Hastelloy X > 1.4988, 1.4961, 1.4580, 1.4541 > 1.4981, 1.4571, 1.4301, Incoloy 800.

Bemerkenswert ist, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure - wahrscheinlich infolge Aufrauung der Oberfläche - hohe Substanzverluste nur mittlere und geringe Substanzverluste oft die besten Dekontaminationsergebnisse geben (Tabelle 13).

Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse wurde als KFK-Bericht veröffentlicht [11].

Tabelle 14: Gewichtsverluste von oberflächengebeizten Reaktormaterialien  
in Salpetersäure

behandelt in: I = Flüssigkeit bei 60° C II = Dampfphase, Siedetemperatur

Behandlungsmittel: 4 m HNO<sub>3</sub> mit bzw. ohne Netzmittel

Material	Gewichtsverluste in mg/dm <sup>2</sup>															
	ohne Netzmittel				200 ppm FC 126				200 ppm FC 134				100 ppm FC 126 + 100 ppm FC 134			
	I		II		I		II		I		II		I		II	
4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	
1.4301	1	2	5	7	< 1	< 1	3	4	1	1	3	5	1	1	6	8
1.4541	4	5	9	11	< 1	1	3	7	1	2	8	11	< 1	1	9	10
1.4571	2	2	5	6	< 1	< 1	5	6	1	1	4	5	< 1	< 1	6	8
1.4580	7	7	9	10	< 1	1	4	5	1	1	10	14	< 1	< 1	7	8
1.4961	2	3	11	12	1	1	8	8	< 1	1	8	9	1	1	8	12
1.4981	2	3	8	8	< 1	< 1	6	7	1	1	6	8	< 1	< 1	6	7
1.4988	2	2	6	8	< 1	< 1	7	18	1	1	10	21	< 1	< 1	6	12
Inconel 600	2	3	25	56	< 1	1	40	100	1	1	51	111	1	1	81	96
Inconel 625	2	2	21	28	1	1	18	30	1	1	20	32	1	1	20	30
Incoloy 800	2	3	3	3	< 1	1	3	4	1	2	3	4	< 1	< 1	4	5
Hastelloy X	3	3	19	29	1	1	20	32	1	2	23	38	1	1	23	38

### 2.7.2 Dekontaminationsversuche in der Gasphase

In Ergänzung zu den Versuchen mit dampfförmigen Reagenzien wurde auch versucht, mit permanenten Gasen eine Dekontamination zu erreichen. Dazu wurden geeignete Gase oder Gasmischungen über das kontaminierte Material geleitet; nach der Einwirkung wurden die gebildeten löslichen Salze mit Wasser entfernt.

Die in der Literatur [12, 13, 14] angegebenen Gasbeiztemperaturen zwischen  $550^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  C müssen für die Dekontamination wiedereinzusetzender Gegenstände wegen der Gefahr von Gefüge- und Festigkeitsänderungen des Materials sowie von Verformungen von Präzisionsteilen auf  $100^{\circ}$  bis  $400^{\circ}$  C herabgesetzt werden.

Die Versuche wurden an mischnuklidkontaminierten, gebeizten Edelstahlproben [2, 9] im kontinuierlichen Gasstrom (2 bis 6 l/h) mit trockenem Chlorwasserstoff, Chlor, Stickstoffdioxid<sup>+</sup> oder Mischungen eines dieser Gase mit bis zu 75 Vol.o/o Luft oder Stickstoff in einer muffelofenbeheizten Glasapparatur durchgeführt. Nach einer Behandlungsdauer von 7 Stunden und anschließendem Abspülen der Proben mit Wasser wurden die Restaktivitäten ermittelt.

Um Veränderungen in der Gaszusammensetzung zu erkennen, wurde bei sämtlichen Versuchen das Beizgas nach dem Überstreichen der kontaminierten Flächen zuerst in Natronlauge, dann in Kaliumjodid-Natriumthiosulfat-Lösung vollständig absorbiert. Das Kaliumjodid zeigt durch Abscheiden von Jod an, wann in der Absorptionslösung das Thiosulfat aufgebraucht ist.

---

<sup>+</sup>wegen des Zerfalls von  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$  nur bis  $200^{\circ}$  C

Wie die in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse der Versuche zeigen, nimmt die Dekontaminierwirksamkeit der Beizgase in der Reihenfolge  $\text{HCl} > \text{Cl}_2 > \text{NO}_2$  ab.

Tabelle 15: Ergebnisse der Dekontamination in der Gasphase

Gase bzw. Mischungen der Gase mit $\text{N}_2$ oder Luft	Restaktivitäten in o/o	
	Eintrocknenverfahren	Autoklavenverfahren
HCl	0,03 - 12,5	12 - 75
$\text{Cl}_2$	0,03 - 60	22 - 80
$\text{NO}_2$	0,2 - 60	44 - 90

Die besten Ergebnisse wurden bei Mischungen aus gleichen Teilen Reaktionsgas und Inertgas (Luft besser als Stickstoff), bei mittleren bis höheren Beizgastemperaturen und mittleren Strömungsgeschwindigkeiten erzielt.

Wie ein Vergleich der Ergebnisse mit denen der Dekontamination in der Dampfphase [2] verdeutlicht, ist der Dekontaminationserfolg des Trockengasverfahrens trotz höherer Temperaturen wesentlich schlechter als der der Salpetersäuredampfbehandlung.

### 2.7.3 Dekontaminationsgutachten

Im Berichtsjahr wurden weitere 75 Gutachten über die Dekontamination von Oberflächenbeschichtungen (Anstrichsysteme, Fußbodenbeläge etc.) durchgeführt. Das im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte Verfahren wurde in einem KFK-Bericht [15] vorgestellt. Es schließt neben der Prüfung der Dekontaminierbarkeit physikalische und chemische Untersuchungen ein.

Für die Dekontaminationsprüfungen werden für jede zu untersuchende Probe acht allseitig beschichtete **Musterplatten**, möglichst auf Stahlblech der Größe von ca. 70 x 150 mm benötigt.

Kontaminiert wird mit einem pH-stabilen, trägerfreien, salzsauren Isotopengemisch (3 Spaltprodukte, 1 aktiviertes Korrosionsprodukt) nach zwei abgestuften Verfahren. Das eine besteht im Aufbringen eines Tropfens auf die Oberfläche des Prüfmusters und sofortigem Eintrocknen mittels Luftgebläse (Eintrocknenverfahren), das andere in der Einwirkung der Kontaminationslösung über einen längeren Zeitraum auf eine größere abgegrenzte Fläche (Einwirkverfahren).

Dekontaminiert wird unter gut reproduzierbaren Bedingungen. Das Prüfmuster wird dreimal unter jeweiliger Verdopplung der Dekontaminationszeit in destilliertes Wasser eingetaucht und anschließend einmal in verdünnte Salzsäure; zum Schluß wird mit einer Ionenaustauscherpaste nachbehandelt.

In Tabelle 16 sind die Dekontaminationsergebnisse der bisher untersuchten 546 Industrieprodukte zusammengestellt.

Tab. 16 Dekontaminationsergebnisse von Anstrichsystemen\*, Fußbodenbelägen u. nichtmetallischen Werkstoffen.

Probentyp	Gesamtzahl der Proben	Klassifizierung der Dekontaminierbarkeit				
		sehr gut	gut	mittel	schlecht	sehr schlecht
<b>I. Anstrichsysteme</b>						
a) physikalisch trocknende Produkte						
Chlorkautschuk	16	9	2	1	2	2
Cyclokautschuk	26	12	8	3	2	1
Dispersionsfarben	13		1	3	3	6
Nitrolacke	2			2		
Phenolharze	4	3	1			
Polymethacrylate(Acrylharze)	5	3	1			1
PVC-Mischpolymerisate	35	15	12	4	1	3
b) chemisch härtende Produkte ausgenommen oxydativ trocknende P.- Epoxid**						
	216	109	48	18	7	4
" amingehärtet		8	4	1	1	
" erhöhter Pigmentgehalt				2		1
" polyamidgehärtet		1	4			
" Teerzusatz		1	2	2		3
Polyester	16	12	2	1	1	
Polyurethan	46	31	11	2	1	1
Siliconharze	2	1	1			
Siliconkautschuk	5	4	1			
c) oxydativ trocknende Produkte						
Alkydharze	16	9	6		1	
" -Cyclokautschuk-Komb.	34	18	9	4	2	1
<b>II. Fußbodenbeläge</b>						
Gummi	16		2	6	1	7
PVC	35	10	12	7	3	3
sonstige	3		1	1		1
<b>III. Nichtmetallische Werkstoffe</b>						
Emaile	2	1	1			
Fensterglas	2	1	1			
Gummierungen	19	1	4	2	4	8
Keramikplatten	11	8				3
Neoprene	3	2		1		
Plexiglas(Polymethacrylat)	2	1	1			
Polypropylen	2	2				
Polystyrol	1	1				
PVC-beschichtetes Gewebe	12	1	3	4	2	2
Teflon	2	2				
	<b>546</b>					

+ Beschichtungen, Lacke, Versiegelungen

\*\* nicht näher spezifiziert

## 2.8 Versuche zur Desorption von Dimethylformamid von aktiven Kohlen

W. Kluger

Diese Versuche werden seit Sommer 1971 in Zusammenarbeit mit dem Institut für Wasserchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe (Leitung Prof. Sontheimer) durchgeführt. Von diesem Institut wurde ein Verfahren zur Regenerierung beladener Aktivkohlen mit Hilfe von Dimethylformamid (DMF) ausgearbeitet.

Vor der Wiederverwendung der aktiven Kohlen für die Wasseraufbereitung muß das DMF jedoch vollständig von den Kohlen entfernt werden. Die Versuche im Kernforschungszentrum haben das Ziel, dafür ein geeignetes, wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln.

In Laborversuchen wurde an mit DMF bis zur Sättigung beaufschlagten Aktivkohensäulen (Gewichtsverhältnis DMF/Aktivkohle etwa 1 : 1) die Desorption von DMF durch Überleiten von destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur bzw. durch Sattedampf von 100° C bzw. durch Heißdampf von 200° C untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß mit Hilfe von Heißdampf (200° C, 1 ata) 95 o/o des sorbierten DMF verhältnismäßig leicht (mit 1 kg Heißdampf/1 l Aktivkohle) desorbiert werden können, daß aber die Entfernung der auf der Kohle danach noch sorbierten Restanteile auf diese Weise nicht mehr unter wirtschaftlichen Bedingungen möglich ist. Versuche zur Desorption von DMF von aktiven Kohlen mit Hilfe von heißen Inertgasen sind in Vorbereitung.

## 2.9 Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer durch Einpressen in poröse Schichten des tiefen Untergrundes

W. Hild

### Vorbemerkung

Die in der Kerntechnik entwickelten und angewandten Verfahren zur Dekontamination radioaktiver Abwässer arbeiten so effektiv, daß nur noch unbedeutende Mengen an Radionukliden in die Umwelt abgeleitet werden. Aus diesem Grunde ist auch durch eine weitere starke Expansion der Kernenergie keine Gefährdung der Bevölkerung durch radioaktive Abwässer zu erwarten.

Eine Ausnahme bildet das Tritium (T), das durch keines der bekannten Dekontaminationsverfahren abgetrennt wird. Wegen seiner geringen Radiotoxizität stellt die Ableitung dieses Radionuklides im Moment noch keine Gefährdung dar. Für die Zukunft sollten jedoch Möglichkeiten gefunden werden, die das Einbringen von Tritium in den Biozyklus vermeiden.

Als geeignete Möglichkeit bietet sich hierzu das Einpressen von Tritiumabwässern in isolierte Aquiferspeicher des tiefen Untergrundes an. Diese Methode wird in jüngster Zeit in ständig steigendem Maße für die Beseitigung von stark verschmutzten und giftigen Abwässern, z.B. aus der Erdölgewinnung und der chemischen Industrie, angewendet. Allein in den USA sind im Augenblick etwa 150 derartiger Versenkbrunnen in Tiefen von 60 m bis zu mehr als 3 600 m in Betrieb.

In der Bundesrepublik werden vor allem die bei der Erdölgewinnung anfallenden verschmutzten Abwässer wieder in die Lagerstätten eingepreßt. Im Kalirevier des Werra-Distrikts wurden bisher mehr als  $500 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  Ablaugen in einige 30 Tiefbohrungen zwischen 200 und 700 m Teufe versenkt (durchschnittliche Einpreßrate:  $1 \text{ m}^3/\text{sec}$ ). Auch ein Versenkbrunnen für

chemische Abwässer ist seit einigen Jahren in Moosburg/Bayern in Betrieb.

In Melekes, UdSSR, wurden zwischen 1963 und 1970 insgesamt  $1,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  radioaktive Abwässer mit zusammen etwa 50 MCi an  $\beta$ -Strahlern erfolgreich in 5 Versenkbrunnen von rund 400 m Tiefe beseitigt (Einpreßraten 350 bis 400  $\text{m}^3/\text{Tag}$ ).

Um diese Methode auch in der Bundesrepublik zu erproben, plant das Kernforschungszentrum Karlsruhe die Durchführung von Versuchsversenkungen tritiumhaltiger Abwässer. Das KFZ ist hierfür besonders gut geeignet, da die geologischen Verhältnisse die Anlage eines Versenkbrunnens in unmittelbarer Nähe des Zentrums erlauben und hier zur Zeit die größten Mengen an Tritium in der Bundesrepublik anfallen.

Durch dieses Vorhaben wird in der Bundesrepublik ein neues Verfahren erprobt, das es erlaubt, Tritium ohne Umweltbelastung zu beseitigen. Darüber hinaus hat es noch den praktischen Vorteil, die Ableitung von Tritium in den Vorfluter des KFZ auf sehr geringe Werte zu reduzieren.

#### Auswahl eines geeigneten Einpreßhorizontes

Studien, die seit 1969 in Zusammenarbeit mit Geologen der Universität Heidelberg, dem Geologischen Landesamt und der Firma C. Deilmann AG durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß in unmittelbarer Nähe des KFZ prinzipiell die folgenden zwei Möglichkeiten für Einpreßhorizonte existieren:

- a) in der klüftigen Muschelkalkzone bei 3000 m Tiefe und
- b) in erschöpften Öllinsen des Erdölfeldes Leopoldshafen.

Das gemeinsam von der C. Deilmann AG und deren Konsortialpartner Wintershall AG ausgebeutete Erdölfeld (Abb. 22) erstreckt sich in Nord-Süd-Richtung westlich des KFZ in einer Länge von rund 3000 m und einer Breite von rund 600 m; es zeichnet sich besonders durch seine Struktur von isolierten Öllinsen aus. Gefördert wird aus den folgenden drei Schichten: Bunte Niederrödderner Schichten, Cyrenenmergel und Meletta-Schichten zwischen etwa 800 und 1300 m Teufe.

Mitte 1971 wurde die Entscheidung getroffen, die erschöpfte Ölbohrung Lh 2 zu benutzen, aus der bei 934,5 bis 945,5 m Teufe bis zur Einstellung der Förderung im Jahre 1963 23 000 m<sup>3</sup> Naßöl entnommen worden waren. Sowohl die geologischen Daten als auch das Förderverhalten der Bohrung bestätigten den Linsencharakter und die vollständige Isolierung gegenüber anderen Ölträgern des Erdölfeldes und dem Grundwasserhorizont. Neben diesen außergewöhnlich günstigen Sicherheitsaspekten bietet die Verwendung eines existierenden Bohrloches auch beträchtliche wirtschaftliche Vorteile, da keine neue Bohrung niedergebracht werden muß.

#### Konzeption der Herrichtungsmaßnahmen

In Zusammenarbeit mit den Geologen der erdölfördernden Industrie und der Universität Heidelberg wurden in Abstimmung mit dem Geologischen Landesamt Baden-Württemberg und dem Bergamt Baden-Württemberg die Herrichtungsmaßnahmen konzipiert. Dabei wurde davon ausgegangen, daß für die Versenkungsversuche die T-haltigen Kondensate aus der Verdampfung der hochaktiven Abfallösungen und der Säurerückgewinnung der WAK (etwa 500 m<sup>3</sup>/a mit rund 20 Ci T/m<sup>3</sup>) verwendet werden. Die Versenkung soll chargenweise mit Tankwagenladungen von je 10 m<sup>3</sup> erfolgen. Bei den Versuchen soll insgesamt nur so viel Abwasser in die Lagerstätte eingepreßt werden, bis der vor der Ölförderung herr-

schende Lagerstättendruck von 99,5 atm wieder erreicht ist (d.h. Auffüllung des entnommenen Volumens und Wiederherstellung der ursprünglichen geologischen Bedingungen).

Für die bergmännische Herrichtung des Bohrloches, das aus einer bis zu einer Teufe von 1250 m reichenden Rohrtour von 6 5/8" (gegen das Gebirge zementiert) besteht, die zusätzlich gegen den bis 190 m Teufe reichenden Grundwasserhorizont durch eine ebenfalls zementierte, bis 232 m Teufe reichende Ankerrohrtour von 9 5/8" abgesichert ist, wurden im wesentlichen folgende Maßnahmen beschlossen (Abb. 23):

- Überprüfung des Zustandes der 6 5/8 Rohrtour mit Zementation mit Hilfe von Cementbondlog-Messungen,
- Abdichtung von Perforationen und gegebenenfalls Ausbesserung der Zementation durch Druckzementationen,
- Einbau einer zusätzlichen Einleitungsrohrtour von 2 7/8" bis auf 930 m Teufe mit Dichtheitsüberprüfung jeder Rohrverschraubung durch Abdrücken bei 280 atm,
- Füllung des Ringraumes zwischen der 6 5/8"- und 2 7/8"-Rohrtour mit Korrosionsschutzlösung.

Für die oberirdische Herrichtung wurden unter anderem folgende Maßnahmen konzipiert (Abb. 24):

- Leckagedichte Plastikauskleidung des Bohrlochkellers,
- Erstellung einer Betonwanne samt leckagedichteter Plastikauskleidung,
- Montage einer Oilwell-Triplex-Pumpe,
- Anschluß eines Salzwasserbehälters,

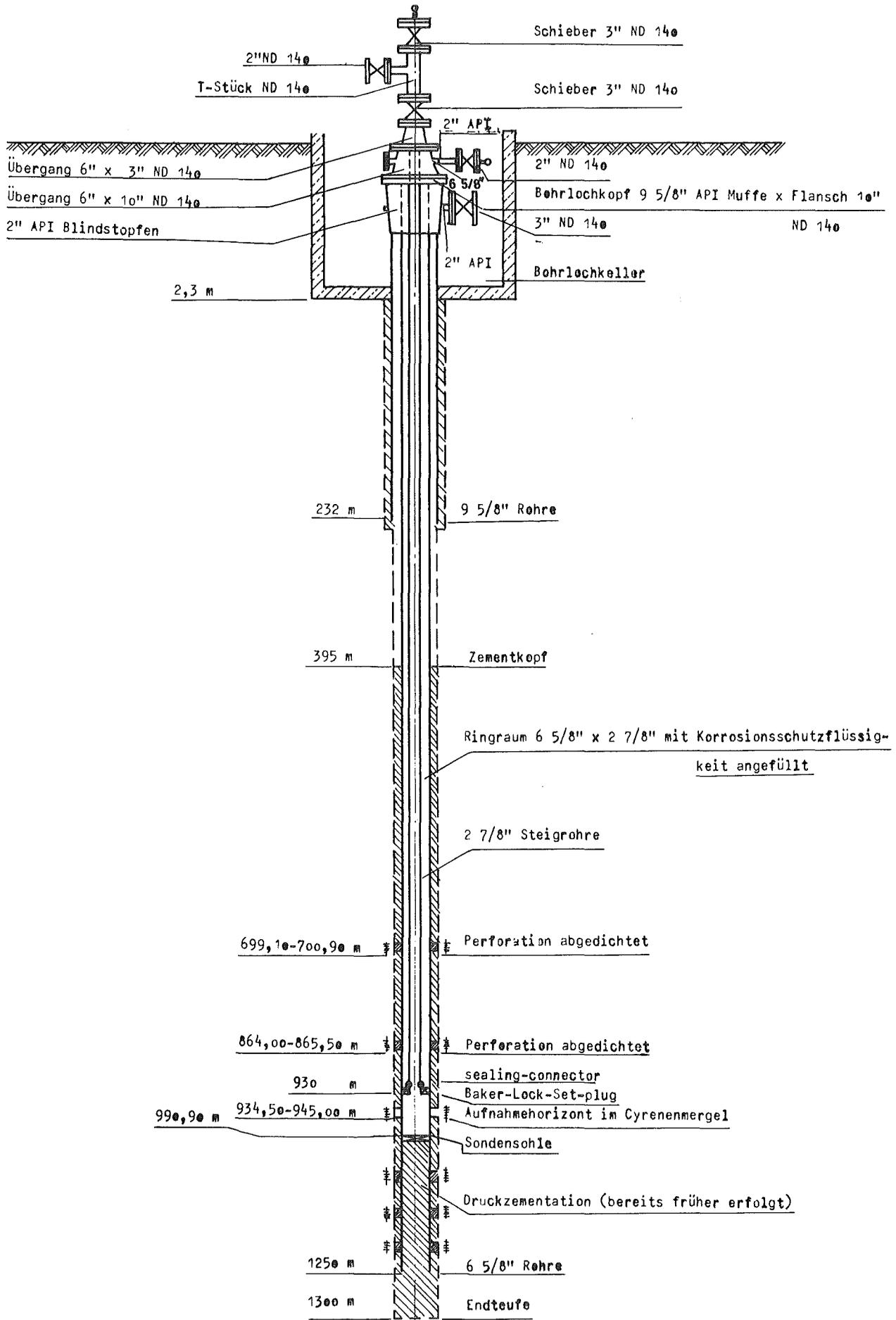


Abb.22 (nebenstehend)

- Offene Kreise, von 1 - 19 nummeriert, markieren die Lage von Bohrungen der C. Deilmann AG.
  
- Geschlossene Kreise markieren die Lage von folgenden Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser-Überwachungsstellen innerhalb des Programmes zur Umweltradioaktivitätsüberwachung des KFZK:
  - HG : Oberflächenwasser aus dem Hirschgraben, kontinuierliche Entnahme, wöchentliche Messung, Monatsmittelsbildung
  - WS : Wasserwerk Süd KFZK, wöchentliche Messung, Monatsmittel
  - WLH : Wasserwerk Zweckverband Linkenheim-Hochstetten
  - WL : Wasserwerk Leopoldshafen
  - SB : 2 Schluckbrunnen (WAK Grundwasserhaltung)
  - Wasserwerk Karlsruhe Hardtwald, 1/2-jährlich als Referenzstelle
  
- Kreuze, mit Zahlen bzw. Buchstaben versehen, markieren die Lage von Beobachtungsbrunnen (15 - 16 m), deren Pegelstand wöchentlich von WF gemessen wird.  
(Innerhalb KFZK-Gelände: 21 Brunnen; außerhalb KFZK-Gelände: 10 Brunnen).  
  
Im mit I gekennzeichneten Gebiet liegen folgende 13 Brunnen:  
1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, I, K.  
  
(Darüberhinaus werden von WF monatlich Pegelmessungen an 18 Beobachtungsbrunnen im Tiefgestade durchgeführt.)

}  
1/4-jährliche Messung

Abb. 23 Geplante technische Ausrüstung der Bohrung für Versenkungsversuch tritiumhaltiger Wasser



Gebiet des Bohrloches Lh 12  
in 31,5 m Abstand vom Brunnen Lh 2

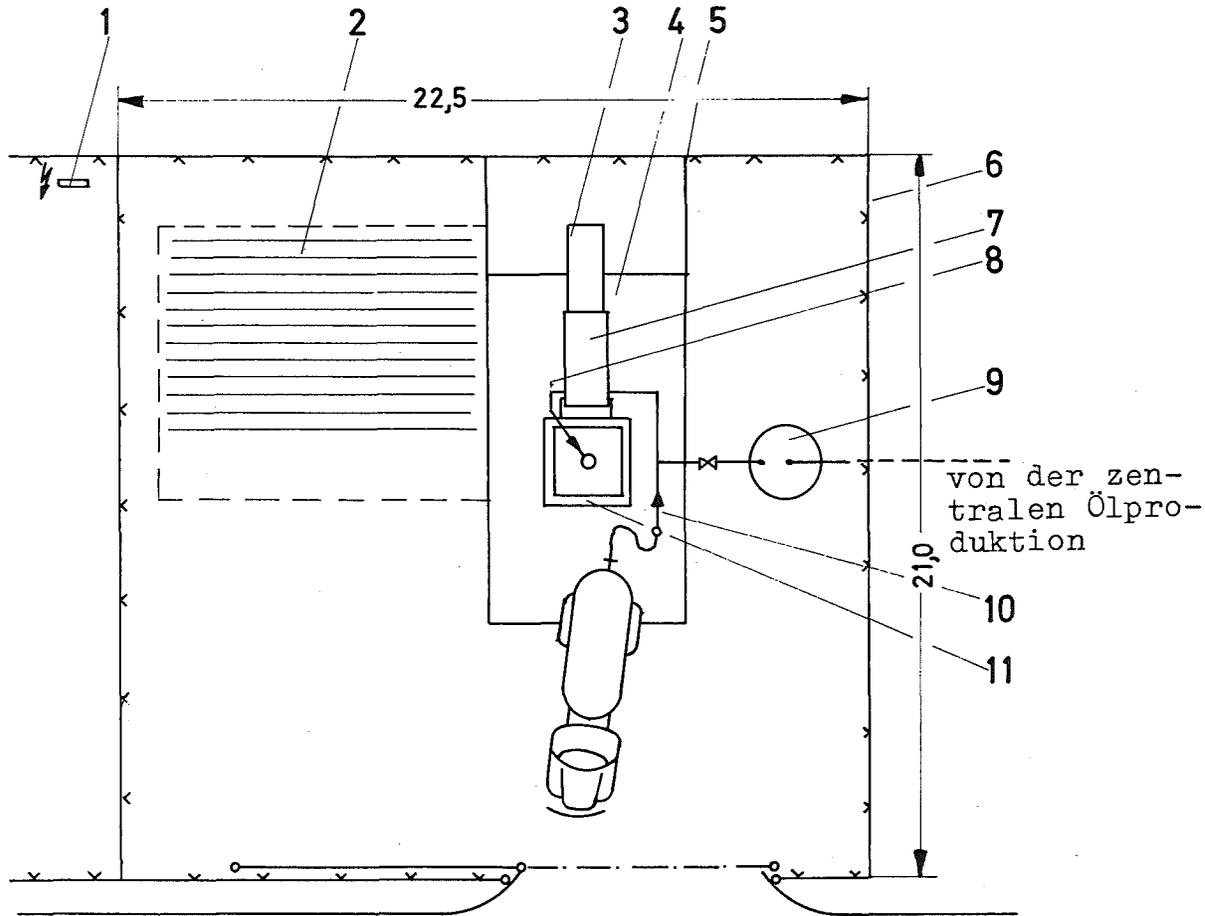


Abb. 24 Schema der Ubertage-Anlage

- 1 Stromversorgung
- 2 Rohrgestell
- 3 Pumpenfundament
- 4 Zementwanne und beweglicher Schuppen
- 5 Schienen für den beweglichen Schuppen
- 6 Umzäunung
- 7 Pumpe
- 8 Druckrohr
- 9 Lagertank
- 10 Saugrohr
- 11 Bohrlochkeller

Λ...    Ω...    Ω...    Λ...    Ω...    Λ...  
       Ω...    Λ...    Λ...    Ω...    Λ...    Ω...  
 Ω...    Λ...    Ω...    Λ...    Ω...

- Errichtung einer verfahrbaren Leichtmetall-Halle mit Ventilator für 10fachen Luftwechsel,
- Eingrenzung der Bohrstelle durch einen 2 m hohen Zaun.

### Kontrollmaßnahmen

Neben den strahlenschutztechnischen Kontroll- und Überwachungsmaßnahmen für das an dem Vorhaben beteiligte Personal sowie im Rahmen des routinemäßigen Umweltüberwachungsprogramms werden folgende Kontrollmaßnahmen vorgesehen:

- Überwachung des geförderten Öles auf T, wobei die Ölproduktion der benachbarten Lh 12 monatlich, die der übrigen 9 Förderbohrungen vierteljährlich überprüft werden soll. Für die T-Messungen wird ein Verfahren zur kontaminationsfreien Spaltung des NaÖls sowie zur katalytischen Verbrennung der Ölphase entwickelt.
- Überwachung des Grundwassers aus den benachbarten Grundwasserspiegelbeobachtungsbrunnen 16 und 20.

Nullpegelmessungen werden vor Aufnahme der Versuchsversenkungen 1972 durchgeführt.

### Genehmigungsverfahren und weiteres Vorgehen

Im Juni 1971 wurde ein Antrag auf die bergrechtliche Genehmigung eines Betriebsplanes an das Bergamt BW gestellt, das im Einvernehmen mit dem Innenministerium BW, dem Wirtschaftsministerium BW und dem Arbeits- und Sozialministerium BW als bergrechtliche Genehmigungsbehörde fungiert. Im Dezember 1971 wurde dem Wirtschaftsministerium eine Sicherheitsbetrachtung zugeleitet.

Nach Vorliegen der Genehmigung soll zunächst die bergmännische (unterirdische) Herrichtung des Bohrloches in Angriff genommen werden, die auf etwa 2 Monate veranschlagt wird. Diese Arbeitsphase schließt ab mit einem umfangreichen Meßprogramm zur Ermittlung des jetzigen Lagerstättendruckes sowie zur Festlegung der optimalen Einpreßbedingungen (Einpreßrate und -druck). Anschließend wird die oberirdische Herrichtung des Bohrloches vorgenommen, die ebenfalls auf etwa 2 Monate geschätzt wird.

Unter der Voraussetzung, daß sich keine unerwarteten Verzögerungen bei der Abwicklung des Genehmigungsverfahrens und den Herrichtungsmaßnahmen ergeben, wird für Ende 1972 mit der Aufnahme der Versuchsversenkungen gerechnet.

### 3. PROJEKTGRUPPE

W. Diefenbacher

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

W. Diefenbacher, E. Schneider

Die Arbeiten für die Mehrzweckversuchsanlage VERA wurden fortgesetzt.

Unter der Federführung der Projektgruppe 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,
- die im Vorjahr beauftragte Ingenieurfirma die verfahrenstechnischen Einrichtungen der Heißen Zellen, die Hilfssysteme und Versorgungseinrichtungen und die meß- und regeltechnische Ausstattung.

Folgender Projektstand konnte erreicht werden:

- Gebäude, Lüftungsanlage und Infrastruktur:

Nach Abriß der angrenzenden Behälterbunker östlich von Gebäude 551 und Abschluß der Planungsarbeiten für das Gebäude und zum großen Teil auch für die Lüftungsanlage und Infrastruktur konnte im Mai 1971 mit den Rohbauarbeiten begonnen werden.

- Feste Einbauten und Fernbedienungseinrichtungen:

Die Planungsarbeiten für die festen Einbauten (Zellenauskleidungen, Zellenfenster, Zellentüren, Zellendurchführungen etc.) konnten abgeschlossen und Angebote eingeholt werden. Der Auftrag für diesen Teil wurde im Juni 1971 vergeben.

Die Planungsarbeiten für die Fernbedienungseinrichtungen wurden fortgesetzt und zu ca. 30 o/o beendet.

- Verfahrenstechnische Einrichtungen der Heißen Zellen, Hilfssysteme, Versorgungseinrichtungen, meß- und regeltechnische Ausstattungen.

Der Ingenieurvertrag für diese Arbeiten wurde im Juli 1971 erfüllt mit der Lieferung ausschreibungsreifer Unterlagen an die Gesellschaft. Die Ausschreibung für die verfahrenstechnischen Einrichtungen, Hilfssysteme, Versorgungseinrichtungen, meß- und regeltechnischen Ausstattungen in einem Paket wurde bis zum Jahresende abgeschlossen.

Eine im wesentlichen aus finanziellen Gründen durchgeführte Überprüfung des Projektes VERA und des bei der GWK geplanten Projektes HAVEL ergab die prinzipielle Möglichkeit, Aufgaben und Ziele sowohl des Forschungsbereichs als auch der betreibenden Industrie in einer einzigen Anlage zu verwirklichen. Nach Vereinbarung mit dem BMBW wurden daher zum 19.10.1971 alle im Zusammenhang mit VERA stehenden Arbeiten gestoppt.

Auf der Basis einer zwischen dem BMBW, der GWK und der GfK erzielten Abstimmung soll nunmehr eine Verfestigungsanlage "VERA 2" auf dem Gelände der WAK als mit dem Wastelager der WAK verbundenes, jedoch selbständiges Gebäude unter der Pro-

jektleitung der GfK/ADB errichtet und über GfK/Versuchsanlagen finanziert werden. Die Anlage soll sowohl die sich aus der Weiterentwicklung des Verfahrens und seiner Demonstration unter hochaktiven Bedingungen ergebenden Aufgaben als auch die betriebsgemäße Verfestigung des HAW der WAK durchführen.

Die Umplanung des Projektes VERA auf die Erfordernisse der Anlage "VERA 2" wurde unverzüglich eingeleitet.

### 3.2 Bituminierungsanlage für Verdampferkonzentrate

G. Meier

Im Berichtszeitraum wurde die **Beschaffung** der Komponenten fortgesetzt und beendet.

Die Montage der Komponenten und Rohrleitungen wurde durchgeführt, wobei es mehrfach Schwierigkeiten durch die erheblichen Lieferzeitüberschreitungen einzelner Firmen gab. Dennoch gelang es, die Montage einschließlich der erforderlichen Abschirmmaßnahmen bis zum Jahresende abzuschließen.

Die Stichstraße an der Nordseite des Gebäudes zum Antransport des Bitumens und zum Abtransport der gegebenenfalls abgeschirmten bituminierten Fässer wurde fertiggestellt.

Im Jahr 1972 kann mit dem inaktiven Probetrieb der Bituminierungsanlage begonnen werden.

### 3.3 Endlagerung radioaktiver Abfälle

W. Diefenbacher, M.C. Schuchardt

In enger Zusammenarbeit mit der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, insbesondere mit dem Institut für Tieflagerung (IfT) und der Betriebsabteilung für Tieflagerung (BfT) wurden die bisherigen Arbeiten fortgesetzt. Bei der Entwicklung der technischen Anlagen und Geräte zur Einlagerung und zum Transport war die Abteilung RB/PB der GfK maßgebend beteiligt.

#### 3.3.1 Schwachaktive Abfälle

Die vierte Phase der versuchsweisen Einlagerung schwachradioaktiver Abfallstoffe fand in der Zeit vom 12.1. bis 25.3. sowie am 21. und 22.7.1971 statt. Dabei wurden insgesamt 2875 Abfallbehälter in die Kammer 1 der 750 m-Sohle eingelagert.

Alle seit 1967 durchgeführten Phasen der Versuchseinlagerung sind erfolgreich verlaufen.

Die in Zusammenarbeit mit den Abfallproduzenten und den Genehmigungs- und Aufsichtsbehörden aufgestellten "Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfallstoffen im Salzbergwerk Asse" traten im Juli 1971 in Kraft. Sie sind Bestandteil der von der Bergbehörde erteilten Genehmigung für die langfristige Einlagerung schwachaktiver Abfälle.

Diese wurde im November 1971 aufgenommen. In den letzten beiden Monaten des Berichtsjahres wurden dabei 1977 Fässer angeliefert, so daß nunmehr insgesamt 12 300 Behälter mit ca. 2460 m<sup>3</sup> schwachradioaktiven Abfällen in den Kammern 4 und 1 auf der 750 m-Sohle im Salzbergwerk Asse eingelagert sind.

Auf der 490 m-Sohle wurde als Vorversuch zur Einlagerung gasbildender radioaktiver Abfallstoffe ein kleiner Versuchsraum in der Nähe des Hauptgrubenlüfters eingerichtet. Darin sind einige Fässer mit tritiumhaltigen Abfällen eingelagert worden. Die bisherigen Messungen sowohl inner- als auch außerhalb des Versuchsraumes haben keine Erhöhung des Tritiumgehaltes in der Luft ergeben.

### 3.3.2 Mittelaktive Abfälle

#### Versuchseinlagerung

Die Arbeiten zur Komplettierung der Beschickungsanlage im Salzbergwerk Asse sowie der notwendigen Zusatzeinrichtungen wurden fortgesetzt und konnten bis zum Ende des Betriebsjahres im wesentlichen zum Abschluß gebracht werden.

Die Fernsehanlage zur Überwachung des Einlagerungsvorganges in der Lagerkammer wurde installiert, ebenso wurde die Abluft- und Filteranlage in der Beschickungskammer auf der 490 m-Sohle aufgestellt und an die bereits vorhandenen Rohrleitungen angeschlossen. Der Boden der Beschickungskammer erhielt eine Beschichtung aus leicht dekontaminierbarem Material.

Die gesamte Anlage wurde durch Sachverständige des TÜV geprüft, die 1 t- und die 10 t-Krananlage den erforderlichen Prüfbelastungen unterzogen und der Betrieb probeweise mit inaktiven Abfallfässern aufgenommen (Abb. 25).

Dieser Probetrieb erstreckte sich über sämtliche zur Einlagerung von mittelaktiven Abfällen erforderlichen Arbeitsgänge, angefangen von der übertägigen Abnahme der Behälter in der Schachthalle über ihren Transport durch den Förderschacht zur 490 m-Sohle und den Weitertransport vom Schachtfüllort zur Beschickungskammer bis schließlich zur Einschleusung der Abfallfässer in die Lagerkammer.

Nach den dabei vorgenommenen Zeitstudien dauert ein vollständiges Arbeitsspiel, d.h. der Umlauf eines Abschirmbehälters von der Übernahme bis zur Übergabe jeweils in der Schachthalle, insgesamt 72 Minuten.



Abb. 25 Lagerkammer für mittelaktive Abfälle auf der 511 m-Sohle: Rollreifenfaß nach Ausklinken der Faßreifervorrichtung

Da auch die probeweise Befüllung der Abschirmbehälter im Kernforschungszentrum Karlsruhe einwandfrei verlief (Abb. 26 und 27), sind die Voraussetzungen zur Aufnahme der versuchsweisen Einlagerung von mittelaktiven Abfällen in das Salzbergwerk Asse somit gegeben.

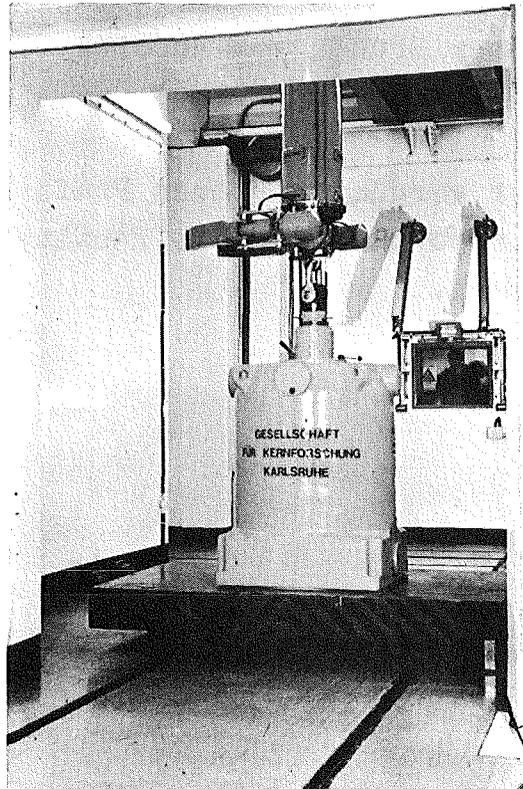


Abb. 26 Einzelabschirmbehälter E 1 in der Beladezelle des Kernforschungszentrums Karlsruhe

### Abgeschirmte Einzeltransportbehälter

Die drei Einzelabschirmbehälter vom Typ E 1, die für einen Transport im pa-System der Deutschen Bundesbahn mit Rollenböcken ausgestattet sein müssen, konnten bisher noch nicht zum Einsatz kommen, da die Auslieferung der Rollenböcke durch den Hersteller mit erheblicher Terminüberschreitung erfolgte. Weiterhin ergab sich bei Prüfung durch das Bundesbahnzentralamt in Minden, daß die Rollenböcke den geforderten Belastungen des Probetriebes nicht standhielten. Sämtliche Rollenböcke mußten aus diesem Grunde vom Herstellerwerk abgeändert werden.

Nach Wiederholung der vorgeschriebenen Prüfungen und Zulassung für den Bahntransport werden die Behälter im 1. Halbjahr 1972 zum Einsatz kommen.



Abb. 27 Einzelabschirmbehälter E 1 mit Rollenbock

Die Bedingungen, die an Abfallfässer zum Transport in Abschirmbehältern und zur Einlagerung von mittelaktiven Abfällen bezüglich der Maße und der Ausführung zu stellen sind, wurden endgültig verbindlich festgelegt (Abb. 28).

Ein Prototyp des Abschirmbehälters E 2 zum Transport von jeweils einem 200 l-Rollreifenfaß mit Abfällen der Dosisleistungskategorie III bis V [16] befindet sich in der Fertigung. Dieser Behälter mit einer wirksamen Abschirmdicke der Wandungen von 26 mm Stahl und 145 mm Blei wird einschließlich Abfallfaß das für die Fördereinrichtungen des Salzbergwerkes Asse maximal zulässige Gewicht von 9,8 t voll ausnützen. Mit der Auslieferung dieses Behälters ist Anfang 1973 zu rechnen, so daß er im gleichen Jahr nach Durchführung aller für den Transport notwendigen Prüfungen zum Einsatz kommen kann.

#### Abgeschirmte Sammeltransportbehälter

Der Prototyp eines Sammelbehälters vom Typ 7 V [16] zum Transport von jeweils 7 Rollreifenfässern mit mittelaktiven Abfällen für Dosisleistungen bei etwa  $10^4$  rem/h befindet sich einschließlich der dazugehörigen Transportpaletten in der Fertigung.

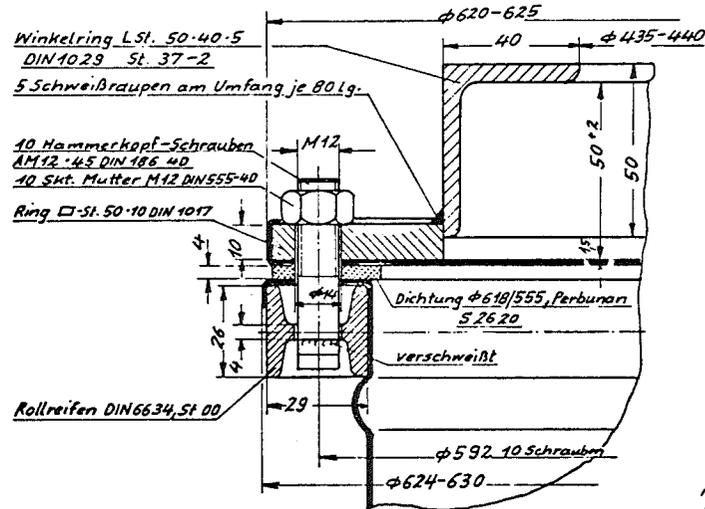
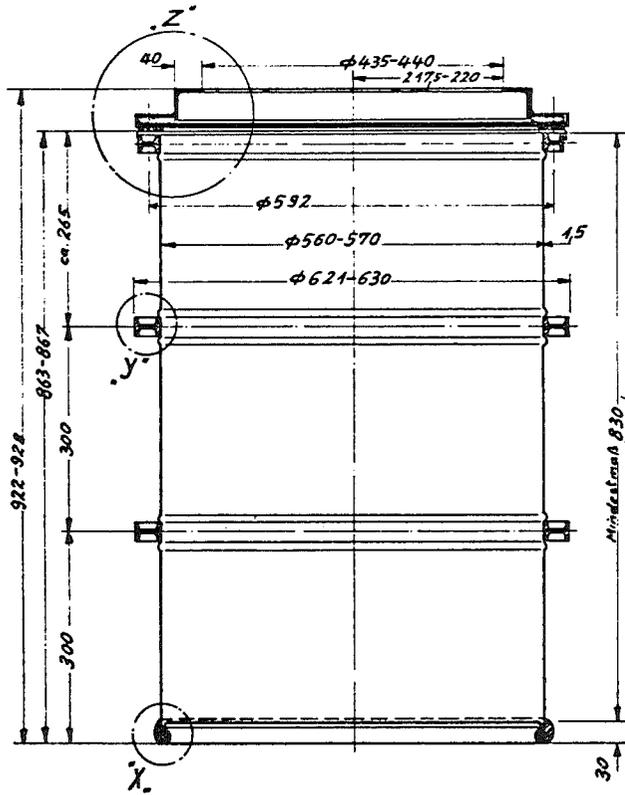
Mit seiner Fertigstellung ist im Jahr 1972 zu rechnen, so daß er 1973 eingesetzt werden kann.

#### 3.3.3 Hochaktive Abfälle

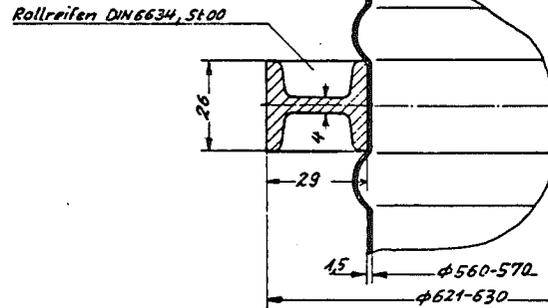
##### Planung und Entwicklung der technischen Einrichtung für die Einlagerung

Die Arbeiten zur Planung und Entwicklung von Anlagen und Geräten zur Einlagerung von verfestigten hochaktiven Spaltprodukten in das Salzbergwerk Asse wurden in Zusammenarbeit mit Abteilung Reaktorbetrieb und Technik bei GfK fortgesetzt.

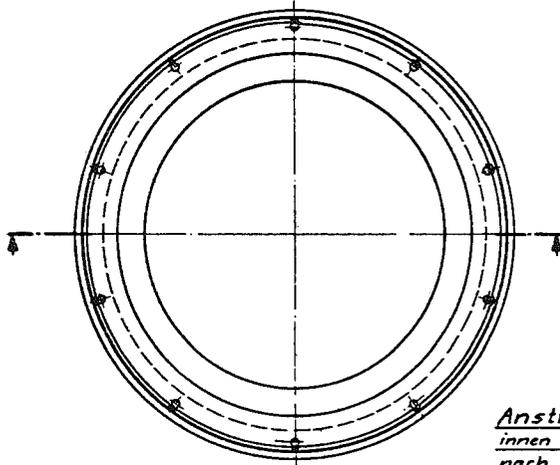
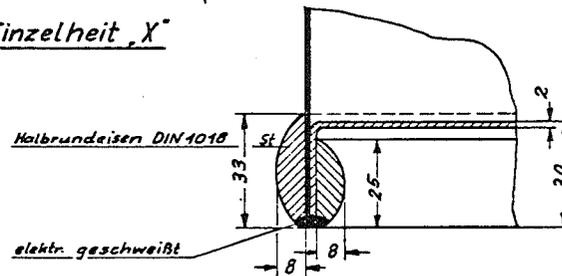
Einzelheit „Z“



Einzelheit „Y“



Einzelheit „X“



Anstrich:  
innen und außen 2X Schutzlack  
nach RAL 1004

Abb. 28

Bedingungen für die Fässer bei Transport in den Abschirmbehältern E1, E2 und 7 V

Alle Maßbereiche geben die betriebsbedingten Höchst- und Mindestmaße an und dürfen auch durch Unrundheiten nicht über- oder unterschritten werden. Es muß im Falle der Rollreifen gewährleistet sein, daß bei senkrechter Projektion der einzelnen Reifen der maximale Durchmesser von 630mm nicht überschritten wird. Die Überlappung des Faßmantelbleches im Dichtungsbereich des Deckels ist verschweißt und plangeschliffen. Sämtliche mit der Dichtung in Berührung kommenden Bohrungen sind einwandfrei entgratet. Die Perbunan-Dichtung ist im Bereich der Deckelschrauben so gefertigt, daß zwischen den eingestanzten Löchern und dem Außenrand der Dichtung eine Materialbreite von mindestens 6mm gewährleistet ist.

Ebenso wurden die Berechnungen durch die TH Aachen weiter fortgeführt mit dem Ziel, eine optimale Lösung zur Gestaltung des Abfallagers für hochaktive Abfälle zu erhalten.

### THTR-Studie

Die Arbeiten an der Studie über Möglichkeiten zur Einlagerung abgebrannter Thorium-Hochtemperatur-Reaktor (THTR)-Brennelemente im Salzbergwerk Asse wurden fortgesetzt.

In Abstimmung mit dem Projekt "HTR-Brennstoffkreislauf" wurde der Umfang der in der Studie zu behandelnden Einlagerungsvarianten festgelegt und insbesondere auch auf die bei einer Head-end-Verbrennungsanlage anfallende Schwermetallasche ausgedehnt.

### 3.3.4 Planung einer Prototyp-Kavernenanlage

Im Zusammenhang mit der Erstellung einer Prototyp-Kavernenanlage auf der Schachtanlage Asse ist das Niederbringen eines Bohrschachtes mit einem Nutzdurchmesser von 1,5 m erforderlich. In der Bundesrepublik wurden bisher erst drei Bohrschächte, davon jedoch keiner auf einer Salzlagerstätte, niedergebracht. In den USA sind dagegen mehrere hundert Bohrschächte mit vergleichbaren sowie größeren Tiefen und Durchmessern abgeteuft worden, darunter auch auf Salzgestein. Aus diesem Grund hat die GSF einer bekannten amerikanischen Firma nach eingehenden Vorverhandlungen im Berichtsjahr den Planungsauftrag für die Erstellung des Bohrschachtes von übertage bis zur 750 m-Sohle erteilt.

Das Konzept einer Anlage für das direkte Einbringen von vorerst schwach-, später dann mittelradioaktiven Abfällen von übertage durch den Bohrschacht in den Kavernenhohlraum wurde in einer Projektstudie dargelegt. Diese bildete die Grundlage für einen zweiten Planungsauftrag, der die Konstruktion einer Kavernenförder- und -beschickungsanlage umfaßt. Dieser Planungsauftrag wurde im Berichtsjahr an eine deutsche Maschinenbau-firma vergeben.

Mit dem Eingang der Planungsunterlagen beider Firmen ist im ersten Halbjahr 1972 zu rechnen. Die zuständige Bergbehörde wurde über den Stand der Planung des gesamten Kavernenprojektes eingehend informiert.

### 3.3.5 Sicherheitsstudien

Zusätzlich zu den Teilen A und B III [17] wurde 1971 der Teil B II der Sicherheitsstudien fertiggestellt, der den Titel "Einlagerung schwachradioaktiver Rückstände" trägt. Darin werden die Lagerorte und die Einlagerungstechnologie, die für die langfristige Einlagerung von schwachaktiven Abfallstoffen vorgesehen sind, ausführlich beschrieben. Die bereits erwähnten "Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfallstoffen im Salzbergwerk Asse" sind ebenfalls mit ihren wichtigen Vorschriften in den Teil B II der Sicherheitsstudien eingearbeitet. Die Betrachtung der möglichen Störfälle und der entsprechenden Gegenmaßnahmen hat gezeigt, daß das Risiko klein und jederzeit beherrschbar ist.

Nach einem Erörterungstermin der gesamten Sicherheitsstudien beim Niedersächsischen Ministerium für Wirtschaft und öffentliche Arbeiten im April, an dem sämtliche zuständigen und interessierten Behörden teilnahmen, wurden im Sommer 1971 die Genehmigungen für die "dauernde Einlagerung von schwachradioaktiven und die Versuchseinlagerung von mittelradioaktiven Abfallstoffen in das Salzbergwerk Asse" vom Bergamt Goslar als zuständiger Behörde erteilt.

4. BETRIEBSGRUPPE

W. Bähr

4.1 Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Hauptsächlich bedingt durch die Inbetriebnahme der Wiederaufbereitungsanlage für bestrahlte Kernbrennstoffe WAK fielen im Jahre 1971 erheblich höhere Mengen radioaktiver Fest- und Flüssigabfälle als im Vorjahr an. Gleichzeitig stiegen die Aktivitätskonzentrationen, besonders bei den mittelaktiven Abfällen. Tabelle 17 gibt eine Aufstellung der 1971 im Zwischenlager angefallenden Abfälle und ihr Verhältnis zu den Mengen des Vorjahres.

Tabelle 17: Anfall radioaktiver Abfälle im Kernforschungszentrum Karlsruhe im Jahre 1971 im Vergleich zum Vorjahr

Abfallart	1971 [m <sup>3</sup> ]	1970 [m <sup>3</sup> ]	Änderung [o/o]
Schlämme und Verdampferkonzentrate (betoniert)	245,0	169,2	+ 45
brennbare Abfälle	824,0	603,8	+ 36
paketierbare Abfälle	213,4	185,9	+ 15
kernbrennstoffhaltige Festabfälle	70,8	81,0	- 12,5
mittelaktive Festabfälle	28,2	19,8	+ 42
betonierte Festabfälle (endlagerfähig)	55,2	-	-
Gesamtanfall radioaktiver und kernbrennstoffhaltiger Festabfälle	1436,6	1059,7	+ 36
kernbrennstoffhaltige Abwässer	5,8	6,3	- 8
mittelaktive Abwässer	220,1	99,7	+ 121
kontaminierte organische Lösungsmittel	37,5	11,0	+ 241
Gesamtanfall radioaktiver und kernbrennstoffhaltiger Flüssig-Abfälle (ohne schwachaktive Abwässer)	263,4	117,0	+ 125

Insgesamt konnten 552 m<sup>3</sup> verfestigte Abfälle an das Endlager Asse II und 885 m<sup>3</sup> brennbare Abfälle an die Veraschungsanlage abgegeben werden. Trotzdem waren Ende 1971 etwa 1400 m<sup>3</sup> Abfälle im Zwischenlager gestapelt. Dieser hohe Lagerbestand ergab sich teils durch den Ausfall der Paketierpresse, die in der alten Anlage abgebaut und in der neuen wieder montiert werden mußte, teils durch den starken Anstieg des Neuzugangs an Abfällen aller Kategorien.

Die Gruppe Lager und Transport war im Jahre 1971 völlig ausgelastet. Eine zu erwartende weitere Erhöhung des Abfallanfalls wird mit dem vorhandenen Personal nicht mehr zu bewältigen sein. Auch der Fahrzeugpark ist an der Grenze seiner Leistungsfähigkeit. Die für den Transport mittelaktiver Abwässer eingesetzten abgeschirmten Tankfahrzeuge (350 und 400 Liter) haben sich als zu klein erwiesen. Daher wurde ein abgeschirmter Tankauflieger mit 3 m<sup>3</sup> Fassungsvermögen bestellt, der Anfang 1972 geliefert werden soll.

Der Personalstand umfaßt unverändert 1 Techniker und 7 Fahrer. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter betrug im Jahresdurchschnitt 3300 mrem, im Maximalfall 4700 mrem.

## 4.2 Abwasserdekontamination

O. Nentwich

### Betriebsergebnisse

Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Mengen an radioaktiven Abwässern und organischen Lösungen, die im Jahr 1971 in der Abwasserdekontaminationsanlage aufbereitet wurden. Der Mehranfall von rund  $2500 \text{ m}^3$  radioaktiver Abwässer geht auf den Probetrieb und die Inbetriebnahme der WAK zurück; zum erstenmal wurden auch organische Lösungsmittel in größeren Mengen angeliefert. Die insgesamt in den Abwässern enthaltene Radioaktivität überschritt erstmalig den Wert von  $1000 \text{ Ci/a}$ . In Tabelle 19 ist die Aktivitätsverteilung innerhalb der Wässer, in Tabelle 20 deren Herkunft aufgeschlüsselt. Tabelle 21 zeigt die Menge der betonierten Verdampferkonzentrate, abgefüllt in 200 l-Fässer, und deren Dosisleistung. In Tabelle 22 wird die prozentuale Aufteilung der Betriebskosten auf die einzelnen Kostenarten angegeben. Bei Einbeziehung aller Kategorien radioaktiver Abwässer und Abfalllösungen betragen die Aufbereitungskosten  $\text{DM } 232/\text{m}^3$ , bei den schwachaktiven Abwässern allein  $\text{DM } 180/\text{m}^3$ . Aus der Differenz dieser beiden Beträge wird der hohe Aufwand für die relativ kleinen Mengen mittelaktiver und Pu-haltiger (siehe 4.4) Abwässer und organischer Abfalllösungen deutlich.

### Betriebserfahrungen

Das System des Verdampfers mit Brüdenkompression als Kernstück der Anlage arbeitete auch im Jahre 1971 störungsfrei und mit ausgezeichnetem Dekontaminationseffekt. Von der in den angelieferten Wässern enthaltenen Aktivität von  $83 \text{ Ci}$   $\alpha$ -Strahler und  $1052 \text{ Ci}$   $\beta$ -Strahler wurden nur  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ci}$   $\alpha$ - und  $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ci}$   $\beta$ -Strahler an das Klärwerk abgegeben. Das entspricht einem Dekontaminationsfaktor von rund  $10^5$  bzw. der Entfernung von 99,999 o/o der Gesamtaktivität aus den Wässern.

Tabelle 18: Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

		1971	1970
<u>schwachaktive Wässer</u>			
Menge [m <sup>3</sup> ]		11 076	8691
Gesamtaktivität [Ci]	α	0,79	0,8
	β	93	16,8
Durchschnittsaktivität [Ci/m <sup>3</sup> ]	α	$7,14 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$
	β	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
<u>mittelaktive Wässer (mit Tankwagen angeliefert)</u>			
Menge [m <sup>3</sup> ]		226	117
Gesamtaktivität [Ci]	α	82,2	6,2
	β	959	631
Durchschnittsaktivität [Ci/m <sup>3</sup> ]	α	$3,64 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
	β	4,24	5,4
<u>mittelaktive Wässer (mit Cendrillon angeliefert)<sup>+</sup></u>			
Menge [l]		17	23
Gesamtaktivität [Ci]	α + β	20	50
Gesamtmenge [m <sup>3</sup> ]		11 302	8808
Gesamtaktivität [Ci]	α + β	1155	705
<u>dekontaminierte Abwässer</u>			
Gesamtrestaktivität [Ci]	α	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	β	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
Durchschnittsaktivität [Ci/m <sup>3</sup> ]	α	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	β	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$
<u>organische Lösungen (TBP/Kerosin)</u>			
Menge [m <sup>3</sup> ]		38,6	
Gesamtaktivität [Ci]	α + β	77,2	
Durchschnittsaktivität [Ci/m <sup>3</sup> ]	α + β	2	
durchschnittlicher TBP-Gehalt [o/o]		4	

<sup>+</sup>ohne Vorbehandlung betoniert

Tabelle 19: Aktivitätsverteilung der radioaktiven Abwässer

[Ci/m <sup>3</sup> ]	[m <sup>3</sup> ]	[o/o]
10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-5</sup>	271	2,4
10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup>	4691	41,5
10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>	3298	29,2
10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	1575	13,9
10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-1</sup>	1065	9,4
10 <sup>-1</sup> - 1	365	3,2
1 - 10	46	0,4

Tabelle 20: Herkunft der radioaktiven Abwässer

<u>Schwach aktive Abwässer</u>	[m <sup>3</sup> ]
Institut für Strahlenbiologie	60
Institut für Radiochemie	1930
Dekontaminationsbetriebe:	
Veraschung	144
Forschung	405
Gerätedekontamination	590
Wäscherei	210
Reaktor FR 2	344
Heiße Zellen	2395
Institut für Heiße Chemie	920
MZFR	962
WAK	2933
Sonstige	72
Eigene Spülwässer	111
<u>Mittelaktive Abwässer</u> (hauptsächlich WAK und Heiße Zellen)	226
	11 302

Tabelle 21: Anzahl der Fässer mit betonierten Rückständen  
und Dosisleistung

Zahl der Fässer	Dosisleistung in 10 cm Entfernung [mrem/h]
41	1 - 10
514	11 - 100
309	101 - 200
73	201 - 300
54	301 - 400
17	401 - 500
24	501 - 600
5	601 - 700
7	701 - 800
3	801 - 900
4	901 - 1000
13	1001 - 5000
<hr/> 1064	

Tabelle 22: Betriebskosten der Abwasserdekontamination

Durchschnittliche Betriebskosten  
für die Aufbereitung von 1 m<sup>3</sup>  
radioaktiven Abwassers (alle Kategorien)  
bzw. organischer Abfalllösungen

DM 232,--

Davon entfallen auf:

<u>Direkte Betriebskosten:</u>	
Personal, Material, Heizung, Dampf	20 o/o
<u>Instandhaltungskosten:</u>	
Werkstattleistungen	4 o/o
<u>Allgemeine Umlagen</u> des Kernfor- schungszentrums	14 o/o
<u>Umlage der Gerätedekontamination und</u> <u>Dekoeinsatztrupp:</u>	6 o/o
<u>Umlage des Lagers für radioaktive</u> <u>Abfälle:</u>	12 o/o
<u>Abschreibungen</u> (eigene und umgelegte):	44 o/o

Nachteilig machte sich bemerkbar, daß die Umwälzpumpe, die die Höhendifferenz von ca. 1 m zwischen Verteilerring und Fallrohr im Verdampfer zu überwinden hat, ungünstig ausgelegt ist und bei einer Konzentratdichte von über 1,15 die Leistungsgrenze erreicht, weshalb das Konzentrat im Verdampfer nur bis auf wenig über 200 g/l eingedickt werden kann. Wünschenswert wäre eine Aufkonzentrierung auf ca. 300 g/l, weil dadurch das Volumen der betonierten Rückstände um etwa ein Drittel vermindert werden könnte. Eine Umwälzpumpe mit entsprechend stärkerer Leistung ist seit langem bei der Firma Lurgi bestellt, jedoch noch nicht geliefert.

Nach wie vor stellt die Schaumbekämpfung ein gewisses Problem dar. Zu den Anlieferstellen besonders stark detergentienhaltiger Abwässer wie MZFR, Gerätedekontamination und Wäscherei ist nunmehr auch die WAK hinzugetreten. Die automatische Zudosierung von Antischaummitteln in den Verdampfer, gesteuert über Leitfähigkeitsfühler, arbeitet wegen der auftretenden Kriechströme fehlerhaft. Die Schaumentwicklung muß daher durch ein Schauglas beobachtet werden, was wegen der Strahlung des Verdampferinhaltes immer problematischer wird. Es soll versucht werden, das Verdampferinnere durch eine Fernsehkamera zu kontrollieren.

Innerhalb des Berichtsjahres konnte das Verdampferdestillat in einem Fall nicht freigegeben werden. Die  $\beta$ -Restaktivität lag noch zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  Ci/m<sup>3</sup>. Da die Rohwasseraktivität zur betreffenden Zeit relativ niedrig war, erschien der Vorfall zunächst unverständlich. Eine Untersuchung des Destillates im Labor brachte kein eindeutiges Ergebnis. Allerdings wurde Stickstoff nachgewiesen, woraus auf flüchtige Ammoniumverbindungen mit eingebauten Nukliden im Rohwasser geschlossen wurde. Das Destillat konnte durch Umpumpen über die zwei vorhandenen Ionentauschkolonnen (je 450 l Mischbett S 100/M 500) nachgereinigt werden.

Nicht vorhergesehene Schwierigkeiten bereiteten die ersten mittelaktiven Abwässer aus der WAK. Es war zunächst nicht bekannt, daß eine vollständige Trennung von wässrigen und organischen Abfallflüssigkeiten bei der WAK nicht möglich ist, so daß auch die als wäßrig deklarierten Lösungen mit Kohlenwasserstoffen und TBP belastet waren. Diese Wässer wurden zu Anfang wie alle anderen verdampft. Das zum Teil überdestillierte TBP verursachte als Weichmacher Schäden an der Lackbeschichtung der Destillatbehälter. Von diesem Zeitpunkt an wurden grundsätzlich alle mittelaktiven Abwässer aus der WAK über den Dekantierbehälter eingespeist und die beiden Phasen durch Abpumpen über ein darüber angeordnetes Trenngefäß separiert.

#### Neue Verfahren

Im Herbst 1971 begann die WAK mit den Anlieferungen von radioaktiven Kohlenwasserstoffen (Kerosin) mit einem Tributylphosphatgehalt von durchschnittlich 4 o/o. Die ursprüngliche Absicht, das Gemisch ohne Vorbehandlung zu verbrennen, konnte wegen der starken Entwicklung von Phosphorsäuredämpfen nicht realisiert werden. Daher wurden in der ADB zwei Abtrennverfahren für TBP entwickelt und im halbtechnischen Maßstab erprobt [2]. Eines davon, nämlich die Verseifung des TBP, ist für den späteren Routinebetrieb vorgesehen. Die nötigen Prozeßapparaturen sollen in einem noch zu erstellenden Anbau der Abwasserdekontamination installiert werden. Mit der Fertigstellung der Anlage kann allerdings nicht vor 1972 gerechnet werden. Bis dahin wird auf das zweite Trennverfahren zurückgegriffen, das sich in dem vorhandenen Dekantierbehälter bei Normaltemperatur durchführen läßt. Es besteht darin, das Tributylphosphat durch Bildung eines Adduktes mit 85 prozentiger Phosphorsäure abzutrennen. Das TBP- $H_3PO_4$ -Addukt setzt sich im Konus des Dekantierbehälters ab, wird von der Kohlenwasserstoffphase abgetrennt und

zwischengelagert. Die Kohlenwasserstoffe werden in der Veraschungsanlage verbrannt oder an die WAK zurückgegeben.

Bei der Durchführung im Betriebsmaßstab wird die Phosphorsäure (etwa 15 kg pro Prozent TBP pro m<sup>3</sup>) in 2 bis 3 Chargen zugegeben. Nach jeder Zugabe wird 5 Stunden lang durchmischt, wobei zur Unterstützung des langsam laufenden Krählwerkes vom Konus des Dekantierbehälters aus ein Luftstrahl eingeleitet wird; anschließend wird abgetrennt. Der Restgehalt an TBP nach der letzten Zugabe beträgt 0,1 o/o.

Jeweils 1 bis 2 m<sup>3</sup> des abgetrennten Adduktes werden in den Dekantierbehälter zurückgeführt, mit der 5fachen Menge Wasser versetzt und wiederum mit Luft durchgewirbelt. Dabei spaltet das Addukt auf. TBP scheidet sich als obere Phase ab und wird abgezogen. Die untere Phase, bestehend aus verdünnter Phosphorsäure, wird zu den radioaktiven Abwässern in eine der beiden Verdampfervorlagen gepumpt.

Das abgetrennte TBP muß, um endlagerfähig zu sein, fixiert werden. Ein Verfahren hierfür wurde in der ADB entwickelt ([2], S. 35, 36). Tributylphosphat (60 Gew.o/o) wird in 200 l-Fässern mit PVC-Granulat (40 Gew.o/o) versetzt und bei Normaltemperatur stehen gelassen. Das TBP als Weichmacher dringt in das PVC ein und verbindet die Granulatteilchen zu einer gummiartigen, zusammenhängenden Masse. Nach drei Tagen können die Fässer verschlossen und an das Lager für radioaktive Abfälle abgegeben werden.

#### 4.3 Einengung der festen radioaktiven Abfälle

W. Hempelmann

Anfang 1971 konnte ein Teil der neuen Einengungsanlage für feste radioaktive Abfälle in Betrieb genommen werden. Die alte Versuchsanlage wurde im Laufe des Jahres in Zusammenarbeit mit dem Dekontaminationstrupp abgerissen; Abbruch und teilweise Verschrottung erforderten einen Kostenaufwand von ca. 100 000 DM.

Bei der Fertigstellung der neuen Anlage kam es zu den üblichen Verzögerungen bei der Installation einzelner Einbauten und Apparaturen wie auch zu Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme selbst. So konnte der Heiße-Zellen-Block, bestehend aus einer Lager-, einer Be- und Entladezelle sowie einer Behandlungszelle, 1971 nicht mehr fertiggestellt werden, so daß die festen Abfälle weiterhin in der Abschirmzelle des schwachaktiven Lagers sortiert, zerkleinert und betoniert werden mußten. Auch die Umsetzung und Reparatur der Paketierpresse verlief nicht planungsgemäß; infolgedessen konnte fast während des ganzen Jahres nicht paketiert werden. Die Waschanlage für entleerte Fässer wurde zwar termingerecht installiert, zeigte jedoch derartige Mängel in der Mechanik, daß sie wieder abgebaut werden mußte. Bei der notwendigen Umkonstruktion im Lieferwerk soll zusätzlich eine Bürstenkombination eingebaut werden, da der Probelauf gezeigt hatte, daß infolge elektrostatischer Aufladung ein Hochdruckstrahler mit Lauge allein nicht ausreicht, um den Staub vom Kunststofflack der Fässer zu entfernen. Bis zum Jahresende stand die Maschine nicht wieder zur Verfügung; die Fässer mußten von Hand gesäubert werden, wodurch ständig 2 Mitarbeiter gebunden waren.

In der Veraschungsanlage wurden 1971  $851,3 \text{ m}^3$  (113,38 t) feste radioaktive Abfälle sowie  $18 \text{ m}^3$  organische Lösungsmittel ver-

brannt. Durch die Volumenreduktion der Abfälle von 103 : 1 wurden 3593 Behälter im Wert von 610 000 DM frei. Infolge von Störungen in der Anfahrphase der neuen Anlage und dem Abbruch der alten, mußten bei unverändertem Personalstand von 10 Mann erheblich mehr Reparaturschichten gefahren werden als 1970 (114 zu 66). Trotzdem konnten erstmals in größerem Maße radioaktive Abfälle von Fremdfirmen (gegen Erstattung der vollen Kosten) verascht werden.

Tabelle 23 faßt die wichtigsten Daten der Einengungsanlage zusammen.

Tabelle 23: Betriebsdaten der Einengungsanlage im Jahre 1971

radioaktiver Festabfall verascht	851,3 m <sup>3</sup>	keine Paketierung Februar - Dezember 1971
radioaktiver Festabfall paketi-ert oder zerkleinert	3,6 m <sup>3</sup>	
organische Lösungen verbrannt	18,0 m <sup>3</sup>	
Gesamtmenge eingeengter radioaktiver Abfälle	872,9 m <sup>3</sup>	
Rückstand als Asche	8,4 m <sup>3</sup>	zum Teil aus der alten Anlage
sonstiger Festabfall	35,0 m <sup>3</sup>	
Einengungsfaktor der Veraschung	103 : 1	zum Teil Demontage der alten Anlage
Zahl der Betriebsschichten	374	
Zahl der Reparaturschichten	114	
Leistung pro Betriebsschicht	2,34 m <sup>3</sup>	
Zahl der entleerten 200 l-Behälter	3593 Stück	

Während der ersten Betriebsphase der Veraschungsanlage zeigten sich verschiedene technische Mängel, die teils auf die nachlässige Ausführung von Anlageteilen, teils auf die Neuentwicklung der Anlage selbst zurückzuführen waren. Insbesondere kam es im Zusammenhang mit der Abluftfilterung zu erheblichen Schwierigkeiten. Bedingt durch den zu kleinen Beruhigungsraum in den Filterkammern gerieten die Filtertüllen in Schwingungen und wurden nach kurzer Zeit zerstört. Des Weiteren waren die lose aufliegenden Filterplatten nicht ordnungsgemäß abgedichtet; ihr Auswechseln mit Hilfe demontierbarer Handschuhboxen führte zu Kontaminationen. Abhilfe wurde erst durch den Umbau der Filtergehäuse, den Einsatz von geeigneterem Dichtungsmaterial und von Porzellan statt Keramiktüllen sowie durch die Installation ortsfester Boxen unter jedem Filter geschaffen.

Die Leistungsregelung der Winderhitzer war unzureichend; demzufolge fiel am Jahresende ein Winderhitzer aus. Auch die Aktivitätsmeßeinrichtung für die Abluft hat sich nicht bewährt; sie soll durch ein System ersetzt werden, das den korrosiven Rauchgasen besser standhält.

Nach 3-monatigem Betrieb kam es durch eine Entzündung von Schwelgasen (in der Aschebox) im Ascheaustrag zu einer Verpuffung. Um ähnlichen Vorfällen in Zukunft vorzubeugen, wurde unter anderem eine großflächige Explosionsklappe eingebaut.

Zu den technischen Problemen kamen zusätzliche Schwierigkeiten durch die 1971 erstmalig angelieferten neuen Abfallkategorien. Aufgrund des relativ hohen Plutoniumgehaltes der WAK-Abfälle konnten  $\alpha$ -Kontaminationen nicht immer vermieden werden. Komplikationen ergaben sich auch bei der Verbrennung der organischen Lösungsmittel, insbesondere des Kerosins aus der WAK. Ihr hoher Gehalt an flüchtigen Nukliden, vor allem  $^{106}\text{Ru}$ , führte zu hohen Aktivitätskonzentrationen im Rauchgas. Es wird deshalb angestrebt, das Kerosin vor der Verbrennung möglichst weitgehend zu reinigen; ein geeignetes Verfahren hierzu ist in Entwicklung.

Bei der Verbrennung selbst steigt durch den hohen Heizwert des organischen Lösungsmittels die Temperatur im Ofen sehr hoch an, so daß nur mit einem geringen Durchsatz gefahren werden kann. Die Ausmauerung wird trotzdem erheblich beansprucht und muß voraussichtlich nach einem Betriebsjahr teilweise erneuert werden.

Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter der Einengungsanlage betrug im Jahresdurchschnitt 1000 mrem, im Maximalfall 1200 mrem.

#### 4.4 Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Im Jahr 1971 wurden von der Gerätedekontamination rund 280 Aufträge ausgeführt. Dabei wurden 20 200 Arbeitsstunden geleistet, darunter 1560 unter schwerem Atemschutz. Die verschiedenen Arbeitsbereiche haben daran folgende Anteile:

Dekontamination von Geräten:	70 o/o
Zerkleinerung und Fixierung fester Abfälle:	15 o/o
Fixierung Pu-haltiger Abwässer:	10 o/o
inaktive Arbeiten und Ausbildung:	5 o/o

Der Neuwert der im Berichtsjahr dekontaminierten Geräte betrug 4,9 Millionen DM (Neuwert der seit Inbetriebnahme der Anlage im Jahr 1962 dekontaminierten Geräte: 26,6 Mio DM). Der Wertanteil der einzelnen Gerätegruppen an dieser Summe ist aus Tabelle 24 zu ersehen.

Tabelle 24: Neuwert der im Jahr 1971 dekontaminierten Geräte

Gerätegruppen	Wert [TDM]
Abschirmbehälter und Fahrzeuge	690
Transportbehälter, Tanks	460
große Reaktorteile	680
Kleingeräte, Werkzeug	900
Rohre, Ventile	800
Manipulatoren	580
Gloveboxen	300
Schutzanzüge	270
Gasmasken	80
Laborgeräte	140
	<hr/>
	4900
	=====

Die Arbeiten für Fremdfirmen (hauptsächlich Transnuklear, Alkem und TU) haben weiter zugenommen: es wurden Geräte im Neuwert von DM 970 000 dekontaminiert (20 o/o des Gesamtwertes), wofür 4000 Mannstunden aufgewendet wurden.

Tabelle 25 zeigt die wichtigsten Anlieferer von kontaminierten Teilen innerhalb des Kernforschungszentrums.

Tabelle 25: Anteile einzelner Abteilungen am Gesamtaufkommen kontaminierter Geräte

Anlieferer	Anteil [o/o]	Anlieferer	Anteil [o/o]
RBT/Z	17	ADB/Abwasserdekontamination	17
RBT/P-B	16	ADB/Lager	5,5
IHCh	7	ADB/VERA	5
KTH/TSB	2,7	ADB/Forschung	3
IMF	2,5	ADB/Trupp	1
IKVT	1,5	restliche Institute	19,4
IEKP	1		
IRCh	0,8		
INR	0,6		

Erstmalig wurden im Jahr 1971 ein Brennelementtransportbehälter von 35 t Gewicht und ein Eisenbahnwaggon dekontaminiert. Des weiteren fielen einige Tank- und Großfahrzeuge zur Reinigung an. Die meiste Zeit aber wurde für die Bearbeitung kleinerer Geräte (Werkzeuge, Pumpen und ähnliches) aufgewendet, die bei Revisions- und Reparaturarbeiten vor allem im Bereich der ADB anfielen.

Die Bearbeitungszeiten für Manipulatoren konnten durch Anwendung des Dampfstrahlverfahrens um die Hälfte verkürzt werden. Die Reparatur der Manipulatoren wird von RBT- und WAK-Personal in den Räumen und mit Geräten und Einrichtungen der Gerätedekontamination durchgeführt, was eine bessere Ausnützung der Anlage ermöglicht. Durch die Weiterverrechnung der Abschreibung der dabei benutzten Einrichtungen konnten die Kosten der Gerätedekontamination reduziert werden.

Schwierigkeiten bereitete im Jahr 1971 die Dekontamination von Geräten der WAK, die ungewohnt hohe Kontamination und eine Strahlung bis zu 500 rem/h aufwiesen. Da auch in Zukunft mit derart stark kontaminierten Gerätengerechnet werden muß, ist zur Vermeidung einer übermäßigen Strahlenbelastung des Personals die Beschaffung von fernbedienten Bearbeitungseinrichtungen (Schwerlastmanipulator, Fernsehkameras) notwendig.

Wie vorgesehen, wurde das Demontagebecken in der Großgerätedekontamination zur Zerkleinerung sperriger  $\beta$ ,  $\gamma$ -kontaminierter Abfälle eingerichtet. Zu zerkleinern waren neben einigen größeren Behältern hauptsächlich Luftkanäle, Röhren und Armaturen. Die  $\alpha$ -kontaminierten Abfälle, überwiegend Stahl- bzw. Kunststoffboxen und Plastikflaschen, wurden wie bisher in der  $\alpha$ -Anlage zerkleinert und einbetoniert. Die alten Bestände des Abfallagers konnten nicht aufgearbeitet werden, da die  $\alpha$ -Anlage mit anderen Arbeiten ausgelastet war. Insgesamt wurden an das Lager  $93 \text{ m}^3$  betonierte  $\beta$ ,  $\gamma$ -Abfälle und  $21 \text{ m}^3$   $\alpha$ -Abfälle abgegeben.

Die Verfestigung der plutoniumhaltigen Abwässer verlief ohne Zwischenfälle und wurde durch Rationalisierungsmaßnahmen wesentlich verbilligt. Die hauptsächlich von den Instituten Transurane, Radiochemie und Heiße Chemie sowie von der Firma Alkem angelieferten  $6,3 \text{ m}^3$  Pu-Abwasser wurde mit einem Arbeitseinsatz von ca. 1600 Mannstunden zu  $22 \text{ m}^3$  zementfixierten Abfalls aufbereitet.

1971 zeigten sich an der nun 5 Jahre alten Anlage die ersten größeren Abnutzungsschäden. So war das 12 m<sup>3</sup>-Tauchbecken der  $\alpha$ -Anlage an mehreren Stellen durchkorrodiert und mußte ausgebaut und mit einem neuen Boden versehen werden. Weitere Reparaturen waren in der Kleingeräte- und der Abwassersammelstation nötig.

Im Berichtsjahr reduzierte sich der Personalstand der Geräte- dekontamination von 18 auf 17 Mitarbeiter, da aus Betriebsgründen 1 Mann an die Transportgruppe der ADB abgegeben werden mußte. Aufgrund der gegenüber 1970 härteren Einsatzbedingungen, die allein schon aus der Anzahl der geleisteten Mannstunden unter schwerem Atemschutz (1560) deutlich werden, ergab sich eine höhere Strahlenbelastung der Mitarbeiter. Sie lag im Durchschnitt bei 2,5 rem/a und im maximalen Einzelfall bei 4,2 rem/a.

#### 4.5 Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt

M. Kienhöfer

Im Berichtszeitraum wurden durch den Trupp und die Aktive Werkstatt 144 verschiedene Aufträge bearbeitet, von denen 21 größere Daueraufträge waren. Schwerwiegende Noteinsätze waren in diesem Jahr nicht erforderlich.

Die im Vorjahr für die Gerätedekontamination eingeführte Abrechnungsart der Arbeitsstundenerfassung über Werkstattaufträge wurde in diesem Jahr auch für den Bereich Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt übernommen. Diese Verfahrensweise hat sich bewährt; der Arbeits- und Materialaufwand innerhalb der einzelnen Einsätze an den verschiedenen Instituten des KFZ kann jetzt exakt zugeordnet und verrechnet werden.

Im Berichtsjahr wurden insgesamt 10 300 Arbeitsstunden im aktiven Bereich (zu 90 o/o in den Instituten des KFZ, zu 10 o/o in der Aktiven Werkstatt), davon 610 unter schwerem Atemschutz, und 6300 Arbeitsstunden im inaktiven Bereich geleistet.

Bei den Einsätzen handelte es sich überwiegend um die Beseitigung von Kontaminationen sowie um Demontage- und Montagearbeiten an Heißen Zellen. Im folgenden werden nur die drei schwierigsten Einsätze kurz beschrieben.

##### a) Abbau der alten Abwasserdekontaminationsanlage

Der 1970 begonnene Abbruch der Anlage wurde abgeschlossen. Im wesentlichen waren große Abwasserbehälter mit den zugehörigen Rohrleitungen, Ventilen und Pumpen zu demontieren, darunter 2 Behälter mit je 50 m<sup>3</sup> Fassungsvermögen. Die 4 abgebauten 4 m<sup>3</sup>-Behälter waren stark kontaminiert (Oberflächendosis bis zu 10 r/h); sie wurden mit einem Spezialkran zur Gerätedekontamination gebracht und dort gereinigt.

b) Abbruch der provisorischen Veraschungsanlage

Neben verschiedenen Einrichtungen wie Ofen, Filter, Lüftungs-  
kanäle, Armaturen usw. mußte auch die große Halle (Mannes-  
mann-Gerüst mit Kunststoffplatten verkleidet) einschließlich  
des Fußbodens demontiert werden; anschließend waren die ab-  
gebauten Teile zu zerkleinern und zu fixieren. Die Arbeiten  
gestalteten sich insgesamt sehr schwierig und zeitraubend,  
da keine Hebezeuge eingesetzt werden konnten.

c) Plutonium-Unfall bei der Firma Alkem

Durch eine zerplatzte Flasche mit Plutonium-Abfall-Lösung  
wurde ein Teil der Produktionsräume der Firma Alkem auf dem  
Gelände des KFZ mit einigen Gramm Pu kontaminiert. Dank einer  
sofortigen Abriegelung der betroffenen Räume mußte der Be-  
trieb nur wenige Tage unterbrochen werden. Die gesamte Scha-  
densbeseitigung erforderte 700 Mannstunden, die durchwegs  
unter schwerem Atemschutz geleistet werden mußten.

Im Rahmen der Arbeit für den Kerntechnischen Hilfszug wurden  
einige Ausbildungsübungen absolviert. Ein Dekontaminations- und  
Demontageauftrag des Instituts für Radiochemie der Technischen  
Universität München in Garching konnte trotz beträchtlichem Um-  
fang mit nur 4 Mann in 2 Wochen durchgeführt werden. Der Auftrag  
umfaßte die Dekontamination eines  $\alpha$ -Labors einschließlich der  
teilweisen Entfernung des Fußbodens und den Ausbau von 3 erheb-  
lich mit Americium und Plutonium kontaminierten bleiabgeschirm-  
ten Plexiglas-Gloveboxen aus Laborabzügen und deren Transport  
nach Karlsruhe. Um die Kontaminationen zu fixieren, wurden die  
Handschuhkästen mit Kunststoff ausgeschäumt. Dieses durch den  
Dekontaminationstrupp entwickelte und hier erstmalig angewende-  
te Verfahren erwies sich als zuverlässig; nach der Ausschäumung  
konnten die Verbindungsschleusen gefahrlos getrennt und die De-  
montage ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Die radioaktiven Werkstattarbeiten umfaßten hauptsächlich Dreh- und Fräsarbeiten an Versuchsapparaturen verschiedener Institute und Reparaturen kontaminierter Pumpen und Ventile. Inaktive Werkstattarbeiten waren Schlosserarbeiten an sauberen Teilen und der Bau von Geräten für die ADB-Forschung oder von Vorrichtungen für den Trupp. Zudem wurden verschiedene Einrichtungen im Gebäude der Abwasserdekontamination montiert, z.B. Abschirmwände.

Der Personalstand der Gruppe blieb mit 13 Mitarbeitern gegenüber dem Vorjahr unverändert. Die durchschnittliche Strahlenbelastung der Mitarbeiter konnte auf 1,3 rem/a reduziert werden, wobei die Maximaldosis im Einzelfall 2,9 rem/a betrug.

#### 4.6 Abwassersammelstationen und Kläranlage

W. Hempelmann

Der Gesamtwasseranfall in der Kläranlage betrug 1971 436 437 m<sup>3</sup> und lag somit um 4 o/o unter dem Anfall des Vorjahres. Der Anteil der Abwasserarten sowie deren Verhältnis zu den Abfallmengen des Vorjahres geht aus Tabelle 25 hervor.

Tabelle 25: Abwasseranfall in der Kläranlage des KFZ Karlsruhe in den Jahren 1971 und 1970

Abwasserkategorie	1971 [m <sup>3</sup> ]	1970 [m <sup>3</sup> ]	Änderung [o/o]
Chemieabwässer (inaktiv)	308 421	322 225	- 4,3
Fäkalabwässer	128 016	132 615	- 3,5
Gesamtanfall	436 437	454 840	- 4,0

Der Personalstand der inaktiven Abwasseranlagen blieb mit 22 Beschäftigten konstant. Im Laufe des Jahres wurden zwei weitere Abwassersammelstationen in Betrieb genommen.

Schwierigkeiten innerhalb der Routineoperationen ergaben sich wie bereits 1970 weiterhin bei der Schilfbootbepflanzung. Trotz mehrfachen Nachsetzens der aus Holland gelieferten neuen Schilfsorte bildete sich auf mehreren Beeten kein ausreichender Bewuchs. Das hatte zur Folge, daß die Beete teilweise vorzeitig geräumt werden mußten, da der Platz für frischangelieferte Chemieschlämme benötigt wurde. Die abgeräumten Schlämme wurden auf die Mülldeponie Leopoldshafen verbracht. Das Räumen der Beete erfordert einen leistungsstarken Bagger und viel Handarbeit, was die ohnehin fragliche Wirtschaftlichkeit des Bepflanz-

verfahrens weiterhin beeinträchtigt.

In der Kläranlage mußte die durch den Überschallknall eines Düsenjägers beschädigte Glasverkleidung des Zyklators erneuert werden. Personelle Ausfälle durch hohen Krankenstand in der sehr überalterten Belegschaft führten zu ernststen Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung des Betriebs. Eine Besserung ist erst zu erwarten, wenn in einigen Jahren eine Reihe von Mitarbeitern mit dem Erreichen des Pensionsalters ausscheidet.

## 4.7 Wasserlabor

M. Bittmann

Im Berichtszeitraum wurden bearbeitet:

### Routineanalysen

a) für die Abwasserbeseitigung:

- 1544 Rohabwasserproben aus Laborabwässern
- 612 Endablaufproben der chemischen Kläranlage
- 244 Endablaufproben der Fäkalkläranlage
- 14 Chemieschlamm-Analysen

b) für die Trinkwasserüberwachung:

- 4 physikalisch-chemische Vollanalysen
- 120 Teilanalysen
- 38 bakteriologische Untersuchungen

c) für die Heizwerke:

- 178 Proben von Weichwasser, Kesselspeisewasser etc.

### Spezielle Probleme

a) Prüfung von Analysemethoden für die Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) und des organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) in Abwasser.

Im Zusammenhang mit den Aktivkohleversuchen war eine Vielzahl von COD-Bestimmungen zu erwarten, deren Durchführung unter den gegebenen Voraussetzungen nicht bewältigt werden konnte. Zur Automatisierung der Analyse mittels Technicon-Auto-Analyzer fehlten die finanziellen Mittel. Ein für Trinkwasser und wenig verschmutzte Wässer brauchbarer, billigerer, ohne Aufschlußeinheit arbeitender Geräteaufbau, dessen Funktion wir in umfangreichen manuellen Vorversuchen getestet hatten, erwies sich für die hier zu analysierenden

Wässer als nicht brauchbar, weil sich unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen die schwer oxidierbaren Abwasserinhaltsstoffe der Erfassung entzogen. Es mußte deshalb der Zeit- und Arbeitsaufwand der manuellen Methode so weit wie möglich verringert werden. Durch Änderung der Oxidantienkonzentration und damit auch der Reaktionstemperatur ließ sich der Zeitaufwand pro Einzelbestimmung schließlich von rund 160 auf 50 min herabmindern.

Auch die gleichzeitige Bestimmung von COD und TOC aus einer Probe durch Naßverbrennung mit Bichromat-Schwefelsäure konnte nach eingehender Überprüfung als Labormethode übernommen werden. Der Zeitbedarf der Doppelbestimmung war jedoch nicht in gleicher Weise reduzierbar wie bei der COD-Bestimmung. Die gewünschte Beschleunigung der Reaktion wirkte sich sehr ungünstig auf die Absorption der entstehenden Kohlensäure aus und verringerte die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der TOC-Bestimmung erheblich.

- b) Beobachtung des Reinigungseffektes der Fäkalkläranlage anhand von COD, TOC, COD/TOC und des Verhältnisses von C:N:P in den einzelnen Reinigungsstufen.

Die 1970 begonnene Verfolgung der Eliminierung von Verunreinigungen wurde fortgesetzt und durch die Einbeziehung der Kriterien TOC, COD/TOC und C:N:P ergänzt. Die Wirksamkeit der Simultanfällung zur Eliminierung von Phosphat ließ sich nicht beliebig durch Erhöhung der Eisenchlorid-Dosierung steigern, ohne den Tropfkörper durch Eisenhydroxidabscheidung (Verockerung) zu beeinträchtigen. Das hatte zur Folge, daß im Endablauf noch immer  $\text{PO}_4$ -Gehalte zwischen 8 und 15 mg/l gemessen wurden. Unerwünscht hoch lagen auch die Restgehalte an Gesamtstickstoff mit 30 mg N/l  $\pm$  20 o/o, die sich zusammensetzten aus rund 42 o/o Ammonium-N, 1 o/o Nitrit-N, 24 o/o Nitrat-N und 33 o/o organisch gebundenem Stickstoff. Daß insgesamt nur 35 o/o des im Rohabwasser enthaltenen Stick-

stoffs eliminiert werden, ist auf den relativ geringen Kohlenstoffgehalt des Rohwassers zurückzuführen. Ein Maß hierfür ist das Verhältnis C:N:P. Dem "Soll"-Wert von C:N:P = 100 : 20 : 1 steht in den Fäkalwässern des KFZ eine Relation von 100 : 37 : 7 gegenüber, die sich im Verlauf der Aufbereitung auf 100 : 77 : 11 verschiebt. Eine Zudosierung kohlenstoffhaltiger Substanz zum Rohabwasser würde zusätzlichen apparativen Aufwand, Verteuerung und eine Änderung der Belastungen des ganzen Systems nach sich ziehen.

c) Aerobe Stabilisierung von Fäkalschlamm

Die chargenweise Schlammbelüftung wurde im Anlagemaßstab weitergeführt. Eindeutige Kennzahlen für den Abbau- bzw. Stabilisierungsgrad des Schlammes konnten die analytischen Daten noch nicht vermitteln. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen über 15° C etwa 8 Tage, bei Temperaturen unter 10° C aber 14 bis 16 Tage Belüftungsdauer erforderlich werden, um den chemischen Sauerstoffbedarf auf weniger als 1 g COD pro g Schlamm-trockenmasse herabzusetzen und ein praktisch geruchsfreies, zur Entwässerung auf den Schilfbeeten geeignetes Endprodukt zu erzielen.

d) Weitergehende Reinigung von Fäkalabwasser mittels Aktivkohle

Primär- und Sekundärabläufe der Fäkalanlage wurden im Becherglas-Maßstab mit granulierter Aktivkohle behandelt. Die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Ausgangswässer war entsprechend den betrieblichen Gegebenheiten unterschiedlich. Variable Versuchsbedingungen waren: Vorbehandlung des Ausgangswassers durch Filtration, durch chemische Fällung und Filtration, Zusatz von Polyelektrolyten, Kohlesorten, Kohledosierung und Dauer des Kohlekontaktes.

Die Wirksamkeit der Kohlebehandlung wurde durch Ermittlung folgender Kriterien in den Membranfiltraten der Versuchsansätze überprüft:

COD

TOC

Extinktion bei 240 nm

zum Teil Trübung (JTU)

Gesamt-Stickstoff

Gesamt-Phosphor

Bei Zudosierung von Polyelektrolyten - allein oder in Verbindung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen - ergaben sich außerordentlich widersprüchliche Ergebnisse, aus denen sich keine Folgerungen für den Betrieb ableiten lassen.

Bei Primär- und Sekundärabläufen wurde übereinstimmend festgestellt, daß mit steigender Kohledosierung die TOC-Elimination anstieg. Dabei erreichten die COD/TOC-Koeffizienten in den Filtraten außergewöhnlich hohe Werte. Da die aus der Oxidation der restlichen kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu  $\text{CO}_2$  möglichen Koeffizienten stöchiometrisch nur zwischen 0,6 und 4,0 betragen können und Ammoniumverbindungen bei den Bedingungen der COD-Bestimmung nicht miterfaßt werden, blieb ungeklärt, welche anderen Abwasserinhaltsstoffe sich der Kohleadsorption entziehen und die hohen COD-Werte verursachen.

Literatur

- [ 1] G. LEFILLATRE, R. ANDRIOT,  
Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive  
Wastes, Proc. Symp. Aix-en-Provence, 1970. Vienna,  
STI/PUB/264 (1970), S. 383-399.
- [ 2] Jahresbericht 1970 der Abteilung Dekontaminationsbe-  
triebe.  
KFK-1500 (1972)
- [ 3] S. LEISTIKOW, H.v. BERG, E. POTT, KFK-1301 (1970)
- [ 4] S. LEISTIKOW, Allianz-Berichte für Betriebstechniken  
und Schadensverhütung, Nr. 16, S. 2-12 (1971).
- [ 5] S. LEISTIKOW, E. POTT, KFK-1476 (1971).
- [ 6] W.R. BOND et al., BNWL-1583 (1971).
- [ 7] P. LINDER, "Air Filters for Use at Nuclear Facilities",  
IAEA Technical Report Series No. 122, STI/DOC/10/122,  
Wien 1970.
- [ 8] E.D. HESPE, Atomic Energy Review 9, 195 (1970).
- [ 9] Jahresbericht 1969 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe,  
KFK-1346 (1971), S. 40.
- [10] S. LEISTIKOW, E. POTT, H.v. BERG, KFK-1054 (1969).
- [11] S. KUNZE, KFK-1573 (1972).
- [12] J. PEARSON, W. BULLOUGH, T.C. CANNING, J. Iron Steel In-  
stitute 185 (1950)
- [13] M. LASER, E. MERZ, Nukleonik 11, 57 (1968).
- [14] K. KNOTIK, H. BILDSTEIN, Kerntechnik 13, 323 (1971).
- [15] M. KIENHÖFER, S. KUNZE, H. HEPP, KFK-1499 (1972).
- [16] H. BORCHERT, K. DÜRR, K. KLARR, K. KÜHN, B. LAMBY,  
G. STAUPENDAHL, E. ALBRECHT, H. KOLDITZ, K. SCHNECKENBERGER,  
K. THIELEMANN, H.E. TRABANDT, W. DIEFENBACHER, J. HEIL,  
H. KRAUSE, M.C. SCHUCHARDT, GSF-T-27, KFK-1212 (1970).
- [17] W. DIEFENBACHER, J.J. HEIL, H. KRAUSE, M.C. SCHUCHARDT,  
E. ALBRECHT, H. KOLDITZ, K. THIELEMANN, H. BORCHERT,  
K. DÜRR, K. KLARR, K. KÜHN, G. STAUPENDAHL, KFK-1454,  
GSF-T-34 (1971).