

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

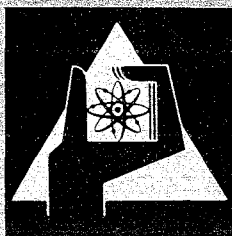
November 1974

KFK 2000

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1972

H. Krause



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 2000

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1972

von

H. Krause

unter Mitarbeit von W. Bähr, W. Bechthold, M. Bittmann,
W. Diefenbacher, S. Drobnik, W. Guber, W. Hempelmann,
W. Hild, M. Kienhöfer, W. Kluger, S. Kunze, G. Meier,
W. Müller, G. Rudolph, J. Saidl, K. Scheffler, G. Schubert
M.C. Schuchardt und H. Seiffert

Gesellschaft für Kernforschung mbH
Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY	4
2.	LABORGRUPPE	7
2.1.	Fixierung radioaktiver Verdampferkonzentrate	7
2.1.1.	Fixierung von Bitumen	7
2.1.2.	Bestrahlung von Zementproben	22
2.1.3.	Versuche mit niederpolymerem Polyäthylen	22
2.2.	Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung	29
2.3.	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas (Laboruntersuchungen)	36
2.3.1.	Glasuntersuchungen	36
2.3.2.	Der Verfestigungsvorgang	41
2.3.3.	Glaskeramik als Verfestigungsmittel für hochaktive Abfälle	45
2.4.	Laborglasschmelzanlage für hochaktive spaltprodukt- haltige Gläser	48
2.5.	Inaktive Pilotanlage zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktabfallösungen	49
2.6.	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermit- reaktion	65
2.7.	Oberflächendekontamination	72
2.7.1.	Entwicklung eines Reinigers für Dekontaminations- zwecke	72
2.7.2.	Dekontaminationsprüfungen	76
2.8.	Verbesserung der konventionellen Abwasserbehand- lung	79
2.8.1.	Chemische Regenerierung von Aktivkohle	79
2.8.2.	Untersuchungen zur Reinigung von Abwässern einer Zellstoffabrik über Aktivkohle	88

	Seite
2.8.3. Strahlenchemische Untersuchungen	89
2.9. Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer durch Einpressen in poröse Schichten des tiefen Untergrundes	92
3. PROJEKTGRUPPE	98
3.1. Bituminierungsanlage für Verdampferkonzentrate	98
3.2. Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfällen (VERA II)	99
3.3. Endlagerung radioaktiver Abfälle	100
3.3.1. Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle	100
3.3.2. Abschirmbehälter zum Transport radioaktiver Abfälle	101
3.3.3. Hochaktive Abfälle	105
3.3.4. Planung einer Prototypkavernenanlage auf der Schachtanlage Asse	106
3.3.5. Sicherheitsstudien	107
4. BETRIEBSGRUPPE	108
4.1. Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle	108
4.2. Einengung der festen radioaktiven Abfälle	111
4.3. Abwasserdekontamination	114
4.4. Gerätedekontamination	123
4.5. Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt	125
4.6. Abwassersammelstationen und Kläranlage	128
4.7. Wasserlabor	130
LITERATUR	134

TABLE OF CONTENTS

Page

1.	INTRODUCTION AND SUMMARY	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY (IN ENGLISH)	4
2.	LABORATORY GROUP	7
2.1.	Fixation of Radioactive Evaporator Concentrates	7
2.1.1.	Fixation in Bitumen	7
2.1.2.	Irradiation of Concrete Specimens	22
2.1.3.	Experiments with Low Polymeric Polyethylene	22
2.2.	Conditioning through Denitration of Highly Fission Fission Product Solutions	29
2.3.	Fixation of Highly Active Fission Products in Glass (Laboratory Tests)	36
2.3.1.	Experiments on Glass	36
2.3.2.	Process of Solidification	41
2.3.3.	Glass Ceramics as a Solidification Agent for Highly Active Wastes	45
2.4.	Laboratory Scale Glass Melting Facility for Highly Active Glasses Containing Fission Products	48
2.5.	Inactive Pilot Plant for Solidification of Highly Active Fission Product Waste Solutions	49
2.6.	Fixation of Highly Active Fission Products through Thermite Reaction	65
2.7.	Surface Decontamination	72
2.7.1.	Development of a Cleanser to be Used in Decontami- nation	72
2.7.2.	Decontamination Tests	76
2.8.	Improvement of Conventional Waste Water Treatment	79
2.8.1.	Chemical Regeneration of Active Charcoal	79
2.8.2.	Studies on the Purification through Active Charcoal of Waste Water from a Cellulose Plant	88

	Page
2.8.3. Radiochemical Investigations	89
2.9. Disposal of Tritiated Waste Waters by Pressing into Porous Layers in the Deep Ground	92
3. PROJECT GROUP	98
3.1. Bituminization Facility for Evaporator Concentrates	98
3.2. Multi-purpose Test Facility for Solidification of Highly Active Wastes (VERA II)	99
3.3. Ultimate Storage of Radioactive Wastes	100
3.3.1. Experimental Storage of Medium Active Wastes	100
3.3.2. Shielded Containers for Transport of Radioactive Wastes	101
3.3.4. Planning of a Prototype Cavern in the Asse Pit	106
3.3.5. Safety Studies	107
4. OPERATION GROUP	108
4.1. Transport and Storage of Radioactive Wastes	108
4.2. Reduction of Solid Radioactive Wastes	111
4.3. Waste Water Decontamination	114
4.4. Equipment Decontamination	123
4.5. Decontamination Team and Hot Workshop	125
4.6. Waste Water Collecting Station and Clarification Plant	128
4.7. Water Laboratory	130
REFERENCES	134

1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht gibt einen Überblick über die Arbeiten der Abteilung Dekontaminationsbetriebe im Jahre 1972.

Laborgruppe

Anlässlich des inaktiven Einfahrens des Extruder-Verdampfers im Betrieb der ADB wurde eine Reihe von Bitumen/Salz-Gemischen hergestellt und auf ihre Strahlenbeständigkeit und thermische Stabilität untersucht.

Die Denitrierung von Spaltproduktlösungen mittels Ameisensäure ließ sich zu einem Konditionierungsverfahren ausbauen. Es besteht im wesentlichen darin, daß der nach vollständiger Denitrierung entstehende Niederschlag partiell wieder aufgelöst wird.

Bei den Versuchen zur Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas wurde im Laboratorium die Ausschaltung möglicher Störungen beim Glasmelzen untersucht. Einige Vorversuche galten der Herstellung einer spaltprodukthaltigen Glaskeramik. Die Pilotanlage wurde in mehreren Langzeitversuchen bis zu zwei Wochen Dauer erprobt. Die Thermitreaktion von Mangandioxid und Aluminium zur Herstellung einer spaltprodukthaltigen Keramik wurde im einzelnen untersucht.

Für die Oberflächendekontamination wurde ein Reiniger entwickelt, der neben einer guten Dekontaminationswirkung eine geringe Neigung zur Schaumbildung besitzt, so daß die Störungen bei der Abwasseraufarbeitung vermindert werden.

Im Rahmen von Arbeiten zur konventionellen Abwasserbehandlung wurden Versuche zur chemischen Regenerierung von Aktivkohle, zur Reinigung der Abwässer von Zellstoffabriken über Aktivkohle und zur Konditionierung von Abwässern durch Bestrahlung mit dem Aspekt der gleichzeitigen Konditionierung spaltprodukthaltiger Gläser für die Endlagerung durchgeführt.

Zur Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer wurden die Herrichtungsarbeiten am dazu vorgesehenen Bohrloch begonnen. Nach Abschluß des Genehmigungsverfahrens sollen die ersten Versuchsversenkungen stattfinden.

Projektgruppe

Die Arbeiten der Projektgruppe konzentrieren sich auf die Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse, wo mit der Einlagerung mittelaktiver Abfälle begonnen wurde. Die Entwicklung von abgeschirmten Behältern für den Transport wurde fortgesetzt, ebenso die Planungsarbeiten für die Einlagerung hochaktiver Abfälle und für die Errichtung einer Prototyp-Kavernenanlage.

Betriebsgruppe

In allen Bereichen der Betriebsgruppe machte sich im Jahre 1972 die aktive Inbetriebnahme der WAK stark bemerkbar. Diese Tatsache zeigte sich insbesondere durch den weiteren Anstieg sowohl der festen als auch der flüssigen radioaktiven Abfälle. Verbunden mit der Übernahme der Abfälle aus der WAK ist ein sprunghafter Anstieg der durchgesetzten Aktivitäten. Während sie noch im Jahre 1971 bei ca. 1000 bis 2000 β , γ -Ci lagen, sind sie 1972 auf ca. 20000 Ci angestiegen.

Schwierigkeiten traten besonders in der Abwasserdekontaminationsanlage auf. Bedingt durch den Einbau eines zweiten Verdampfers, ferner durch das erste Auftreten von Schäden an Leitungen, Pumpen und den zwangsläufig notwendigen Reparaturen und Umbauarbeiten kam es zeitweise zu Störungen, die den laufenden Betrieb sehr beeinträchtigten. Nach über zehnjähriger Fixierung der Verdampferkonzentrate in Zement werden jetzt die Konzentrate in einem Doppelwellenextruder mit Bitumen verfestigt.

Die im vergangenen Jahr in Betrieb genommene Verbrennungsanlage arbeitete sehr zufriedenstellend. Im gleichen Zeitraum wurden auch die restlichen Betriebseinrichtungen der Einengungsanlage wie Paketierung

und Faßwaschanlage fertiggestellt. Be- und Entladezelle sind in Betrieb, während die Behandlungszelle noch nicht funktionsfähig ist.

In der Gerätedekontamination und beim Deko-Trupp sind die Dienstleistungen für interne und externe Auftraggeber ebenfalls angestiegen.

Aus dem Bereich des Klärwerks sind außer einem Zwischenfall keine bemerkenswerte Ereignisse zu berichten. Der Durchsatz an Chemie- und häuslichen Abwässern ist nahezu konstant.

1. INTRODUCTION AND SUMMARY

In this report a review is given of work performed by the Decontamination Services in 1972.

Laboratory Group

When the extruder-evaporator was run on trial inactively by the Decontamination Services, a number of bitumen-salt mixtures were prepared in order to investigate their resistance to irradiation and their thermal stability.

Denitration by formic acid of fission product solutions could be extended into a conditioning procedure. It mainly consists in a partial redissolution of the precipitate formed after complete denitration.

In the tests on fixation in glass of highly active fission products the elimination of possible disturbances in the course of glass melting was investigated in the laboratory. Some preliminary tests related to the production of a glass ceramics containing fission products. The pilot facility was subjected to several long-term tests of up to two weeks duration. The thermite reaction of manganese dioxide and aluminum intended for production of a ceramics containing fission products was investigated in detail.

A cleanser was developed for surface contamination, which in addition to good decontamination efficiency, shows little foam formation so that disturbances are reduced in waste water treatment.

Within the framework of activities on conventional waste water treatment experiments were carried out which related to the chemical regeneration of active charcoal, the purification through active charcoal of effluent water from cellulose plants, and the conditioning through irradiation of waste water with a view to simultaneous conditioning of glasses containing fission products for ultimate storage.

Preparations have begun at the borehole to be used for the disposal of tritiated waste waters. Upon completion of the licensing procedure test sinkings into the ground will take place.

Project Group

Work of the Project Group centered around the final storage of radioactive wastes in the Asse salte mine where the storage of medium-active wastes was started. Development of shielded transport containers was continued and also planning for the storage of highly active wastes and for the construction of a prototype cavern system.

Operation Group

In all sectors covered by the Operation Group active commissioning of WAK was strongly felt in 1972. This fact is particularly demonstrated by the continued rise in both solid and liquid radioactive wastes. The acceptance of wastes from WAK is paralleled by an abrupt increase in activity charges which in 1971 reached 1000 to 2000 B, γ -Ci and attained some 20000 Ci in 1972.

Difficulties were encountered above all in the effluent water decontamination facility. The installation of a second evaporator as well as first damage appearing at the piping and pumps calling necessarily for repairs and modifications entailed temporary disturbances which considerably impaired everyday operation. After ten years of fixation of evaporator concentrates into concrete the concentrates are now solidified into bitumen in a double-shaft extruder.

The incineration facility which started operation last year has worked very satisfactorily. Within the same period the rest of operating units of the reduction facility were completed, such as baling and drum washing units. Loading and unloading cells have been operating, while the processing cell is not yet ready for operation.

In the equipment decontamination section and for the decontamination team the number of services performed for internal and external clients have also increased.

Except for an incident, noticeable events cannot be reported on the clarification plant. The charge of chemical and domestic effluents has been almost constant.

2. LABORGRUPPE

W. Hild

2.1. Fixierung radioaktiver Verdampferkonzentrate

W. Kluger

2.1.1. Fixierung in Bitumen

Beim Einfahren des Extruder-Verdampfers {1} im Frühjahr 1972 wurde unter praxiskonformen Bedingungen eine größere Menge eines inaktiven Bitumen-Salz-Gemisches mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

57,2 o/o Eban 15, 42 o/o NaNO₃, 0,75 o/o H₂O,
0,05 o/o NaOH (ρ = 1,387 g.cm⁻³, Teilchengröße
der inkorporierten Salze 10 bis 30 μ).

Die Strahlenbeständigkeit und das Abbrandverhalten dieses Produktes ("Z-Produkt") wurde untersucht.

Strahlenbeständigkeit

Das Z-Produkt wurde in dünnen Aluminiumschalen zu Tafeln (Grundfläche 185 x 125 mm, Höhe 10 bis 15 mm) ausgegossen und mit 10 MeV-Elektronen aus einem Linearbeschleuniger auf 10, 50, 100 und 500 Mrad bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde die Dichte der bestrahlten Proben gemessen (Tabelle 1). Aus den Dichten der bestrahlten und der nichtbestrahlten Proben wurde gemäß folgender Beziehung die Porosität

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bestrahlt}}}{\rho_{\text{unbestrahlt}}}$$

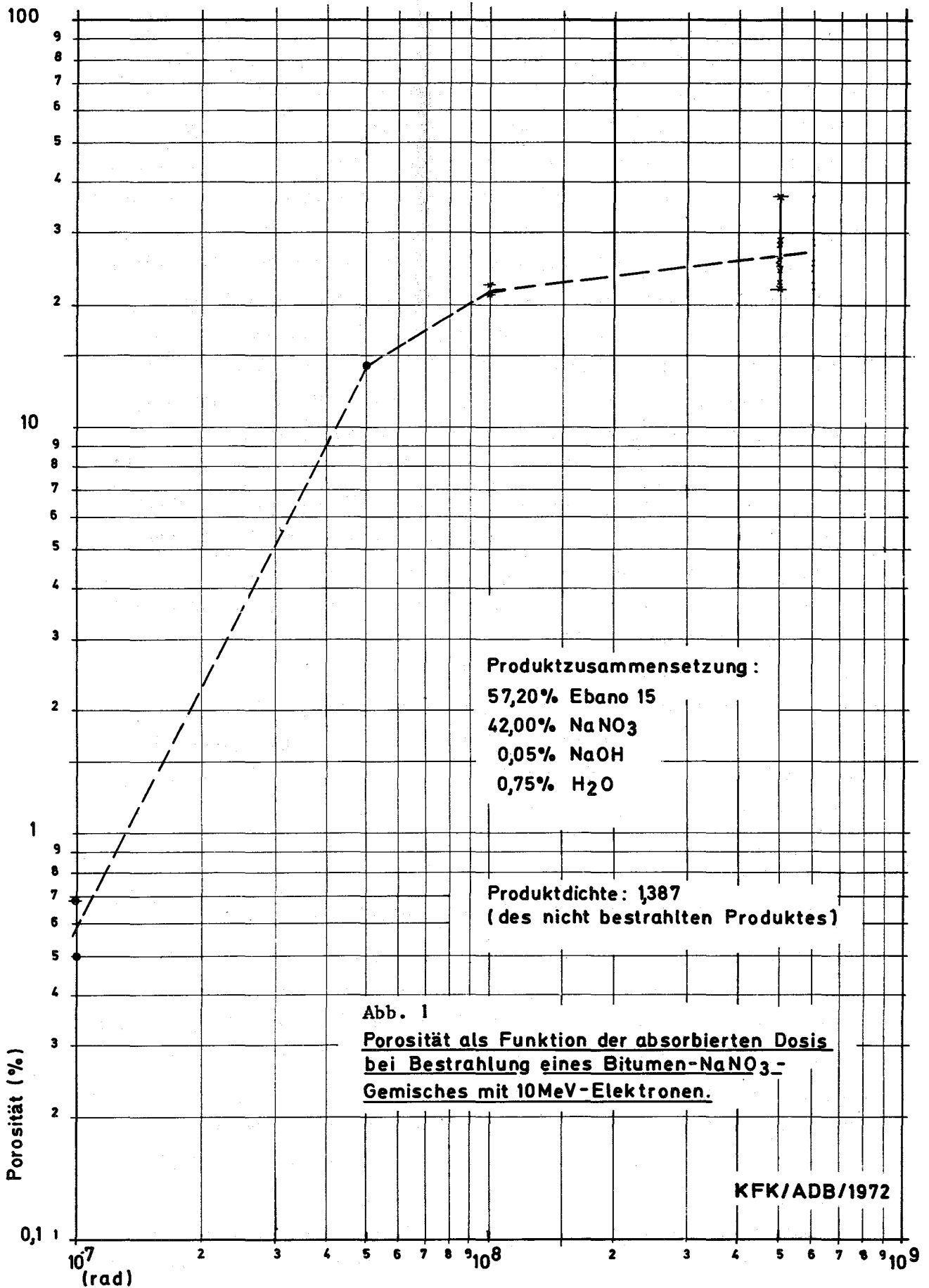
der bestrahlten Proben in Abhängigkeit von der absorbierten Strahledosis berechnet (Abb. 1).

Tabelle 1 : Änderungen der Dichte des Z-Produktes während der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen^x als Funktion der absorbierten Strahlendosis.

Dosis (Mrad)	Dichte [g.cm ⁻³]	
	gemessene Werte	Mittelwerte
0	1,3865 1,3871	1,3868
10	1,3772 1,3798	1,3785
50	1,1900 1,1903	1,1902
100	1,0777 1,0900	1,0839
500	0,8739 0,9853 ^{xx} 1,0314 1,0385 1,0516 1,0726 1,0747 1,0819	1,0262

^x Maschinendaten :
 Beschleuniger Varian V 7703, Pulsfolge 170 Hz, Scanfrequenz 10 Hz,
 Impulsdauer 5 µs, Impulsamplitude 160 mA,
 Bandgeschwindigkeit 35 cm/s.
 Durch Einlegung von Bestrahlungspausen wurde sicher gestellt, daß
 sich die Proben nicht über 40°C erwärmten.

^{xx} Das bestrahlte Produkt ist sehr inhomogen.



Durch die Bildung von Gasblasen in der Bitumenmatrix während der Bestrahlung entsteht eine Struktur ähnlich der eines Hartschaumes. Um diese sichtbar zu machen, wurden die bestrahlten Bitumenproben senkrecht zur Grundfläche zerbrochen und die Bruchflächen photographiert (Abb. 2 bis 5). Die Abbildungen 6 bis 9 sind Röntgenaufnahmen von bestrahlten Bitumenproben im Vergleich mit nichtbestrahlten Proben.

Um die Bildung von Radiolysegasen als Funktion der Strahlendosis zu untersuchen, wurden jeweils 10 g des Z-Produktes in Glasampullen unter 300 Torr Luft oder 300 Torr Argon eingeschlossen und mit 10 MeV-Elektronen im Linearbeschleuniger oder mit γ -Strahlen im Brennelementbecken des FR 2 bis auf insgesamt 100 Mrad bestrahlt. Die Analyse dieser Proben ist noch nicht abgeschlossen.

Die von spaltprodukthaltigen Bitumenproben während der Endlagerung absorbierte Strahlendosis wurde von der ASS (W. Comper) berechnet. Dabei wurde eine Dichte der Bitumenprodukte von 1,3 und 1,5 kg/l und eine spezifische Aktivität von 1 Ci/l und 0,5 bis 2 Jahre alte Spaltprodukte zugrundegelegt.

Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 10 und 11 dargestellt. Daraus und aus den früher gemessenen Werten für die Bildung von Radiolysegasen (vorwiegend Wasserstoff) {2} wurde die während der Endlagerung eines mit Bitumenprodukt gefüllten Fasses insgesamt gebildete Menge Wasserstoff berechnet (Abb. 12).

Brenneigenschaften des Bitumen/ NaNO_3 -Gemisches unter Einschluß in der Einsatztrommel

Die Handhabungseinheit, eine mit Deckel verschlossene 175 l-Einsatztrommel, gefüllt mit 211 kg Z-Produkt (87 o/o des Füllvolumens), wurde einem gut brennenden Ölfeuer ausgesetzt. Dazu wurde sie in eine Blechwanne (1 x 1 x 0,4 m) auf drei Ziegelsteine gestellt. In die Wanne wurden 50 l Heizöl EL gegossen und auf das Öl zusätzlich 2 kg Hobelspäne gestreut.

Vor dem Inbrandsetzen des Öles wurden mit destilliertem Wasser gefüllte Plastikschaalen in Windrichtung bis zu 40 m von der Blechwanne

entfernt aufgestellt, um während des Abbrandes mit Hilfe von Na_2O als chemischem Tracer die Bodenkontamination zu messen.

Der Abbrand wurde in einer Filmaufnahme festgehalten.

Von der ASS/TM wurde während des Abbrandversuchs mittels eines Wölfle-Schreibers die Windrichtung und die Windgeschwindigkeit kontinuierlich gemessen.

Das Produkt brannte insgesamt 85 Minuten. In der ersten 10 Minuten war der Abbrand relativ ruhig, danach teilweise heftig, ohne daß die Verbrennung in eine Explosion überging.

Während der Verbrennung wurden etwa 27 o/o des im Bitumen als NaNO_3 fixierten Natriums (vermutlich als Na_2O -Aerosol) in die Umgebung ausgeschüttet.

In den aufgestellten Plastikschaalen (insgesamt 11) konnte überall Natrium festgestellt werden. Aus der Verteilung dieser Konzentration läßt sich auf eine mögliche Bodenkontamination durch Radionuklide im Falle eines Brandes schließen. Unter der Annahme, daß die Freisetzung und Sedimentation der Radionuklide ähnlich wie die von Na_2O erfolgt, und daß die Einsatztrommel eine Aktivität von 200 mCi besitzt, beträgt die Bodenkontamination unter den Bedingungen des Versuches in 10 m Entfernung 500 nCi/m^2 , in 15 m 150 nCi/m^2 , alle anderen Werte im Abstand bis zu 40 m liegen zwischen 1 und 40 nCi/m^2 .

Während des Abbrandes wurde der Boden der Einsatztrommel durch die Einwirkung der stark oxidierenden Nitratschmelze vollständig abgetrennt.

Im nächsten Jahr sollen zusätzlich noch Löschversuche mit brennenden Bitumen- NaNO_3 -Gemischen durchgeführt werden.

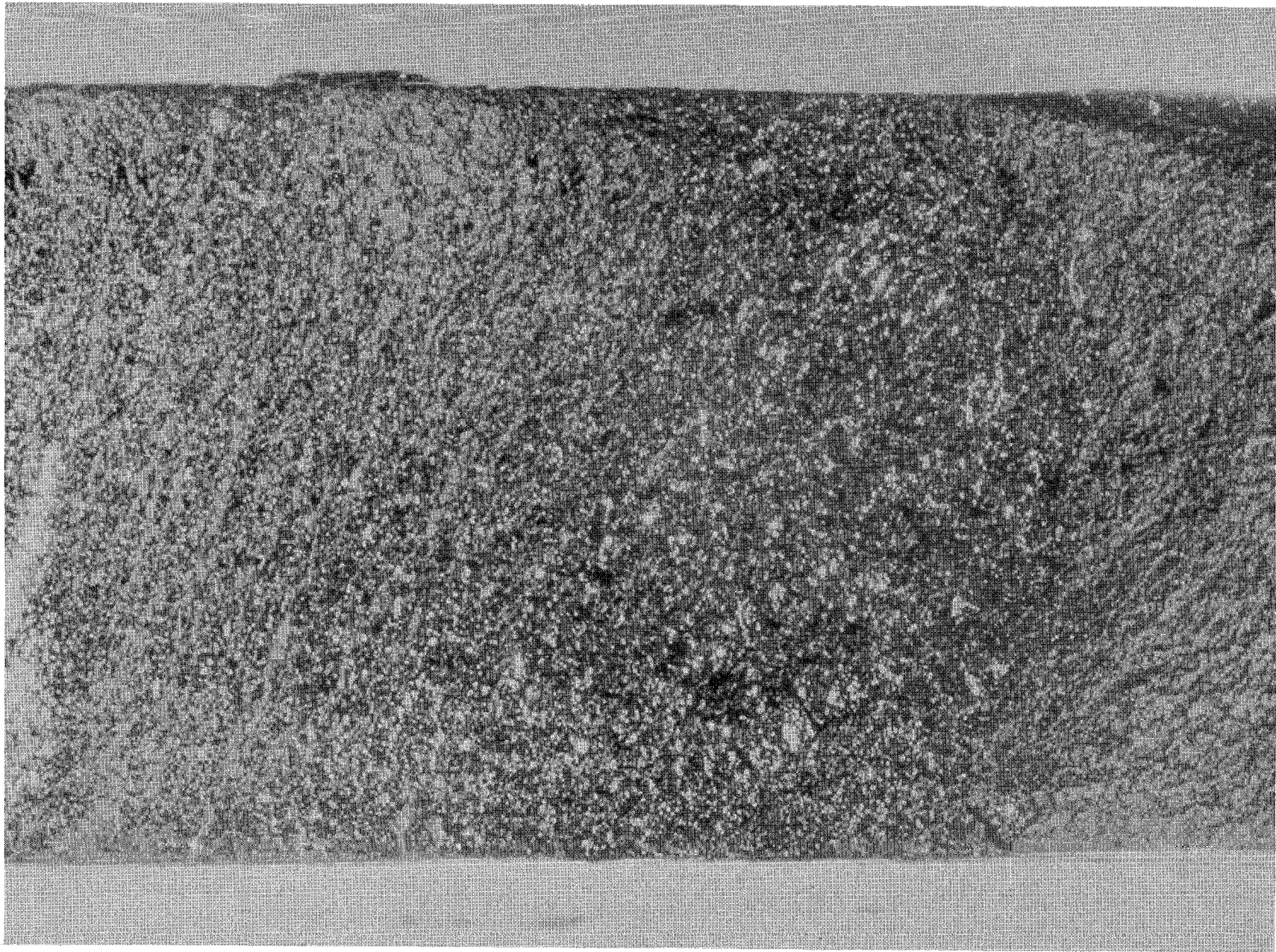


Abb. 2 Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 10 Mrad bestrahlt
(Bruchfläche, 10fache Vergrößerung)

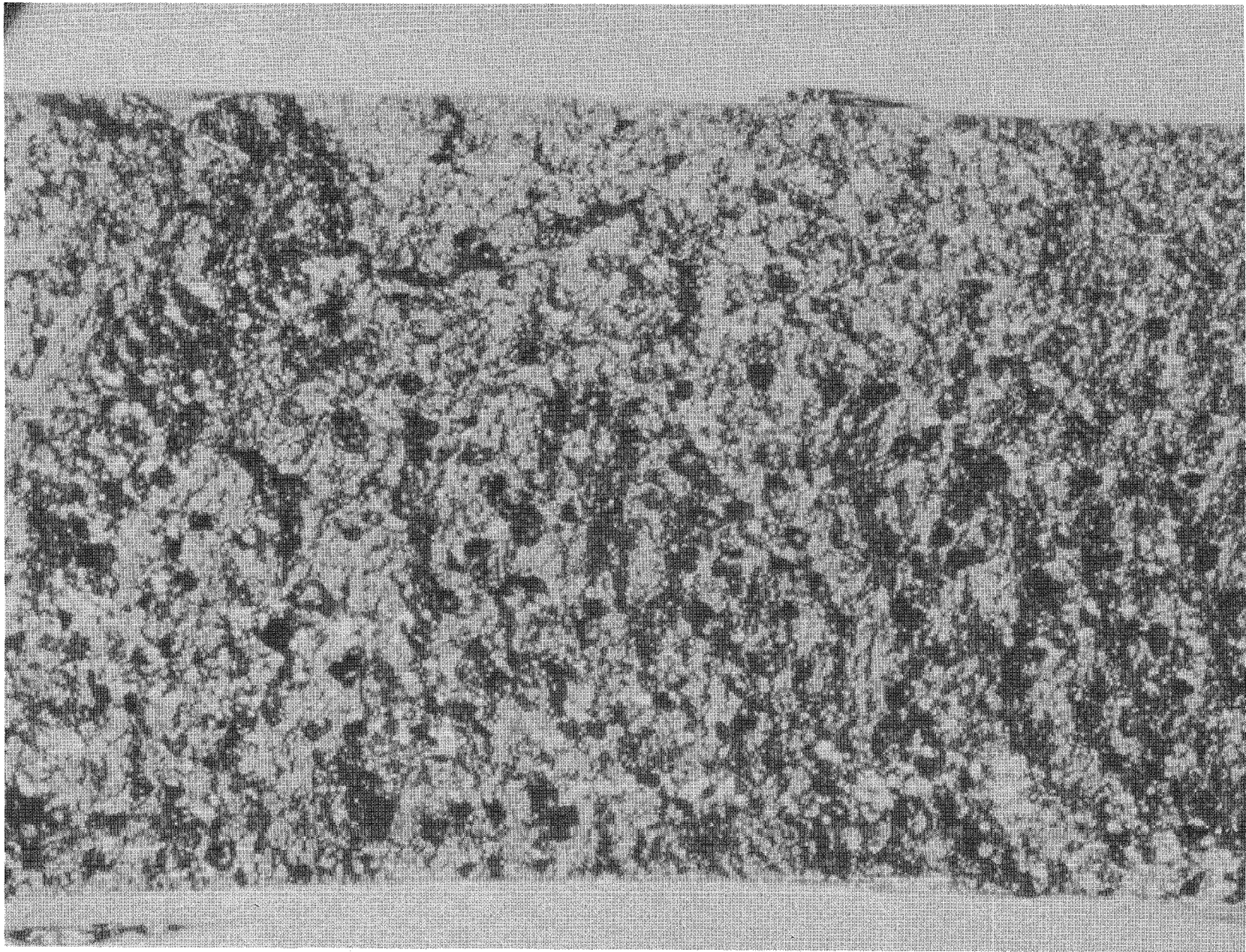


Abb. 3 Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 50 Mrad bestrahlt
(Bruchfläche, 10fache Vergrößerung)

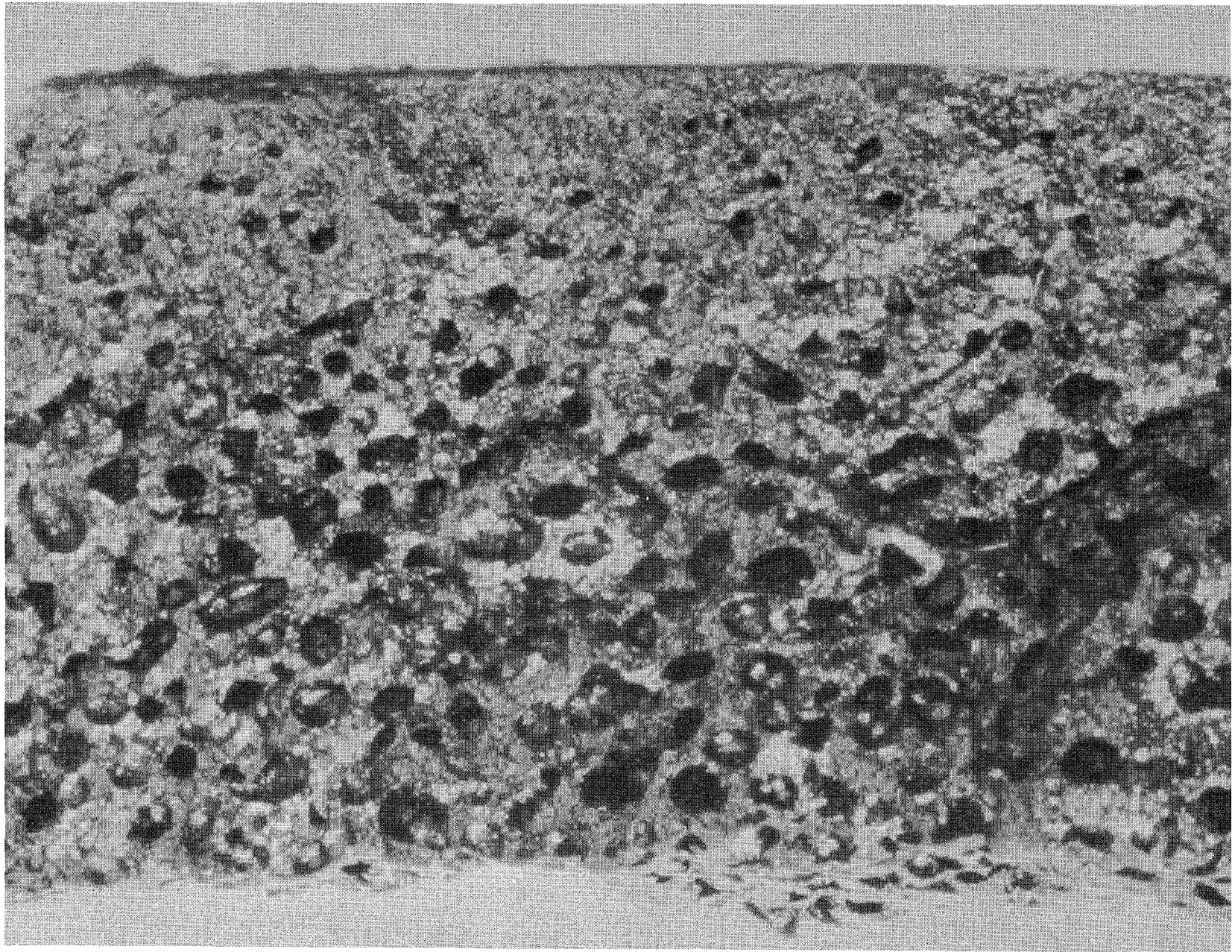


Abb. 4 Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 100 Mrad bestrahlt
(Bruchfläche, 10fache Vergrößerung)

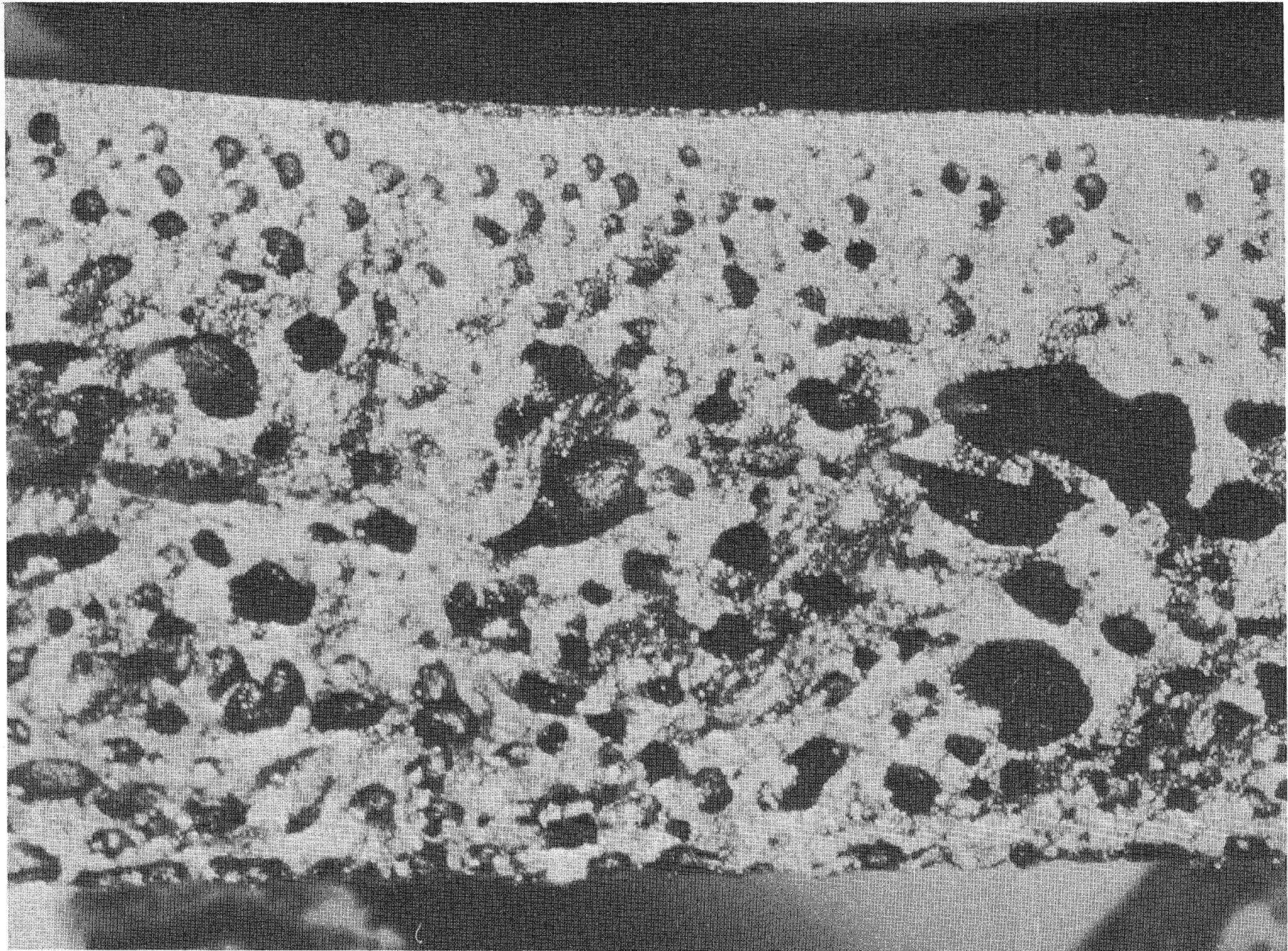


Abb. 5 Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 500 Mrad bestrahlt
(Bruchfläche, 10fache Vergrößerung)

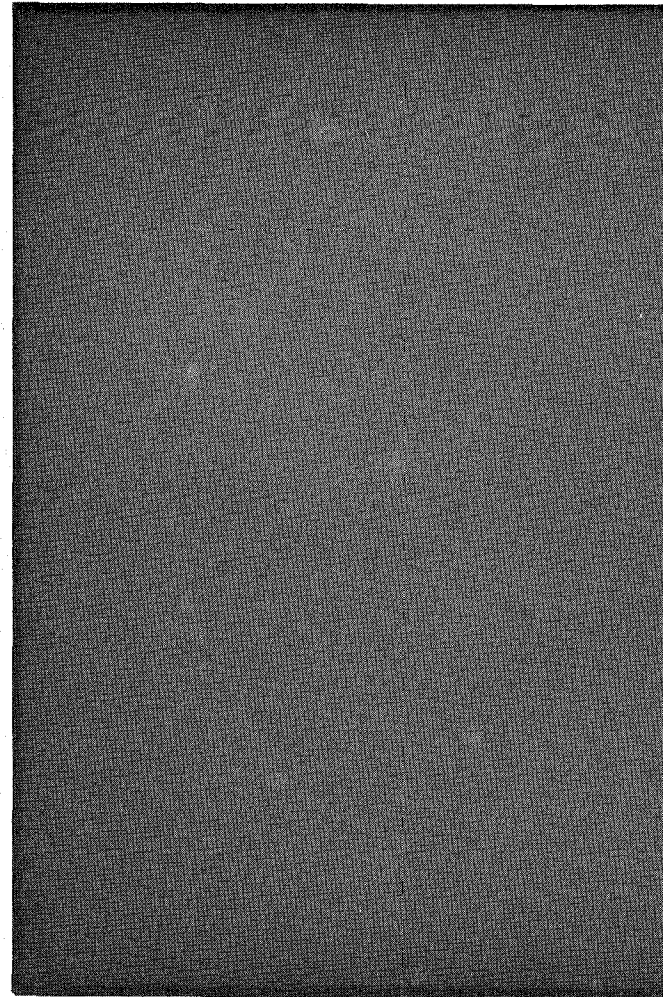
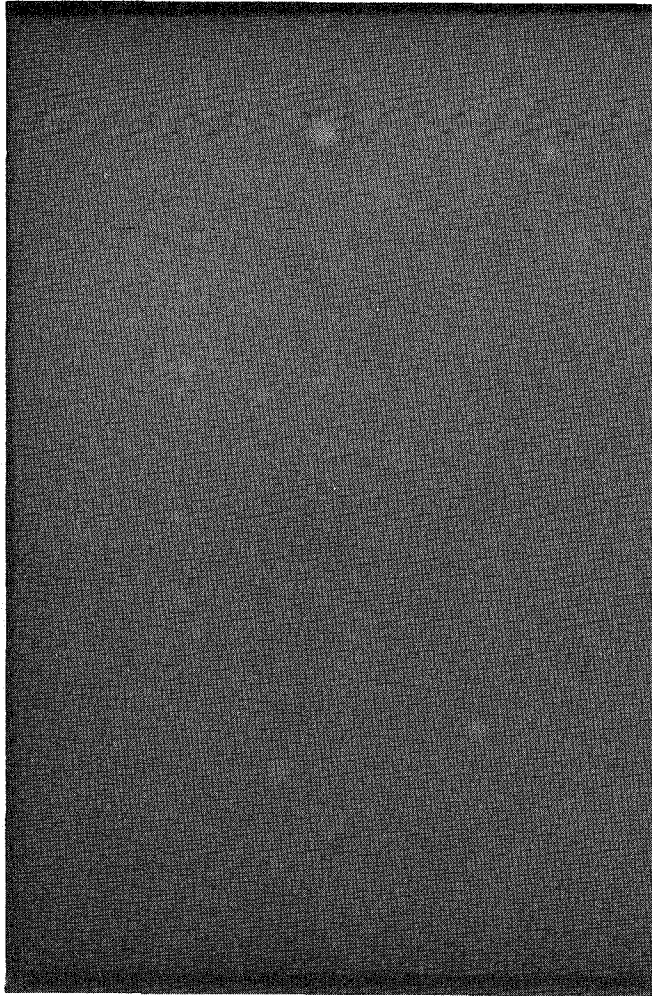


Abb. 6 Röntgenaufnahme des Z-Produkts
links: unbestrahlt
rechts: mit 10 MeV-Elektronen
auf 10 Mrad bestrahlt

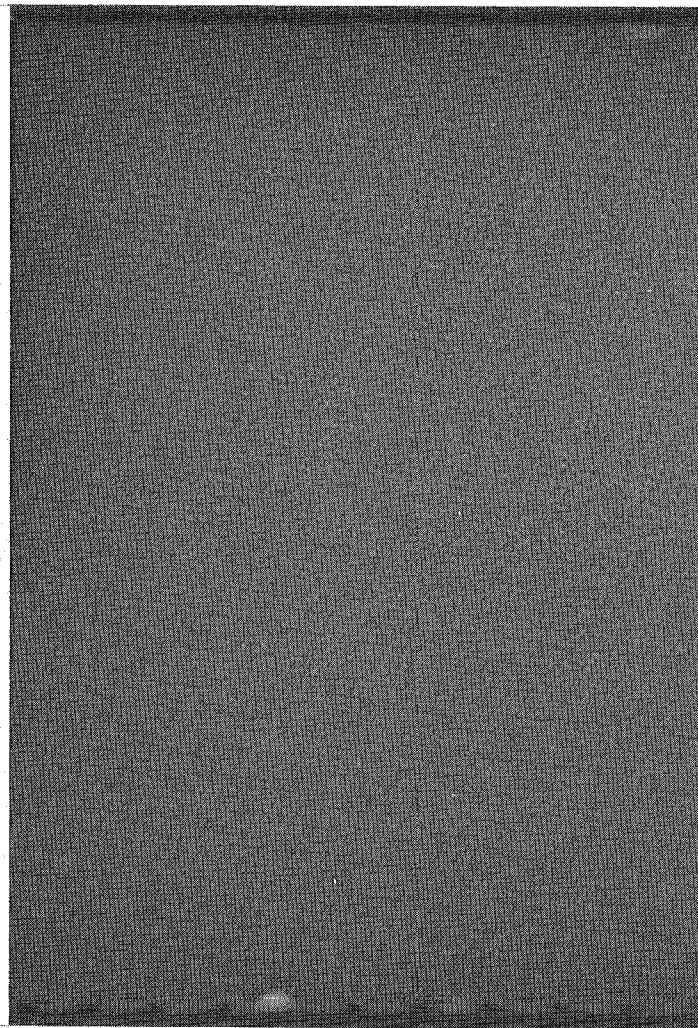
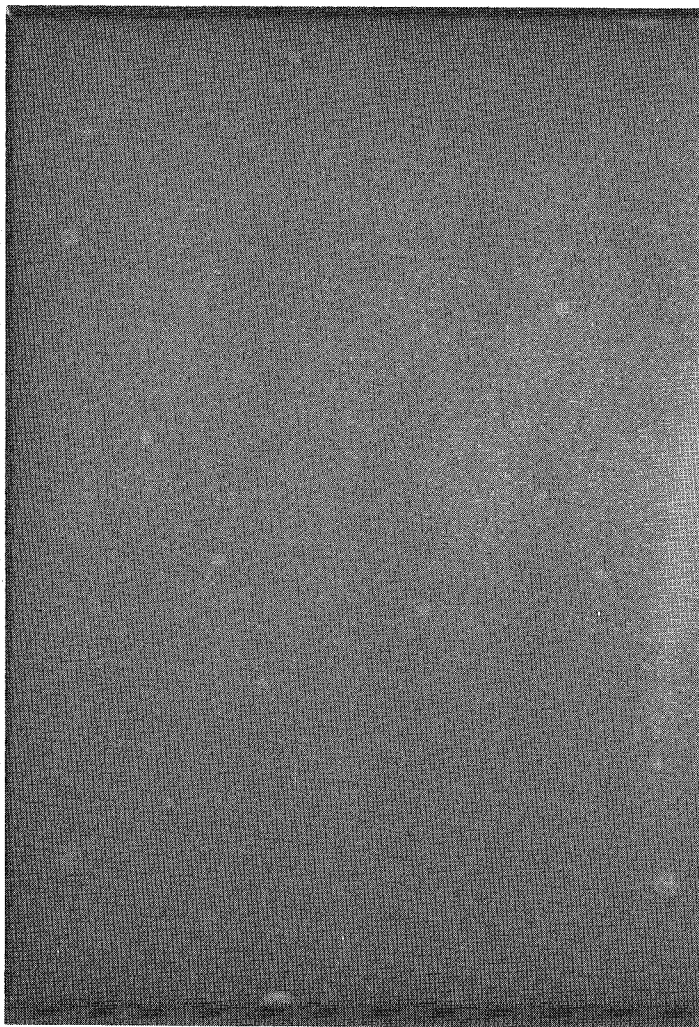


Abb. 7 Röntgenaufnahme des Z-Produkts
links: unbestrahlt
rechts: mit 10 MeV-Elektronen
auf 50 Mrad bestrahlt

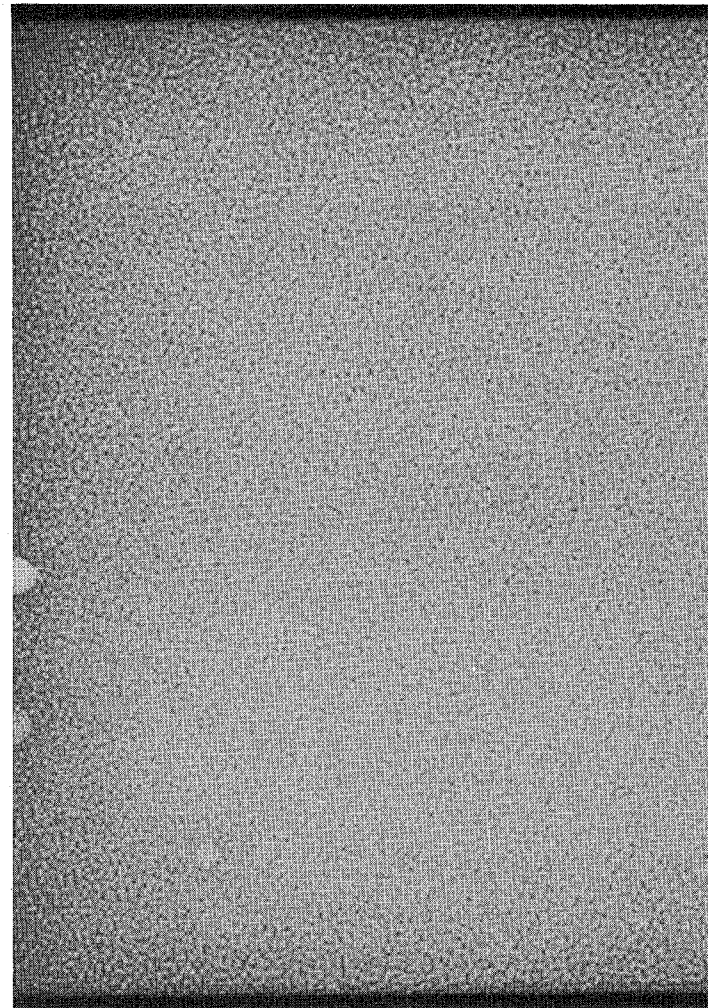
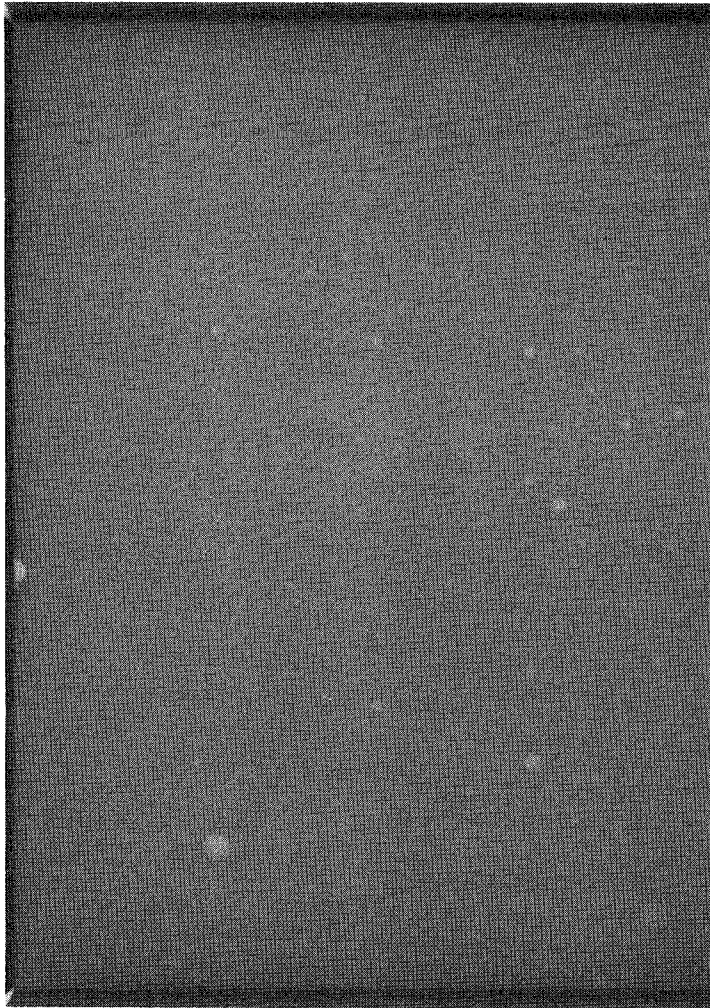


Abb. 8 Röntgenaufnahme des Z-Produkts
links: unbestrahlt
rechts: mit 10 MeV-Elektronen
auf 100 Mrad bestrahlt

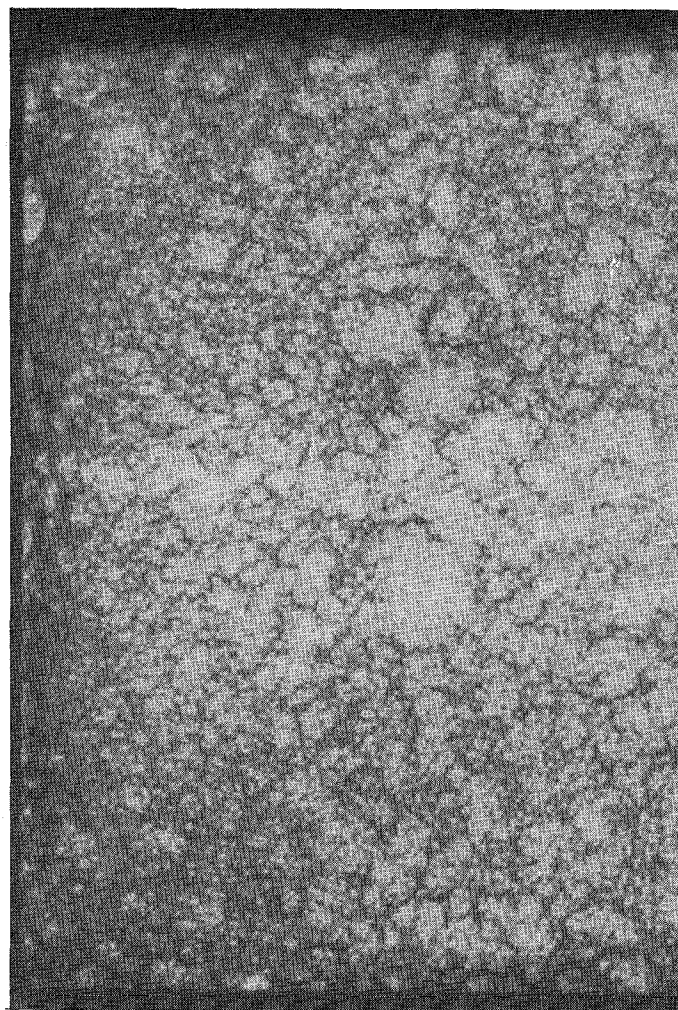


Abb. 9 Röntgenaufnahme des Z-Produkts
links: unbestrahlt
rechts: mit 10 MeV-Elektronen
auf 500 Mrad bestrahlt

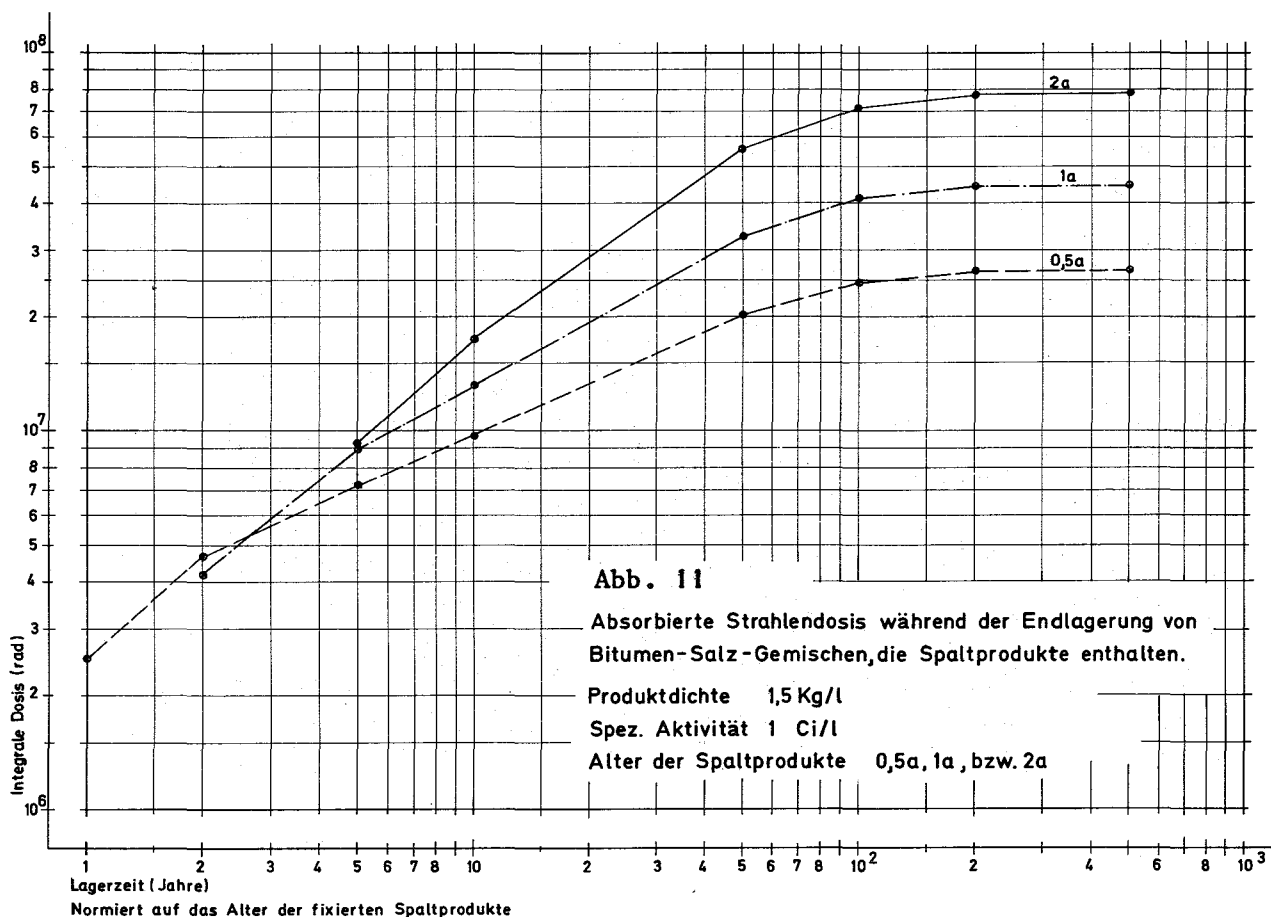
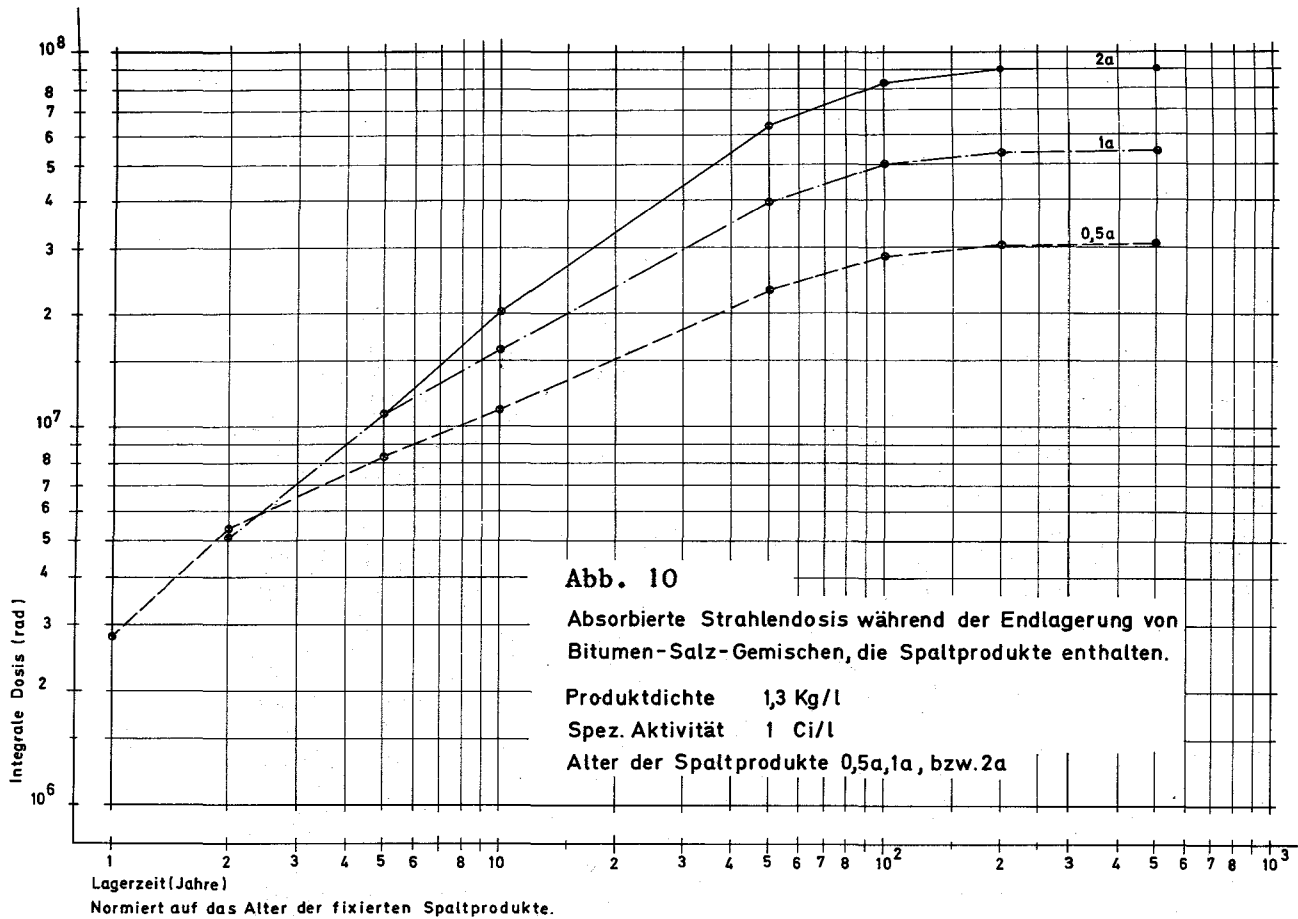


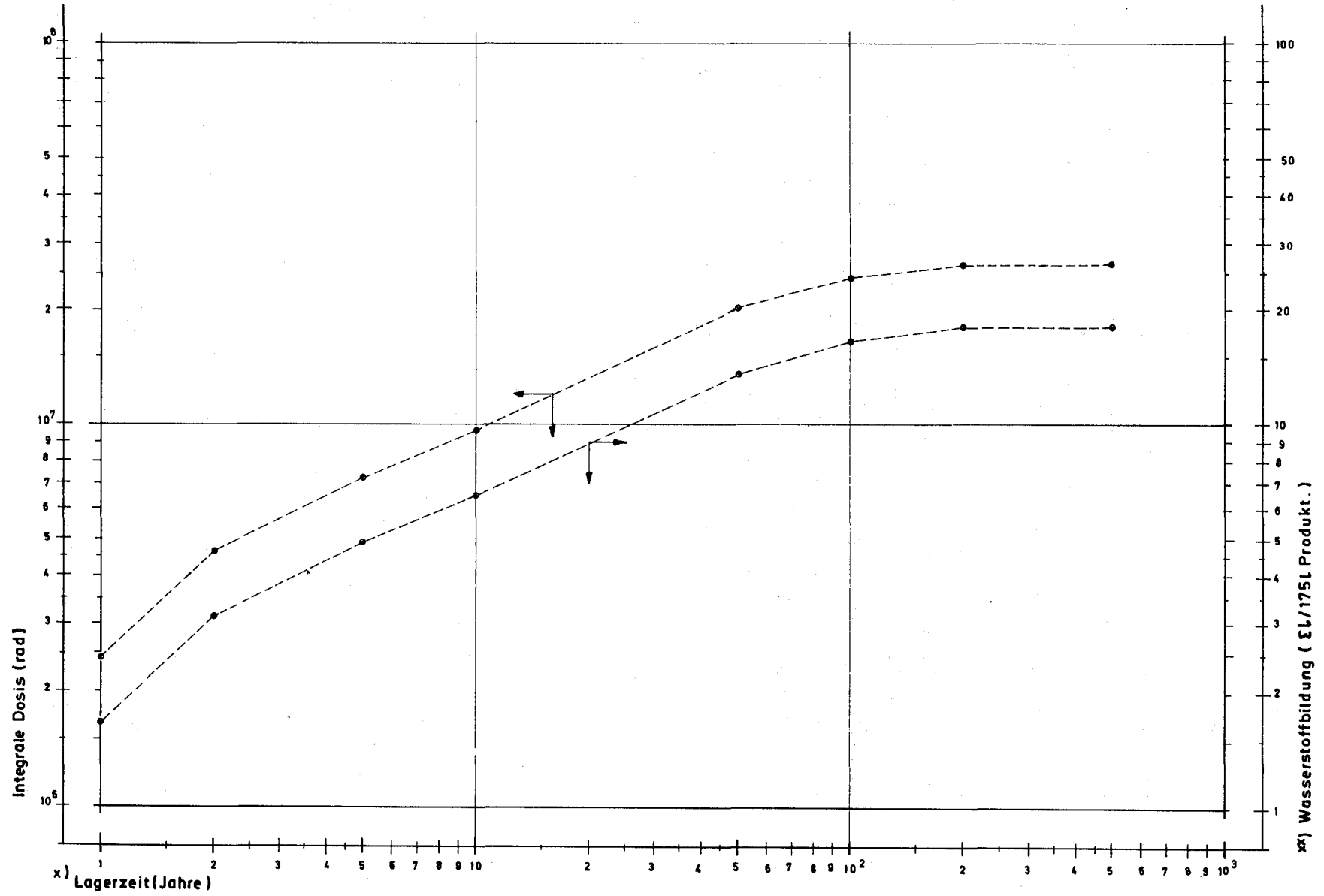
Abb. 12 Absorbierte Strahlendosis und Wasserstoffbildung bei der Endlagerung von Bitumenprodukten

Anmerkungen:

x) Lagerzeit normiert auf das Alter der fixierten Spaltprodukte.

xx) 175l Produkt = Inhalt eines Fasses.

spez. Aktivität 1 Ci/l
0,5 a alte Spaltprodukte



2.1.2. Bestrahlung von Zementproben

Die Proben wurden durch Mischen von 1 Gewichtsteil Wasser oder Nitratlösungen und 2 Gewichtsteilen Portlandzement PZ 275 und Ausgießen in Reagenzgläsern hergestellt. Die Nitratlösungen bestanden aus 71,43 % H_2O , 25,0 % $NaNO_3$, 1,43 % $Ca(NO_3)_2$, 0,71 % $FeCl_3$, 0,71 % KCl , 0,71 % $Al(NO_3)_3$ und hatten einen pH von 1,2 bzw. wurden mit konzentrierter Natronlauge auf pH 11 eingestellt.

Alle Gemische standen vor der Bestrahlung mindestens 28 Tage offen an der Luft. Nach dem Zerschlagen der Reagenzgläser wurden die Proben unter Einschluss in Glasampullen (300 Torr Argon) entweder mit γ -Strahlen im Brennelementlagerbecken des FR 2 oder mit 10 MeV-Elektronen im Linearbeschleuniger auf insgesamt 100 Mrad bestrahlt. Das Volumen der Radiolysegase wurde mit Hilfe einer Toeplerpumpe, ihre Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Blindwerte (Gaszusammensetzung der nichtbestrahlten Proben) wurden berücksichtigt und in Abzug gebracht.

Die Ergebnisse der Zementbestrahlungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

2.1.3. Versuche mit niederpolymerem Polyäthylen

1970 wurde in einem amerikanischen Report über die Möglichkeit der Fixierung von radioaktiven Abfällen in Asphalt oder Polyäthylen berichtet {3}. Von KWU wurde uns für Versuche ein Muster eines niederpolymeren Polyäthylen überlassen. Davon wurde die Viskosität-Temperatur-Abhängigkeit, die thermische Beständigkeit und die Radiolysegasfreisetzung gemessen und mit der von Bitumen verglichen.

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, Abbildung 14 ein Thermogramm (Thermogravimetrie, Differential-Thermoanalyse) des niederpolymeren Polyäthylens.

In Tabelle 3 wird die thermische Beständigkeit von niederpolymeren Polyäthylen mit der von Bitumen verglichen.

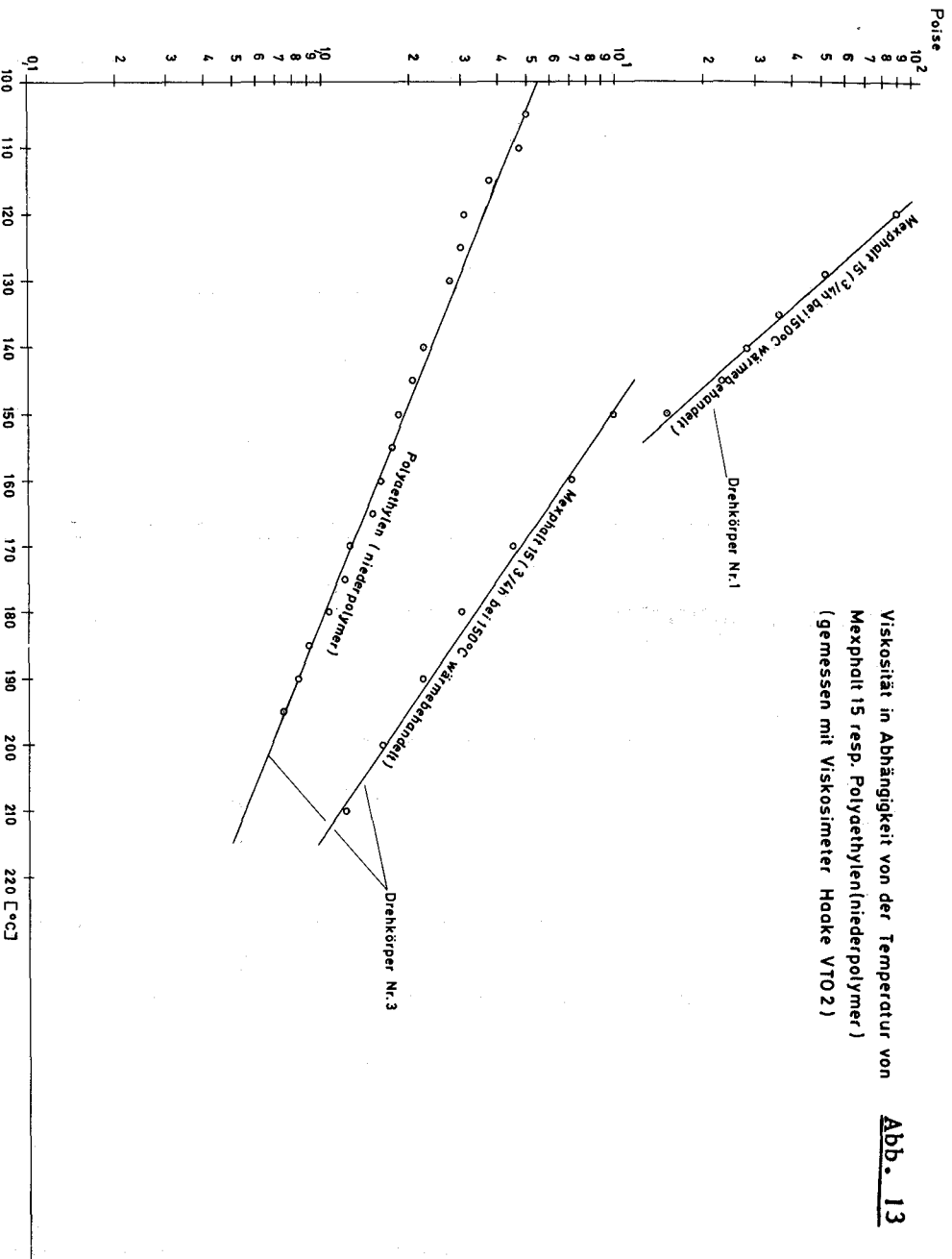


Abb. 13

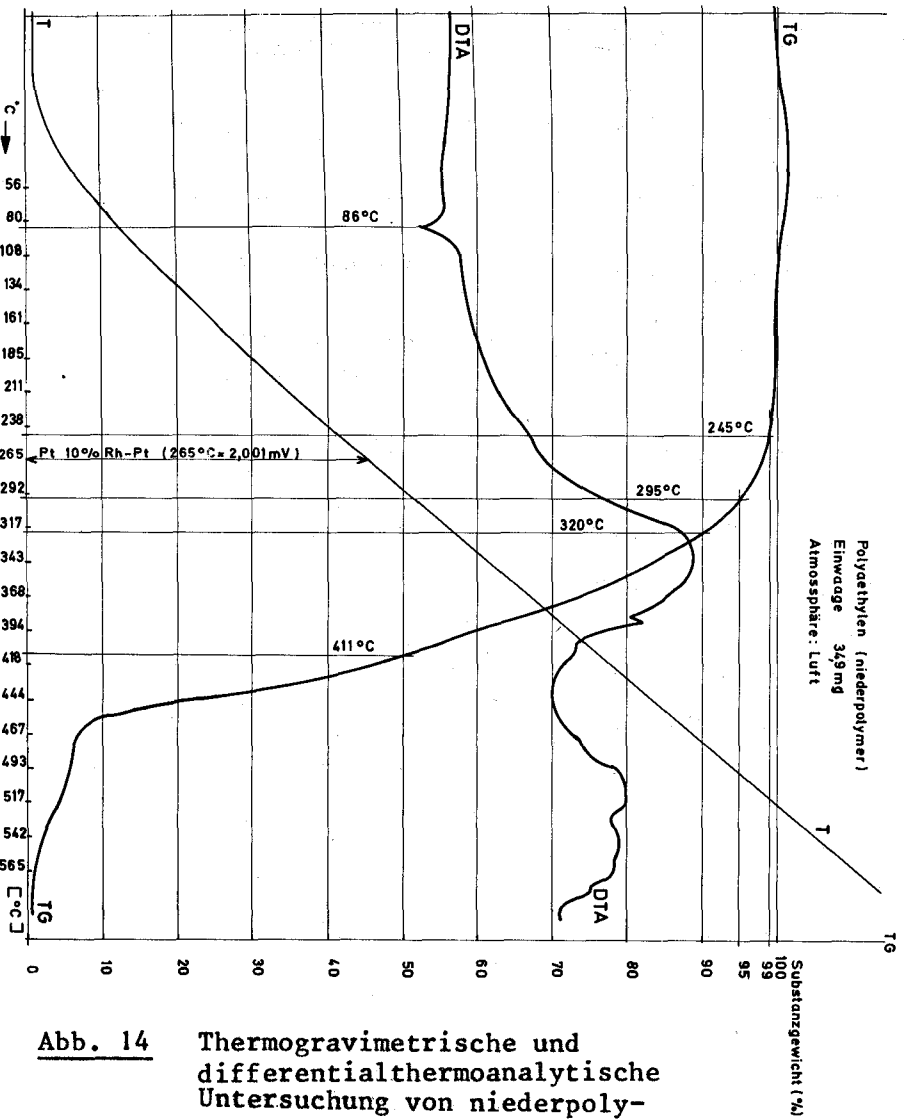


Abb. 14

Tabelle 2 : Gasfreisetzung bei der Bestrahlung von Zementproben (D = 100 Mrad)
(orientierende Versuche)

Probe	Bestrahlung	Wasserstoff ml/g	Sauerstoff ml/g	Stickstoff ml/g
H ₂ O-Zement	γ, BE-Lagerbecken ^x	0,36	0,16	0,22
H ₂ O-Zement	γ, BE-Lagerbecken	0,36	0,11	0,14
H ₂ O-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac ^{xx}	0,46	0,01	nicht nachweisbar
H ₂ O-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac	0,45	0,02	nicht nachweisbar
Saure Nitratlösung-Zement	γ, BE-Lagerbecken ^x	0,02	0,85	0,10
Saure Nitratlösung-Zement	γ, BE-Lagerbecken	0,03	0,97	0,14
Saure Nitratlösung-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac ^{xx}	0,02	0,84	0,04
Saure Nitratlösung-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac	0,02	0,80	0,02

Fortsetzung von Tabelle 2

Probe	Bestrahlung	Wasserstoff ml/g	Sauerstoff ml/g	Stickstoff ml/g
Alkalische Nitrat- lösung-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac ^{xx}	0,02	0,75	0,10
Alkalische Nitrat- lösung-Zement	10 MeV-Elektronen, Linac	0,02	0,66	0,06
Alkalische Nitrat- lösung-Zement	γ , BE-Lagerbecken (35 d Bestrahlungsdauer)	0,003	0,71	nicht nach- weisbar
Alkalische Nitrat- lösung-Zement	γ , BE-Lagerbecken (35 d Bestrahlungsdauer)	0,003	0,68	nicht nach- weisbar

^x Bestrahlungsdauer 36 d

^{xx} Maschinendaten analog der Angaben auf Seite 8

Tabelle 3 : Thermische Beständigkeit von niederpolymeren Polyäthylen im Vergleich mit Bitumen (Thermogravimetrie)

Gewichtsabnahme %	niederpolymeres Polyäthylen (°C)	Mexphalt 15 (°C)
1	245	375
5	295	400
10	320	410
50	411	460

Außerdem wurde 1 g des niederpolymeren Polyäthylens auf der Stahlschale in Gegenwart einer fächernden Flamme erhitzt, wobei folgendes Verhalten beobachtet wurde:

- 80 - 90° C Schmelzbereich
- 200° C beginnende Dampfentwicklung (weiße Dämpfe)
- 290° C starke Dampfentwicklung (weiße Dämpfe)
- 400° C Brennpunkt (langsamer, etwas rußender Abbrand, relativ hohe Flamme, wenig Ruß als Verbrennungsrückstand).

Zum Vergleich wurde das Verhalten von Bitumen (Ebano 15) unter den gleichen Bedingungen untersucht. Dabei wurde festgestellt:

- 220 - 240° C beginnende Dampfentwicklung
- 400° C Brennpunkt (langsamer, rußender Abbrand).

Zur Bestimmung der Freisetzung von Radiolysegasen bei niederpolymerem Polyäthylen wurden je 2 Proben nach Einschluß in Glasampullen (300 Torr Argon) mit γ -Strahlen im Brennelementbecken des FR 2 bzw. mit 10 MeV-Elektronen auf 100 Mrad bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde das gesamte Gasvolumen in den Ampullen mit Hilfe einer Toepler-Pumpe gasvolumetrisch bestimmt. Der Hauptbestandteil der Radiolysegase ist Wasserstoff. Er wurde gaschromatographisch ermittelt. Nichtbestrahlte Proben (Blindproben) wurden ebenfalls analysiert und bei der Auswertung berücksichtigt. Bei den Bestrahlungsversuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten (Tabelle 4):

Tabelle 4 : Wasserstoffbildung bei der Bestrahlung von niederpolymerem Polyäthylen (D = 100 Mrad).

Probe	Bestrahlung	Radiolysegasfreisetzung ml Wasserstoff/g (Mittelwerte)
niederpolymeres Polyäthylen	10 MeV-Elektronen ^x (Linac)	3,7
niederpolymeres Polyäthylen	γ (BE-Lagerbecken) Bestrahlungsdauer 33 d	5,0

^x Maschinendaten analog Seite 8

Bei der Bestrahlung von Mexphalt 15 mit 10 MeV-Elektronen unter analogen Bedingungen wurden nur 0,56 ml Wasserstoff/g bei 100 Mrad erhalten {2}.

Folgerungen

Die Versuche zeigen, daß die Strahlenbeständigkeit des niederpolymeren Polyäthylens geringer ist als die von Bitumen.

Die für niedropolymeres Polyäthylen ohne Zusatz von NaNO_3 erhaltenen TG/DTA-Werte und das Verhalten beim Erhitzen auf der Stahlschale zeigen gegenüber Bitumen keine größere thermische Stabilität.

Wie aus dem Viskosität-Temperatur-Diagramm zu ersehen ist, liegt die Viskosität des niedropolymeren Polyäthylens bei 150°C etwa um eine, bei 100°C um etwa zwei Zehnerpotenzen unter der von Bitumen. Entmischung während der langen Abkühlperiode der Produkte unmittelbar nach der Herstellung ist demnach nicht auszuschließen.

Aufgrund der Versuchsergebnisse können in der Verwendung von niedropolymeren Polyäthylens als Fixierungsmittel für radioaktive Rückstände gegenüber Bitumen keine Vorteile gesehen werden, ganz abgesehen davon, daß das Produkt rund 7- bis 8mal so teuer wie Bitumen ist.

Entsprechende Versuche mit hochpolymeren Polyäthylens wurden nicht durchgeführt.

2.2. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung

S. Drobnik

Bei der Konditionierung von 1 WW durch direkte partielle Denitrierung bis auf den für die anschließende Actinidenextraktion optimalen pH-Bereich von 1,5 bis 2 werden die störenden Spaltprodukte Zr, Nb und Mo praktisch vollständig entfernt ($DF > 1000$); knapp 80 % des Ru und Rh werden ebenfalls ausgefällt, während Ce und Fe in Lösung bleiben. Das Korrosionsprodukt Fe wird dabei zur zweiwertigen Wertigkeitsstufe reduziert.

Um auch eine Ausfällung von Fe zu ermöglichen, wurde als zweite Konditionierungsvariante die Methode der vollständigen Denitrierung mit nachgeschalteter partieller Auflösung näher untersucht. Dabei wurde die 1 WW-Modellösung mit einzelnen Radionukliden versetzt (jeweils einige $\mu\text{Ci/ml}$) und in der bekannten Weise (1 h Dosierzeit, etwa 5 h Nachreaktion) mit der stöchiometrischen Menge Ameisensäure denitriert ($\text{HCOOH}/\text{HNO}_3 = 2$).

Auf diese Weise wurden mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle praktisch alle Spalt- und Korrosionsprodukte in einem feinteiligen schwarzen Niederschlag ausgefällt, wobei sich in der überstehenden klaren, farblosen Lösung ein pH-Wert von > 7 einstellte. Durch stufenweise Zugabe von Salpetersäure wurde eine partielle Auflösung des Niederschlags erreicht, wobei auch Fe in zweiwertiger Form wieder in Lösung ging. Die Wiederauflösung des Fe konnte am besten dadurch verhindert werden, daß das Niederschlags-Lösungsgemisch nach der Denitrierung zunächst mit 30prozentigem H_2O_2 versetzt und Fe(II) in der Siedehitze zu Fe(III) oxidiert wurde.

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsserie, bei der jeweils 50 ml der markierten 1 WW Modellösung mit 18,8 ml HCOOH (98 %) denitriert wurden, wonach mit 10 ml H_2O_2 (30 %) je eine Stunde bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze behandelt und schließlich durch

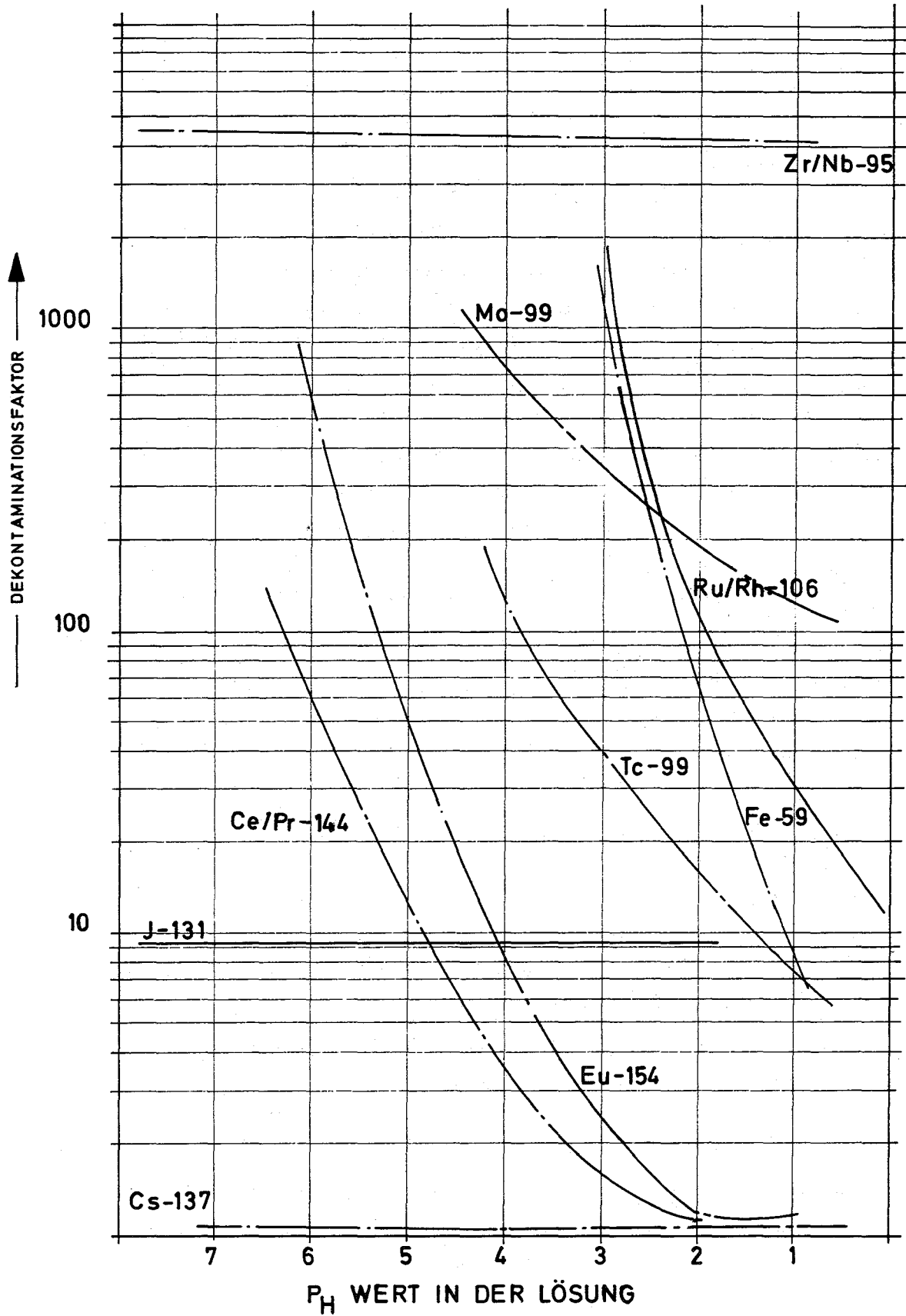


Abb. 15 Dekontaminationsfaktoren für vollständige Denitrierung und partielle Auflösung nach Reoxidation

stufenweise Zugabe von HNO_3 (65 %) der Niederschlag wieder partiell gelöst wurde. Zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes nach jeder Säurezugabe mußte die Reaktionsmischung etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gerührt werden.

Aus Abbildung 15 wird ersichtlich, daß diese Methode auch eine Eliminierung von Fe erlaubt, das als Eisen(III)-hydroxid im Niederschlag verbleibt. Bei $\text{pH} = 3$ wurden zum Beispiel Dekontaminationsfaktoren von $> 10^3$ für die Spaltprodukte Mo, Zr, Ru, Rh und das Korrosionsprodukt Fe gefunden; bei $\text{pH} = 2$ bleiben die Dekontaminationsfaktoren für Zr und Mo praktisch konstant und nur etwa 1 % des ursprünglich vorhandenen Ru/Rh und etwa 2 % des Fe sind wieder aufgelöst. Da auf der anderen Seite rund 50 % bzw. 80 bis 90 % der Seltenen Erden bei $\text{pH} = 3$ bzw. 2 wieder in Lösung vorliegen, stellt diese Arbeitsweise eine interessante Variante für die WW-Konditionierung dar.

Zur Überprüfung der Frage, ob die Actinidenelemente ein ähnliches Verhalten wie die Seltenen Erden zeigen, wurden Versuche unter Verwendung von Nukliden der Actinidengruppe nach dem in Abbildung 16 aufgezeigten Fließschema durchgeführt.

Obwohl die Auswertung der vom IHCH durchgeführten Versuche noch nicht vollständig abgeschlossen ist, lassen die Ergebnisse jetzt schon erkennen, daß die Actinidenelemente ein ähnliches Verhalten zeigen wie die bei der Erarbeitung des Fließschemas verwendeten Lanthanide.

Die Versuche zur gezielten Denitrierung einzelner Metallnitrats (0.05 M) in salpetersauren Lösungen (4 M) wurden abgeschlossen. Je 100 ml dieser Lösungen wurden in der bekannten Weise in 2 Stunden in die äquivalente Menge siedender Ameisensäure zudosiert und anschließend noch weitere 4 Stunden bei Siedetemperatur (Rückflußkühlung) gehalten. Zur Untersuchung des katalytischen Einflusses von Edelmetallen auf die Redoxreaktion mit Ameisensäure wurde eine Versuchsreihe mit 10prozentigem Ameisensäureüberschuß durchgeführt,

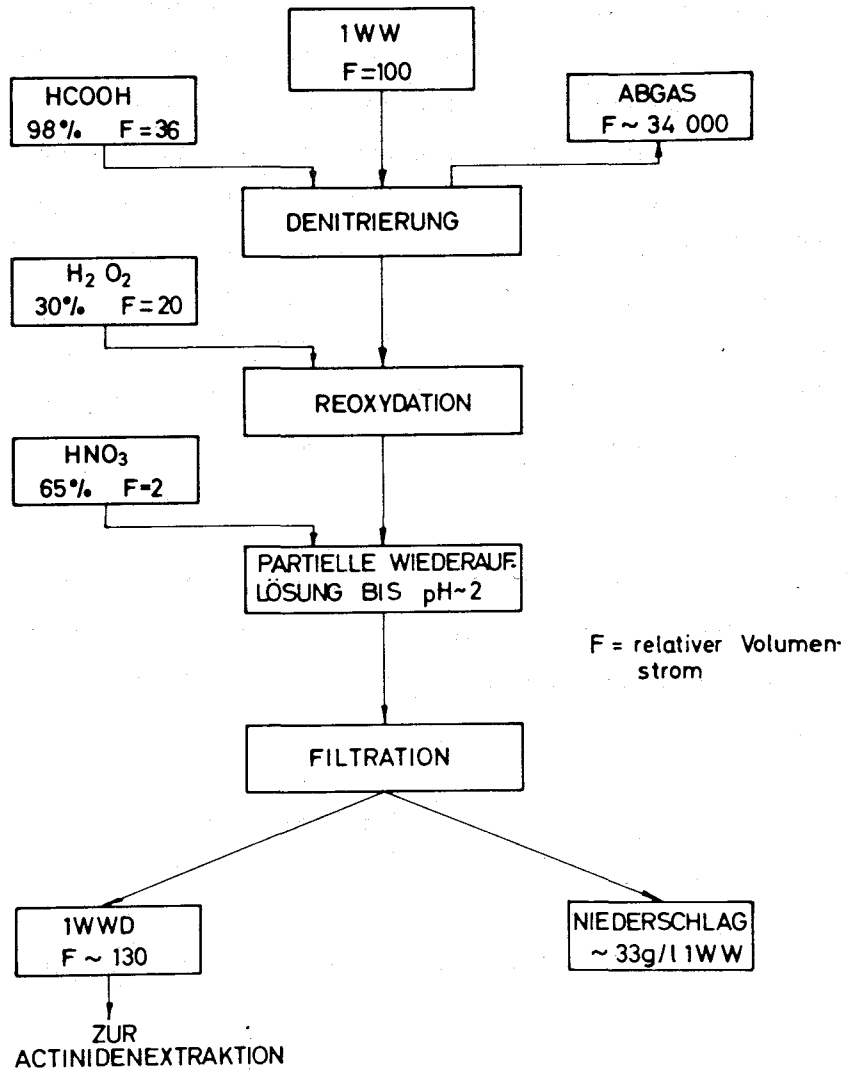
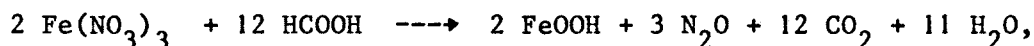


Abb. 16 Fließschema zur Konditionierung von 1 WW mittels vollständiger Denitrifizierung und partieller Wiederauflösung

bei der den Metallnitratlösungen 0.01 Mol/l Palladiumnitrat zugesetzt worden war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Wertigkeit der in Lösung verbliebenen Kationen bestimmt. Niederschläge wurden abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Niederschläge wurden anschließend röntgenographisch, thermoanalytisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Bei der Denitrierung von $Fe(NO_3)_3$ mit äquivalenter Menge $HCOOH$ wird der größte Teil des Eisens als γ - $FeOOH$ ausgefällt und ein Rest bleibt in Form von Fe^{++} -Ionen in der Lösung. (Wird die Denitrierung mit einem Überschuß an $HCOOH$ durchgeführt, so bleibt das gesamte Eisen in zweiwertiger Form in Lösung). Die gaschromatographische Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei Denitrierung äquivalenter Menge $HCOOH$ läßt für die Formulierung der Reaktionsgleichung folgenden Schluß zu:



d.h. leicht hydrolysierbare Nitratsalze werden wie freie HNO_3 denitriert.

Die Denitrierung mit $HCOOH$ -Überschuß führt in manchen Fällen, insbesondere bei den Seltenen Erden, zur Ausfällung von unlöslichen Formiaten.

Eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener Nitrate bei der Denitrierung wird insbesondere in Gegenwart von Molybdän beobachtet.

Während es bei der Denitrierung von salpetersauren Lösungen, die Mo oder Te allein enthalten, zur Ausfällung kommt (vgl. Tabelle 5), unterbleibt die Ausfällung, wenn beide Komponenten gemeinsam vorhanden sind. Die wahrscheinlich entstehende lösliche Komplexverbindung $H_6\{Te(MoO_4)_6\}$ bildet dagegen mit Cäsium einen schwerlöslichen, kristallinen, gelben Niederschlag. Die im System Zirkon-Molybdän entstehenden Heteropolyverbindungen $H_8\{Zr(Mo_2O_7)_6\}$ verhalten sich analog und können zur Erklärung der bei der Denitrierung von 1 WW-Modellösungen gefundenen Ausfällung von Zirkon und Molybdän bei Restsäuregehalten von 0,5 M HNO_3 herangezogen werden.

Tabelle 5 : Ergebnisse der gezielten Denitrierung von Metallnitraten

Komponente	Denitrierung mit äquivalenter Menge HCOOH			Denitrierung mit 10proz. Überschuß an HCOOH bei Gegenwart von Pd		
	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit
H ₂ SeO ₃	amorph schwarz	2	0	amorph schwarz	2	0
Te ^x	mikrokristallin weiß-gelb (TeO ₂)	20	4	mikrokristallin schwarz	20	0
La(NO ₃) ₃	kein Niederschlag	-	3	kein Niederschlag	-	3
Pd(NO ₃) ₂	amorph schwarz	< 0,1	0	-	-	-
Rh(NO ₃) ₃	amorph schwarz	< 0,1	0	amorph schwarz	< 0,1	0
RuNO(NO ₃) ₃	amorph ^{xx} schwarzbraun	< 0,1	?	amorph schwarz	< 0,1	0
ZrO(NO ₃) ₂	weiß, gelartig	-	4	kein Niederschlag	-	4
UO ₂ (NO ₃) ₂	kein Niederschlag	-	6 u. 4	kein Niederschlag	-	4
Na ₂ MoO ₄	mikrokristallin weiß (MoO ₃)	10	6	amorph schwarzblau	-	3
Fe(NO ₃) ₃	amorph gelbbraun (γ-FeOOH)	0,1	3 u. 2	kein Niederschlag	-	2

Fortsetzung von Tabelle 5

Komponente	Denitrierung mit äquivalenter Menge HCOOH			Denitrierung mit 10proz. Überschuß an HCOOH bei Gegenwart von Pd		
	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit
Cr(NO ₃) ₃	kein Niederschlag	-	3	kein Niederschlag	-	3
Ni(NO ₃) ₂	kein Niederschlag	-	2	kein Niederschlag	-	2

^x Te in HNO₃ gelöst

^{xx} Niederschlagsbildung erst nach 8 Stunden

2.3. Fixierung hochaktiver Spaltprodukte im Glas (Laboruntersuchungen)

W. Guber, J. Saidl

2.3.1. Glasuntersuchungen

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurde für die Verfestigung hochaktiver Abfälle den vollsynthetischen Gläsern der Vorzug gegenüber den Gesteinsrohstoffen gegeben. Nach wie vor wurden zwei Typen von hochaktiven Abfallösungen mit einigen Vereinfachungen simuliert (Tabelle 6). Die Grundtypen LWR/1 und SNR/1 sind für Kleinversuche im Laboratorium bestimmt; bei ihnen sind nur die radioaktiven Elemente Pm durch Nd, Tc durch Mn und die Actiniden durch Pb ersetzt. Die anderen Mischungen werden bei Großversuchen eingesetzt; sie enthalten statt der kostspieligen Chemikalien äquivalente Mengen chemisch verwandter Elemente oder auch billigere Substanzen, die nur als Füllmittel dienen.

Störungen beim Glasschmelzen

Für die Verfestigung der simulierten Abfallösungen wurden die in Tabelle 7 angegebenen Glasmischungen und vorgefertigten Glasfritten verwendet. Dabei wurden Übersättigungserscheinungen der zugegebenen Substanzen im Glas studiert. Es zeigte sich, daß sich auf der Oberfläche der Glasschmelze leicht eine zweite Phase abscheidet, die vor allem aus Molybdaten und Chromaten besteht. Bedingung für ihre Bildung ist ein stark basischer Charakter der Glasschmelze, der durch einen hohen Gehalt an Na_2O (aus NaNO_3) bewirkt wird. Die Phasentrennung wird durch Herabsetzen der Boroxidmenge im Reaktionsgemisch stark begünstigt. Nach der Abkühlung läßt sich die Salzsicht von der Oberfläche des erstarrten Glasblocks mechanisch leicht entfernen. Sie ist fast vollständig wasserlöslich.

Tabelle 6 : Zusammensetzung des Glührückstandes der simulierten hochaktiven Abfallösungen

LWR/1 entspricht 1 WW aus LWR, Abbrand 28000 MWd/t, 900 l/t Brennstoff (WAK)
 SNR/1 entspricht 1 WW aus SNR, Abbrand 33000 MWd/t, 625 l/t Brennstoff (ORNL)

Oxid	LWR/1		LWR/1a		LWR/1b		LWR/1c		SNR/1	
	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %
Cs ₂ O	3,746	8,55	0,825 Na ₂ O	2,08	0,825 Na ₂ O	2,78	0,825 Na ₂ O	2,71	6,36	8,23
Rb ₂ O	0,348	0,79	0,115 Na ₂ O	0,29	0,115 Na ₂ O	0,39	0,115 Na ₂ O	0,38	0,31	0,40
SrO	1,307	2,98	1,307	3,29	1,307	4,40	0,77 CaO	2,53	0,92	1,20
BaO	1,521	3,47	1,521	3,83	1,521	5,12	0,55 CaO	1,81	2,47	3,20
Y ₂ O ₃	0,743	1,70	0,743	1,87	0,526 Fe ₂ O ₃	1,77	0,526 Fe ₂ O ₃	1,73	0,49	0,63
La ₂ O ₃	1,460	3,33	1,532 CeO ₂	3,86	0,502 CaO	1,69	0,502 CaO	1,65	2,16	2,80
CeO ₂	2,883	6,58	2,883	7,26	0,945 CaO	3,18	0,945 CaO	3,10	4,48	5,81
Pr ₂ O ₃	1,315	3,00	1,365 CeO ₂	3,44	0,447 CaO	1,51	0,447 CaO	1,47	2,13	2,76
Nd ₂ O ₃	5,305	12,11	5,380 CeO ₂	13,55	1,76 CaO	5,93	1,76 CaO	5,78	9,83	12,74
ZrO ₂	5,534	12,63	5,534	13,94	3,25 TiO ₂	10,95	5,534	18,17	5,92	7,66
MoO ₃	5,191	11,85	5,191	13,08	5,191	17,49	5,191	17,04	8,74	11,32
MnO ₂	0,758	1,73	0,758	1,91	0,758	2,55	0,758	2,49	1,23	1,59
RuO ₂	2,027	4,63	1,21 Fe ₂ O ₃	3,05	1,21 Fe ₂ O ₃	4,08	1,21 Fe ₂ O ₃	3,97	5,70	7,38
Rh ₂ O ₃	0,534	1,22	0,315 CoO	0,79	0,315 CoO	1,06	0,315 CoO	1,03	1,83	2,37
PdO	0,252	0,57	0,153 NiO	0,38	0,153 NiO	0,52	0,153 NiO	0,50	3,68	4,77
Ag ₂ O	0,004	0,01	-	-	-	-	-	-	0,63	0,83
CdO	0,010	0,02	-	-	-	-	-	-	0,23	0,30
SnO ₂	0,035	0,08	0,04	0,1	0,04	0,13	0,04	0,13	0,15	0,19
Sb ₂ O ₃	0,008	0,02	-	-	-	-	-	-	0,04	0,05
TeO ₂	0,568	1,30	0,568	1,43	0,568	1,91	0,568	1,86	1,09	1,41

Fortsetzung von Tabelle 6

Oxid	LWR/1		LWR/1a		LWR/1b		LWR/1c		SNR/1	
	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %	g/l	Gew. %
PbO	0,81	1,85	0,81	2,04	0,81	2,73	0,81	2,66	8,59	11,13
Fe ₂ O ₃	3,23	7,37	3,23	8,14	3,23	10,88	3,23	10,60	2,41	3,12
Cr ₂ O ₃	0,92	2,10	0,92	2,32	0,92	3,10	0,92	3,02	0,56	0,73
NiO	0,51	1,16	0,51	1,28	0,51	1,72	0,51	1,67	0,35	0,45
Na ₂ O	4,78	10,91	4,78	12,04	4,78	16,10	4,78	15,69	6,87	8,90
Summe	43,799	99,96	39,69	99,97	29,683	99,99	30,459	99,99	77,17	99,97

Radioaktive Elemente:

Pm ₂ O ₃	(0,242)	enthalten im Nd ₂ O ₃	(0,22)
TcO ₂	(1,142)	enthalten im MnO ₂	(1,85)
U ₃ O ₈	(0,90)	enthalten im PbO	(1,28)
Trans-U.	(0,11)	enthalten im PbO	(2,47)

Gesamt mengen:

CeO ₂	11,16	28,12	-	-	-	-
NiO	0,663	1,67	0,663	2,23	0,663	2,18
Fe ₂ O ₃	4,44	11,19	4,966	16,73	4,966	16,30
CaO	-	-	3,654	12,31	4,974	16,33
Na ₂ O	5,72	14,41	5,72	19,27	5,72	18,78

Tabelle 7 : Zusammensetzung von einigen Grundgläsern (VG) und Glasprodukten (GP)

A - Gew. % B - Mol %

Glastyp Bestandteile	VG 32		VG 36		VG 38		VG 39		GP 38	GP 39
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A
SiO ₂	50	54	55	59	52,5	55,4	54,3	54,5	42,0	44,0
TiO ₂	10	8,1	10	8	10	7,9	10	7,5	8,0	8,1
Al ₂ O ₃	10	6,4	7,5	4,8	2,5	1,6	6,9	3,9	2,0	5,4
B ₂ O ₃	5	4,7	7,5	7	10	9,1	9	7,8	8,0	7,3
CaO	5	5,8	5	5,7	5	5,6	-	-	4,0	-
Na ₂ O	20	21	15	15,5	20	20,4	13,3	13,2	16,0	10,8
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	6,7	13,1	-	5,4
Spaltprodukt- oxide (SNR/1)	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	19,0
Dichte	2,62		2,62		2,55		2,55		2,77	2,59
Erweichungspunkt (mikroskopisch) (°C)	737		780		692		760		760	641

Störungen im Schmelztiegel

Nach einer Versuchsserie hatten sich im Inconel-Schmelztiegel der dem Sprühkalzinator angeschlossenen Verglasungsanlage schwer schmelzbare Verkrustungen gebildet, tropfenähnliche, die metallisch glänzende und leicht schmelzbare Einschlüsse enthielten (Abb. 17). Die Temperatur im Tiegel hatte dabei 1100°C nicht überschritten. Eine metallographische Untersuchung ergab, daß die Kruste unter anderem Ni, Cr und Fe enthielt und die "metallischen" Einschlüsse aus NiS bestanden. Bei der Suche nach der Ursache dieser Krustenbildung stellte sich heraus, daß sich im Kondensat des Dampfes aus der Energiezentrale des Kernforschungszentrums ein hoher Gehalt an Sulfat-Ionen und über $0,4\text{ Mol NH}_3/1$ nachweisen ließen, die offensichtlich aus einer Überdosierung des Antikorrosionsmittels Hydrazinsulfat stammten.

Aus dieser Beobachtung wird gleichzeitig ersichtlich, daß INCONEL 600-Tiegel für sulfathaltige HAW-Lösungen wenig geeignet sind. Darüber hinaus bewirken Sulfat-Ionen einen starken Anstieg der Viskosität der Schmelze sowie die Bildung einer zweiten Phase.

Störungen beim Kalzinieren

Anfänglich wurde im Kondensat aus dem Dampfkreislauf fast soviel Orthoborsäure gefunden wie dem Gehalt an B_2O_3 in den zugeführten Glaskomponenten entsprach. Zugleich bildete sich auf der Glasoberfläche die bereits erwähnte zweite gelbgefärbte Phase (Glasgalle). Diese "Galle" verschwand wieder, wenn das Produkt nachträglich noch einmal unter Zusatz der entsprechenden Menge B_2O_3 geschmolzen wurde. Um die Flüchtigkeit von Borverbindungen mit auf 400°C überhitztem Wasserdampf zu untersuchen, wurde eine spezielle Laboranlage konstruiert (Abb. 18). Mit ihrer Hilfe wurde folgendes festgestellt:

- Die Verflüchtigung von Bor ist eindeutig der Bildung von H_3BO_3 zuzuschreiben.
- Die Verwendung von borhaltigen Rohstoffen (vor allem B_2O_3), die sich in wässriger Lösung oder unter Einwirkung von HNO_3 quantitativ zu H_3BO_3 umsetzen, ist zu vermeiden.

- Von den handelsüblichen Borverbindungen sind Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bzw. Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) besser geeignet. Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, wird auch aus einer borathaltigen Glasfritte noch Bor mit Wasserdampf verflüchtigt, allerdings so wenig, daß die Verfestigung nicht mehr gestört wird.

2.3.2. Der Verfestigungsvorgang

Der Verfestigungsvorgang wurde thermoanalytisch (Thermogravimetrie, Differential-Thermoanalyse, Dilatometrie) untersucht.

Die Temperatur der Abfallösung steigt bei der Einsprühung in den auf 650°C überhitzten Wasserdampf sprunghaft von etwa 60°C auf etwa 450°C . Dabei finden überwiegend Entwässerungsvorgänge statt, die den größten Teil der Wärmeenergie verbrauchen. Auf endotherme Umwandlungs- und Zersetzungsvorgänge entfällt nur ein unbedeutender Teil der zugeführten Wärmemenge .

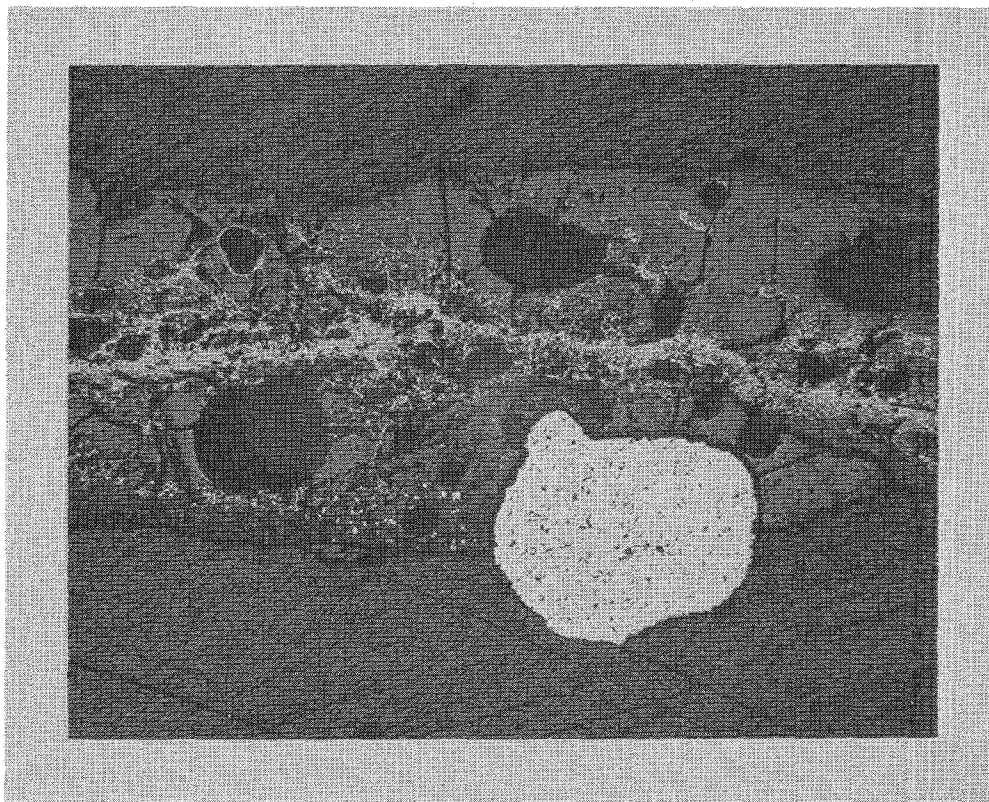


Abb. 17 NiS-Einschluß in der Korrosionsschicht des Schmelztiegels (Vergrößerung 20 : 1)

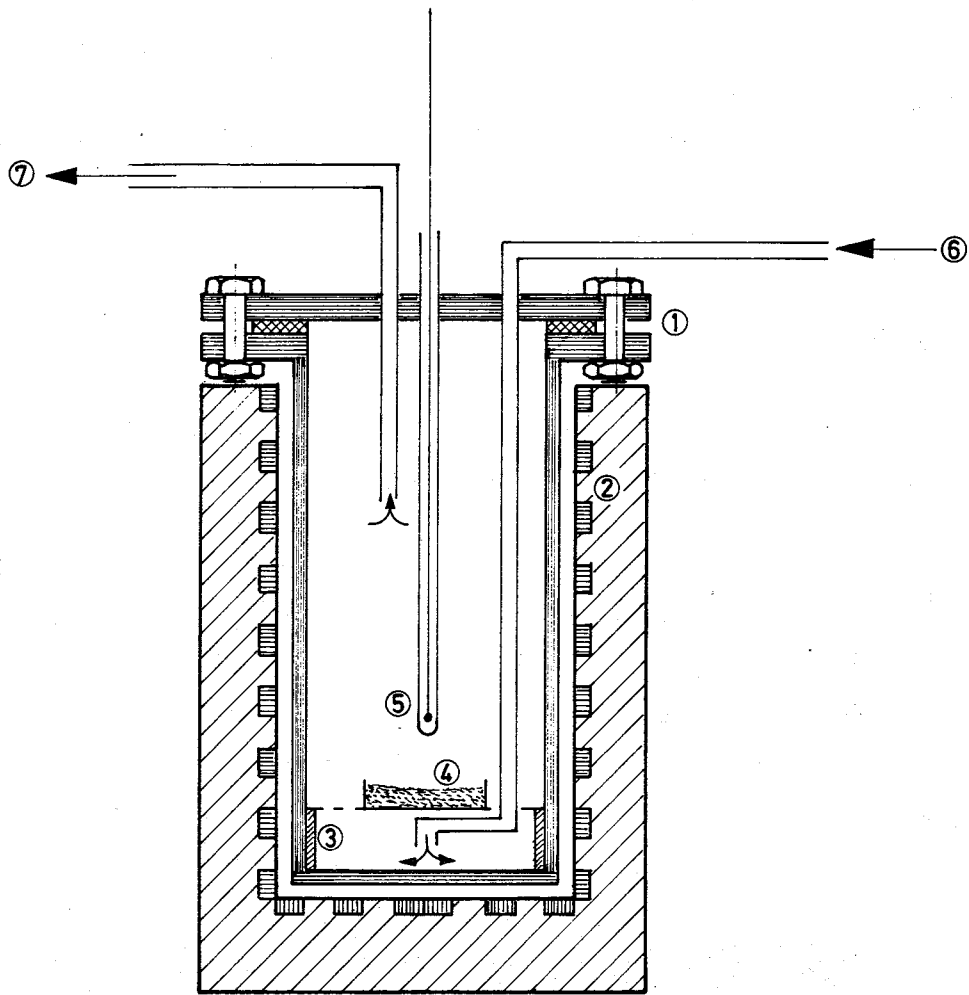


Abb. 18 Anlage zur Verfolgung der Borflüchtigkeit mit Wasserdampf

1. Druckgefäß
2. Widerstandsofen
3. Netzeinsatz
4. Probe
5. Thermoelement (Innentemperatur -400° C)
6. Dosierung des Wassers (bzw. der wässrigen Lösung)
7. Austritt des Dampfes (zum Luft- und Wasserkühler)

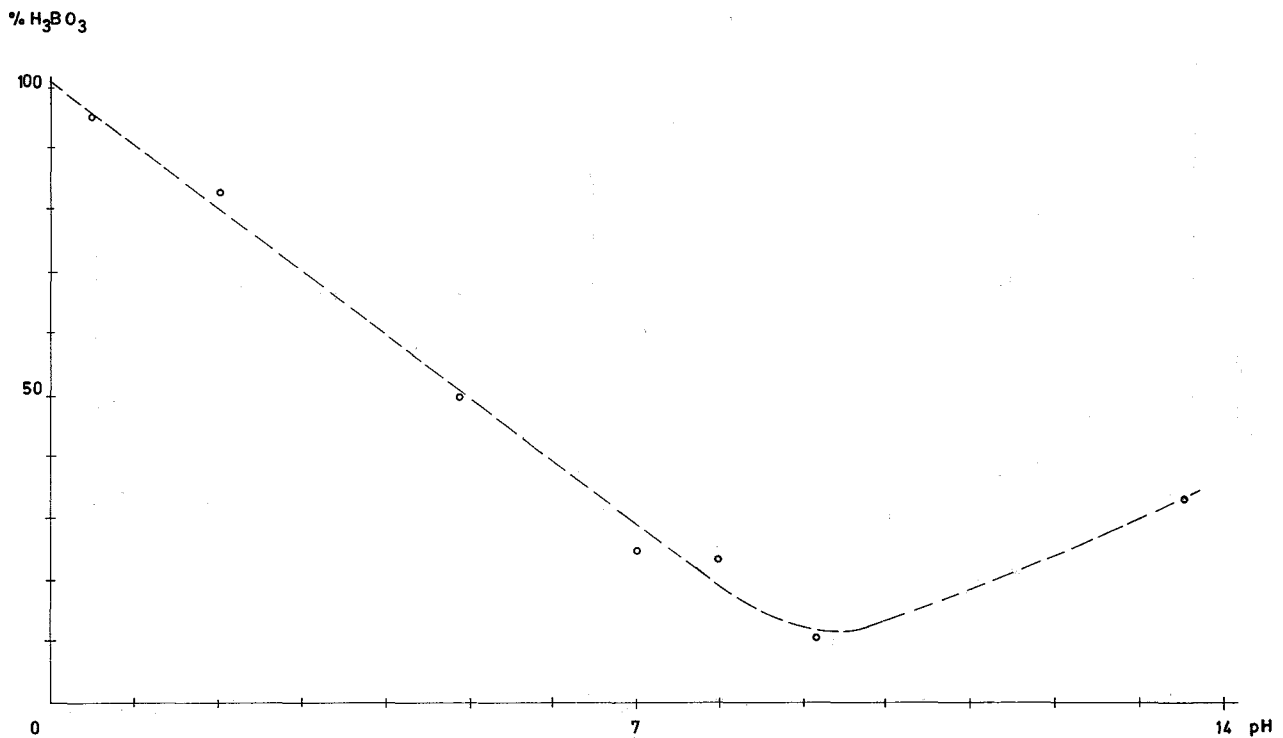


Abb. 19 Abhängigkeit der Borsäureflüchtigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Im Temperaturbereich von 450° C bis zu 1100° C wird die Kalzinierung der Abfallsubstanzen und Glaskomponenten beendet und das fertige Glasprodukt erschmolzen. Mittels Differential-Thermoanalyse lassen sich hier neben endothermen auch exotherme Reaktionen feststellen. Da jedoch keine Redoxreaktion oder andere Vorgänge mit großen Energieumsätzen auftreten, wird auch in diesem Bereich die Energiebilanz hauptsächlich durch Aufheiz- und Schmelzwärmen bestimmt. Abbildung 20 zeigt eine Reihe von Kurven, die mittels Differential-Thermoanalyse gewonnen wurden.

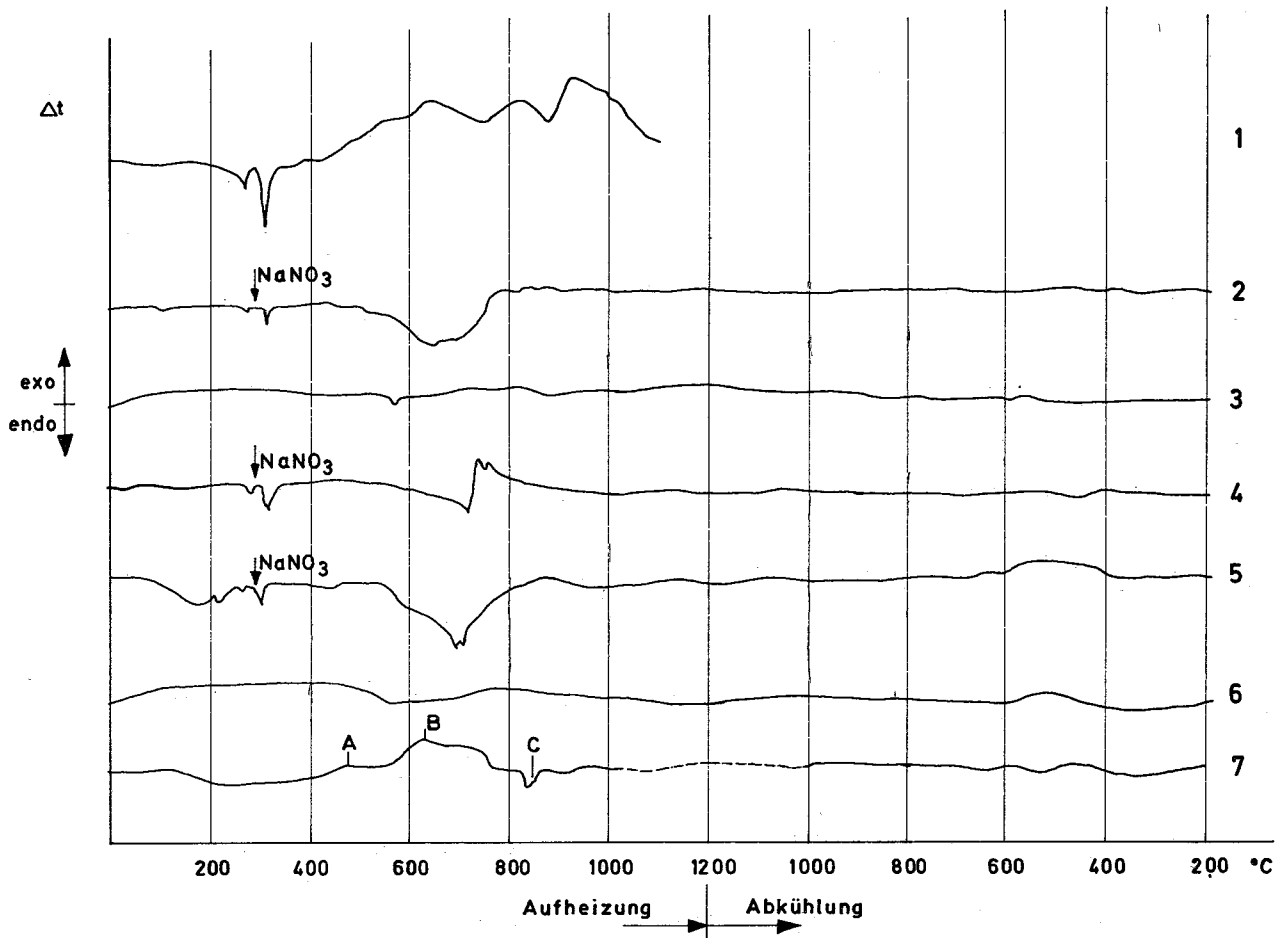


Abb. 20 DTA-Kurven

1. NaNO₃
 2. Glasbildner + NaNO₃
 3. Aus 2 erschmolzenes Glas
 4. Glaspulver + NaNO₃
 5. Wie 2 mit simulierten Spaltproduktoxyden
 6. Aus 5 erschmolzenes Glas
 7. Glaskeramik
- (A: Transformationspunkt, B: Rekristallisationstemperatur,
C: Schmelzpunkt)

2.3.3. Glaskeramik als Verfestigungsmaterial für hochaktive Abfälle

Gläser sind im eigentlichen Sinne thermodynamisch metastabil. Die bekanntlich gute Beständigkeit von Glas ist an die Bedingung geknüpft, daß keine Energie zugeführt wird, die den metastabilen Zustand in Richtung thermodynamisch stabilen Zustand, d.h. die Kristallisation, verschiebt. Dieser Vorgang ist z.B. für die Entglasung verantwortlich. Gerade bei der Verfestigung hochaktiver Abfälle können infolge der hohen Spaltproduktgehalte langfristig Änderungen in Richtung auf die thermodynamisch stabileren kristallinen Strukturen nicht ganz ausgeschlossen werden. Das hat zu Überlegungen geführt, eine nachträgliche Kristallisation der glasförmigen Matrix vorwegzunehmen und bereits sofort glaskeramische Substanzen herzustellen. Als Vorbild dienten konventionelle Glaskeramiken und die aus geschmolzenen Gesteinen rekristallisierten keramische Massen.

Tabelle 8 zeigt einige für orientierende Versuche verwendete glaskeramische Produkte (Typ 1 - 8) und modifizierte Borosilikatschmelzen (Typ 9 - 15). Erstere benötigen zu ihrer Verarbeitung ziemlich hohe Temperaturen (Schmelzen bei 1300^o C und höher, Tempern bei 900^o C und höher), letztere lassen sich bei niedrigeren Temperaturen herstellen.

Die Herstellung der Produkte unterschied sich von der Glaserzeugung nur durch ein programmiertes Temperprogramm, das sich an die Schmelzstufe anschloß. Zur Festlegung des Temperprogramms wurden die Rekristallisationspunkte und Schmelztemperaturen der einzelnen Systeme durch Differential-Thermoanalyse (siehe Abb. 20, Kurve 7) ermittelt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betragen meist 5 Grad/Min., die Verweilzeit für die Nukleation und die Rekristallisation betrug mehrere Stunden. Es wurden kristallisierte Produkte ohne und mit Zusatz von simulierten Spaltprodukttoxiden hergestellt, die allerdings nicht ganz den echten Glaskeramiken entsprachen, sondern mehr mit den aus geschmolzenem Gestein gewonnenen Produkten vergleichbar sind (Abb. 21 und 22). Die Produkte sind kompakt und fest; ihre Grundeigenschaften (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, allgemeine Beständigkeit usw.) sind voraussichtlich etwas günstiger als bei Glasprodukten.

Für die weitere Entwicklung dieser Produkte wurde eine Zusammenarbeit mit der Firma Schott u. Gen., Mainz, und dem Hahn-Meitner-Institut in Berlin vereinbart.

Tabelle 8 : Zusammensetzung einiger glaskeramischen Massen
(Gewichtsprozent)

Typ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	CdO	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	sonstige
1	68	6	21	-	-	-	-	4	1,0	-	-
2	42	13	29,2	-	14	-	-	-	1,8	-	-
3	27,3	9,1	27,3	-	-	-	36,3	-	-	-	-
4	59	12,1	15,4	4,7	-	-	-	5,2	-	-	ZrO ₂ 3,6 ²
5	77,5	-	10	-	-	-	-	12,5	-	-	-
6	76,7	-	-	-	8,6	-	-	14,7	-	-	-
7	49,4	4,94	9,85	4,94	4,94	4,94	-	11,85	4,94	2,96	CeO ₂ 1,24
8	63	-	20	-	3	2,5	-	11	-	-	P ₂ O ₅ 0,5
9	42,1	12,8	25	-	13,75	-	-	4,65	1,7	-	-
10	42,1	12,8	20	-	13,75	-	-	9,65	1,7	-	-
11	66,7	0,8	26,2	0,1	-	-	-	5,3	0,1	0,3	As ₂ O ₃ 0,5
12	50	5	15	5	2,5	5	-	10	2,5	5	-
13	50	5	10	5	5	5	-	5	5	10	-
14	50	5	10	5	5	5	-	12	5	3	-
15	50	5	10	5	5	5	-	10	5	5	-

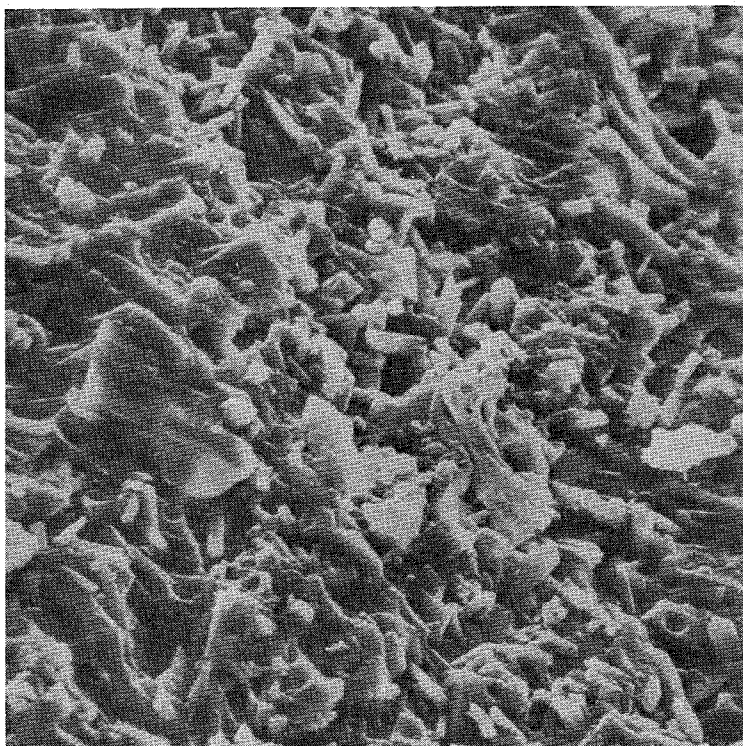


Abb. 21

VC 15
feuerpolierte
Oberfläche,
rekristallisiert
(Vergrößerung 1150:1)

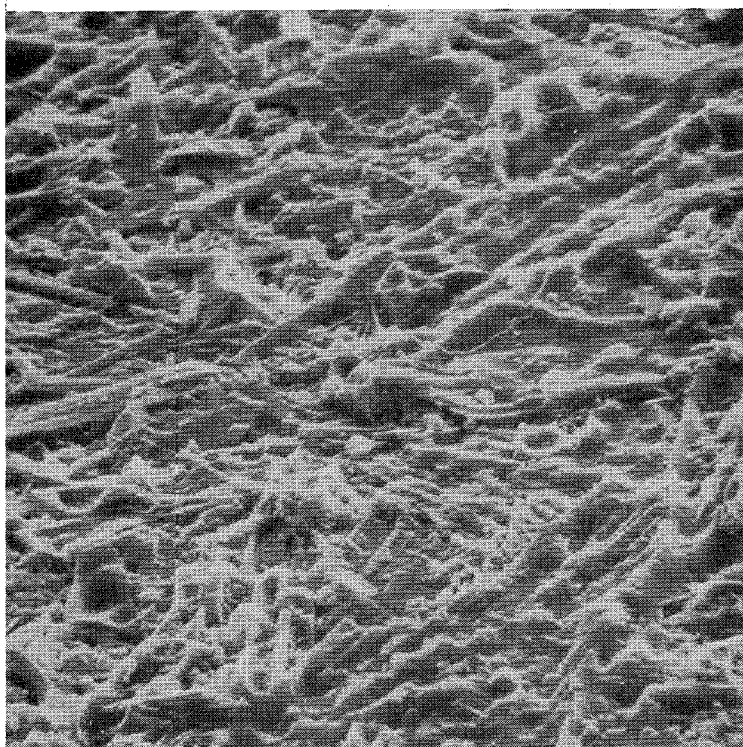


Abb. 22

VC 15 + 20 % Spalt-
produktoxide,
feuerpolierte
Oberfläche,
rekristallisiert
(Vergrößerung 1200:1)

2.4. Laborglasschmelzanlage für hochaktive spaltproduktthaltige Gläser

W. Guber, W. Müller, J. Saidl

Nach der bereits durchgeführten Erprobung der Anlage mit 20000 Ci ^{56}Mn in einer imitierten HAW-Lösung (LWR/1a) ergab sich die Notwendigkeit, einige konstruktive Änderungen in der Glasschmelzanlage sowie der Heißen Zelle selbst durchzuführen.

Die Änderungen an der Anlage betrafen hauptsächlich die Voraussetzungen zur vollständigen Demontage bzw. zum Wechsel einzelner Bestandteile der Anlage durch fernbediente Manipulation.

In der Zelle selbst wurde eine neue Ausschleusvorrichtung für große Gegenstände (z.B. Schmelzofen) sowie ein Verbindungsconveyor zu der preparativen und analytischen Heißen Zelle installiert. Letztere wurde zum größten Teil (bis auf die eigentliche Meßausrüstung) fertiggestellt.

Die Zelle enthält unter anderem ein hochabgeschirmtes Lager für fertige Glasblöcke und für Auswasch- und Diffusionsversuche an hochaktiven Gläsern.

Eine spezielle Schleuse erlaubt eine direkte Ausschleusung von kleinen Proben aktiven Materials.

Auf der hinteren Seite der Verglasungszelle wurde eine Abfüllstation für angelieferte HAW-Lösungen aus dem Cendrillon-Transportbehälter installiert.

2.5. Inaktive Pilot-Anlage zur Verfestigung hochaktiver Spalt- produktabfallösungen

W. Guber, G. Schubert

Ausgehend von den Erfahrungen im Jahre 1971 wurden weitere Versuche zur Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen der Gesamtanlage und damit verbundene Kostruktionsänderungen der Pilot-Anlage durchgeführt. Die Gesamtbetriebszeit der Anlage betrug 1420 Stunden, die sich auf Versuche von einigen Tagen bis zu maximal zwei Wochen Dauer verteilten. Dabei wurden $2,3 \text{ m}^3$ Feed versprüht und 340 kg Kalzinat gewonnen. Die insgesamt erschmolzene Glasmenge betrug 84 kg.

Dampf- und Feed-Durchsatz der Anlage

Um die gewünschte Heizkapazität zu erreichen, soll der Dampfdurchsatz im Kalzinatorturm 170 kg/h (d.h. $740 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 650° C oder $578 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 450° C) betragen {4}. Die bei diesem Dampfdurchsatz erreichten Temperaturprofile im Kalzinatorturm sind in den Abbildungen 23 und 24 dargestellt. Die ohne Sprühen in der Mitte des Kalzinatorturms gemessene Temperatur von ca. 510° C sinkt auf ca. 450° C beim Zerstäuben von ca. 25 l/h Feed-Suspension. Der Temperaturverlauf im Kalzinatorturm während des Betriebes ist gegenüber den Abbildungen 23 und 24 um 60° C nach unten verschoben. Da die für den Betrieb des Kalzinators benötigten Dampfmengen an verschiedenen Stellen eingeleitet werden, sind die zirkulierenden Dampfmengen lokal verschieden. Auch die Temperaturen im Kalzinatorturm sind ortsabhängig; den Unterschieden in den Dampfmengen werden also weitere Änderungen im Volumen aufgeprägt. Zudem ist die Temperaturverteilung kurzen Störungen durch Pulsation in der Feedzufuhr, beim Kerzenrückblasen und dergleichen ausgesetzt, Störungen, die das ganze System - von der Feedpumpe bis zum Kondensator - zu Schwingungen anregen. Die Schwingungen werden leicht ungedämpft, wenn nicht Feedzufuhr und Kondensator als wichtigste Dämpfungsglieder sorgfältig ausgebildet und eingestellt sind.

Die eingesetzten Dampfmengen beim Vollast-Betrieb der Anlage sind in Abbildung 25 und Tabelle 9 dargestellt. Tabelle 9 zeigt gleichzeitig,

welchen Zustand der Dampf vor und unmittelbar nach dem Eintritt in den Trockner hat.

Daraus läßt sich ablesen, wie stark die Temperaturen in den frisch zugeführten Betriebsdämpfen durch die Expansion zurückgehen. Es wird daher auch verständlich, daß ein großer Teil der vom Kreislaufdampferhitzer - der eigentlichen Wärmequelle der Anlage - zugeführten Wärme dazu benutzt werden muß, den gesamten Dampf erst einmal auf Betriebstemperatur zu bringen. Noch deutlicher bringt dies die Aufgliederung der Leistung des Kreislaufdampferhitzers zum Ausdruck (Tabelle 10).

Tabelle 10 : Aufgliederung der Leistung des Kreislaufdampferhitzers
(Richtwerte für hohe Trocknerbelastung bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen)

Wiederaufheizung des Treibdampfes	23 %
Wiederaufheizung des Zerstäubungsdampfes	9 %
Verdampfung des Feed-Wassers	48 %
Erhitzung des Rückblasdampfes	1 %
Wärmeverluste	19 %
	<hr/>
Gesamte Wärme des Erhitzers	100 %

100 % entsprechen etwa 1600 - 1700 kcal/kg Wasserverdampfung

Im Interesse einer kürzeren Anheizzeit der Anlage und ausreichender thermischer Stabilität des Systems auch bei Überbelastung sollte der Kreislaufdampferhitzer in einer Betriebsanlage um den Faktor 1,5 bis 2 höher dimensioniert sein.

Überlastung kann auch bei Nennlast leicht eintreten: pulsiert die Feedzufuhr (Schwingungen im System, Pumpe), dann treten periodisch niedrige und auch zu hohe Feedmengen in den Turm ein; in diesem Falle muß auch die Zufuhr des Zerstäubungsdampfes erhöht werden.

Eine Messung der maximalen Wasserverdampfungsleistung (ausgeführt mit reinem Wasser) ergab einen Wert von 25 Kg/h bei ca. 450° C. Dieser Wert kann gesteigert werden, aber nur auf Kosten der Austrittstemperatur.

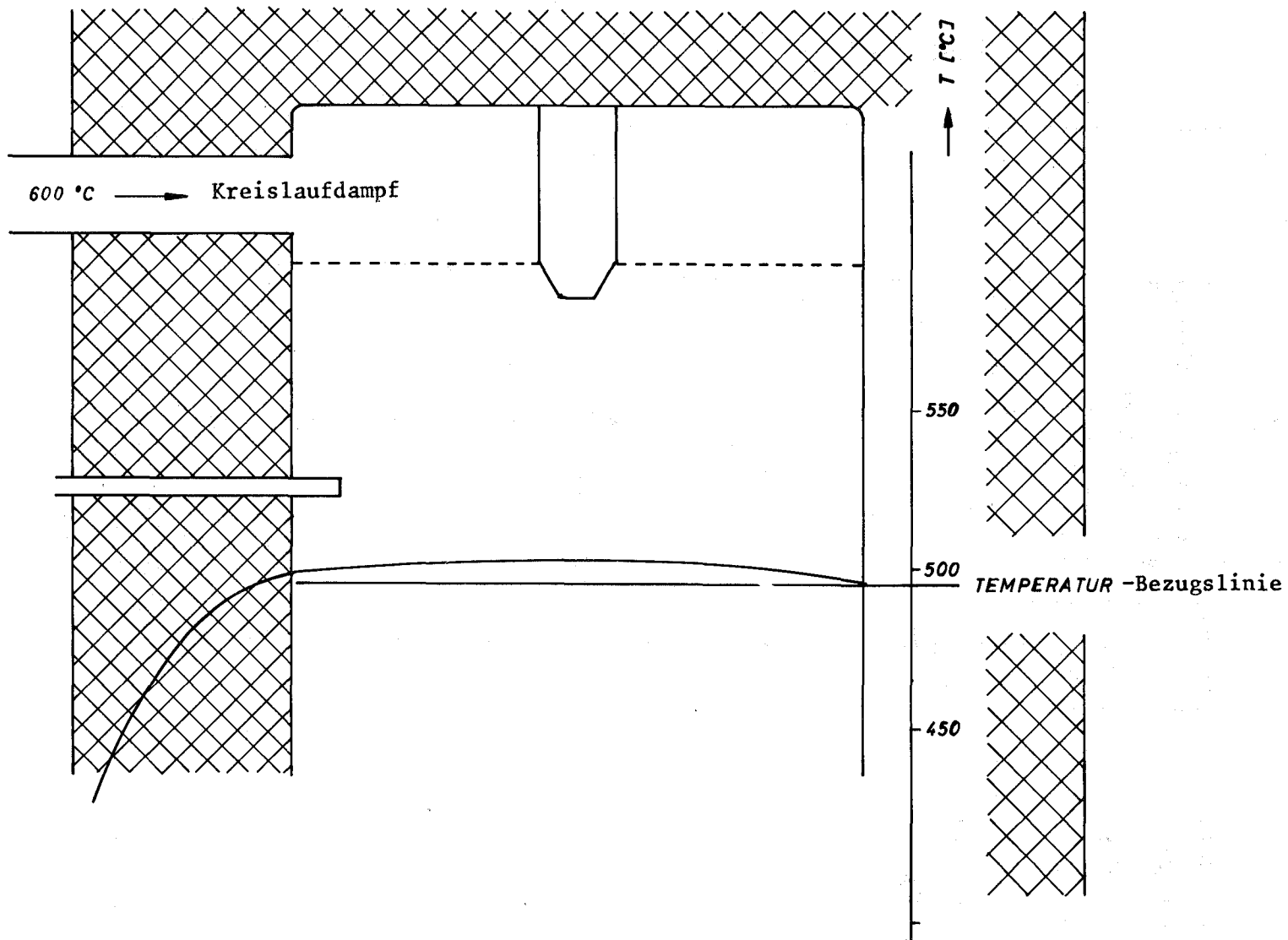


Abb. 23
 Radiale Temperaturverteilung im Kalzinatorturm

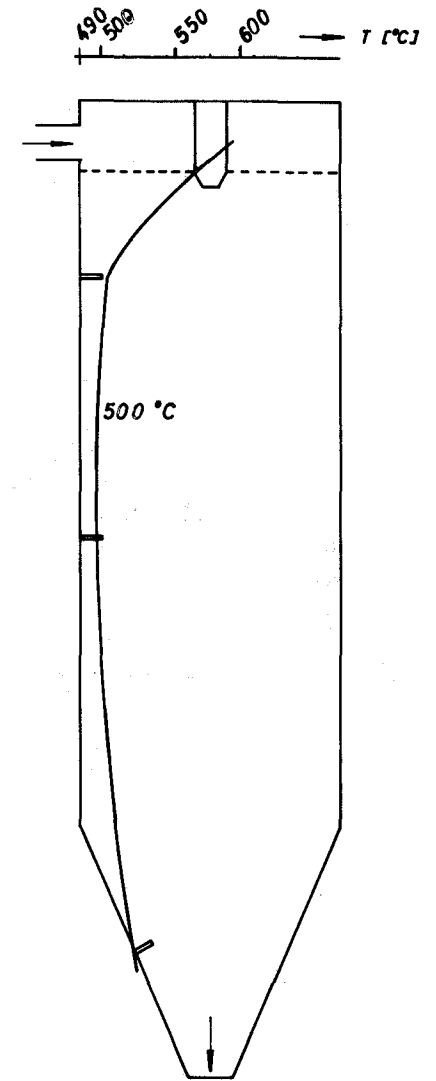


Abb. 24
 Axiale Temperaturverteilung im Kalzinatorturm

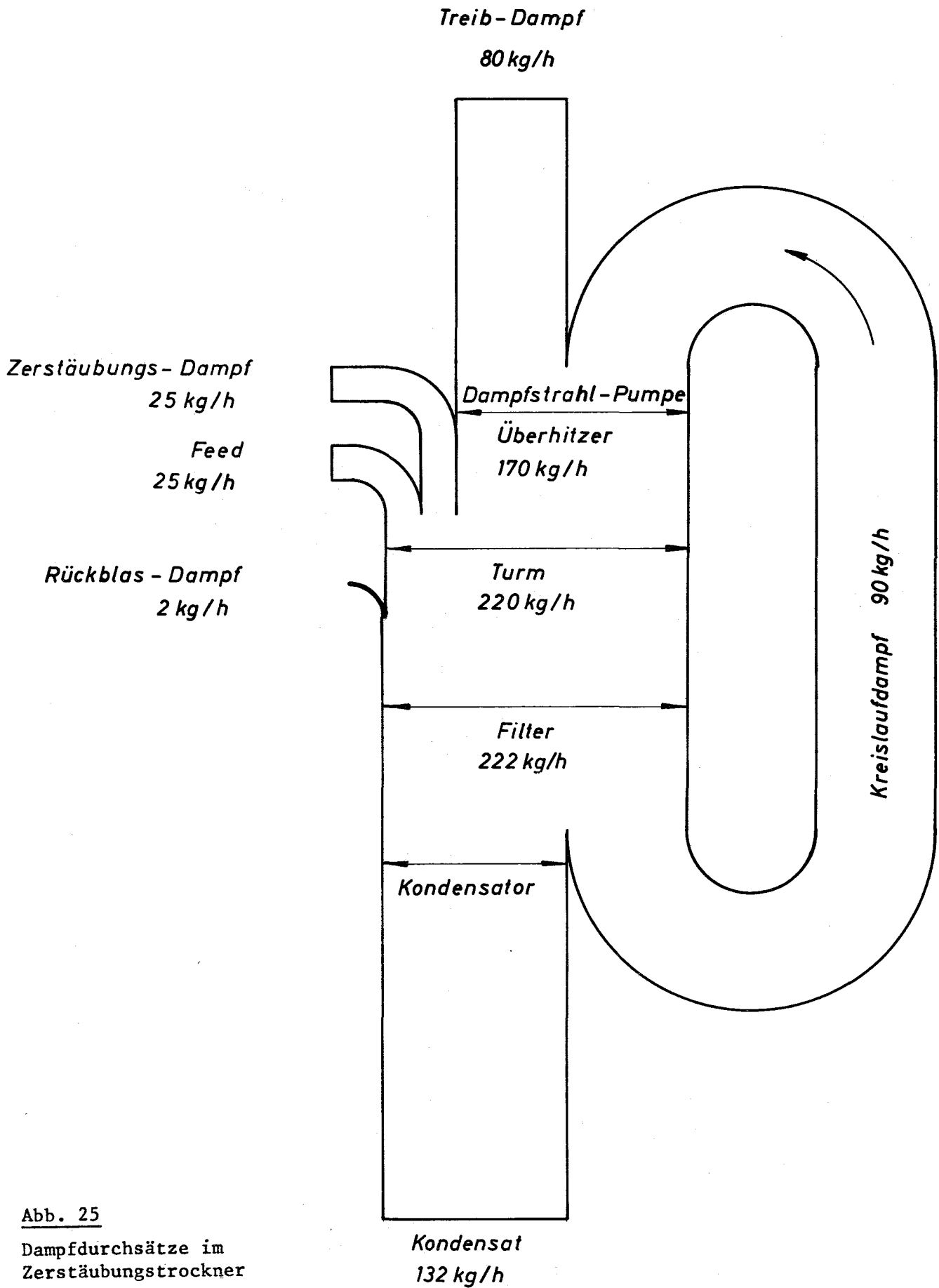


Abb. 25

Dampfdurchsätze im
Zerstäubungstrockner

Tabelle 9 : Dampfdurchsätze und -zustände beim Vollast-Betrieb der Zerstäubungsanlage

	Menge und Zustand nach den Dampferhitzern			Menge und Zustand unmittelbar nach d. Turmeintritt			Zustand nach dem Turmaustritt		
	Q(kg/h)	p(ata)	T(° C)	Q(kg/h)	p(ata)	T(° C)	Q(kg/h)	p(ata)	T(° C)
Treibdampf	80	6	450	} 170	1	550	} 220 ^x	1	350
Kreisdampf	90 ^x	1 ^x	650 ^x						
Zerstäubungsdampf	25	3,5	350	25	1	140			
Feed (Wasseranteil)	-	-	-	25	1	20			
Rückblasdampf	2	8	400	-	-	-	2	1	200 ^{xx}
Primär eingespeiste Menge	132								
Gesamtkondensat							132 ^{xxx}		

^x Die Kreislaufdampfmenge (ca. 90 kg/h) wird nach dem Filter aus dem Gesamtkreislauf angesaugt (Temperatur 350° C) und vereinigt mit der Treibdampfmenge für den Dampfstrahler (80 kg/h) zurück in den Kreislauf geschickt, wo der Dampf auf 650° C erhitzt wird.

^{xx} Der Rückblasdampf wird im Filter unmittelbar nach dem Rückblasvorgang auf 350° C aufgewärmt.

^{xxx} Gesamtkondensatmenge ergibt sich aus dem Wasseranteil im Feed, Treib-, Zerstäubungs- und Rückblasdampf.

Kondensat

Die Menge des anfallenden Kondensates ergibt sich aus Abbildung 25 oder Tabelle 9; sie beträgt für den dargestellten Betriebszustand 132 kg/h. Der Salpetersäuregehalt wurde zu 0,01 Mol/l, der Feststoffgehalt zu 0,4 g/l bestimmt.

Bei der Berechnung der Abscheidewirkung des Filters und damit des Dekontaminationsfaktors der Anlage sind diejenigen Substanzen außer acht zu lassen, die das Filter gasförmig passieren. Das ist neben Salpetersäure vor allem Orthoborsäure H_3BO_3 (s.S.40). Zu berücksichtigen sind vor allem die SiO_2 - und $NaNO_3$ -Anteile des Feststoffes.

Aus dem Natriumgehalt des Kondensates von $5 \cdot 10^{-4}$ g/l berechnet sich ein Dekontaminationsfaktor für Natrium von $2 \cdot 10^4$. Nimmt man für Cäsium den gleichen Wert an, so hat man bei $2,7 \cdot 10^2$ Ci Cs/l HAW etwa 3,3 mCi/l an Cs im Kondensat zu erwarten, d.h. das Kondensat kann in die Kategorie von MAW eingegliedert werden.

Kalzinat

Bei einer Betriebstemperatur des Kalzinators von maximal 450° C werden nicht alle Nitrate, die noch in der denitrierten HAW-Lösung enthalten sind, zerstört. Insbesondere können Alkalinitrate bestehen bleiben. Abbildung 26 zeigt im Kalzinat eingelagerte $NaNO_3$ -Kristalle. Der Restgehalt an Stickstoff im Kalzinat beträgt noch ca. 35 mg N/g, was ziemlich genau der Alkalinitratmenge entspricht. Der Restgehalt von H_2O liegt zwischen 2,5 und 3 %. Die Dichte des Kalzinats beträgt $2,69$ g/cm³.

Abbildung 27 zeigt die Kornverteilung des Kalzinats. Das Maximum der Kurve liegt im Bereich sehr kleiner Teilchen. Durch Änderung der Sprühverhältnisse an der Düse soll versucht werden, größere Teilchen zu erzeugen.

Das aus simulierter HAW-Lösung mit suspendierten Glasbildnern hergestellte Kalzinat fängt bei 630° C an zusammenzukleben und schmilzt bei 800° C vollständig zu Glas. Abbildung 28 zeigt die einzelnen Schmelzphasen, Kurve 2 von Abbildung 20 das DTA-Diagramm des Schmelzprozesses.

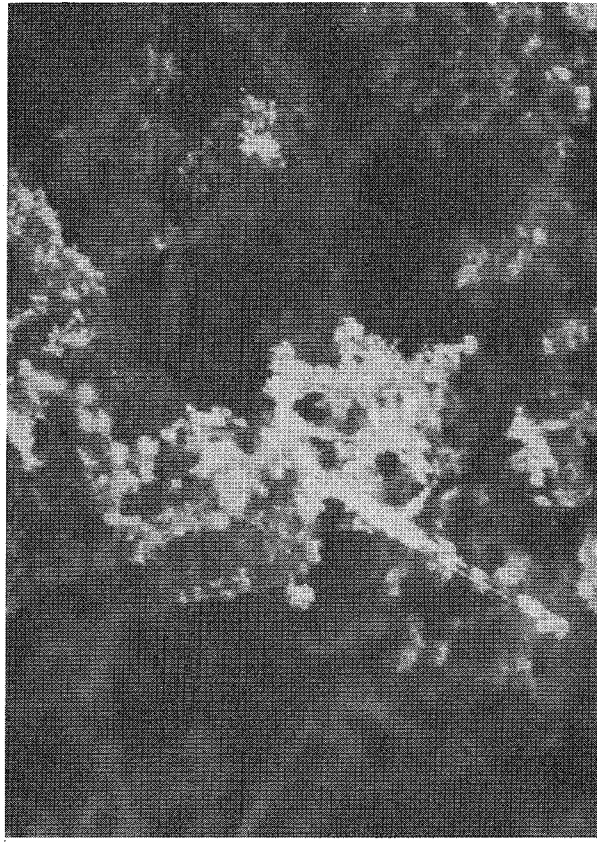


Abb. 26 Kalzinat mit NaNO_3 -Kristallen (Vergrößerung 50:1)

Feed-System und Zerstäubungsdüse

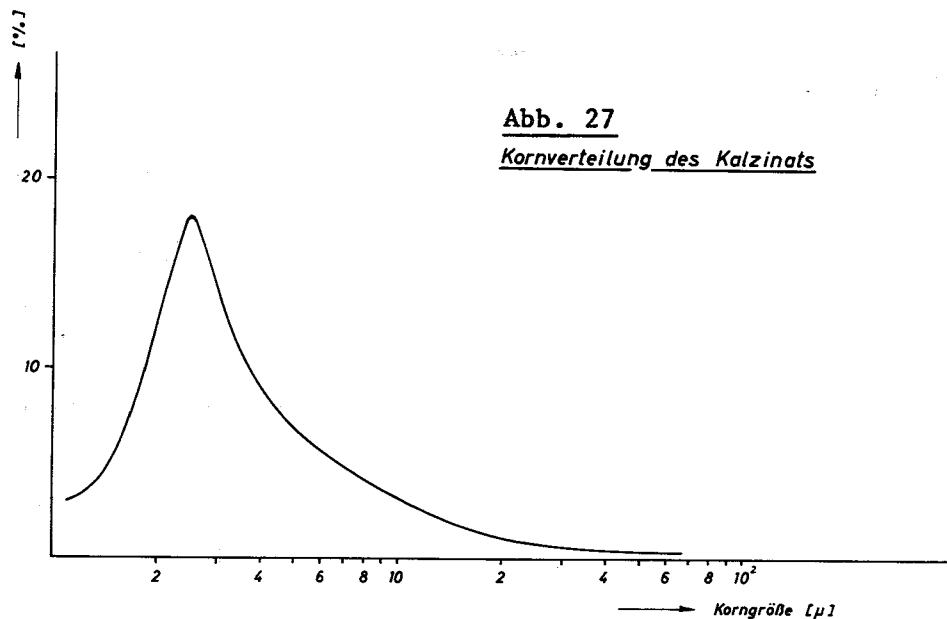
Nach wie vor bereitet das Pumpen und Dosieren der HAW-Lösung mit glasbildenden Substanzen Schwierigkeiten, vor allem infolge Sedimentation der als Feststoff zugefügten Glasbildner (SiO_2 , TiO_2) bei kleinen Dosieraten. Eine Umstellung der Dosierung auf ein Dosierrad anstelle der Dosierpumpe ist geplant.

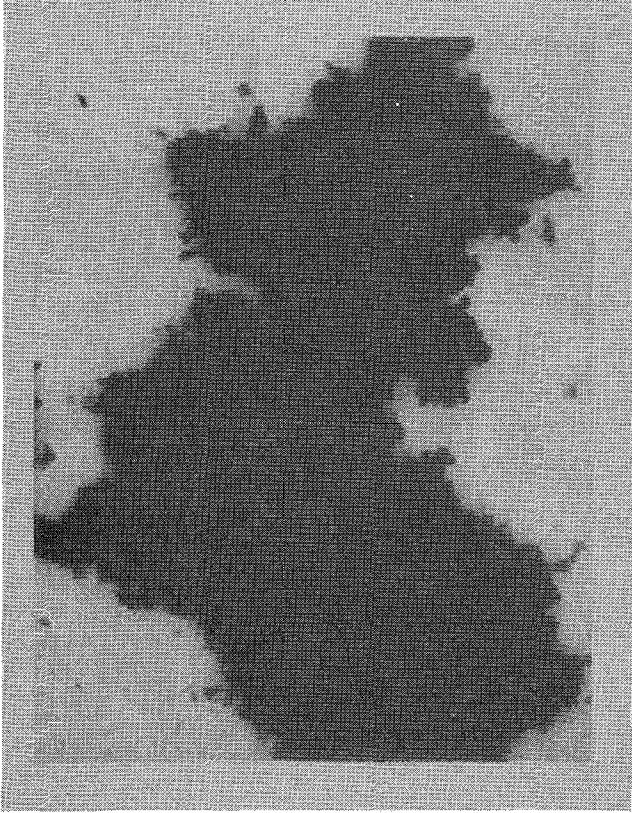
Durch einen neuen Turmkopf (s. Abb. 29), bei dem die Düse praktisch vollkommen aus dem geheizten Teil des Kalzinators herausgenommen ist, und durch Vermeiden von Unterbrechungen bei der Feedzufuhr ist es gelungen, die Verstopfungsgefahr der Düse durch Austrocknen der Feed-

lösung drastisch zu reduzieren. Betriebszeiten von mehreren Tagen ohne jeglichen Eingriff in die Düse von der Feed-Seite aus wurden erreicht. Trotzdem ist eine Möglichkeit zur Reinigung der Düse mit einer in die Feed-Leitung eingeführten Nadel vorgesehen.

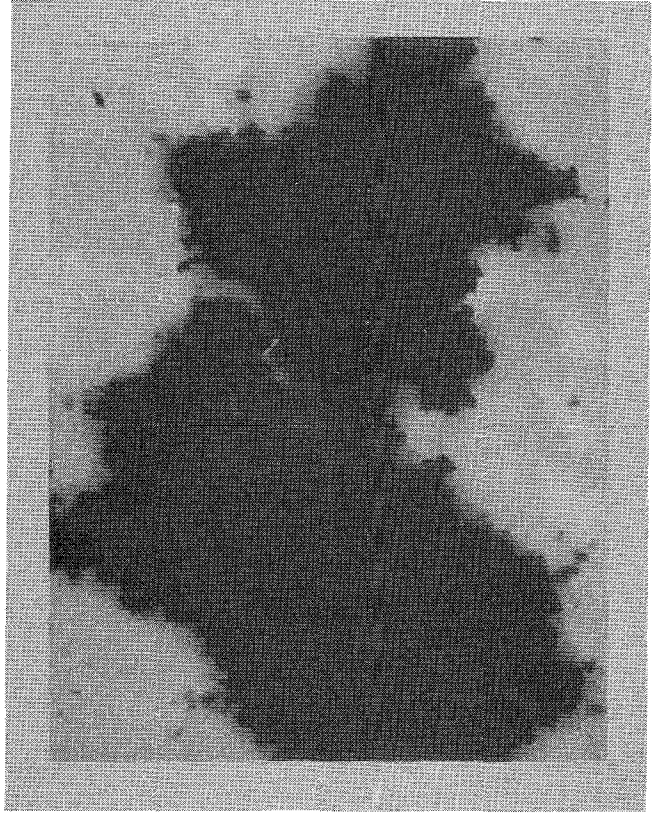
Einen kritischen Punkt der Anlage stellt die Dampfseite der Düse dar. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Freistrahlern muß es hier zu Ablagerungen kommen, die den Austrittsspalt des Zerstäubungsdampfes im Laufe der Zeit zusetzen (Abb. 30). Die Folge ist, daß die Feedlösung nur noch teilweise zerstäubt wird, der Rest heruntertropft und im Turmkonus eine feste Kruste bildet. Bei teilweise verstopftem Dampfspalt kann die Düse auch Feedlösung an die Turmwand sprühen, wodurch Beläge gebildet werden können. Es sollte daher möglich sein, Düse und Sprühstrahl ständig überwachen und eine Belegung ohne großen Aufwand beseitigen zu können.

Aufgrund der gleichen Gesetzmäßigkeit bildet sich am Verteilungsblech ein Belag (Abb. 31), der aber trocken ist und leicht wieder abfällt.

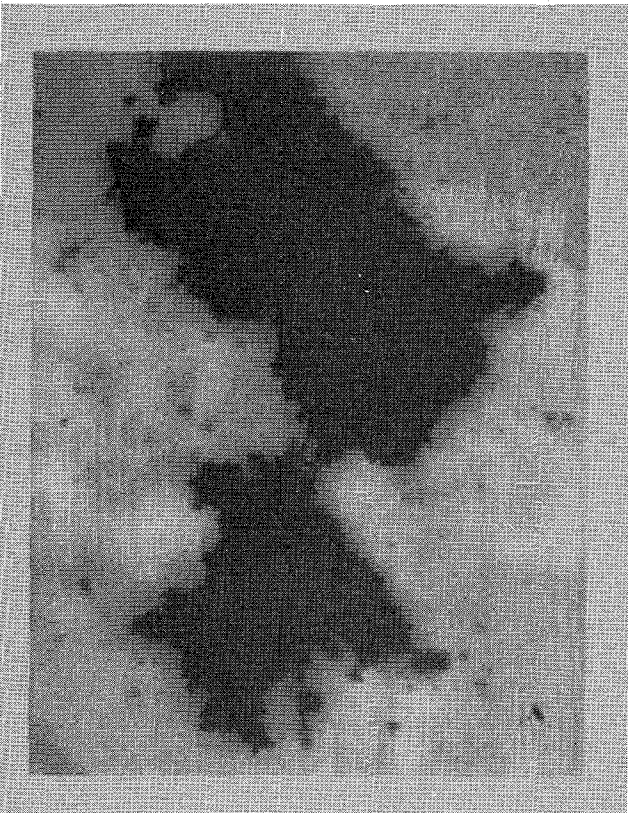




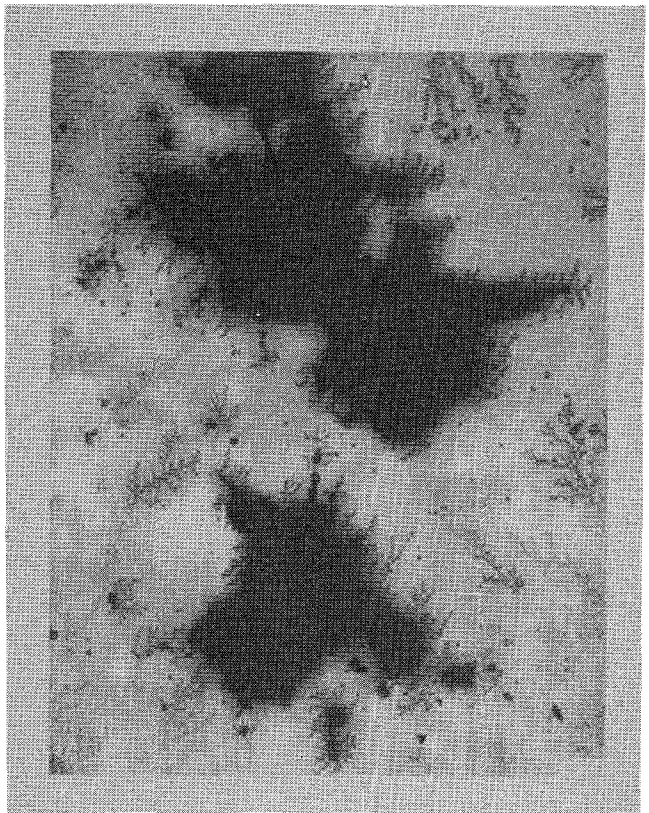
a) 20° C



b) 400° C

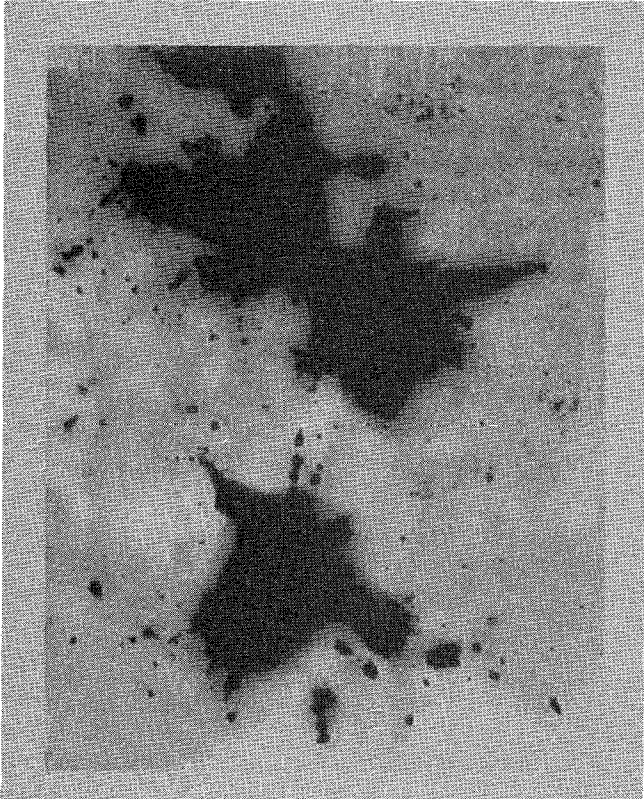


c) 630° C
Schrumpfung

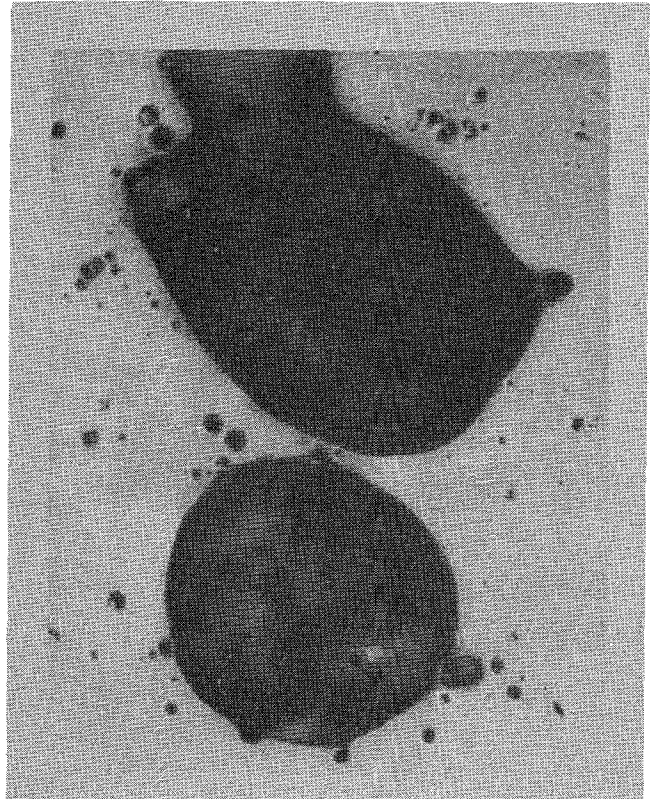


d) 675° C
Erweichungspunkt

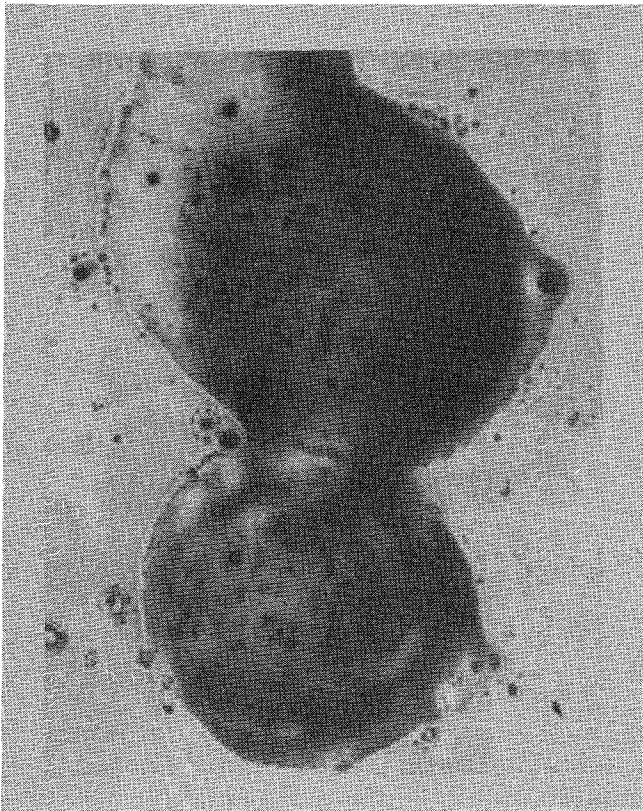
Abb. 28 Schmelzstufen des Kalzinats



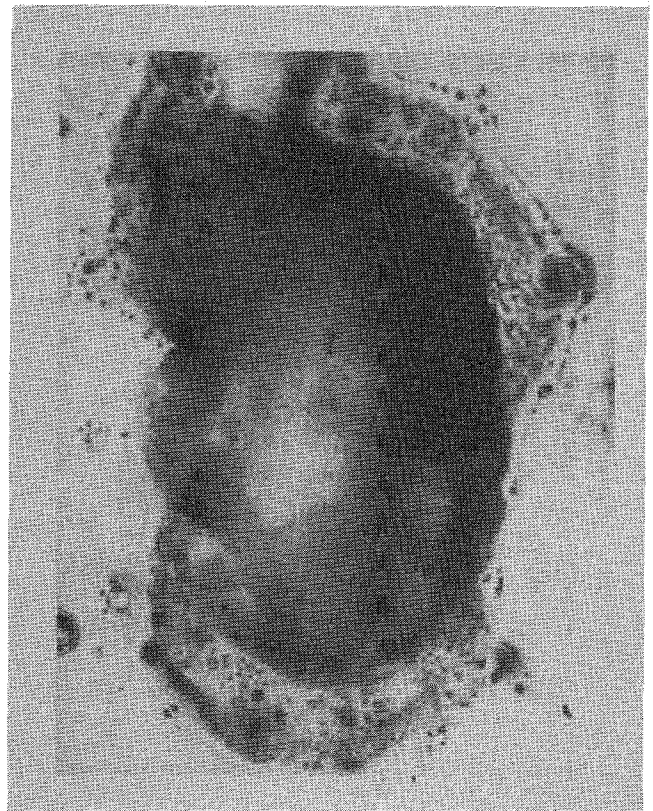
e) 730° C
Gasentwicklung (NO₂)



f) 825° C
Schmelzbeginn



g) 910° C
geschmolzen



h) 1020° C
geschmolzen

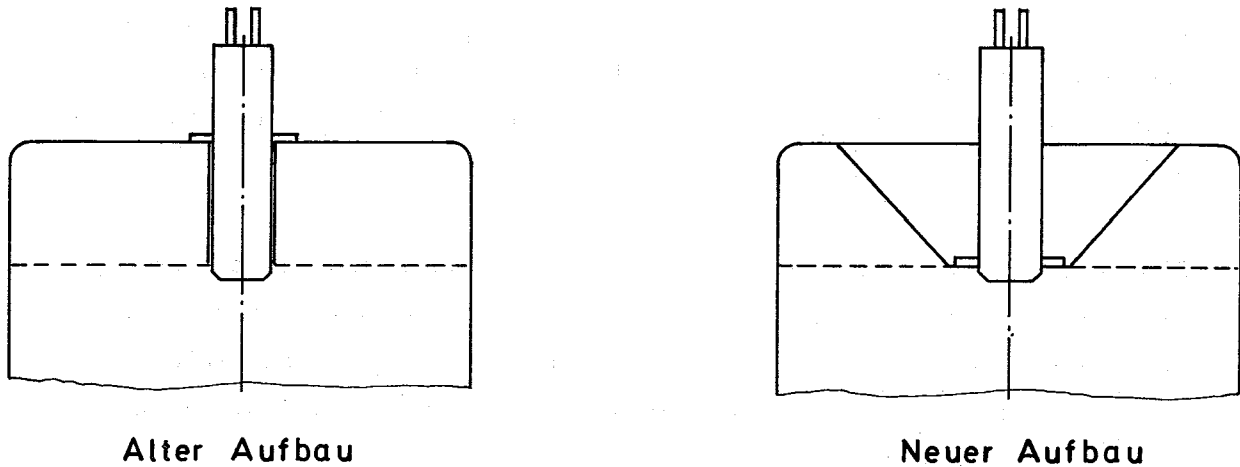


Abb. 29 Düseneinbau in den Kalzinatorkopf

Filtereinheit

Der in der Anlage vorgesehene Gesamtdampfdurchsatz durch den Filter von ca. $700 \text{ m}^3/\text{h}$ (220 kg/h bei 400° C) erwies sich als zu hoch für die in der Anlage vorhandene Filterfläche von 1 m^2 .

Für Filterkerzen aus gesintertem VA-Stahl (SIPERM R1-2, DEW) mit einer Porengröße zwischen 2 und 45μ beträgt die maximal zugelassene Dampfdurchflußmenge für reinen Dampf bzw. Luft bei einem Filterwiderstand von 200 mm WS ca. $0,075 \text{ m}^3/\text{cm}^2\text{h}$. Für mit Kalzinatstaub stark beladenen Dampf steigt in kurzer Zeit bei üblichem Dampfdurchsatz der Widerstand der mit Kalzinat belegten Filterkerzen auf ca. 2000 mm WS .

Entgegen den angestrebten Betriebsbedingungen (-200 bis -100 mm WS) steigt auch der Druck im Kalzinatorturm auf 200 bis 500 mm WS .

Der Kalzinator wurde deshalb mit vermindertem Dampfdurchsatz (ca. 100 kg/h) und entsprechend vermindertem Feed-Durchsatz von 10 l/h

gefahren. Bei dieser Betriebsart lag der Druckabfall an dem Filter bei ca. 500 mm WS und der Turmdruck bei ca. -100 mm WS.

Um eine bessere Reinigung der Filterkerzen durch Rückblasen zu erreichen, wurde der Rückblasdampf von einem separaten Dampfüberhitzer abgenommen und die Temperatur des Rückblasdampfes zur Vermeidung einer Kondensation (Feuchtwerden des Kalzinats an den Kerzen) zwischen 350° und 400° C gehalten.

Eine Verbesserung der Reinigung der Kerzen wurde durch mechanische Vibration versucht. Zu diesem Zweck wurde ein pneumatischer Rüttler angebracht, der zur Schonung des Materials hochfrequent betrieben wurde. Allerdings zeigte sich, daß der Rüttler die Rückblaswirkung nicht übertreffen konnte.

Zum Betrieb der Anlage bei voller Dampflast muß eine neue Filtereinheit mit vergrößerter Filterfläche ($\sim 7 \text{ m}^2$) beschafft werden.

Glasschmelzstufe

Die mit Mittelfrequenzinduktionsstrom (1975 Hz) geheizte Glasschmelzstufe besteht aus drei Induktionsspulen. Die erste Spule heizt den eigentlichen Glasschmelztiegel, der an den Austrag der Kalzinatfiltereinheit angeflanscht ist. Die zwei kleinen Induktionsspulen dienen zur alternativen Aufheizung von zwei Glasablaufstutzen des Tiegels (voller Ablauf bzw. kontinuierliche Entleerung des Tiegels). Solange diese gekühlt sind, fließt kein Glas aus dem Schmelztiegel. Eine weitere große Spule dient zur Erhitzung der Glaskokille; ihr zeitlicher Temperaturverlauf kann programmiert werden.

Die ganze Einheit ist als eine Steckeinheit ausgebildet und kann durch Fernbedienung vollständig auseinandergenommen werden. Die Füllung der Kokille wird mit Hilfe einer Meßdruckdose kontrolliert. Abbildung 32 zeigt die Konstruktion der Einheit.

Oberhalb 630° C backt das Kalzinat zusammen. Dies verursachte erhebliche Schwierigkeiten an der Übergangsstelle zwischen dem Zyklon-

austritt und der Eintrittsöffnung zu dem Schmelztiegel, die durch Wärmestrahlung und Konvektion Temperaturen über 600° C annimmt. Dadurch backte das in dem Schmelztiegel fallende Kalzinat an den Flanschrändern an, was mit der Zeit zum vollkommenen Zuwachsen der Eintrittsöffnung des Schmelztiegels führte (Abb. 33). Durch eine konstruktive Änderung der Übergangsstelle und durch zusätzliche Luftkühlung der Kalzinateintrittsöffnung gelang es, diesen Effekt zu beseitigen. Abbildung 34 zeigt den Aufbau des neuen Schmelztiegels. Die am Konus angebrachten kleinen Flansche dienen als Beobachtungsfenster und als Durchführung für die elektrischen Fühler zur Niveaumessung der Glasschmelze im Tiegel.

Der Schmelztiegel aus INCONEL 600 erreicht im allgemeinen Standzeiten von über 1000 Betriebsstunden. Besonders korrosionsgefährdet ist die Tiegelwand an der Grenzfläche Schmelz-Abgasatmosphäre und bei Anwesenheit von SO_4^- -Ionen in der Schmelze (siehe Seite 40).

Die bisherigen Ergebnisse der Versuchsläufe der Anlage demonstrierten die Brauchbarkeit des gesamten Prozessablaufes. Die aus den Betriebsdaten gewonnenen Erfahrungen führten zu einer Reihe von Verbesserungen an der Anlage, die auch in der Projektierung der hochaktiven Anlage VERA II ihren Niederschlag finden.

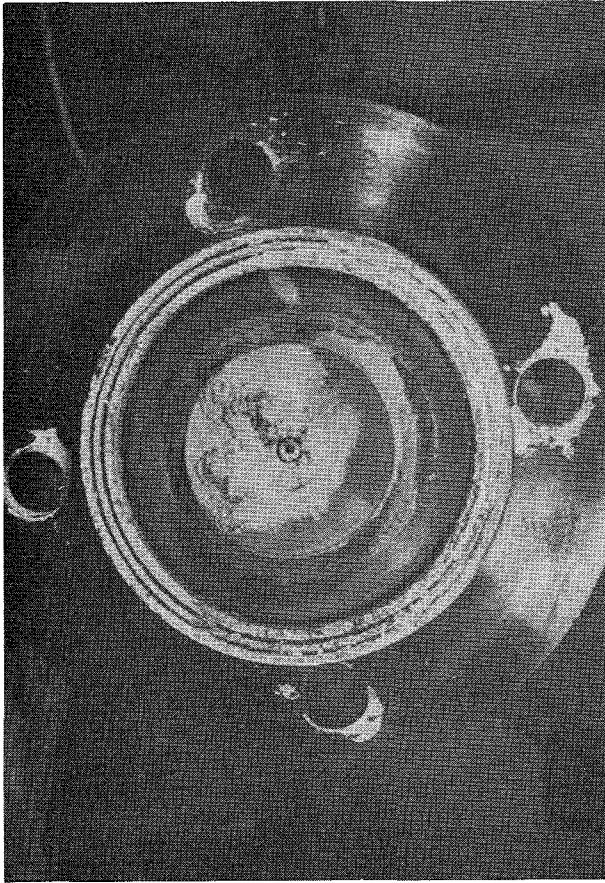


Abb. 30
Kalzinatablagerungen
am Düsenmundstück

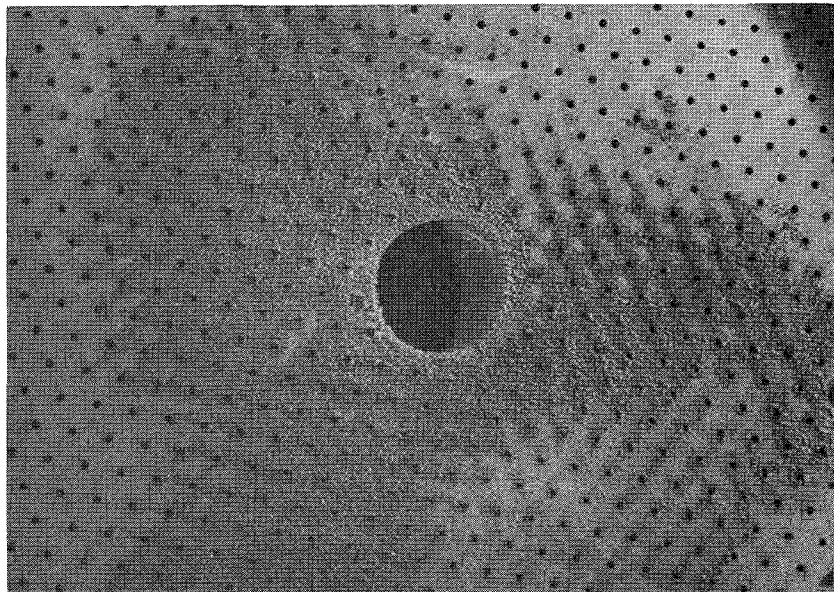


Abb. 31 Kalzinatablagerungen an dem Dampfsiebbo-
den im Kalzinatorturm

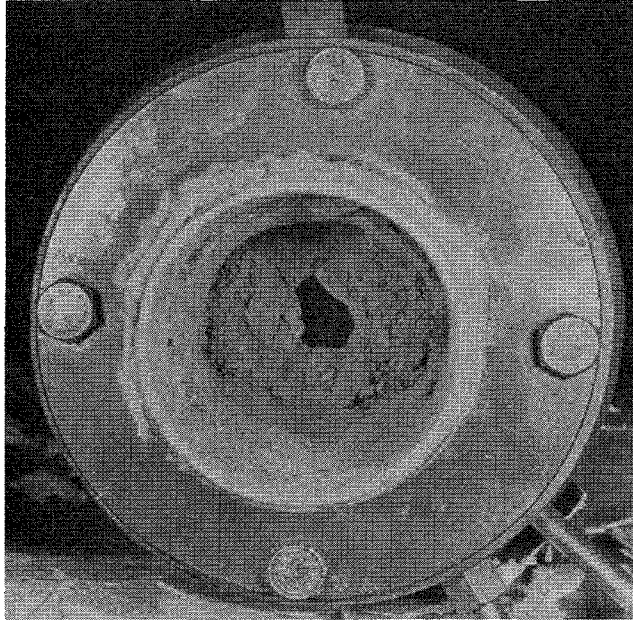


Abb. 33 Kalzinatablagerungen in der Eintrittsöffnung des Schmelztiegels

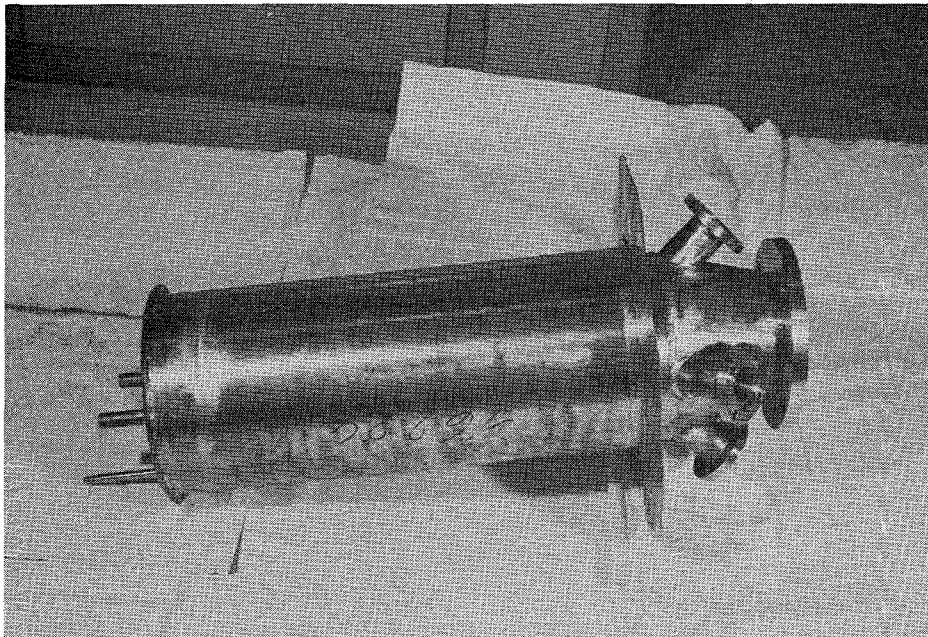


Abb. 34 Neukonstruktion des Schmelztiegels

2.6. Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Die im Jahre 1972 durchgeführten Thermitversuche basierten auf folgendem Ansatz, der Mangandioxid als Oxidationsmittel enthält:

500 g	simulierte Spaltproduktoxide (bei 1000° C denitriert und kalziniert)
450 g	Siliciumdioxid (Sand)
450 g	Aluminiumgrieß
700 g	Mangandioxid (natürlicher Pyrolusit)
50 g	Zündermischung (37,8 g MnO_2 + 12,2 g Si)
<hr/>	
2150 g	

In den Versuchen wurde diese Zusammensetzung in verschiedener Weise variiert, nämlich durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse der Bestandteile, durch Weglassen einzelner Komponenten des simulierten Spaltproduktgemisches und durch Hinzufügen zusätzlicher Oxide wie TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , CaO (jeweils 50 g). Keine dieser Veränderungen brachte eine Verbesserung, wenige führten zu einer Verschlechterung. Das angegebene Mischungsverhältnis stellt also ein Optimum dar, das innerhalb gewisser Grenzen gegen Änderungen der Zusammensetzung unempfindlich ist.

In mehreren Versuchen entstanden aus der angegebenen Thermitmischung im Mittel 1623 g keramische und 428 g metallische Phase; durchschnittlich 115 g Rauch schlugen sich im Innern der Reaktionskammer und im Filter nieder. Die Summe der Feststoffe nach dem Versuch ergibt 2166 g, also einen Zuwachs von 16 g. Der Grund ist, daß ein Aluminiumüberschuß von mehr als 50 % über die dem Mangandioxid äquivalente Menge gewählt wurde. Ein Teil des Überschusses reagiert mit Luftsauerstoff und bewirkt so den Gewichtszuwachs.

Um nähere Aufschlüsse über das Verbleiben der einzelnen Elemente bei der

Thermitreaktion zu erhalten, wurden bei einem Versuch alle drei Phasen quantitativ untersucht. Dazu wurde ein Ansatz aus 591 g kalziniertem Spaltproduktoxidgemisch, das auch einige der selteneren Elemente enthielt, 337 g Siliciumoxid, 1025 g Mangandioxid, 552 g Aluminium und 50 g Zündmischung ($\text{MnO}_2 + \text{Si}$) abgebrannt. Tabelle 11 zeigt die Bestandteile der Mischung, die Mengen der einzelnen Phasen und ihre Zusammensetzung in Gewichtsprozent^x. In Klammern ist ferner die prozentuale Verteilung der Elemente über die Phasen angegeben. Unerwartet ist, daß nur etwa die Hälfte des Mangans zu Metall reduziert wird, dafür aber auch die Hälfte des Siliciums. Aluminium ist, obwohl im Überschuß eingesetzt, in der Metallphase praktisch nicht vorhanden. Es reagiert, soweit es nicht verbraucht wird, offensichtlich mit Luftsauerstoff. Die Verteilung der übrigen Metalle zwischen keramischer und metallischer Phase gemäß ihrer Reduzierbarkeit ist nicht überraschend.

Besonders interessant ist die Zusammensetzung der Rauchphase. Es zeigt sich, daß die Suboxidbildung, die zur Verflüchtigung von Aluminium und Silicium führt, bei dieser Thermitmischung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Alle anderen in größeren Mengen nachgewiesenen Elemente bzw. Oxide, insbesondere Mangan, haben Siedepunkte, die im Verhältnis zur Reaktiostemperatur von über 2000°C niedrig sind. Tellur und Blei (eine Verunreinigung des Mangandioxids) verdampfen vollständig, Kalium (als Repräsentant für Rubidium und Cäsium) zu einem Drittel, Strontium praktisch nicht.

Die quantitative Bestimmung der Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Qualitativ fanden sie sich erwartungsgemäß hauptsächlich in der Metallphase; jedoch wurden alle drei Metalle in Spuren auch im Rauch nachgewiesen. Da zumindest bei Rhodium und Palladium weder das Metall noch die bekannten Oxide leicht flüchtig sind, ist der Mechanismus der Verflüchtigung noch unverständlich.

^x Für die quantitativen Bestimmungen danken wir Frau Dr. Schneider vom Institut für Material- und Festkörperforschung.

Tabelle 11 : Zusammensetzung der Produkte (in Gew. %) und Verteilung der Elemente (in Prozent) bei einem Thermitversuch.

	keramische Phase	Rauchphase	Metallphase
Gesamtmenge	2112 g	170 g	496 g
Al	26,4 (4,5)	15,0 (4,5)	0,5 (0,5)
Si	6 (51)	2,6 (2)	23,9 (48)
Mn	11,4 (46)	22,1 (7)	48,3 (46)
Na	2 (78)	6,8 (21)	0,1 (1)
K	0,9 (65)	5,95(34)	0,04(1)
Sr	1,0 (97)	0,1 (1)	< 0,1 (2)
Ba	1,5 (99)	< 0,3 (1)	-
Zr	3,1 (99)	0,5 (1)	-
Ce	7,95 (99)	0,9 (1)	-
Te	-	2,5 (100)	-
Mo	0,9 (31)	4,0 (11)	7,1 (58)
Cr	< 0,3 (42)	< 0,3 (3)	1,5 (54)
Fe	0,3 (16)	0,55(2)	6,6 (81)
Ni	< 0,3 (53)	< 0,3 (4)	1,1 (43)
U	0,9 (100)	-	-
Pb	-	10,5 (100)	-
Ru ^x	-	Spuren	+
Rh ^x	-	Spuren	+
Pd ^x	-	Spuren	+

^x nur qualitativ bestimmt.

Abbildung 35 zeigt eine typische elektronenmikroskopische Aufnahme der Rauchteilchen. Zum Vergleich ist in Abbildung 36 noch einmal eine Aufnahme der Rauchteilchen aus der früher beschriebenen Reaktion mit Nitraten wiedergegeben {5}.

Die Eigenschaften der keramischen Phase des Thermitproduktes wurden in verschiedener Weise untersucht. Zur Bestimmung der Auslaugbeständigkeit diente das in DIN 12111 festgelegte Prüfverfahren der Wasserbeständigkeit von Gläsern. Danach wird aus dem zu Gries zermahlene Glas die Fraktion zwischen 0,315 und 0,5 mm ausgesiebt und eine bestimmte Menge in einem Meßkolben gewogen, wobei die Dichte des Materials berücksichtigt wird. Nach Zugabe von Wasser wird 1 Stunde bei 100° C ausgelaugt und anschließend durch Titration mit n/100 Salzsäure die ausgelaugte Alkalimenge bestimmt. Nach dem Ergebnis werden die Materialien in hydrolytische Klassen wie folgt eingeteilt:

Hydrolytische Klasse	Basenabgabe ($\mu\text{val/g}$)	Basenabgabe ($\text{mg Na}_2\text{O/g}$)
1	bis 1,0	bis 0,031
2	1,0 ... 2,0	0,031 ... 0,062
3	2,0 ... 8,5	0,062 ... 0,264
4	8,5 ... 20	0,264 ... 0,620
5	20 ... 35	0,620 ... 1,085

Die Basenabgabe der Thermitprodukte liegt fast durchweg bei 1,5 bis 2,0 $\mu\text{val/g}$ (0,046 bis 0,062 $\text{mg Na}_2\text{O/g}$), gelegentlich etwas darüber, wobei sich kein Zusammenhang mit Variationen in der Zusammensetzung erkennen ließ. Zum Vergleich sei auf die Auswaschraten des in Karlsruhe entwickelten Borosilikatglases hingewiesen, die etwa 0,3 bis 0,5 $\text{mg Na}_2\text{O/g}$ betragen, allerdings bei höherem Natriumgehalt {6}.

Die Wärmeleitfähigkeit einer Keramikprobe wurde in der auch für Borosilikatglas verwendeten Apparatur {7} im Temperaturbereich von 20° C bis 530° C gemessen. Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Kurve, die um fast den Faktor 2 höher liegt als die von Borosilikatgläsern.

Weiterhin wurden orientierende Untersuchungen über die Strahlenbeständigkeit von Thermitproben vorgenommen^x. Proben von 1 cm Dicke

^x Versuche von S. Tashiro

wurden mit Elektronen von 10 MeV aus einem Linearbeschleuniger auf eine gesamte absorbierte Dosis von 10^{10} rad bestrahlt. Dabei wurde durch Kühlung mit einem Luftstrom die Temperatur des Probekörpers unter 60° C gehalten. Die bestrahlten Proben zeigten visuell keinen Unterschied zu unbestrahlten, auch nicht unter dem Mikroskop bei 500facher Vergrößerung. Ferner wurden Röntgenbeugungsaufnahmen (Pulver- und Rückstrahlaufnahmen) angefertigt. Auch hier waren unbestrahlte und bestrahlte Proben völlig identisch.

Zur Weiterentwicklung des Thermitverfahrens befindet sich eine Pilot-Anlage in der Konstruktion, in der die aktiven Bedingungen simuliert und später auch echt aktive Versuche durchgeführt werden sollen. Zur Unterstützung des Konstrukteurs wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die sich vor allem mit den Möglichkeiten der Abgasfiltration und der Beseitigung des Filtermaterials befaßten. Die Fertigstellung der Apparatur ist im Laufe des Jahres 1974 zu erwarten.

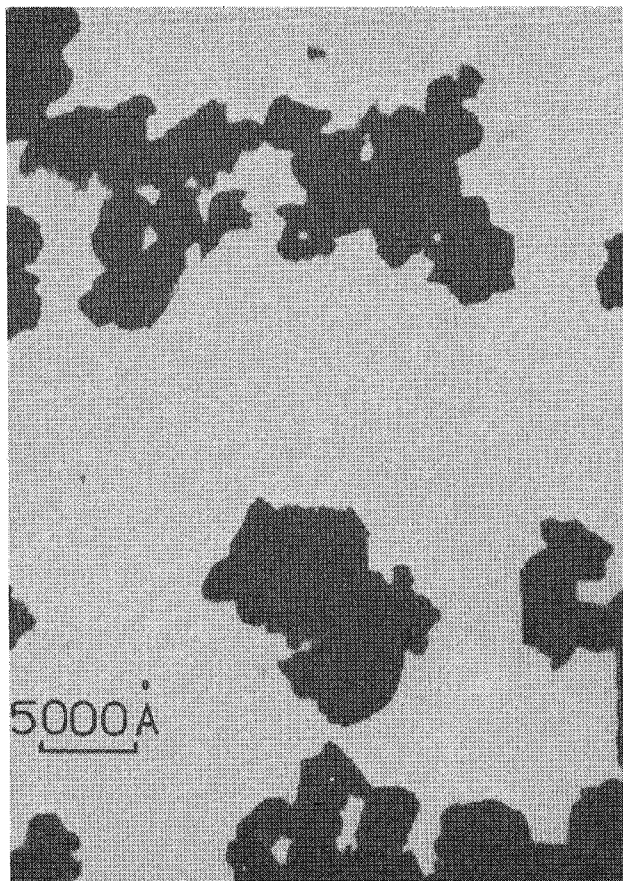


Abb. 35 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Rauchteilchen aus der Mangandioxid-Reaktion

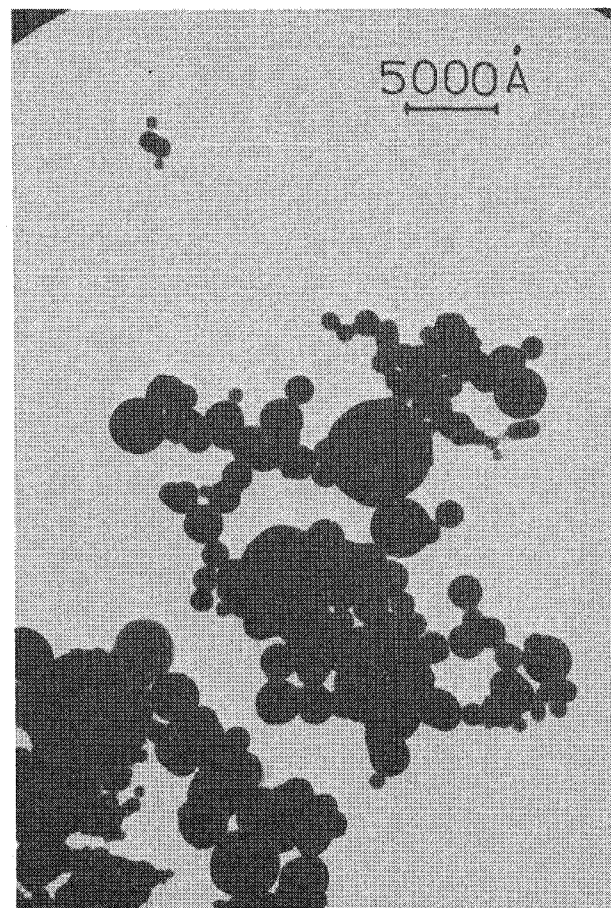


Abb. 36 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Rauchteilchen aus der Nitrat-Reaktion

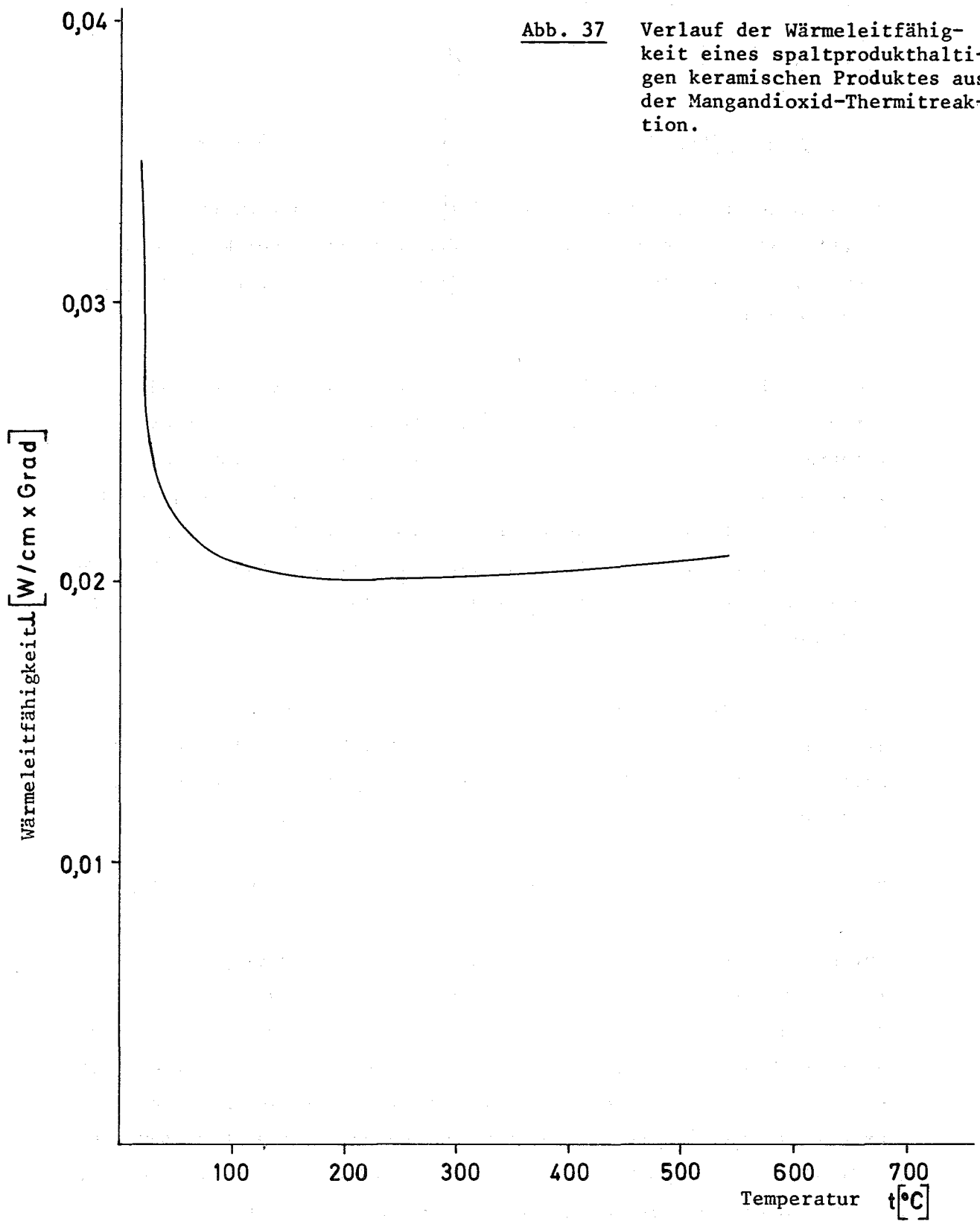


Abb. 37 Verlauf der Wärmeleitfähigkeit eines spaltproduktthaltigen keramischen Produktes aus der Mangandioxid-Thermitreaktion.

2.7. Oberflächendekontamination

S. Kunze

2.7.1. Entwicklung eines Reinigers für Dekontaminationszwecke

Die Anforderungen, die an einen Reiniger für Dekontaminationszwecke gestellt werden, umfassen neben der Dekontaminationswirkung auch eine gute Verträglichkeit mit den Methoden der Beseitigung radioaktiver Abwässer.

Die bei Dekontaminationsarbeiten anfallenden radioaktiven Abwässer werden über einen Verdampfungsprozeß aufgearbeitet. Dabei treten Temperaturen um 100° C auf. Die Vielzahl der eingesetzten Dekontaminationsreagenzien bedingt dabei ein mehr oder weniger ausgeprägtes Schäumen des Abwassers, das den Aufarbeitungsprozeß stark stört. Ein optimaler Reiniger soll deshalb bei der Aufarbeitung möglichst wenig Schaum bilden bzw. der gebildete Schaum soll nur sehr geringe Schaumbeständigkeit aufweisen.

Um diese beiden wesentlichen Eigenschaften eines Dekontaminationsmittels optimal zu verknüpfen, wurden zunächst eine Anzahl üblicher Reiniger untersucht. Daran schloß sich die Entwicklung und Prüfung eines speziellen Reinigers für Dekontaminationszwecke an.

Untersuchung der Dekontaminationswirkung handelsüblicher Reiniger

Zur Dekontamination von Fußböden, Wänden und Einrichtungen in kern-technischen Anlagen und radiochemischen Laboratorien, d.h. an Stellen, an denen mit Kontamination zu rechnen ist, können die im Handel befindlichen Reiniger für Industrie und Haushalt dienen. Ferner gibt es eine Reihe von speziell für Dekontaminationszwecke entwickelten Reinigern, die ähnlich aufgebaut sind, jedoch Zusätze zum Lösen von radioaktiven Stoffen enthalten. Eine Auswahl dieser Stoffe wurde auf ihre Brauchbarkeit zu Dekontaminationszwecken getestet. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle: 12

Untersuchungsergebnisse von Reinigungsmitteln

Reiniger	pH-Wert		Feststoffgehalt in %		Schaumentwicklung ^x		Schaumbeständigkeit		Restaktivität ^{xx} in %		
	Original	1%ige Lösg.	nach 2h bei 105°C	nach 1h bei 875°C	in ml bei		in Minuten bei		5 min.	10 min.	20 min.
					20°C	100°C	20°C	100°C			
<u>Haushaltsreiniger</u>											
Muster 1	fest	8	95,1	63,2	1000	> 1500	> 30	10	22,3	15,9	10,9
Muster 2	7,6	7,1	40,1	4,4	900	1500	> 30	30	15,1	13,6	12,6
<u>Industrie-u.Laborreiniger</u>											
Muster 3	fest	11,8	94,7	84	1050	>1500	30	7	18	16,8	13,9
Muster 4	13	11,4	10,4	7,5	550	1000	30	5	25,2	17,8	17,6
Muster 5	12,6	11,8	51,3	34,9	600	300	> 30	5	19	16,9	16,1
<u>Metallreiniger</u>											
Muster 6	fest	5	99,8	66,7	600	150	17	< 1	22,9	21,9	18,4
Muster 7	fest	10,1	99,3	94,9	1000	400	10	2	4,8	3,8	2,8
Muster 8	fest	12,8	92,6	80,8	500	750	5	2	40,4	38,6	37
<u>Dekontaminationsmittel</u>											
Muster 9	13	11,6	14,2	7,2	> 1500	800	15	10	40,9	32,9	31,8
Muster 10	13,5	10,8	16,2	11,2	1500	400	10	3	15	13,4	10,8
Muster 11	8,1	7,7	41,4	0,8	950	1050	25	10	6,5	5,3	3,7
Muster 12	8,2	8,5	18,4	3,1	700	800	> 30	10	27,5	23,1	21,6
Muster 13	8,2	8,5	18,6	3,2	650	1050	25	30	19,9	12,1	10,5
Muster 14	4,4	4,9	14,1	2,7	650	850	> 30	5	7,3	6,4	4,6
Muster 15	13,2	10,2	13,5	12,4	950	500	20	2	31,7	31,3	29,5
Muster 16	9	9,2	36,6	4,7	200	100	1	1	19	14,8	11,4
Muster 17	8,9	9,1	16,3	4,7	1000	750	30	7	30,1	28,6	23,9
Muster 18	fest	12,8	99,8	80,7	200	50	1	1	64,9	62,8	59,4
Muster 19	fest	4,1	89,2	1,6	>1500	350	1	1	6,6	3,5	1,8
Papan- Dekopan 85	4,3	4,7	38,8	1,8	700	200	15	< 1	2,9	1,7	0,8

x geprüft mit dem Reibschäumgerät 90 der Fa. Ehrhardt u. Metzger, Darmstadt; Reiniger zu Wasser im Verhältnis 1:200

xx an mischnuklidkontaminierten Edelstahlproben (1.4541) in 1%iger wässriger Reinigerlösung.

Die Prüfungen umfaßten: pH-Wert, Feststoffgehalt nach Trocknen bei 105° C und Veraschen bei 875° C, Schaumentwicklung und -beständigkeit durch Reibung einer Perlonbürste an einem Siebzylinder bei konstanter Tourenzahl sowie die Dekontaminationswirkung. Zu deren Bestimmung wurden Edelstahlplättchen (Werkstoff-Nr. 1.4541, 2,5 x 2,5 x 0,1cm) mit 0,1 ml einer Nuklidlösung, welche ⁴⁵Ca, ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru und ⁶⁰Co in annähernd gleicher Konzentration enthielt, kontaminiert (spezifische Aktivität der Lösung 10 µCi/ml). Die aufgetropfte Lösung wurde zwei Stunden mit dem Fön eingetrocknet. Danach wurden zwei kontaminierte Plättchen an einen Rührer befestigt und bei 500 Upm 5, 10 und 20 Minuten lang in jeweils 400 ml einer 1proz. wässrigen Reinigerlösung bei 60° C gerührt. Nach dem Herausnehmen wurden die Plättchen 10 sec in dest. Wasser gespült, getrocknet und die Restaktivität bestimmt.

Nach der Dekontamination lagen unter 10 % Restaktivität:

Muster 7 (sehr hoher Polyphosphatgehalt), Muster 11 (hohe Schaumentwicklung und -beständigkeit bei 100° C), Muster 14 (mittlere Schaumentwicklung und -beständigkeit bei 100° C), Muster 19 (ein unter anderem oxalsäurehaltiger Reiniger). Hervorzuheben ist, daß von den untersuchten 20 Reinigern nur 4 im sauren pH-Bereich liegen. Davon gehören drei zu denen mit der niedrigsten Restaktivität (höchsten Dekontaminationswirkung). Haushalts-, Industrie- und Laborreiniger sowie teilweise Metallreiniger sind in bezug auf den Dekontaminations-erfolg - abgesehen von den Spitzenprodukten 7, 11, 14 und 19 - überwiegend besser als jene Produkte, die als Dekontaminationsmittel auf dem Markt angeboten werden.

Entwicklung eines Dekontaminationsreinigers mit geringer Schaumbildung

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein eigener Reiniger entwickelt, der sehr gute Dekontaminationswirkung mit relativ geringer Schaumbildung verbindet. Eine zu geringe oder gar keine Schaumentwicklung während des Dekontaminationsprozesses war gleichfalls unerwünscht, weil dann der Verbraucher nicht in der Lage ist zu beurteilen, wie weit seine Reinigungslösung verbraucht ist. Die Dekontaminationswirkung dieses Reini-

gers, der als Papan-Dekopan 85 bezeichnet wird, ist ebenfalls in Tabelle 12 eingetragen. Um die Dekontaminationswirkung in Abhängigkeit von der Konzentration des Reinigers zu prüfen, wurden Edelstahlplättchen auf die oben beschriebene Weise kontaminiert und bei 60° C dekontaminiert. Wie aus Abbildung 38 hervorgeht, nimmt das Dekontaminationsvermögen des Reinigers bis hinunter zu Verdünnungen von 1 : 100 nur wenig ab. Erst über dieses Verdünnungsverhältnis hinaus erfolgt eine schnelle Abnahme der Entfernbarkeit der radioaktiven Rückstände. Erhöht man die Einwirkzeit von Papan-Dekopan 85 über 20 Minuten, so läßt sich keine wesentliche Verbesserung der Dekontaminationswirkung feststellen.

Die gezielte Auswahl geeigneter nicht-ionogener Tensidmischungen im Papan-Dekopan 85 liefert bei niedrigen Temperaturen (20° C) eine mäßige Schaumentwicklung und -beständigkeit (Abb. 39). Mit zunehmender Temperatur wird die Schaumbeständigkeit geringer und sinkt bei 100° C unter 1 Minute. In der Praxis bedeutet dies, daß Papan 85 bei 100° C nicht mehr schäumt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es aus einem Gemisch zweier waschaktiver Substanzen besteht, von denen die eine praktisch kein Schaumvermögen bei deutlich ausgeprägtem Wasch- und Reinigungsvermögen und vorzüglicher Netzkraft besitzt, während die andere eine temperaturabhängige Schaumentwicklung zeigt. Diese Komponente bewirkt, daß die Reinigerlösung mit steigender Temperatur trüber und wasserunlöslicher wird und sogar in einem vorgegebenen Temperaturbereich ausflockt. Dieser Vorgang ist reversibel und beeinträchtigt somit die Reinigungskraft von Papan-Dekopan nach dem Abkühlen nicht. Im Vergleich dazu ergeben Reinigerlösungen, die anionenaktives Natriumalkylsulfonat in gleicher Konzentration enthalten (Abb. 40), nicht nur bei 20° C, sondern vor allem auch bei erhöhter Temperatur eine unerwünschte Zunahme der Schaumentwicklung mit ziemlich stabiler Schaumdichte. Da Natriumalkylsulfonat noch in vielen Reinigern enthalten ist, tritt z.B. durch dieses Tensid bei der Aufkonzentrierung des Verdampferinhaltes zeitweise starke Schaumbildung auf. Die im Schaum mitgerissenen aktiven Substanzen führen somit im Destillat des Verdampfers zu unerwünschter erhöhter Aktivität.

Übereinstimmend in beiden Fällen ist, daß bei Raumtemperatur (20° C) die Schaumwerte der tensidreicheren Lösungen, bei Siedetemperatur (100° C) die der tensidärmeren höher liegen.

Die Ergebnisse zeigen, daß das entwickelte Produkt Papan-Dekopan 85 ein für Dekontaminationszwecke geeigneter Reiniger ist. Papan-Dekopan 85 enthält schaumregulierte, nichtionogene Tenside sowie wirksame Komplexbildner und ist auf pH = 4,5 eingestellt. Es ist nicht brennbar, in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, phosphat- und chloridfrei (also umweltfreundlich, haut- und metallschonend) sowie in radioaktiven Lösungen gut aufzuarbeiten.

Papan-Dekopan 85^x wurde in der Gerätedekontamination sowie beim Einsatz des Dekontaminationstrupps intensiv getestet. Die Versuche werden in der zweiten Jahreshälfte 1972 abgeschlossen und veröffentlicht {8}.

2.7.2. Dekontaminationsprüfungen

Weitere 50 Gutachten über die Dekontaminierbarkeit von Industrieprodukten (Anstrichsysteme, Fußbodenbeläge etc.) auf Auftragsbasis wurden erstellt.

Außerdem wurden vergleichende Untersuchungen von pigmentabgestuften und pigmentkonstanten, zusätzlich mit Mattierungsmitteln versetzten Lackproben nach dem USA-Standard, dem britischen Standard und dem Karlsruher Verfahren begonnen.

^x Papan-Dekopan 85 wird in Lizenz von der Firma Max Morant, Aschau/Chiemgau hergestellt.

Abb: 38 Zeitabhängigkeit der Dekontamination bei verschiedenen Konzentrationen von Papan - Dekopan85

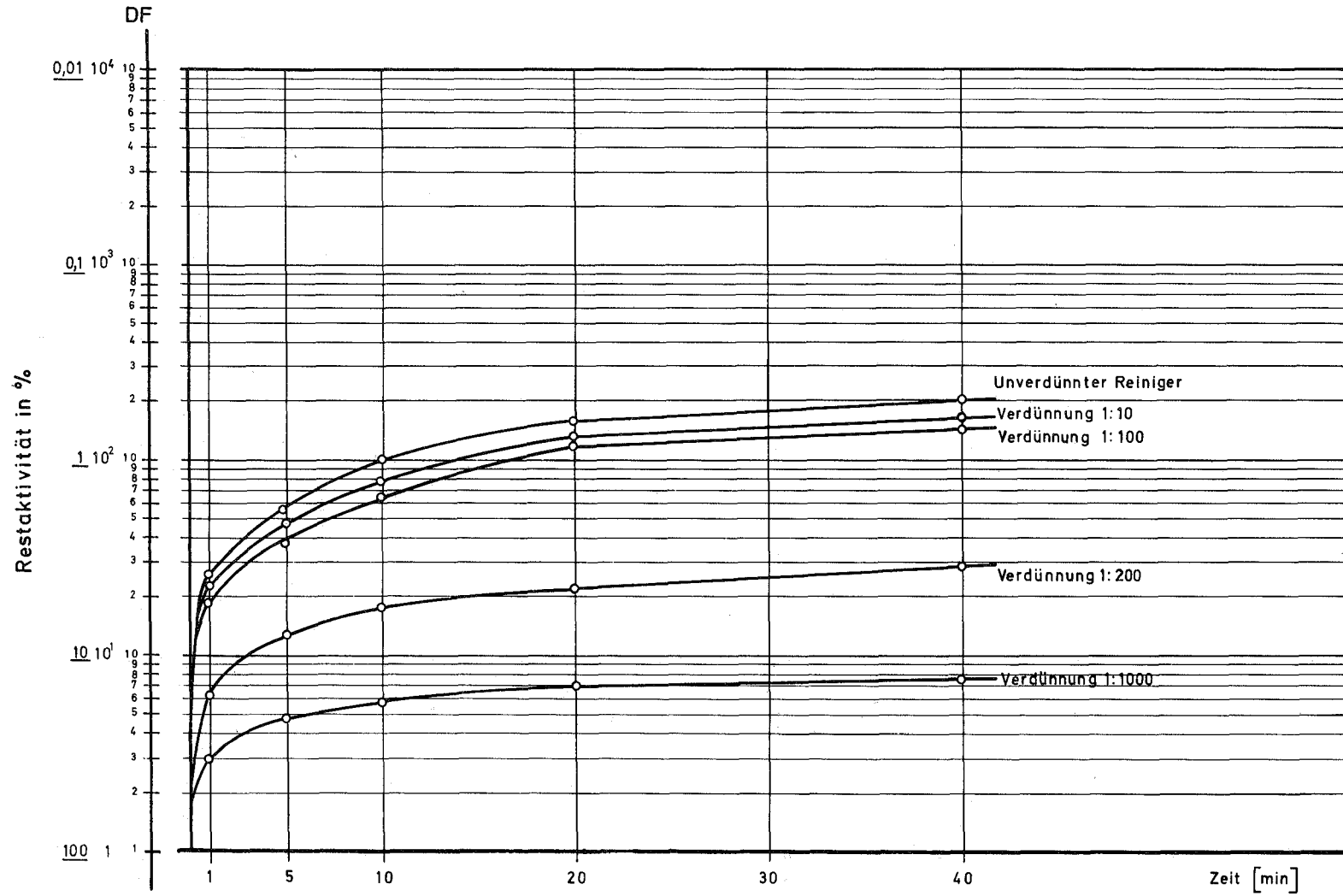


Abb. 39 Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit von Papan-Dekopan 85

Reiniger: 0,5 Teile Nonylphenolpolyglycoläther u. 0,5 Teile Fettalkohol-Alkylenoxid-Additionsprodukt und Komplexbildner und Wasser (pH=4,5)

Bemerkungen: Bei 100°C sofort nach Abstellen des Rührwerks kein Schaum mehr.

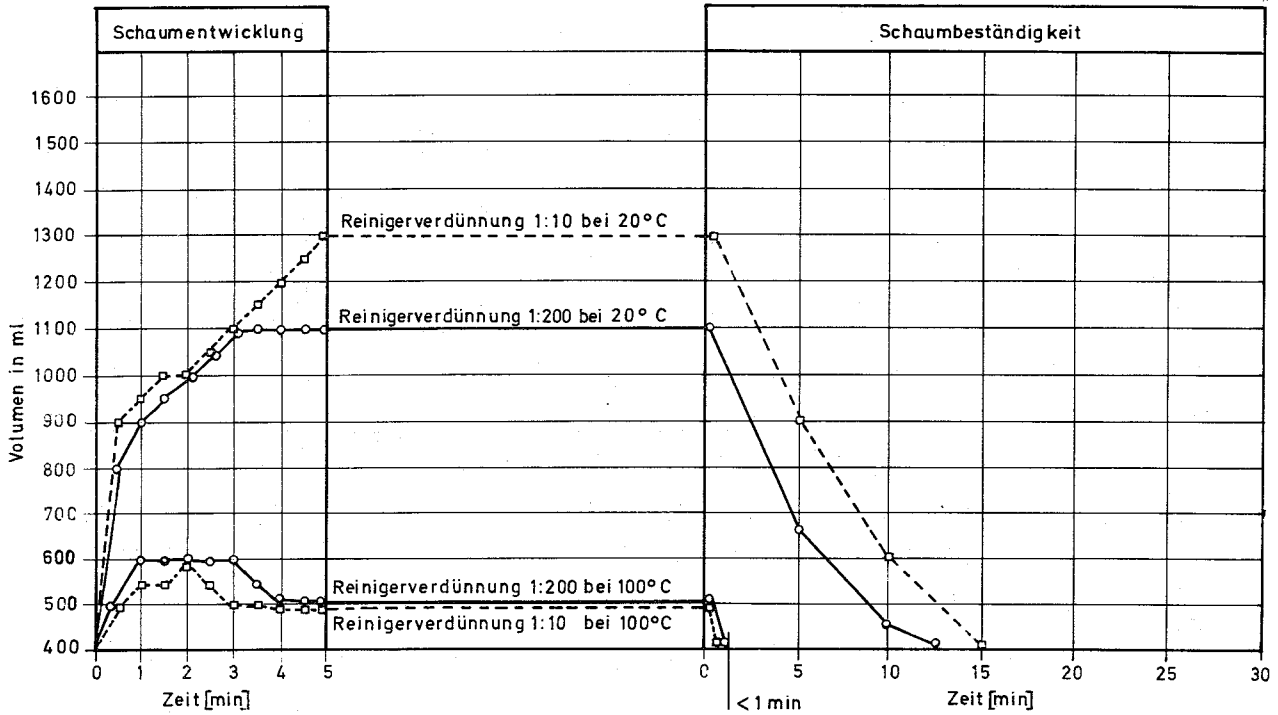
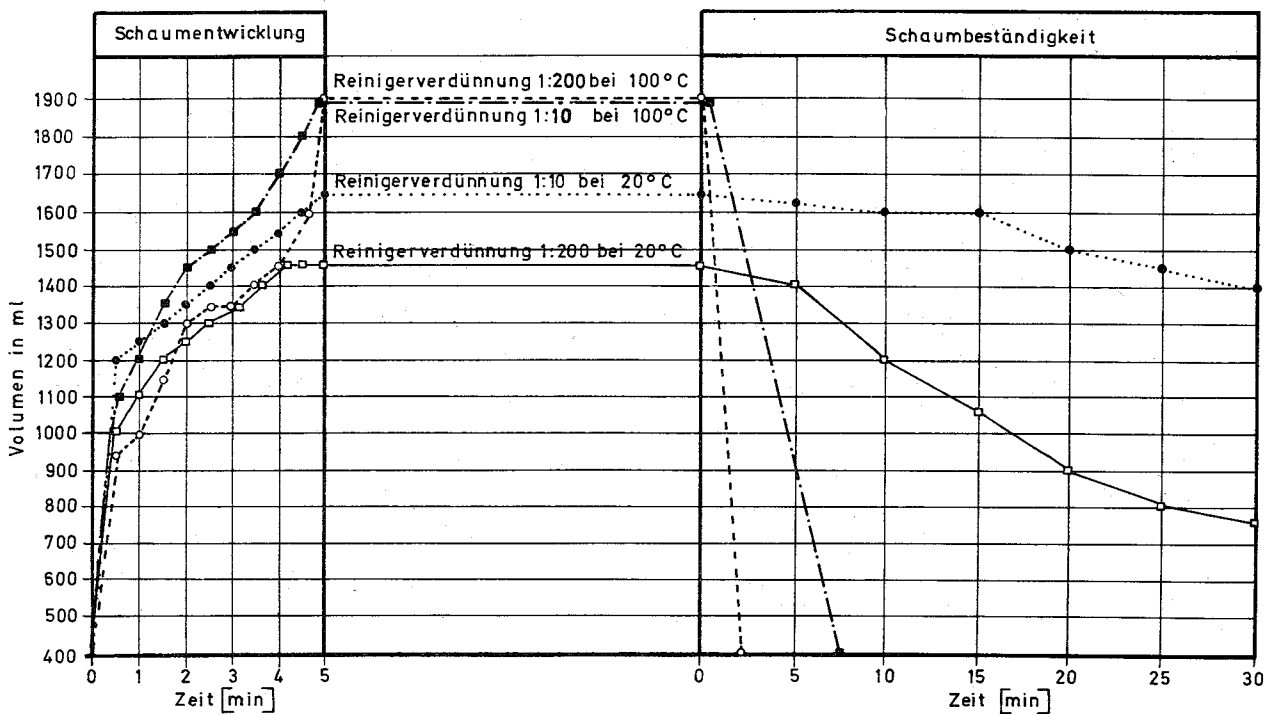


Abb. 40 Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit eines anionaktiven Waschrohstoffes

Reiniger: 1 Teil Natriumalkylsulfonat (30% ige Lösung) und Wasser

Bemerkungen: Schaumentwicklung bei 100°C größer als bei 20°C



2.8. Verbesserung der konventionellen Abwasserbehandlung

K. Scheffler

Die Arbeiten umfassen Versuche zur chemischen Regenerierung von Aktivkohle, zur Reinigung der Abwässer von Zellstoffabriken über Aktivkohle und Versuche zur Konditionierung von Abwässern durch Bestrahlung mit dem Aspekt der gleichzeitigen Konditionierung spaltproduktthaltiger Gläser für die Endlagerung.

Das Aktivkohle-Programm wird in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (Prof. Sontheimer) durchgeführt.

2.8.1. Chemische Regenerierung von Aktivkohle

Aktivkohle gewinnt heute in steigendem Maße an Bedeutung bei der Trinkwasseraufbereitung und bei der Reinigung von Abwässern insbesondere aus dem Bereich der chemischen Industrie, da gerade hier ein erheblicher Anteil der Abwasserinhaltsstoffe in den herkömmlichen biologischen Kläranlagen nicht zurückgehalten wird und schädliche Einflüsse auf den Biozyklus festgestellt werden. Der hohe Aktivkohlepreis macht aus wirtschaftlichen Gründen eine Regenerierung der Kohle notwendig. Durch die in der Entwicklung stehenden Verfahren zur thermischen Regenerierung - Erhitzen der Kohle oder Ausblasen mit heißen Gasen - können viele Regenerierprobleme nicht gelöst werden wie beispielsweise an Lösungsmittel- und Abwasserreinigungskohlen aus Sprengstoffabriken oder an Kohlen, die mit organischen Salzen, Sulfonsäuren oder mit stark toxischen, korrosiven Substanzen beladen sind. Nicht nur für diese Fälle, sondern auch als wirtschaftliche Alternative zum thermischen Verfahren wird die chemische Regenerierung, d.h. die Extraktion der Kohle mit geeigneten Lösungsmitteln untersucht.

Die Effektivität chemischer Regenerierverfahren wird wesentlich durch die verwendeten Lösungsmittel bestimmt. Auf der Grundlage unserer Versuchsergebnisse und bekannter Technologien kann folgende Liste für die grundsätzlich notwendigen Eigenschaften der Lösungsmittel aufgestellt

werden:

1. Lösungsmittelpreis sollte kleiner als 6.-- DM/kg sein. (Bei ca. 6.-- DM/kg entstehen etwa gleich hohe Kosten wie bei thermischer Regenerierung mit Kohleregenerationsverlusten von 5 % bei einem Kohlepreis von 2.-- DM/kg)
2. Chemische und thermische Stabilität: geringe Lösungsmittelverluste.
3. Umweltfreundlichkeit - geringe Toxizität bzw. gute biologische Abbaubarkeit, da nicht auszuschließen ist, daß Reste ins Abwasser gelangen.
4. Mischbarkeit mit Wasser -, bessere Adsorbierbarkeit an Aktivkohle gegenüber den Adsorbatkomponenten -, Löslichkeit des Adsorbats - auch anorganischer Bestandteile - im betreffenden Lösungsmittel.

Die letzten drei Punkte werden von dipolaren Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment größer als etwa 3 Debye und mit entsprechend hoher Dielektrizitätskonstanten erfüllt. Eine Auswahl nach den genannten Gesichtspunkten führt zu den in Tabelle 13 zusammengestellten Lösungsmitteln, die untersucht werden.

Die dipolaren, aprotischen Lösungsmittel DMSO und DMF wurden bereits von Maier und Sontheimer {9} vorgeschlagen. DMSO ist wegen des hohen Preises und der geringen Stabilität wenig geeignet; das von Maier etwas näher untersuchte DMF dürfte aufgrund des niedrigen Preises trotz einiger nachteiliger Eigenschaften wie der hohen Toxizität für speziellere Regenerierungsprobleme interessant sein. Bei drei weiteren Lösungsmitteln handelt es sich um dipolare protophile Substanzen, von denen Triäthanolamin wegen des günstigen Preises und vor allem N-Methylpyrrolidon-(2), das allgemein die besten Eigenschaften zeigt, hervorzuheben sind. Zum Vergleich ist das außerhalb dieser Reihe stehende Isopropanol als eines der billigsten und bekanntermaßen gutes Lösungsmittel genannt.

Tabelle 13 : Lösungsmittel zur chemischen Regenerierung

Lösungsmittel	Preis (DM/kg)	$\mu(25^{\circ}\text{C})$ (Debye)	$\epsilon(25^{\circ}\text{C})$	$d(20^{\circ}\text{C})$ (g/cm ³)	Sdp. (760 Torr) ($^{\circ}\text{C}$)	MAK (ppm)	LD ₅₀ (Ratte) (mg/kg)	Bemerkungen
NMP N-Methylpyrrolidon-(2)	4,20	4,09	32,0	1,028	205	--	3600	sehr stabil
DMSO Dimethylsulfoxid	5,50	3,90	46,7	1,099	189	--	--	chemisch und thermisch we- nig stabil (Explosions- gefahr)
DMF Dimethylformamid	2,40	3,86	36,7	0,949	153	20	--	begrenzt sta- bil, Spontan- zersetzung mit Chlorkoh- lenwasserstof- fen
TÄA Triäthanolamin	1,20	3,57	29,4	1,122	335	--	--	chemisch und thermisch be- grenzt stabil
P2 pyrrolidon-(2)	5,60	3,55	?	1,107	245	--	7200	sehr stabil
Isopropanol	0,60	1,66	19,9	0,785	83	400	--	sehr stabil

Mit dem Ziel, die Auslegungskriterien für eine halbtechnische Regenerieranlage zu erarbeiten, wurden verschiedene beladene Aktivkohlen mit den genannten Lösungsmitteln in einer Laboranlage behandelt:

1. Eine Einwaage von etwa 50 g bei 130° C getrockneter Aktivkohle wird zunächst im Stickstoffstrom bei 230° C gehalten, bis das Gewicht konstant bleibt. Die Temperatur von 230° C wurde gewählt, nachdem in umfangreichen Vorversuchen festgestellt worden war, daß alle untersuchten Lösungsmittel im Anschluß an die Kohleextraktion bei eben dieser Temperatur wieder desorbiert werden können.
2. Zweiter Schritt ist die Lösungsmittelextraktion: Die Kohleprobe wird in einem kontinuierlichen Lösungsmittelstrom von Siedetemperatur extrahiert, dabei wird das verbrauchte Lösungsmittel in einer Vorlage aufgefangen. Es wurden Kontaktzeiten bis zu 30 Minuten (2 Bettvolumina pro Stunde) gewählt.
3. Nach der Extraktion wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom bei 230° C ausgetragen.
4. Rückgewinnung der Lösungsmittel durch Rektifikation.

Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse einiger Regenerationsversuche.

Man erkennt, daß bei Mischabwässern DMF und NMP die besten Ergebnisse zeigen. Im Falle einer Abwasserkohle, die im wesentlichen mit einfachen Nitroaromaten, vor allem Nitrophenolen beladen ist, erweist sich das sonst ungeeignete Isopropanol als überlegen. Bei einer Trinkwasserkohle werden bereits durch das Inertgas etwa 80 % der geschätzten Beladung entfernt. Schon aus diesen Ergebnissen wird klar, daß grundsätzlich für jede Abwasserkohle zunächst Regenerationstests durchzuführen sind, ehe man sich für eine spezielle Behandlungsform entscheidet.

Die Desorptionskinetik im untersuchten Bereich oberhalb 2 Bettvolumina pro Stunde ist bei allen Lösungsmitteln unabhängig vom Durchsatz. Folglich wird die Desorptionsgeschwindigkeit durch Diffusionsvorgänge im

Tabelle 14 : Vergleich chemischer Regeneratio verfahren

Beschreibung der Aktivkohle			desorbierbare Beladung ^{xx} (mg/g C)			
Einsatzgebiet	Kohlesorte	geschätzte Beladung ^x (mg/g C)	durch Inertgas bei 230°C	durch Extraktion ^{xxx} mit		
				Isopropanol bei 83°C	DMF bei 153°C	NMP bei 205°C
I Mischabwasser Bayer-Leverkusen	Filtrisorb 300	230	37,4	87,5	193	199
II Mischabwasser Troisdorf	Hydraffin LS supra	120	29,7	58	81,2	108
III Abwasser Zellstoffproduktion	Hydraffin LS supra	82	15,8	25,5	38,2	38,7
IV Abwasser Schweizer Sprengstofffabriken Dottikon	Pittsburgh	500	135	416	232	244
V Trinkwasser Düsseldorf	Hydraffin BD	30	24,9	30,4	49,3	29,6

^x Die Beladungen wurden aus Durchflußmengen, sowie den mittleren Zu- und Ablaufkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff abgeschätzt.

^{xx} Desorbierte Beladung = Gewichtsverlust der Kohle durch Regenerierung/Kohlegewicht nach Regenerierung. Das Kohlegewicht vor Regenerierung entspricht dem Gewicht nach Trocknung bei 130°C.

^{xxx} Vor und nach der Lösungsmittelextraktion (NMP = N-Methylpyrrolidon-(2), DMF = N,N-Dimethylformamid) wurde die Kohle bei 230°C "getrocknet".

Einzelkorn bestimmt. Zum anderen nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Mit NMP wird - wie Abb. 41 zeigt - schon nach einer Stunde, mit DMF erst nach etwa 5 Stunden der Endzustand erreicht. Der Siedepunktunterschied von rund 50° C wirkt sich also bei sonst etwa gleich großer Extraktausbeute recht erheblich auf die Kinetik aus.

Was für die Desorptionskinetik in der flüssigen Phase gilt, kann sinngemäß auf die anschließende Lösungsmitteldesorption im Inertgasstrom übertragen werden. Je nach Lösungsmittel und Eintrittstemperatur des Inertgases wird bereits bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend Durchsätzen von 10 bis 50 Bettvolumina pro Stunde das Gleichgewicht zwischen Energie- und Stoffaustauschgeschwindigkeit einerseits und der Lösungsmitteldiffusionsgeschwindigkeit aus dem Kohlekorn andererseits erreicht.

Daher kann man mit Vorteil auch Sekundärwärmequellen verwenden und das Inertgas im Kreislauf führen. Die Simulation eines solchen Verfahrens führt beispielsweise bei DMF zu dem in Abb. 42 dargestellten Diagramm.

Aus einer derartigen Darstellung ist abzulesen, zu welchen Restbelastungen man als Funktion der Gaseintrittstemperatur kommt, wenn das Lösungsmittel immer wieder durch Kühlung der austretenden Gase - im Beispiel auf 30° C - auskondensiert wird.

Da nach dem Laborverfahren die leicht desorbierbaren, das heißt in der Regel auch leichtflüchtigen Bestandteile des Adsorbats von der Solventextraktion entfernt werden, bereitet die Lösungsmittelrückgewinnung durch Rektifikation keine besonderen Schwierigkeiten. Tabelle 15 weist u.a. die Lösungsmittelverluste einiger Versuchsreihen aus:

Tabelle 15 : Lösungsmittelrückgewinnung

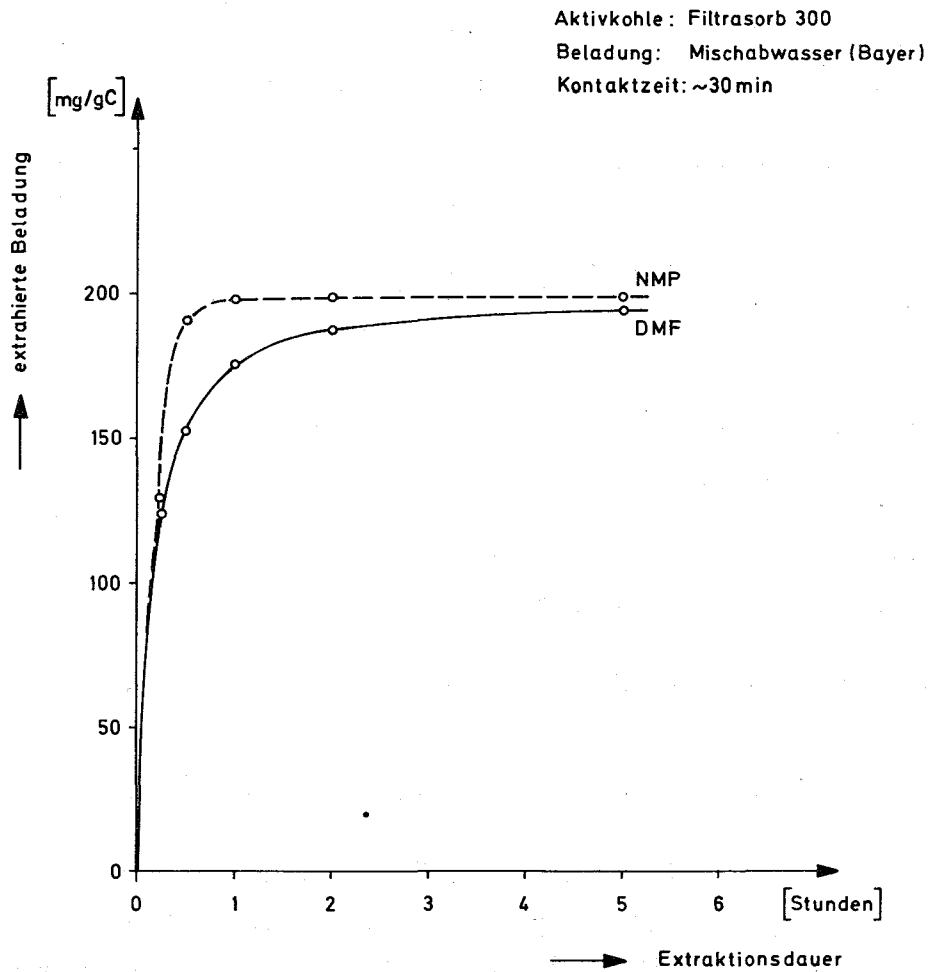
Einsatzgebiet/Kohlensorte	Lösungsmittelverluste (mg/g C)		
	Isopropanol	DMF	NMP
I Mischabwasser/Filtrisorb 300 Bayer-Leverkusen	3	16	3
II Mischabwasser/Hydraffin LS supra Troisdorf	3	6	3
III Abwasser/Hydraffin LS supra Zellstoffproduktion	3	4	3
IV Abwasser/Pittsburgh Schweizer. Sprengstoffabriken	3	96	5
V Trinkwasser/Hydraffin BD Düsseldorf	4	10	4

Die Laborversuche haben verfahrenstechnische Grundlagen für den Bau einer chemischen Regenerieranlage geliefert. Abb. 43 zeigt eine schematische Darstellung dieser Technikums-Anlage, Abb. 44 eine Aufnahme aus der Aufbauphase.

Hier werden 12 l Kohle eingespült, im Stickstoffstrom bei Temperaturen bis 280° C getrocknet, extrahiert und wieder vom Lösungsmittel befreit. Diese Versuchsanlage ist einer Aktivkohleadsorptionsanlage angepaßt, die bereits in Betrieb steht.

Diese Anlage besteht aus 4 Aktivkohlesäulen von je 2 m Länge, die hinter-

Abb. 41
Desorptionskinetik



einander geschaltet werden können. Vorgeschaltet sind noch Möglichkeiten zur Flockung und Filtration.

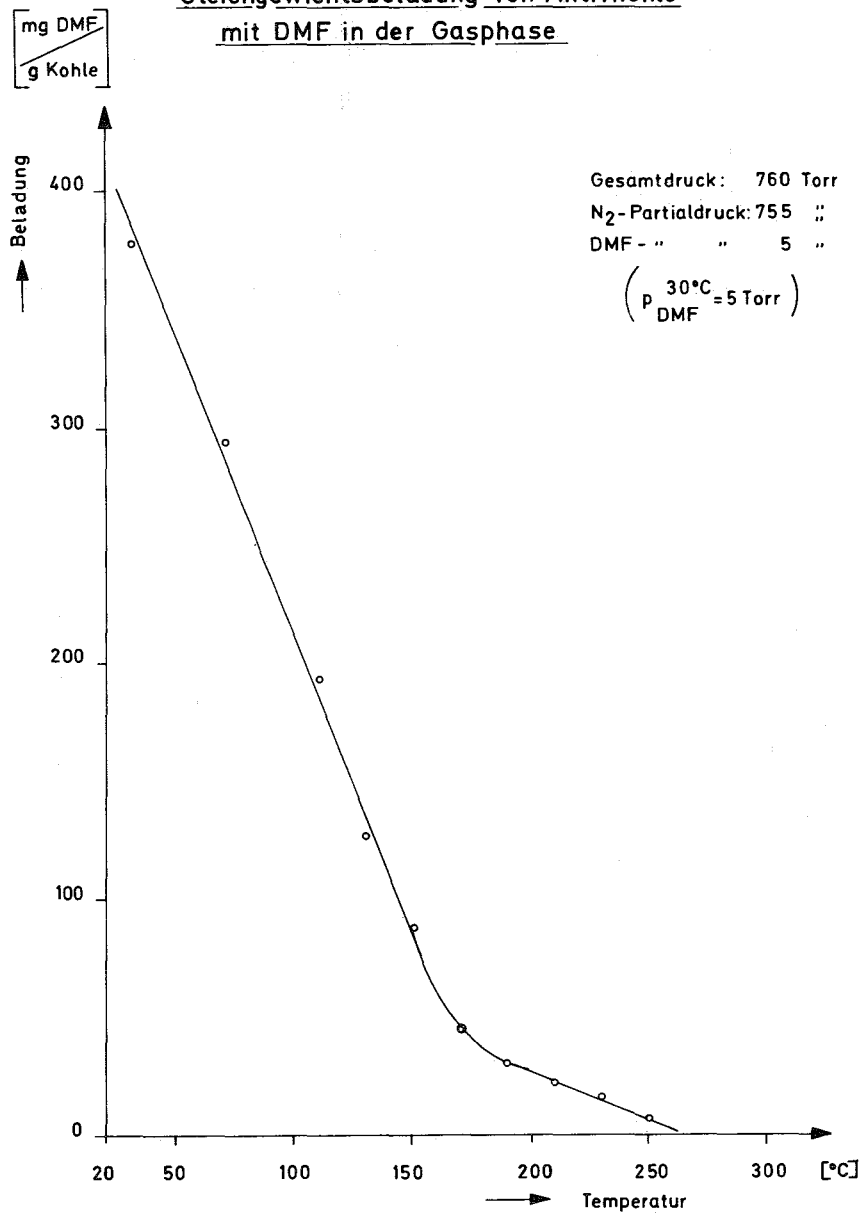
Für die integrierte Pilotanlage mit Adsorption, Regenerierung und Lösungsmittelrückgewinnung besteht ein Versuchsprogramm, in dem Fragen nachgegangen wird, die im Labor nicht geklärt werden können,

z.B. wie die Eigenschaften der Aktivkohle nach mehrmaliger Beladung und chemischer Regenerierung beeinflusst werden.

Außerdem werden verfahrenstechnische Varianten durchgespielt, um zu optimalen Auslegungsparametern für technische Anlagen zu kommen. Dabei wird das Interesse auch Gemischen aus verschiedenen Lösungsmitteln gelten, deren Effektivitäten sich möglicherweise addieren.

Abb. 42

Gleichgewichtsbeladung von Aktivkohle
mit DMF in der Gasphase



2.8.2. Untersuchungen zur Reinigung von Abwässern einer Zellstofffabrik über Aktivkohle

Der gemischte Endablauf sowie die Abwässer aus der Chlorbleicherei der Zellstofffabrik Baienfurt (Feldmühle AG) werden hinsichtlich der Abtrennung organischer Inhaltsstoffe über Aktivkohle untersucht. Die folgenden Optimierungs-Parameter sind Gegenstand der Versuchsreihen:

1. Kohlesorte
2. Kontaktzeit
3. spezifischer Abwasserdurchsatz pro Liter Aktivkohle
4. TOC vor und nach Aktivkohlefiltration
5. Adsorption von organisch gebundenem Chlor

Von den untersuchten Kohlesorten zeigen die hoch aktivierten Aktivkohlen die größte Belastbarkeit, wobei aber auch hier erhebliche Unterschiede zwischen Kohlen unterschiedlicher Herkunft bestehen. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wurden beispielsweise mit Bleichereiabwasser folgende Ergebnisse erzielt:

Kohlesorte	Herkunft	Schüttdichte (g/l)	Beladung (Gew. %)
BR supra	Degussa/Lurgi Holzkohle	350	4,8
Hydraffin LS supra	Lurgi Steinkohlenkoks	460	7,8
A-Koks der Bergbaufor- schung Essen	Steinkohlenkoks gemahlen, pelletisiert, aktiviert	343	9,1

Durch Erhöhung der Kontaktzeit von 20 Minuten auf zwei Stunden über Hydraffin LS supra kann die Endbeladung der Kohle um etwa 50 % erhöht werden. Was den optimalen Abwasserdurchsatz pro Liter Aktiv-

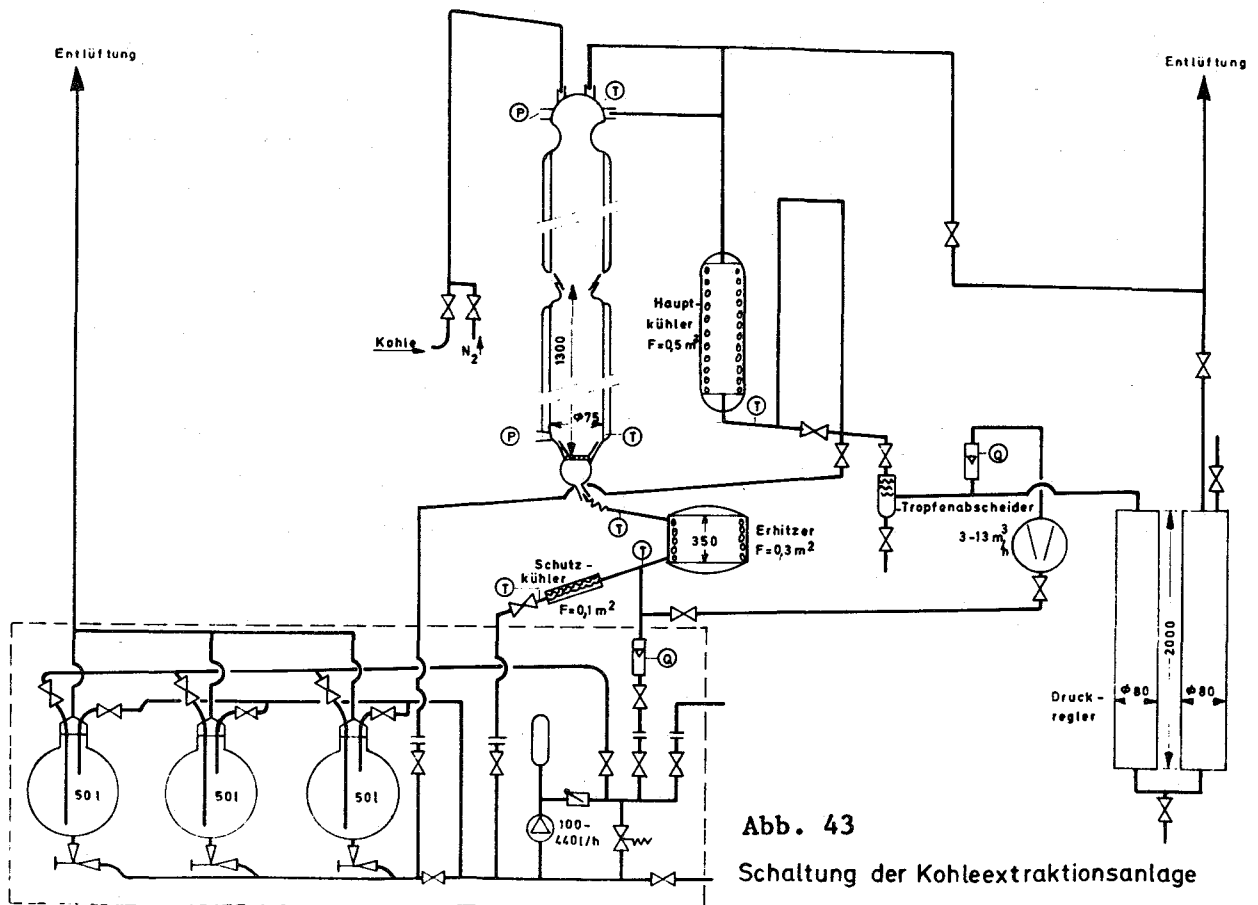
kohle betrifft, können keine vollbefriedigenden Aussagen gemacht werden. Im Durchströmversuch wird zwar in der Anlaufphase ein starker Abfall des Permanganat-Wertes von etwa 800 mg/l auf 20 mg/l bzw. des TOC-Wertes von 340 mg/l auf 20 mg/l beobachtet, diese niedrigen Werte im Auslauf steigen dann aber relativ rasch an. Insgesamt werden auf der Aktivkohle Beladungen um 10 % gesamte organische Substanz erreicht, womit aber nur etwa 1/3 der im Abwasser mitgeführten organischen Inhaltsstoffe zurückgehalten sind. Die restlichen 2/3, das sind im wesentlichen höhermolekulare Ligninsulfonsäuren, passieren ungehindert das Aktivkohlefilter.

Aus der Überlegung, daß bei der Chlorbleicherei die höhermolekulare organische Substanz in kleinere Bruchstücke chlorierter Lignine bzw. Ligninsulfonsäuren gespalten wird, folgen aktivierungsanalytische Chlorbestimmungen beladener Aktivkohle in unterschiedlichen Höhen des Aktivkohlebettes. Dabei wird festgestellt, daß der Gehalt an organisch gebundenem, adsorbierten Chlor zwischen Einlauf und Auslauf stark abnimmt. Die gesamte adsorbierte organische Substanz enthält nach Durchlauf von Gesamt-Zellstoffabwasser 5 bis 7 % Chlor, nach Durchlauf von Bleichereiabwasser 13 bis 16 % Chlor. (Das Gesamt-Zellstoffabwasser enthält etwa 40 % Chlorbleichereiabwasser.) Die Ergebnisse der Chlorbestimmung lassen annehmen, daß eine bevorzugte und unter Umständen vollständige Adsorption der als besonders toxisch geltenden, chlorierten organischen Verbindungen an Aktivkohle möglich ist.

2.8.3. Strahlenchemische Untersuchungen

In Vorversuchen mit einer ⁶⁰Co-Strahlungsquelle wurden einige grundsätzliche Daten im Hinblick auf den Einsatz spaltproduktthaltiger Gläser zur Abwasser- und Klärschlammbestrahlung ermittelt. So wurde beispielsweise an künstlichen Abwasserproben die Möglichkeit nachgewiesen, organisch gebundenes Chlor bei relativ niedriger Bestrahlungsdosis abzuspalten. Derzeit laufen entsprechende Versuche mit dem Abwasser aus der Chlorbleicherei einer Zellstoffabrik. Die laufenden

Untersuchungen zeigen, daß Spaltproduktgläser nicht nur zur Sterilisation, sondern auch zur chemischen Konditionierung spezieller Abwässer und Klärschlämme eingesetzt werden können.



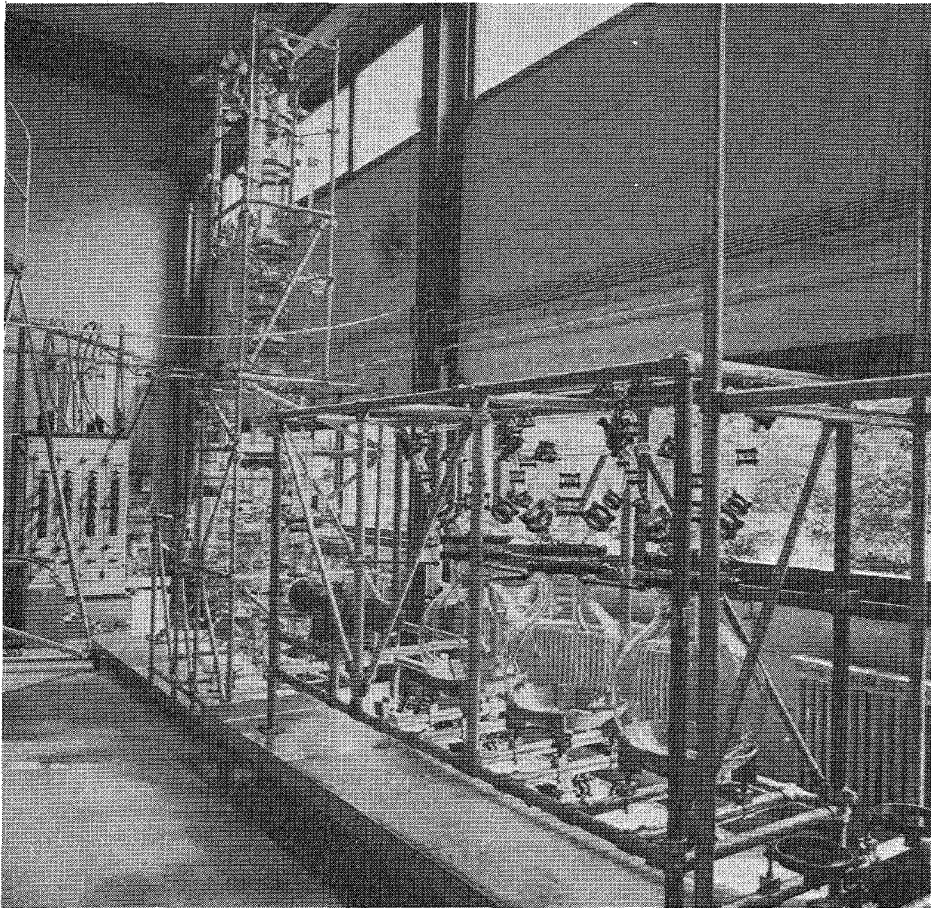


Abb. 44 Ansicht der Aktivkohle-Extraktionsanlage

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

W. Hild

Nachdem Ende Mai 1972 vom Bergamt Baden-Württemberg eine Teilgenehmigung für die unterirdische Herrichtung des Bohrlochs Lh 2 gemäß den im Betriebsplan vorgesehenen Maßnahmen (vgl. {10}) erteilt worden war, wurden im Juni die Herrichtungsarbeiten begonnen.

Durch eine erste Cementbondlogmessung bis zu einer Teufe von rund 910 m konnte gezeigt werden, daß der Zustand der 6 5/8"-Rohrtour und ihre Zementation gegen das Gebirge (vgl. Abb. 45) den für die Durchführung der Versuchsversenkungen geforderten Sicherheitsansprüchen genügt (Abb. 46). Anschließend wurden die zwischen 699,1 und 700,9 m sowie zwischen 864,0 m und 865,5 m gelegenen alten Perforationen durch Druckzementation mit 4,8 m³ bzw. 6,5 m³ Zementbrei erfolgreich verschlossen (Abb. 47).

Das Aufbohren des nach Einstellung der Erdölförderung bei 912,5 m Teufe abgesetzten Packers (bridge plug) und des ihn überlagernden Zementstopfens konnte erst erfolgreich durchgeführt werden, nachdem unerwartet im Bohrloch vorgefundene Rückstände von Schußketten aus früheren Perforationsoperationen mit Hilfe von Spezialwerkzeugen entfernt worden waren (Abb. 48, 49).

Bei der anschließenden Überprüfung der 6 5/8"-Rohrtour zwischen 910 m und 1000 m Teufe wurde eine weniger zufriedenstellende Zementation zwischen 954 m und 957 m Teufe festgestellt, die durch eine Nachperforation dieser Rohrtourstrecke mit nachfolgender Druckzementation ausgebessert wurde.

Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit des Einpreßhorizontes wurde die Rohrtour zwischen 934,5 m und 945,5 m zusätzlich durch 136 Schüsse perforiert (Abb. 50). Anschließend erfolgte die Montage des 2 7/8"-Einpreßrohrstranges, wobei gleichzeitig jede Rohrverschraubung einem

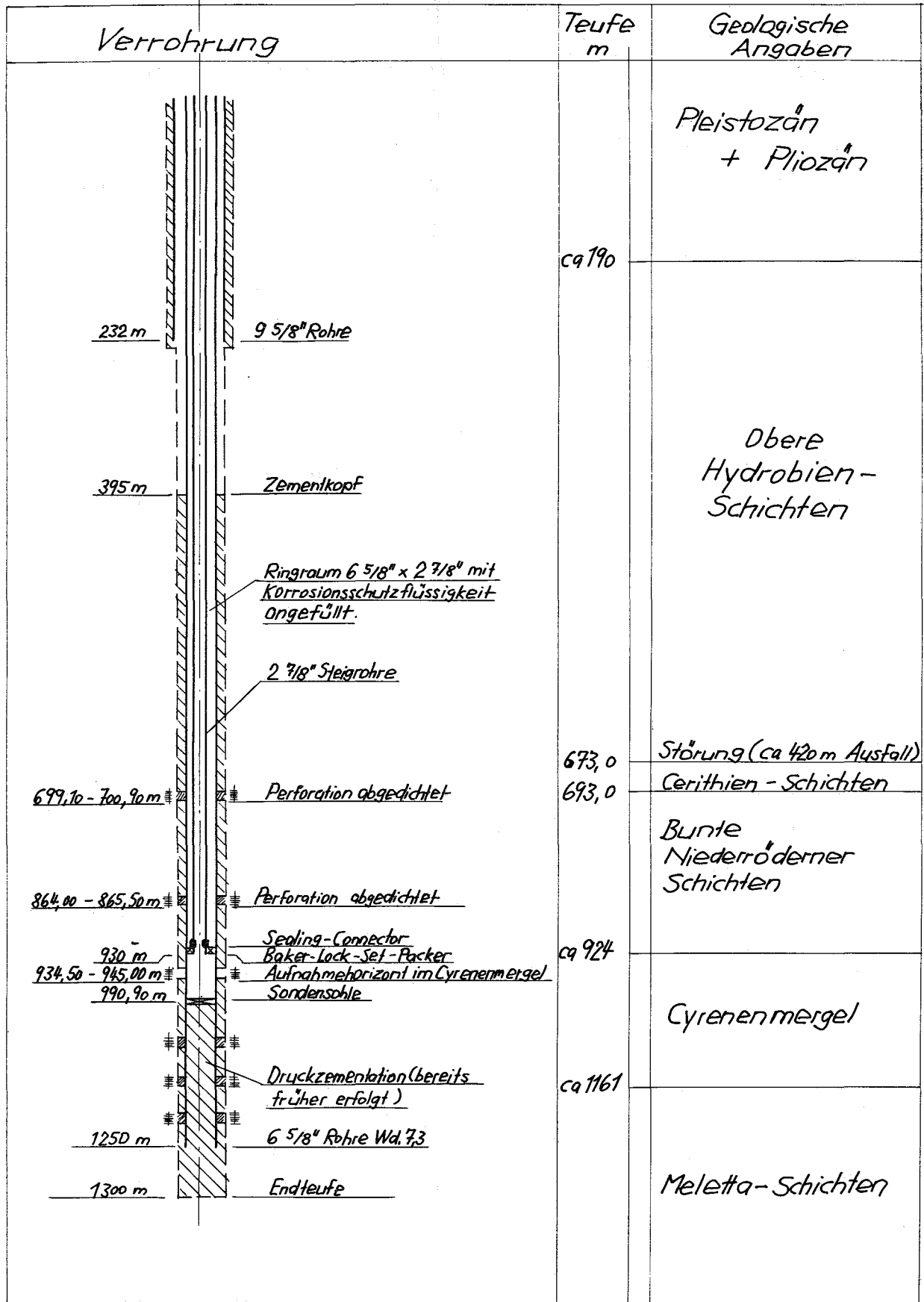


Abb. 45

Bohrlochbild der Lh 2

Dichtigkeitstest bei 280 atm. unterworfen wurde. Nach Füllung des Ringraumes zwischen den 6 5/8"- und der 2 7/8"-Rohrtouren mit etwa 17 m³ Korrosionsschutzflüssigkeit wurde der Ringraum durch Absetzen eines Baker-Lock-Set-Packers mit Sealing Connector bei 930 m Teufe verschlossen. Anschließend erfolgte die Verflanschung des Bohrlochkopfes sowie die Montage der Triplex-Einpreßpumpe.

Zur Reinigung des Einpreßhorizontes in der unmittelbaren Umgebung der Einpreßperforation in der 6 5/8"-Rohrtour wurden etwa 50 m³ Flüssigkeit aus dem Sandstein durch Swabben herausgefördert. Aus dem durch Druckmessungen zu rund 77 atm. ermittelten Lagerstätten- druck kann die bis zur Wiedereinstellung des ursprünglichen Lager- stättendrucks einpreßbare Abwassermenge auf rund 11000 m³ abge- schätzt werden. Erste Salzwasser-Injektionstests ergaben Einpreß- raten von 8,5 m³/h bei Einpreßdrücken zwischen 60 bis 80 atm. (Der Einpreßpumpendruck muß aufgrund der geologischen Gegebenheiten auf maximal 90 atm. begrenzt werden, um eine Störung der die Lager- stätte unmittelbar umgebenden impermeablen Deckschichten mit Sicher- heit auszuschließen.)

Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wurde auch der Zustand der Rohr- tour der etwa 35 m südlich von der Lh 2 gelegenen Förderbohrung Lh 12 mittels Zementbondlog vermessen und die Perforation der bei 952 m bis 954,4 m Teufe gelegenen erschöpften oberen Öllinse der Lh 12 (Fördermenge 16500 m³ Naßöl) durch Druckzementation mit insge- samt 5,6 m³ Zementbrei verschlossen. Die Lh 12 fördert zur Zeit nur noch aus der unteren in den Meletta-Schichten bei 1225 m Teufe ge- legenen Lagerstätte.

Die T-Nullpegelmessungen der Ölförderung wurden begonnen. Da im we- sentlichen Naßöl gefördert wird, wurde zunächst eine thermische Be- handlungsmethode entwickelt, durch die das Naßöl in Öl und Salzlauge gespalten wird. Vor der Tritiumbestimmung (ASS) wird die Salzlauge destilliert. Ein Teil der Ölphase wird nach einem ebenfalls neuent- wickelten katalytischen Verbrennungsverfahren verbrannt und das ent- stehende Wasser der T-Messung zugeführt. In den Nullpegelmessungen

wurden lediglich in einigen Salzlaugendestillaten Tritiumgehalte bis zur doppelten Nachweisgrenze (0,3 pCi/ml) gemessen, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf Kontamination durch die Salzlaugeninjektionen während der routinemäßigen Bohrlochinspektionen zurückzuführen sind.

Die Übertageausrüstung des Bohrlochs ist vorbereitet. Sie konnte jedoch nicht begonnen werden, da die benötigte Baugenehmigung noch nicht vorliegt. Diese soll gemeinsam mit der atomrechtlichen Genehmigung erteilt werden, wenn endgültig geklärt ist, ob auch ein wasserrechtliches Genehmigungsverfahren durchzuführen ist.

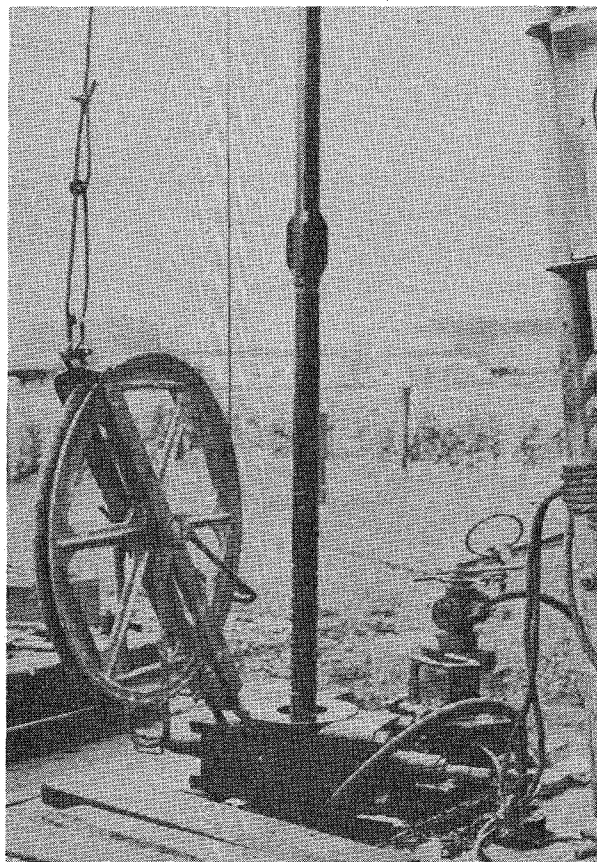


Abb. 46 Einfahren der Cementbondlog-Meßsonde

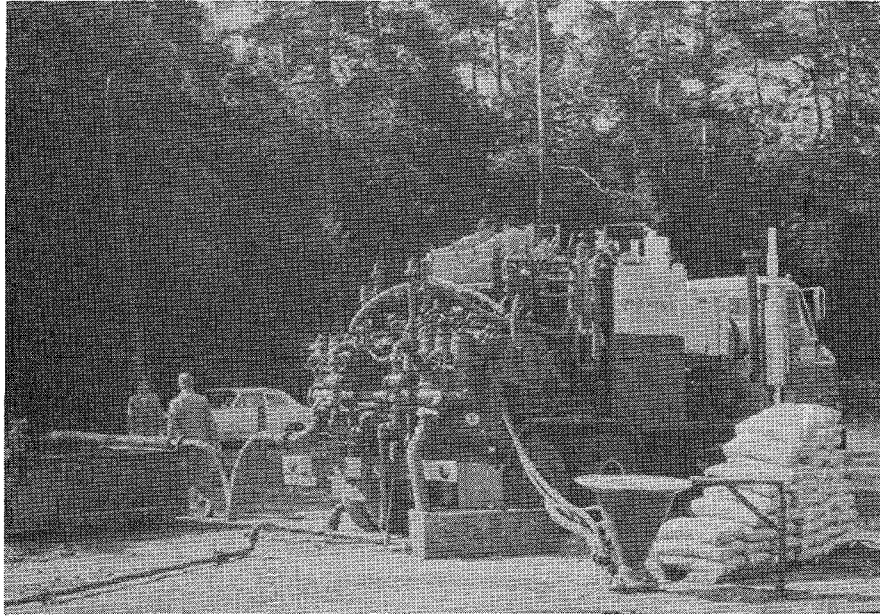


Abb. 47 Vorbereitung der Druckzementation

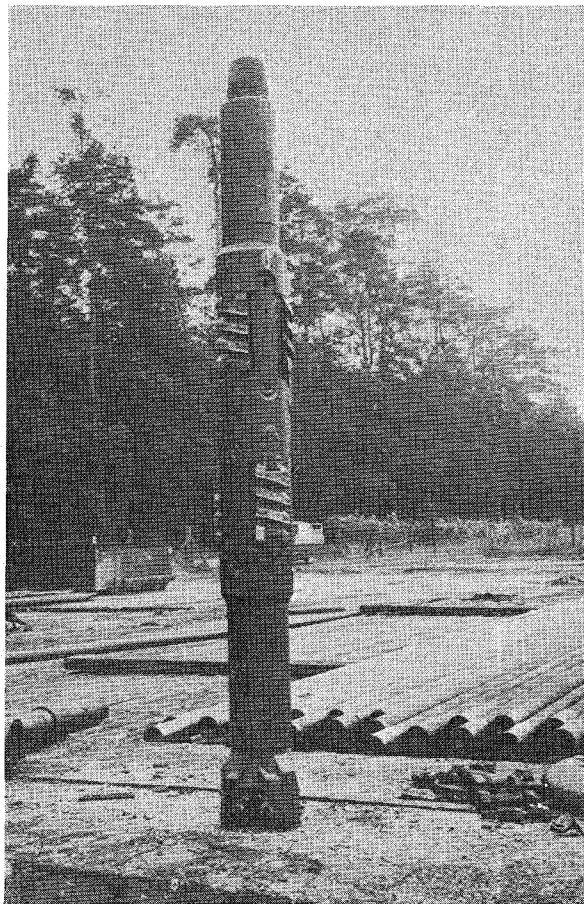


Abb. 48 Bohrkronen

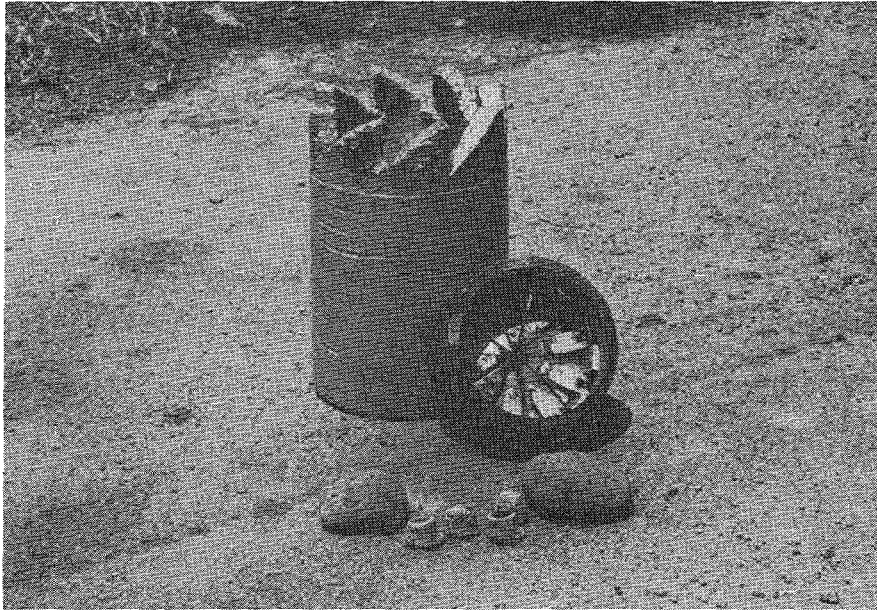


Abb. 49 Spezialbohrer mit Fänger, Zement- und Schußkettengliedrückstände

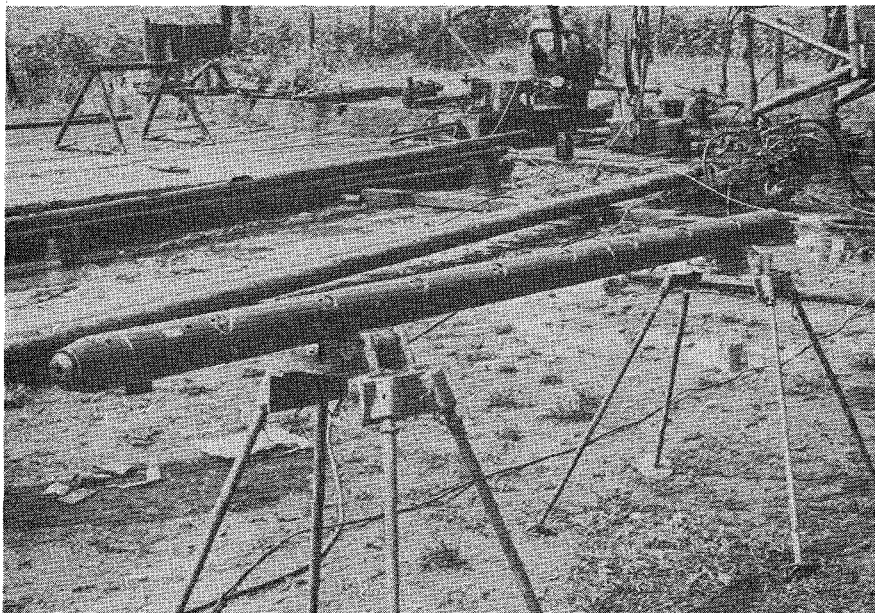


Abb. 50 Perforationskanone

3. PROJEKTGRUPPE

W. Diefenbacher

3.1. Bituminierungsanlage für Verdampferkonzentrate

G. Meier

Nach Beendigung der Montage der Anlage im Dezember 1971 konnte mit der Komponentenerprobung begonnen werden, wobei einige Änderungen an der Heißdampfkühlung, Maschinenbeheizung und Konzentrateinspeisung notwendig wurden.

Im nachfolgenden Probetrieb wurden die garantierten Leistungsdaten der Maschine überprüft. Die Maschine erbrachte bei der Verarbeitung einer 20proz. Salzlösung die geforderte Abdampfleistung von 140 l/h Wasser, wobei die Restfeuchte des Produktes mit 0,3 bis 0,5 % unter dem garantierten Wert von 2 % lag. Dabei wurden Produkte bis zu 35 Gew. % Bitumen und 65 Gew. % Salz hergestellt.

Während des Probetriebes traten in den Ausdampfdomen Verkrustungen auf. Um diese auch während des aktiven Betriebes ohne Demontage der Dome beseitigen zu können, wurde ein Reinigungssystem entwickelt und in die Dome eingebaut.

Die Bituminierungsanlage wurde Ende März 1972 an den Betrieb übergeben.

3.2. Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfällen (VERA II)

Im Rahmen der Umplanungsarbeiten von der Forschungsanlage "VERA" auf die Erfordernisse der Forschungs- und Betriebsanlage "VERA II" wurde unter Berücksichtigung des durch die erweiterte Aufgabenstellung höheren Durchsatzes

- der Zellentrakt vergrößert, insbesondere die Prozeßzelle und das Blocklager;
- alle verfahrenstechnischen Komponenten überprüft und weitgehend neu dimensioniert;
- Sozial- und Labortrakt für einen kontinuierlichen Dreischichtenbetrieb ausreichend ausgelegt.

Mit der Verlegung des Standortes auf das Gelände der WAK wurde eine atomrechtliche Genehmigung nach § 7 des Atomgesetzes erforderlich. Gemeinsam mit dem Generalingenieur wurde der vorläufige Sicherheitsbericht für die Anlage VERA II erstellt und im August der Genehmigungsbehörde übergeben.

Die erste Stellungnahme der von der Genehmigungsbehörde eingesetzten Gutachter zeigte, daß die sicherheitstechnischen Anforderungen seit Frühjahr 1972 wesentlich verschärft wurden. Die Forderung nach Sicherheit der Anlage VERA II gegen die Einwirkung von außen (Flugzeugabsturz, Erdbeben und Sabotage) machte erneut wesentliche Planungsänderungen an dem Gebäude und an der technischen Ausstattung erforderlich.

Für die Diskussion mit den Gutachtern wurde in Zusammenarbeit mit dem Ingenieur ein Sicherheitskonzept erstellt, das zum Jahresende überreicht werden konnte.

3.3. Endlagerung radioaktiver Abfälle

W. Diefenbacher, W. Bechthold, M.C. Schuchardt

In Zusammenarbeit mit der Betriebsabteilung für Tieflagerung (BfT) und dem Institut für Tieflagerung (IfT) der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München wurden die Arbeiten auf dem Gebiet der Endlagerung radioaktiver Abfälle fortgesetzt. Die Abteilung RBT/PB der GfK war bei der Detailentwicklung technischer Geräte maßgebend beteiligt.

3.3.1. Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle

Die Lagerkammer 8 a auf der 511 m-Sohle des Salzbergwerkes Asse wurde durch eine 80 cm dicke Strahlenschutzmauer aus Stahlbeton mit eingebautem Bleiglasfenster und Meßrohrdurchführungen gegenüber dem übrigen Grubengebäude abgedichtet (Abb. 51). Nach Einweisung des Bedienungspersonals und nach erfolgreich durchgeführtem Probetrieb konnten in dieser Anlage ab September wöchentlich 3 Fässer mit mittelaktiven Abfällen und somit bis zum Jahresende 1972 insgesamt 58 Fässer eingelagert werden. Die Dosisleistung an der Oberfläche der Abfallbehälter lag zwischen 100 und 140 rem/h.

Störungen an den technischen Einrichtungen der Anlage traten während dieser Zeit nicht auf. Da die Abfallfässer ohne jegliche Beschädigung in die Lagerkammer eingeschleust wurden, war weder eine meßbare Kontamination in den Filtern der Abluftanlage noch eine Aktivitätserhöhung in der Grubenluft festzustellen.

Die Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle erfolgt nach den bergbehördlich genehmigten vorläufigen Einlagerungsbedingungen.

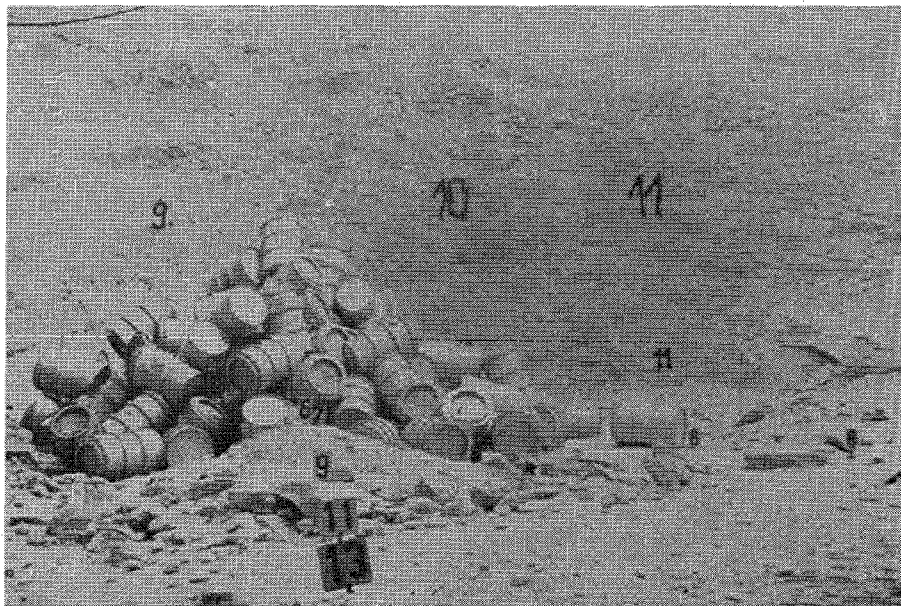


Abb. 51 Mittelaktive Abfälle im Salzbergwerk Asse -
Kammer 8a, 511 m-Sohle. Blick durch Strahlen-
schutzfenster.

3.3.2. Abschirmbehälter zum Transport radioaktiver Abfälle

Abgeschirmte Einzeltransportbehälter

Nach Prüfung der Einzeltransportbehälter vom Typ E 1 mit ihren dazu-
gehörigen Rollenböcken durch das Bundesbahnzentralamt Minden wurde
die Zulassung dieser Behälter für den Bahntransport erteilt. Im
pa-System der Deutschen Bundesbahn wurden die Behälter dann ab Sep-
tember 1972 für den Transport von mittelradioaktiven Abfällen zwi-
schen dem Kernforschungszentrum Karlsruhe und dem Salzbergwerk Asse
eingesetzt (Abb. 52). Nach den bisherigen Erfahrungen ist festzu-
stellen, daß das gewählte System voll und ganz den Erwartungen ent-
spricht.

Der Prototyp des Abschirmbehälters E 2 für Transporte von Abfällen
mit Oberflächendosisleistungen bis zu 10^5 R/h einschließlich einer

Transportpalette wird voraussichtlich Ende des Jahres 1973 zur Auslieferung kommen.

Zwei weitere Behälter des gleichen Typs wurden für den internen Einsatz im Betrieb Asse in Auftrag gegeben. Sie sollen vornehmlich für den Transport der in Sammelbehältern angelieferten Abfallfässer zur Lagerkammer eingesetzt werden.

Abgeschirmte Sammeltransportbehälter

Der Prototyp des sich in der Fertigung befindlichen Sammelbehälters vom Typ S 7 V (Abb. 53 und 54) wurde beim Hersteller der Endkontrolle unterzogen. Die Prüfungen für die Zulassung zum Transport mit der Deutschen Bundesbahn erfolgen Anfang 1973 im Bundesbahnzentralamt Minden. Nach Abschluß der Prüfung auf Funktionstüchtigkeit im Kernforschungszentrum Karlsruhe kann der Behälter im 2. Halbjahr 1973 zum Einsatz kommen.

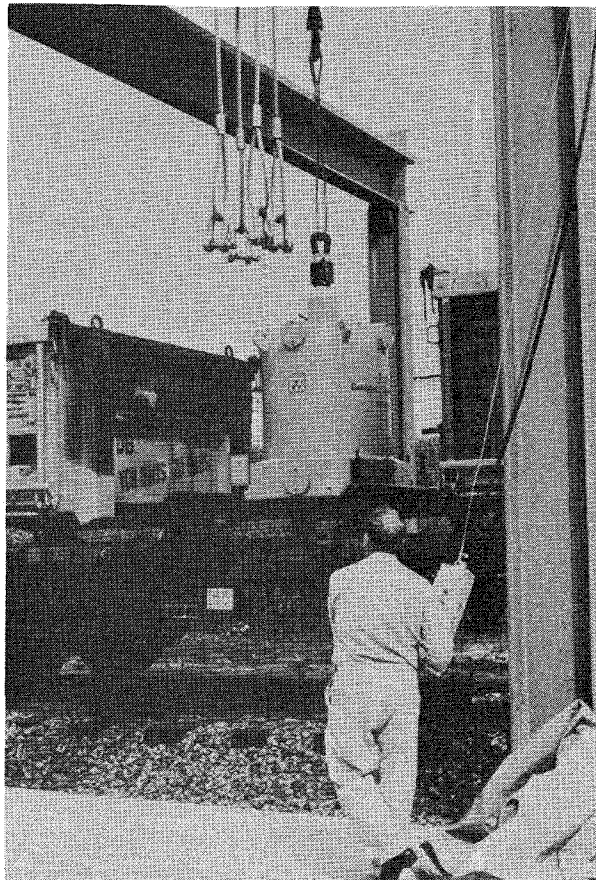


Abb. 52

E 1 - Behälter auf
DB - Container - Tragwagen

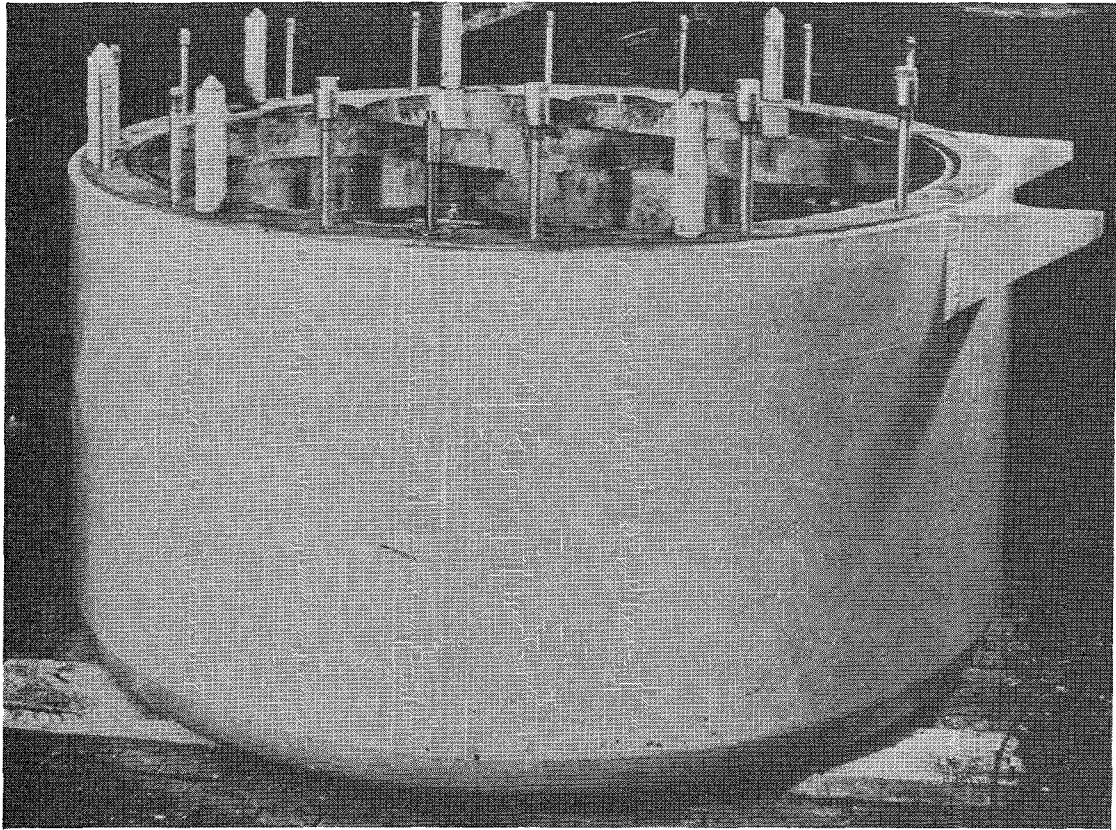


Abb. 53 Karussell mit Positionsrohren für 7 Abfallfässer

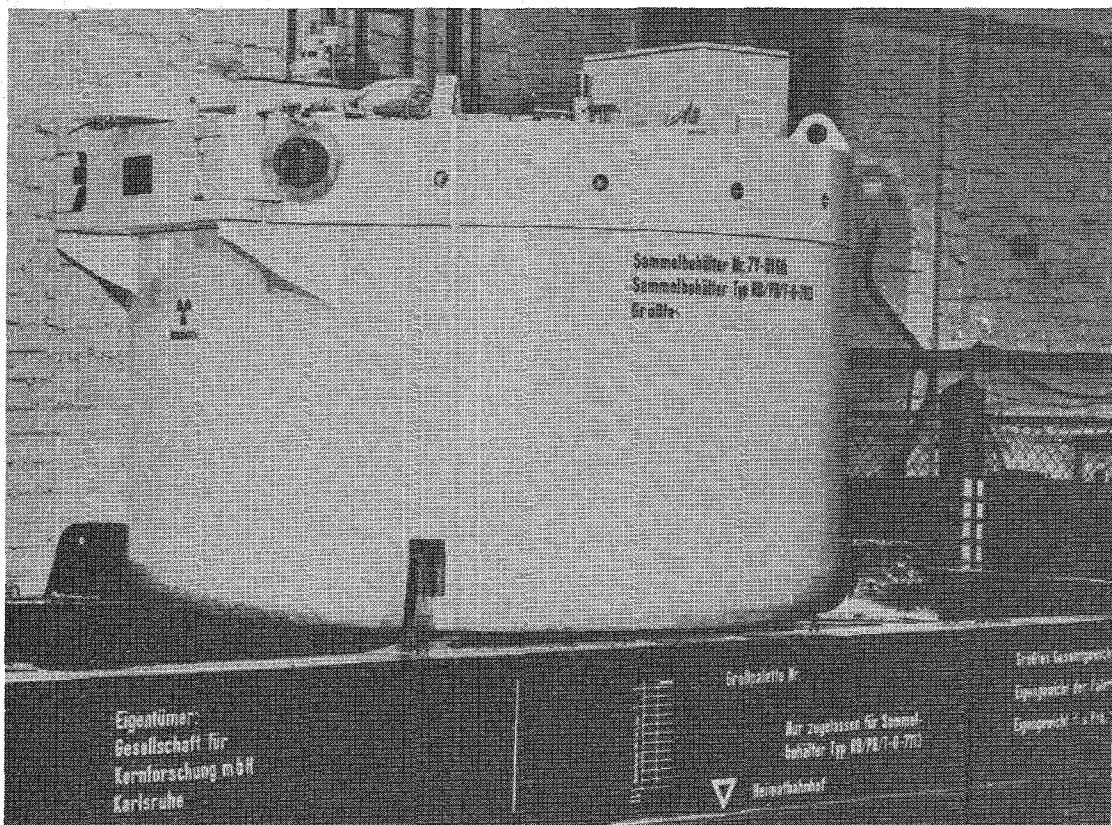


Abb. 54 Sammelbehälter S 7 V im Herstellerwerk kurz vor Fertigstellung

Einzelabschirmbehälter aus Beton

In den "Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfallstoffen im Salzbergwerk Asse" sind die Forderungen festgelegt, unter denen eine untertägige Einlagerung von Abfällen dieser Kategorie möglich ist. Nach diesen Bedingungen dürfen unter anderem nur solche Abfälle zur Einlagerung kommen, deren Aktivität im Normalfall nicht höher als 5 Ci pro 200 l Abfall ist und deren Dosisleistung an keiner Stelle der Oberfläche der Abfallfässer größer als 200 mrem/h bzw. in 1 m Abstand von der Oberfläche größer als 10 mrem/h ist. (Anlage A, Abfallkategorie "C", Gruppe 2). Für radioaktive Abfallstoffe, die bei Einhaltung der Aktivitätsgrenze von 5 Ci pro 200 l-Faß eine höhere Außendosisleistung als 200 mrem/h aufweisen, wurde ein spezieller Betonbehälter als Abschirmung entwickelt.

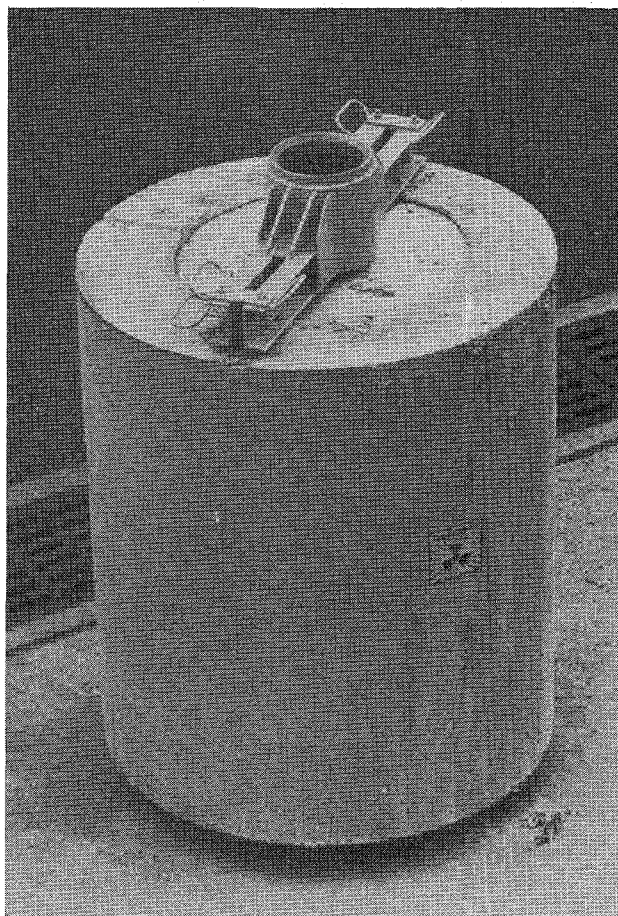


Abb. 55

Prototyp eines Betonabschirmbehälters mit aufgesetzter Lastanhängertraverse

Dieser Behälter hat eine wirksame Abschirmdicke von 203 mm Normalbeton (Dichte $2,2 \text{ t/m}^3$). In die fabrikationsmäßig vorgefertigten Betongefäße werden die Abfallfässer eingesetzt und der noch verbleibende Hohlraum bis zur Oberkante mit Fertigbeton aufgefüllt.

Die Behälter sind so dimensioniert, daß sie mit Gabelstaplern oder unter Zuhilfenahme von speziell entwickelten Lastanhängetraversen mit Krananlagen manipuliert werden können (Abb. 55). Ihre besondere Form ermöglicht es, sie sowohl im leeren als auch im befüllten Zustand übereinander zu stapeln. Die exakte Einhaltung der Behältermaße stellt sicher, daß die Einlagerung von Abfällen im Salzbergwerk Asse in der üblichen Weise mit den vorhandenen Geräten vorgenommen werden kann. Spezielle Transportsicherungseinrichtungen, die es ermöglichen, diese Behälter im pa-System der Deutschen Bundesbahn zu transportieren, werden zur Zeit entwickelt.

3.3.3. Hochaktive Abfälle

Planung der Einlagerungstechnik

Als Folge der Terminverschiebung bei der Planung der Anlage zur Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösungen "VERA" wurden die Arbeiten zur Entwicklung von Behältern und Vorrichtungen für Transport und Einlagerung der hochaktiven Glasblöcke im Jahre 1972 weitgehend ausgesetzt. Unabhängig davon wurden in Zusammenarbeit mit der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik der GfK Vorstudien zur Transport- und Einlagerungstechnik durchgeführt.

Der Umfang der durchzuführenden Arbeiten wurde insofern erweitert, als die Möglichkeit einer Rückgewinnung der eingelagerten Glasblöcke, zumindest für die Periode der ersten Versuchseinlagerung, in die bisherigen Überlegungen mit einbezogen wurde.

THTR - Studie

In Fortsetzung der in den Vorjahren durchgeführten Arbeiten wurde ein Entwurf der Studie über die Möglichkeiten der Einlagerung von abgebrannten Brennelementen aus Hochtemperatur-Reaktoren erarbeitet. Diese Studie ist ein Beitrag zu der von den Firmen Hochtemperatur-Reaktorbau, Nukem und KFA Jülich gemeinsam erarbeiteten "Studie über die Weiterbehandlung verbrauchter Brennelemente aus Thorium-Hochtemperatur-Reaktoren".

Neben den Voraussetzungen für die Einlagerung von Kugelbrennelementen wurden auch die Bedingungen für die Einlagerung von Schwermetallasche, die bei der Verbrennung der Graphitmatrix der Brennelemente und der Umhüllung der "coated particles" entsteht, sowie für die Einlagerung der nach einer Wiederaufarbeitung anfallenden Spaltprodukte untersucht.

Parallel dazu wurden die Untersuchungen zur Einlagerung der Kugelbrennelemente des AVR-Reaktors im Bergwerk Asse durchgeführt.

3.3.4. Planung einer Prototypkavernenanlage auf der Schachtanlage Asse

Die im Vorjahr von der GSF erteilten Planungsaufträge an Industrieunternehmen sowohl für die Erstellung des Bohrschachtes als auch für die technische Auslegung des maschinen- und elektrotechnischen Teils der Förder- und Beschickanlage sowie der übrigen Einrichtungen und Anlagen wurden im Berichtsjahr im wesentlichen zum Abschluß gebracht. Die anschließend durchzuführenden Detail-Ausarbeitungen für die maschinen- und elektrotechnischen Anlagenteile und die Gebäude werden bis zur Auftragsvergabe voraussichtlich zwei Jahre in Anspruch nehmen. Neben den in früheren Berichten dargelegten Aufgaben dieser Kavernenanlage wurde der Planungsumfang dahingehend erweitert, daß in der übertägigen Beschickungszelle die in einfachen Verpackungen

angelieferten Abfälle aus den für den Überlandtransport notwendigen aufwendigen 200 l-Rollreifenfässer entnommen werden können. Ferner wird es mit Hilfe dieser für die Umfüllzelle geplanten Manipulations- und Arbeitsgeräte dann auch möglich sein, unter bestimmten Voraussetzungen Abfälle aus solchen Transportbehältern zu entnehmen, die nicht vollständig an die technischen Einrichtungen des Betriebes Asse angepaßt sind.

Die Lüftungstechnischen Beziehungen zwischen der Kavernenbelüftung, der Bewetterung des Schachtes und der übertägigen Beschickungs- und Umfüllzelle wurden mit der Prüfstelle für Grubenbewetterung der Westfälischen Berggewerkschaftskasse Bochum diskutiert. Die Prüfstelle wird die technischen Anforderungen an das Kavernenbewetterungssystem in einem Gutachten zusammenstellen.

Bei der Planung der Kavernenanlage wurde von der Annahme ausgegangen, daß über der vorerst vorgesehenen Versuchskaverne von 10000 m³ Nutzvolumen später eine zweite Kaverne mit beträchtlich höherem Volumen bergmännisch erstellt wird.

Zur Vorbereitung des Genehmigungsverfahrens werden Berechnungen und Versuche begonnen mit dem Ziel, die zur Beurteilung der Sicherheit notwendigen Daten über Wärmeentbindung- und Ableitung sowie über die während der Lagerung entstehenden gasförmigen Radiolyseprodukte zu beschaffen.

3.3.5. Sicherheitsstudien

Auf Anregung des BMBW wurde 1972 unter Federführung des IFT das Manuskript zu einem Bericht mit dem Titel "Zur Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse" ausgearbeitet. Dieser Bericht zur Information der Öffentlichkeit faßt die wesentlichen Ergebnisse der Sicherheitsstudien in gekürzter und allgemein verständlicher Form zusammen. Mit seinem Erscheinen ist im Frühjahr 1973 zu rechnen.

4. BETRIEBSGRUPPE

W. Bähr

4.1. Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Auch im Jahre 1972 sind die Mengen an radioaktiven Abfällen wiederum angestiegen. Sie erhöhten sich gegenüber dem Jahre 1971 um etwa 12 %. Besonders hoch war die Zunahme bei den kernbrennstoffhaltigen und mittelaktiven Abfällen. Dies ist in erster Linie auf den vollen Betrieb der WAK zurückzuführen. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die im Lager 1972 angelieferten Mengen an Abfällen im Vergleich zu den Mengen des Vorjahres.

Tabelle 16 : Anfall radioaktiver Abfälle im KFZK im Jahre 1972 im Vergleich zum Vorjahr

Abfallort	1972 m ³	1971 m ³	Änderung %
Schlämme und Verdampferkonzentrate betoniert und bituminiert	64	245	-
brennbare Abfälle	899	824	+ 9
paketierbare Abfälle	185	213	- 13
kernbrennstoffhaltige Festabfälle	232	71	+ 227
mittelaktive Festabfälle	108	28	+ 286
betonierte Festabfälle (endlagerfähig)	53	55	- 4

Anfang März konnten die Be- und Entladezelle sowie die Lagerzelle der Ferab-Anlage in Betrieb genommen werden, während die Fertigstellung der Behandlungszelle sich weiter verzögerte. Die eingebauten Doppeldeckelsysteme und der Schwerlastmanipulator zeigten beim Probetrieb verschiedene Mängel. Sie mußten mehrmals umgebaut und geändert werden, sodaß mit einer aktiven Inbetriebnahme nicht vor Januar 1973 zu rechnen ist.

Bis Ende des Jahres waren in der Lagerzelle 350 Fässer mit mittelaktiven Abfällen eingelagert. Im Dezember ereignete sich ein Zwischenfall, der die Zelle blockierte. In einem 200 l-Faß mit bituminisiertem Verdampferkonzentrat, das kurz vorher aus der Abwasserdekontaminationsanlage angeliefert wurde, trat eine chemische Reaktion auf. Die austretenden Dämpfe kontaminierten den Innenraum der Zelle und die darin stehenden Fässer. Die Lagerzelle mußte vollständig geräumt und anschließend dekontaminiert werden. Da in das Endlager nur Fässer eingelagert werden, die außen kontaminationsfrei sind, sollen die kontaminierten Fässer in verlorenen Betonabschirmungen in das Endlager transportiert werden. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, die geringe Behälterkapazität für den Transport mittelaktiver Abfälle zu beheben.

Im Jahre 1972 konnte ferner ein abgeschirmter Tankwagen mit 3 m^3 Inhalt in Betrieb genommen werden. Die Abschirmung beträgt 130 bis 180 mm Stahl. Mit diesem Fahrzeug können mittelaktive Abwässer bis zu 100 Ci/m^3 transportiert werden. Schwierigkeiten traten bisher nur beim Transport organischer Lösungsmittel auf, da hier die Inhaltsmessung des Tankwagens versagte. Eine verbesserte Inhaltsanzeige ist in Arbeit. Im Juni dieses Jahres konnte erstmals der Abtransport radioaktiver Abfälle über den Bahnanschluß der GfK erfolgen. Zur Beladung der Waggons dient ein 50 t-Kran. Da das Endlager Asse bisher über keinen Bahnanschluß verfügt, müssen die Fässer weiterhin im Bahncontainer verpackt werden. Im Jahre 1972 wurden 740 m^3 Abfälle an die Asse abgeliefert gegenüber 550 im Jahre 1971.

Der Personalstand blieb mit 8 Mann gegenüber dem Vorjahr konstant.

Die durchschnittliche Strahlenbelastung der Mitarbeiter stieg von 3,3 rem/a auf 4,8 rem/a an. Dieser Anstieg ist im wesentlichen auf den erhöhten Strahlenpegel im Bereich des radioaktiven Abfallagers zurückzuführen. Verminderung des Lagerbestandes sowie Errichtung von Abschirmungen sollen Abhilfe schaffen.

4.2. Einengung der festen radioaktiven Abfälle

W. Hempelmann

Im Jahre 1972 wurden in der Einengungsanlage 827 m³ feste radioaktive Abfälle sowie 18 m³ organischer Lösungsmittel und Öle eingeeengt bzw. verbrannt. In Tabelle 17 sind die wichtigsten Betriebsdaten zusammengefaßt.

Tabelle 17 : Betriebsdaten der Einengungsanlage im Jahre 1972

	1972	1971
radioaktiver Festabfall verascht	735,3 m ³	851,3 m ³
radioaktiver Festabfall paketiirt	92 m ³	3,6 m ³
organische Lösungsmittel verbrannt	18 m ³	18 m ³
Gesamtmenge eingeeengter radioaktiver Abfälle	845,3 m ³	872,9 m ³
Rückstand der Einengung	60,6 m ³	43,4 m ³
Einengungsfaktor der Veraschung	1 : 80	1 : 103
Einengungsfaktor der Paketierung	1 : 1,8	-
Zahl der Betriebsschichten	377	374
Zahl der Reparaturschichten	70	114
Leistung pro Betriebsschicht	2,25 m ³	2,34 m ³

Der Veraschungssofen mußte im Mai dieses Jahres im unteren Teil neu ausgemauert werden. Hierbei wurde das Unterteil abgeflanscht und in den Ascheaustragsraum abgesenkt. Diese Arbeiten verliefen sehr zufriedenstellend und ohne größere Kontamination. Für die Reparatur wurden 3 Wochen benötigt. Im Juni wurde ferner ein neues stärkeres Gebläse eingebaut, das nach Behebung mehrerer mechanischer Defekte einwandfrei arbeitet. Der durch das Gebläse erzielte höhere Unterdruck führt zu einer erheblichen Steigerung der Sicherheit.

Ein weiterer Schaden trat durch die schlechte Regelbarkeit der elektrischen Winderhitzer ein. Die Heizstäbe brannten durch, da bei geringerem Luftdurchsatz Überhitzung auftrat. Ein besseres Regelsystem soll diese Mängel beheben.

Gewisse Probleme stellen nach wie vor die Abfälle aus der WAK dar, einmal wegen eines gewissen Gehaltes an Plutonium in den Abfallfässern und zum anderen wegen der Anwesenheit von Cäsium und Ruthenium, die beide bei hohen Temperaturen flüchtig sind. Durch weitere Verbesserungen und Umbauten an der Verbrennungsanlage soll diesen Schwierigkeiten Rechnung getragen werden.

Ende des Jahres konnte nach vielen vorangegangenen Reparaturen und Umbauten endlich die Faßwaschanlage in Betrieb genommen werden. Bisher mußten alle Fässer, die für den internen Transport im Zentrum verwendet wurden, per Hand gereinigt werden.

Die an der Paketierpresse vorgenommenen Umbauten, beispielsweise am Steuersystem und an der Beschickung, haben sich bewährt.

Aus Personalmangel konnte die Kapazität der Anlage 1972 nicht voll genutzt werden. Wegen der langen Ausfallzeit der Presse von fast zwei Jahren haben sich insbesondere die Abluftfilter im Abfallager gestapelt. Durch Aufstockung des Personals in diesem Bereich soll die Situation verbessert werden.

Allgemein ist zu sagen, daß bei steigendem Abfallanfall ein Betrieb in der Einengungsanlage mit drei Schichten nicht mehr zu umgehen ist.

Im Jahre 1972 wurden wie in den Vorjahren in der Einengungsanlage ein Meister und 9 Mitarbeiter beschäftigt.

Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter in der Einengungsanlage betrug im Jahresdurchschnitt 1,7 rem, im Maximalfall 2,2 rem.

4.3. Abwasserdekontamination

G. Meier

Betriebsergebnisse

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, nahm die Menge der verarbeiteten flüssigen Abfälle mit einer Steigerungsrate von 14 % in geringerem Maße zu als im Vorjahr. Die in der Abwasserdekontamination 1972 durchgesetzten Aktivitätsmengen sind dagegen um den Faktor 14 sprunghaft angestiegen. Diese Steigerung, die sich sowohl bei den schwachaktiven als auch bei den mittelaktiven Abfällen zeigte, ist auf den vollen Anlauf des Betriebs bei der WAK zurückzuführen. Tabelle 19 gibt einen Überblick über den Anfall der Abwassermengen in den verschiedenen Aktivitätskategorien, während die Hauptlieferanten in Tabelle 20 aufgeführt sind.

In Tabelle 21 sind die Fässer mit betonierten und bituminierten Verdampferkonzentraten nach ihrer Dosisleistung aufgeschlüsselt. Hier zeigt sich, daß durch den Übergang auf das Bituminierungsverfahren die Aktivitätsmenge pro Faß erheblich zugenommen hat, während die Anzahl der Fässer verringert werden konnte.

Neue Anlagenteile

Im April 1972 wurden die Verdampferkonzentrate erstmals in der Bituminierungsanlage verfestigt. Dabei werden die Konzentrate in der Maschine mit Bitumen homogen vermischt, wobei das vorhandene Wasser fast völlig ausgetrieben wird (Restfeuchte < 0,5 %). Das mit Tankwagen angelieferte Bitumen wird in einem 20 m³-Behälter innerhalb des Gebäudes bei ca. 140^o C gelagert und von dort über beheizte Leitungen der Maschine zugeführt. Als zweite Komponente wird in der Maschine das Konzentrat zugegeben, das in einem 1 m³-Vorlagebehälter ständig gerührt wird. Es besteht die Möglichkeit, aus diesem Behälter Proben zu nehmen und Chemikalien zur Konditionierung zuzugeben.

Tabelle 18 : Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

	1972	1971
<u>Schwachaktive Wässer</u>		
Menge (m ³)	12524	11076
Gesamtaktivität (Ci) α+β	140	94
Durchschnittsaktivität (Ci/m ³)	1,2 x 10 ⁻²	8,4 x 10 ⁻³
<u>Mittelaktive Wässer</u>		
Menge (m ³)	386	243
Gesamtaktivität (Ci) α+β+γ	10755	1061
Durchschnittsaktivität (Ci/m ³)	28	4,5
<u>Mittelaktive organische Abfälle (TBP/Kerosin)</u>		
Menge (m ³)	35	39
Gesamtaktivität (Ci) α+β+γ	4265	77
Durchschnittsaktivität (Ci/m ³)	122	2
Durchschnitts-TBP-Gehalt (%)	4	4
<u>Durchsatz der Anlage</u>		
Menge (m ³)	12945	11358
Aktivität (Ci) α+β+γ	15160	1132

Tabelle 19 : Aktivitätsverteilung in den Abwässern

Aktivität (Ci/m ³)	Menge (m ³)	Anteil (%)
< 10 ⁻⁶	32	0,3
10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵	627	4,8
10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	4858	37,5
10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	1987	15,3
10 ⁻³ - 10 ⁻²	2619	20,2
10 ⁻² - 10 ⁻¹	2156	16,7
10 ⁻¹ - 1	325	2,5
1 - 10	70	0,6
10 - 10 ²	250	1,9
10 ² - 10 ³	21	0,2
	12945	100,0

Tabelle 20 : Herkunft der radioaktiven Abwässer

<u>Schwachaktive Abwässer</u>	(m ³)
WAK	3976
RBT - Heiße Zellen	2290
Institut für Heiße Chemie	1921
Wäscherei	780
MZFR	703
ADB - Abwasserdeko (Spülwasser)	701
ADB - Gerätedeko	551
Institut für Radiochemie	499
ADB - FERAB - Anlage	349
RBT - Reaktor FR 2	315
ADB - Forschung	202
Sonstige	237
	<hr/>
	12524
<u>Mittelaktive wäßrige Abfälle</u>	
WAK	331
Sonstige	55
	<hr/>
	386
<u>Mittelaktive organische Abfälle</u>	
WAK	35

Tabelle 21 : Dosisleistung der Fässer mit verfestigten
Verdampferkonzentraten

Dosisleistung in 10 cm Ent- fernung (rem/h)	Betonierte Fässer (200 l) 1.1. - 31.3.72	Bituminierte Fässer (175 l) 1.4. - 31.12.72	Zahl der Fässer	
			1972	1971
< 0,1	30	15	45	555
0,1 - 1	127	23	150	496
1 - 20	16	175	191	13
21 - 40	-	155	155	-
41 - 60	-	45	45	-
61 - 80	-	6	6	-
	173	419	592	1064

Das Kondensat aus der Bitumenmaschine wird über ein Filter geleitet, in dem die mitgeführten Bitumendestillate abgetrennt werden, bevor das Kondensat wieder in die Verdampfervorlagen gegeben wird.

In einer abgeschirmten Abfüllzelle wird das Bitumen-Salz-Gemisch in einfache 175 l - Trommeln abgefüllt, die nach diskontinuierlicher Befüllung und Abkühlung in 200 l - Rollreifenfässer eingesetzt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die bei der Abfüllung außen kontaminierten Fässer vor ihrem Versand nicht mehr dekontaminiert werden müssen.

Im Berichtsjahr wurde der zweite Brüdenkompressionsverdampfer ausgeliefert. Unter Beibehaltung des Grundkonzeptes wurden gegenüber dem ersten Verdampfer folgende Verbesserungen vorgenommen:

- Durch den Einsatz einer stärkeren Umwälzpumpe ist es in Zukunft möglich, im Konzentrat Salzgehalte bis zu 300 g/l zu erreichen.

- Im Ausdampfraum des Verdampfers wurde eine dampfbeheizte Spirale eingebracht, die zum Brechen des auftretenden Schaumes dient.
- Die Schaugläser zum Beobachten der Schaumbildung im Verdampfer wurden mit einer Spüleinrichtung versehen.
- Da eine direkte Beobachtung des Schaumes im Verdampfer durch das Bedienungspersonal wegen der zunehmenden Aktivität der verarbeiteten Wasser nicht mehr zulässig ist, wurde eine Fernsehkamera installiert, die wegen der hohen Temperatur in der Kabine mit einer Wasserkühlung versehen ist.
- Durch die Unterteilung des Hauptvorwärmers und eine geeignete Kombination mit dem vorhandenen Vorwärmer der alten Anlage wurde eine Variationsmöglichkeit der Wärmetauscherflächen erreicht.

Die Montage des neuen Verdampfers wurde Mitte des Jahres begonnen. Die Montagearbeiten gestalteten sich äußerst schwierig, da sie bei laufendem Betrieb der Anlage und von fremdem Montagepersonal durchgeführt werden mußten, das keinerlei Kenntnisse für das Arbeiten im Kontrollbereich mitbrachte. Bei der Verbindung des neuen Verdampfersystems mit dem alten kontaminierten Kreislauf kam es öfters zu größeren Kontaminationen und Störungen in der Anlage, sodaß der Probebetrieb erst im Dezember stattfinden konnte. Mit dem aktiven Betrieb der Anlage kann im Januar 1973 begonnen werden.

In der gesamten Anlage wurden bisher alle Armaturen vor Ort betätigt. Durch die ansteigende Aktivität der zu verarbeitenden Abwässer erhielt das Betriebspersonal bei diesen Tätigkeiten erhöhte Strahlendosen. Es wurde daher im Zusammenhang mit dem Einbau des zweiten Verdampfers begonnen, das schon für entferntere Ventile vorhandene Fernbedienungssystem (Teleflex) zu erweitern und alle Bedienungselemente für Routineoperationen auf den Laufsteg im Maschinengang zu verlegen. Dadurch konnte ein entscheidender Abstand zwischen aktivitätsführenden Leitungen und den Bedienungselementen erreicht werden.

Die steigende Aktivität der Abwässer erforderte nach dem Einbau des neuen Verdampfers umfangreiche Abschirmmaßnahmen. So wurde mit der Abschirmung von Pumpen, Rohrleitungen und Verstärkung von Außenwänden begonnen, deren Anbringung jedoch durch enge Raumverhältnisse erschwert wird.

Betriebserfahrungen

Die Eindampfung von schwachradioaktiven Abwässern im Brüdenkompressionsverdampfer hat sich im Berichtsjahr wieder bewährt. Bei der Verarbeitung der mittelradioaktiven Wässer zeigte sich, daß der Dekontaminationsfaktor der Anlage nicht mehr ausreichend war, so daß die Destillate nochmals verdampft werden mußten. Daraus entwickelte sich folgender Arbeitsrhythmus: Verdampfung von schwachaktivem Wasser bis zu einem Salzgehalt von ca. 150 g/l im Verdampfer, dann Zugabe einer Charge von ca. 35 bis 40 m³ mittelaktiven Wasser, anschließend zur Spülung von Rohrleitungen und Pumpen Verdampfung von ca. 10 m³ schwachaktivem Wasser. Das Destillat aus der Mittelaktivverdampfung und der Spülung wird in einem separaten Behälter aufgefangen und der Verdampfung wieder zugeführt. Die Verdampfung mittelaktiver Wässer wird vorzugsweise zum Wochenende durchgeführt, damit die notwendige Auskühlzeit vor der Verdampferentleerung in das arbeitsfreie Wochenende fällt.

Bei der Verarbeitung der mittelaktiven Wässer riefen die großen Flüssigkeitsmengen, die sich in den nicht abgeschirmten Rohrleitungen im gesamten Maschinengang befanden, aufgrund ihrer höheren spez. Aktivität (s. Tabelle 18) einen hohen Strahlenpegel im Raum hervor, der sich in erhöhter Strahlenbelastung des Personals auswirkte.

In der Verdampferkabine mußte eine Fernsehkamera installiert werden, da die erhöhte Strahlung eine direkte Beobachtung der Schaumbildung im Verdampfer unmöglich machte.

Die Umwälzpumpe des Verdampfers wurde Mitte des Jahres wegen Schäden an der Welle gegen eine neue mit veränderter Laufradstellung ausgetauscht. Auch ohne Verstärkung des Motors war danach ein Salzgehalt

im Konzentrat bis zu 250 g/l zu erreichen.

Alle mittelaktiven Wässer der WAK wurden bei der Einspeisung einer Phasentrennung unterzogen, wodurch verhindert wurde, daß TBP in den Verdampfer gelangt. Während der weiter unten beschriebenen Reparatur des Dekantierbehälters wurden ausschließlich als wässrig deklarierte Abfälle der WAK angenommen und direkt in die Verdampfervorlage eingespeist. Es zeigte sich auch dieses Mal wieder, daß selbst bei diesen Wässern nicht auf eine Phasentrennung verzichtet werden kann, da wiederum TBP überdestillierte und aus den Destillatbehältern entfernt werden mußte.

Die organischen Abfälle der WAK wurden wieder im Dekantierbehälter nach dem im vorigen Jahresbericht {12} beschriebenen Adduktverfahren behandelt. Eine intensivere Mischung zwischen TBP und Phosphorsäure wurde wegen der großen Dichteunterschiede durch Umpumpen an Stelle des Einblasens von Luft erreicht.

Das TBP wurde an PVC fixiert, das Kerosin an die FERAB zur Verbrennung abgegeben.

Ein Defekt an der im Dekantierbehälter angebrachten Beleuchtung erforderte eine schwierige Reparatur, da trotz intensiver Spülung des Behälters Aktivitätsnester an der beschädigten Beleuchtung, den Schaugläsern und dem Rührwerk nicht beseitigt werden konnten. Aus diesem Grund wurde die Beleuchtung nach außen verlegt und das Rührwerk ausgebaut.

Die im April 1972 in Betrieb genommene Bituminierungsanlage ersetzt das bisherige provisorische Zementierungsverfahren. Wie aus Tabelle 21 ersichtlich, verschob sich durch den höheren Salzgehalt im fixierten Produkt die Aktivität pro Faß deutlich in höhere Bereiche. Gleichzeitig konnte die Zahl der Fässer reduziert werden. Durchschnittlich ergaben sich bei der Zementierung pro Verdampferaustrag 79 200 l-Fässer (Schwankungen zwischen 51 und 98); bei der Bituminierung waren es durchschnittlich 23 175 l-Fässer (Schwankungen zwischen 15 und 40) pro Austrag, je nach Salzgehalt des Konzentrates.

Im Berichtsjahr mußten wieder defekte PE-Leitungen gegen Edelstahlleitungen ausgetauscht werden. Ebenfalls gab es verschiedene Ausfälle von Prozeßpumpen und Ventilen, deren Reparatur nur unter hoher Strahlenbelastung für das Personal möglich war.

Strahlenbelastung des Personals

Im Jahre 1972 haben 13 Mitarbeiter der Abwasserdekontamination eine Strahlendosis von insgesamt 91.86 rem erhalten. Wegen Überschreitung der zulässigen 13-Wochendosis mußten 9 Mann an insgesamt 346 Kalendertagen für den Kontrollbereich gesperrt werden. Die Sperren konzentrierten sich auf den Zeitraum Juli bis September (Verdampferereinbau).

Ab Mitte des Jahres standen für die Abwasserdekontamination zwei Strahlenschutztechniker in zwei Schichten dauernd zur Verfügung, so daß eine bessere strahlenschutztechnische Betreuung des Personals möglich war.

4.4. Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

In der Gerätedekontamination wurden im Jahre 1972 ungefähr 350 Arbeitsaufträge ausgeführt, von denen rund 20 größere Daueraufträge waren. Bedingt durch Verminderung des Personalstandes um zwei Mitarbeiter gegenüber dem Vorjahre wurden nur ca. 18000 Arbeitsstunden an GfK-interne Institutionen und an Fremdfirmen verrechnet. Die in der Gerätedekontamination durchgeführten Service-Leistungen lassen sich in folgende Tätigkeitsbereiche aufteilen:

Dekontamination von Gerätschaften	80 %
Zerkleinerung und Konditionierung von Abfällen	15 %
Verfestigung Pu-haltiger Abwässer	1 %
inaktive Arbeiten und Ausbildung	4 %

Der Neuwert der im Jahre 1972 dekontaminierten Geräte betrug rund 6,6 Mio DM. Tabelle 22 zeigt den Wertanteil der einzelnen Gerätegruppen an dieser Summe.

Tabelle 22 : Neuwert der im Jahre 1972 dekontaminierten Geräte

Manipulatoren	2200 TDM
Kleingeräte, Werkzeuge	1400 TDM
Abschirmung, Behälter	1000 TDM
Reaktorteile	700 TDM
Gloveboxen	400 TDM
Fahrzeuge, Tankwagen	300 TDM
Masken, Schutzanzüge	300 TDM
Sonstiges	300 TDM

Im Berichtszeitraum ist der Anteil der Aufträge für Fremdfirmen wesentlich angestiegen. Er lag bei 26 % und stellt mit einem Neuwert der Geräte von 2000 TDM einen neuen Höchstwert dar. Wie in den vergangenen Jahren waren WAK, TU und die Alkem die Hauptlieferanten.

Innerhalb der GfK zählten die Abwasserdekontaminationsanlage, RBT/HZ, RBT/FR 2, IHCH und IRCH zu den Hauptlieferern.

Wie aus Tabelle 23 zu ersehen ist, hat 1972 die Anzahl der zu dekontaminierenden Manipulatoren wesentlich zugenommen. Die im vergangenen Jahre eingeschlagene Verfahrensweise bei der Dekontamination und der anschließenden Reparatur hat sich sehr gut bewährt.

Ein beträchtlicher Zeitaufwand mußte in diesem Jahr der Dekontamination von Geräten, Anlageteilen und Werkzeugen aus der Abwasserdekontaminationsanlage eingeräumt werden. Durch mehrere Störfälle, Reparatur- und Umbauphasen bedingt, mußten für den Dekotrupp ständig Hilfsgeräte wie Gerüste, Hebezeug und Werkzeuge dekontaminiert werden.

Durch den Umzug einer Pu-verarbeitenden Brennelementfertigungsanlage mußten größere Mengen Pu-kontaminierter Teile wie Boxen und andere Gegenstände übernommen und zum Teil dekontaminiert oder verschrottet werden.

Die Mengen der in diesem Jahr zu verschrottenden radioaktiven Abfälle lag im β, γ - Bereich bei ca. 300 m^3 und im α - Bereich bei ca. 100 m^3 . An Pu-haltigen Abwässern wurden in der α -Zelle der Gerätedekontamination ca. 3 m^3 betoniert.

In zunehmendem Maße wurden besonders am Demontagebecken und an den Boxen der Kleingerätedekontamination Korrosions- und Abnutzungsschäden festgestellt, die im kommenden Jahr Reparaturen erforderlich machen.

Der Personalstand der Gerätedekontamination reduzierte sich auf 16 Mitarbeiter. Nur durch Verwendung von Hilfskräften, die von Fremdfirmen zur Verfügung gestellt wurden, konnten die Arbeitsaufträge einigermaßen zufriedenstellend durchgeführt werden.

Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter lag im Durchschnitt bei $2,4 \text{ rem/a}$ und im maximalen Einzelfall bei $4,4 \text{ rem/a}$.

4.5. Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt

M. Kienhöfer

Im Jahre 1972 wurden durch den Dekotrupp 124 Aufträge bearbeitet, davon ca. 15000 Arbeitsstunden im aktiven und ca. 5200 Stunden im inaktiven Bereich. 25 % der Arbeiten wurden von Fremdfirmen in Auftrag gegeben. Innerhalb der GfK war mit ca. 30 % das IRCH der Hauptauftraggeber, gefolgt von IHCH mit 12 % und ADB mit 7 %.

Von den durchgeführten Dekontaminationseinsätzen, Montage- und Demontearbeiten in den einzelnen Instituten und Anlagen sollen nur einige kurz beschrieben werden.

a) Abbau der Pu-verarbeitenden Brennelementfertigungsanlage auf dem GfK-Gelände.

Insgesamt wurden 7 Arbeitsräume mit 26 großen und 20 kleinen Glove-Boxen einschließlich Installationen ausgeräumt. Hinzu kamen mehrere Abzüge, Abluftleitungen, Werkzeugmaschinen und andere Anlageteile. Die abgebauten Boxen und andere Teile wurden teils in der Gerätedekontamination dekontaminiert, teils verschrottet und endlagerfähig verpackt. Anschließend wurden die Räume dekontaminiert, wobei teilweise Fußböden, Estrich und Wandverputz entfernt werden mußten.

Alle Arbeiten mußten unter großen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden, da in den Boxen Plutonium im kg-Bereich durchgesetzt wurde. Besondere Vorsicht war beim Trennen der Boxen und der Transportkanäle geboten. Schwierigkeiten gab es bei der Demontage von schweren und zum Teil sperrigen Geräten wie Drehbank, Fräsmaschine, Presse und Schmelzöfen mit einem Gewicht bis zu zwei Tonnen.

Die Arbeiten konnten ohne wesentliche Kontamination und ohne Zwischenfall innerhalb eines halben Jahres mit 5 Mann abgewickelt werden.

b) Umbau und Reparatur der Dekantierstation in der Abwasserdekantation

In der Abwasserdekantationsanlage mußte der für die Übernahme von organischen Lösungsmittel vorgesehene Dekantierbehälter (10 m³) umgebaut und repariert werden. Die Arbeiten gestalteten sich äußerst schwierig und konnten nur unter schwerem Atemschutz ausgeführt werden, da defekte Pumpen und Ventile eine hohe Strahlung und eine starke Raumkontamination verursachten. Im Behälter mußte die Beleuchtungsanlage und das Rührwerk ausgebaut werden. Trotz vorausgegangener intensiver Reinigungsmaßnahmen kam es bei den Arbeiten im Behälter zu höheren Strahlenbelastungen einzelner Mitarbeiter, die hauptsächlich auf die hohe β -Strahlung der Behälterwandung zurückzuführen waren.

c) Im Mai dieses Jahres wurde durch eine defekte Pumpe das Kühlsystem der Abwasserdekantationsanlage und damit ein Teil des Regenwassernetzes in der GfK kontaminiert. Durch umfangreiche Reinigungsarbeiten, bei denen Methoden angewendet wurden, die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Praxis erprobt waren, konnte sowohl die Anlage selbst als auch das Kanalsystem wieder in Ordnung gebracht werden.

d) In einem Institut der GfK wurden durch einen Brand in einem Labor mehrere Boxen teilweise zerstört. Die Glove-Boxen mußten abgebaut, verpackt und zur Gerätedekontamination transportiert werden. Sämtliche Einrichtungen und Geräte sowie ca. 500 kg Löschpulver mußten beseitigt und schließlich Boden, Wände und Decke des Raumes gereinigt werden.

Sowohl die beschriebenen als auch eine Reihe anderer Einsätze des Detrupps brachten aufgrund der unterschiedlichen Art und Weise der Zwischenfälle eine Menge an praktischen Erkenntnissen und Erfahrungen. Es hat sich aber auch gezeigt, daß man ohne weiteres diese Störfälle beherrschen und beseitigen kann.

Im Rahmen der Arbeiten für den KTH wurden neben dem üblichen Fahrten-
training ein kleiner Einsatz bei einer Firma außerhalb des Geländes
der GfK durchgeführt. Durch ein undichtes ⁹⁰Sr-Präparat waren zwei
Räume und ein Treppenhaus kontaminiert. Die Dekontaminationsarbeiten
dauerten einige Tage.

Die Arbeiten in der aktiven Werkstatt umfaßten Dreh- und Fräsarbeiten
an dekontaminierten Pumpen und Ventilen.

Der Personalstand des Dekotrups betrug auch in diesem Jahr 13 Mitar-
beiter. Die mittlere Strahlenbelastung der Mitarbeiter erhöhte sich
auf 4,8 rem/a.

4.6. Abwassersammelstationen und Kläranlage

W. Hempelmann

Der Gesamtwasseranfall in der Kläranlage lag im Jahre 1972 bei 436383 m³ und blieb somit beinahe konstant im Vergleich mit dem Vorjahr (Tabelle 23).

Tabelle 23 : Abwasseranfall in der Kläranlage des KFZ Karlsruhe

Abwasserkategorie	1972 m ³	1971 m ³
Chemieabwässer (inaktiv)	321985	308421
Fäkalabwässer	114398	128016
Gesamtanfall	436383	436437

Der Betrieb der chemischen Kläranlage verlief mit Ausnahme einiger kleiner Störungen normal. Nach wie vor ist das Aufbringen der aus der chemischen Kläranlage kommenden Klärschlämme auf den Schilfbeeten nicht ganz zufriedenstellend. Hier müssen noch weitere Erfahrungen gesammelt werden.

Der Betrieb der Kläranlage für häusliche Abwässer wurde im März kurzzeitig gestört. Durch einen Bedienungsfehler in der WAK gelangten ca. 3 bis 4 m³ schwachaktiver Abwässer mit ca. 100 bis 120 mCi in das Fäkalnetz des Kernforschungszentrums. Der Zwischenfall wurde bei der routinemäßigen Aktivitätsüberwachung der Endbecken entdeckt. Es mußten ca. 500 m³ Fäkalabwässer in die Abwasserdekontamination zur Behandlung abgegeben werden. Der aus den einzelnen Stufen ausgeräumte Fäkalschlamm wurde getrocknet und nach Fixierung als radioaktiver Abfall in der Asse eingelagert.

Der Zwischenfall hat gezeigt, daß das Überwachungssystem des KFZ eine Abgabe von Aktivität in den Vorfluter wirksam verhindert.

Im Bereich der Abwassersammelstationen, der Kanalisation und der Rohrbrücke mußten auch im Jahre 1972 mehrere defekte Anlageteile ersetzt oder repariert werden. Außerdem wurden weitere Rationalisierungsmaßnahmen in diesem Bereich vorgenommen.

Der Personalstand der inaktiven Abwasseranlagen und der Abwassersammelstationen blieb mit 22 Mitarbeitern konstant.

4.7. Wasserlabor

M. Bittmann

Im Berichtszeitraum wurden bearbeitet:

Routine-Analysen

a) für die Abwasserbeseitigung

1330 Rohabwasserproben von Laborwässern (rd. 15000 Einzelbestg.)		
628 Endablaufproben der chemischen Kläranlage (15000	")
241 Endablaufproben der Fäkalkläranlage (rd. 6000	")
9 Schlammproben	(25	")

b) für die Trinkwasserüberwachung

11 physikalisch-chemische Vollanalysen (330	")
28 Teilanalysen	(280	")
138 bakteriologische Untersuchungen		

c) für Heizwerke

98 Proben von Weich-, Kesselwasser etc. (1100	")
--	---	---

d) für Klima- und Kühlanlagen

24 Wasserproben	(150	")
-----------------	-------	-----

Spezielle Probleme

a) Die Prüfung einer vereinfachten Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) mit Hilfe einer im Institut für Wasserchemie der Universität Karlsruhe erprobten Trockenschrank-Methode ergab, daß diese für Trinkwässer und wenig verschmutzte Wässer brauchbare Verfahrensweise bei den Abwässern des KFZ und höher belasteten Oberflächen- und Abwässern wegen der hier erforderlichen erhöhten Bichromat-Schwefelsäure-Konzentrationen und den daraus resultierenden Temperatur- und Druckbedingungen nicht anwendbar ist.

b) Automatisierung der COD-Bestimmung

Nach Erhalt des Technicon Auto-Analyzers in der zweiten Novemberhälfte wurde das Gerät für unsere speziellen Gegebenheiten eingearbeitet. Es war nicht möglich, die andernorts erprobte Verfahrensweise unverändert zu übernehmen, vielmehr mußten alle Parameter durchgetestet und neu festgesetzt werden: Verhältnis von Probenahmezeit zu Spülzeit, Reagentienmenge und -konzentration, Mischungsverhältnis Probemenge zu Aufschlußmischung, Aufschlußtemperatur und -dauer, Schichtdicke der Kolorimeterküvette, Skalenspreizung im Anzeigergerät u.a. Allein die Ermittlung möglicher Störquellen und ihre Eliminierung verursachten beträchtlichen Arbeits- und Zeitaufwand; sie war zum Jahresende noch nicht abgeschlossen. Der Vergleich von automatischer und manueller Messung in Abwässern zeigt, daß die im Auto-Analyzer stattfindende Behandlung mit einem wasserfreien Dichromat-Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch bei $190/170^{\circ}$ C auch schwer angreifbare Abwasserinhaltsstoffe mitzuerfassen vermag, die bei der manuellen Arbeitsweise nicht oder nur teilweise angegriffen werden. Mehr Erfahrungen über die Arbeitsweise des Gerätes konnten in den knapp 6 Wochen nicht gesammelt werden.

Der Übergang von der manuellen zur automatischen Analyse ermöglicht zwar keine Verdoppelung der Analysenzahl pro Arbeitstag, wie anfänglich erwartet. Während aber für 35 bis 40 manuelle Analysen pro Tag zwei Mitarbeiter voll ausgelastet waren, läßt sich dieser Durchsatz durch Einsatz des Gerätes von einem Mitarbeiter bewältigen, der nebenbei noch andere Arbeiten erledigen kann. Der Zeitbedarf vom Eintritt der Probe ins Gerät bis zur Ausweisung ihres COD im Schreiber beträgt 25 Minuten, also etwa die Hälfte desjenigen der manuellen Methode. Besonders merklich ist jedoch der Wegfall an Arbeitsaufwand durch Abmessen von Probe und Reagentien, Transport zu und von der Heizquelle, Abkühlen, Titrieren und Reinigen der Gefäße sowie der verminderte Chemikalienverbrauch.

c) Die systematischen Untersuchungen von 20 Polyelektrolyt-Flockungs-Hilfsmitteln, die bei Zugrundelegung echter Fäkalabwässer keine eindeutigen Aussagen über ihre Eignung für den Anlagebetrieb er-

bracht hatten, wurden unter Verwendung eines Modellabwassers wiederholt und weitergeführt. Trotz der nun praktisch konstanten Beschaffenheit des Ausgangsmaterials lieferten die Versuche wiederum sehr unterschiedliche, im Parallelansätzen z.T. völlig gegensätzliche Befunde hinsichtlich Flockungs-, Sedimentations- und Filtrationsverhalten. Geprüft wurden Polyelektrolyte allein und in Verbindung mit Eisenchlorid und Aluminiumsulfat, mit und ohne pH-Veränderung. Aus über 500 Versuchsansätzen konnten keine Schlußfolgerungen gezogen werden, ob ein oder mehrere, anionische oder kationische Polyelektrolyte oder kombinierte Anwendungen im praktischen Einsatz in der Abwasserbehandlung des KFZ optimale Wirksamkeit gewährleisten. Ein Teil der bei diesen Versuchen erhaltenen Filtrate wurde einer anschließenden Kohlebehandlung unterworfen. Die in den Endfiltraten (Membranfiltrate $0,6 \mu$) gemessenen Kriterien (COD, TOC und UV-Extinktion) erwiesen sich durch außerordentlich große Variationsbreite gleichfalls als unbefriedigend.

d) Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserbehandlung mit Aktivkohle

Den Hauptanteil dieser arbeitsaufwendigen Untersuchungen bildeten die analytischen Bestimmungen der COD- und TOC-Werte in den Filtraten der Aktivkohlebehandlung aus Becherglas- und halbtechnischem Versuchsmaßstab, die neben Informationen über die absoluten Konzentrationen solche über den COD/TOC-Koeffizienten der einzelnen Abwasserarten bzw. seine Veränderung in den einzelnen Aufbereitungsstufen bringen sollten. Die Ermittlung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) durch Naßverbrennung mit Bichromat-Schwefelsäure und titrimetrische Erfassung des gebildeten CO_2 begrenzte wegen ihres großen Zeitaufwandes (4 Bestimmungen pro Tag und Person) die Anzahl der möglichen Analysen entscheidend. Soweit die zu prüfenden Proben schwebstofffrei waren, konnten zeitweilig die TOC-Messungen mit einem Gerät des IRCH durchgeführt werden. Ein geeignetes Gerät für die Messung des TOC in klaren wie schwebstoffhaltigen Wässern steht noch nicht zur Verfügung.

Untersucht wurde auch der Einfluß von pH-Veränderungen im Rohabwasser auf die nachfolgende Aktivkohlebehandlung. Nach unseren Beobachtungen

waren Änderungen des Reinigungs- und Eliminierungseffektes dabei im wesentlichen auf die mit der pH-Verschiebung eintretende Löslichkeitsverschiebung bestimmter Abwasserinhaltsstoffe zurückzuführen, während die Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei den vorliegenden Chemie- und Fäkalabwässern vom pH-Wert kaum beeinflusst wurde. Diese Feststellung bestätigte sich auch, wenn das Abwasser mehrmals und in wechselnder Reihenfolge bei saurem, neutralem oder alkalischem pH der Kohlebehandlung unterworfen wurde.

LITERATUR

- { 1 } Jahresbericht der ADB 1970, KFK-1500, S. 100
- { 2 } Jahresbericht der ADB 1971, KFK-1830, S. 7
- { 3 } C.L. FITZGERALD, H.W. GODBEE, R.E. BLANCO, W. DAVIS, Jr.,
Nucl. Applic. Technol. 9, 821 (1970).
- { 4 } Jahresbericht der ADB 1971, KFK-1830, S. 37
- { 5 } Jahresbericht der ADB 1970, KFK-1500, S. 76
- { 6 } Jahresbericht der ADB 1971, KFK-1830, S. 26
- { 7 } Jahresbericht der ADB 1970, KFK-1500, S. 49
- { 8 } S. KUNZE, KFK-1848
- { 9 } D. MAIER, Vom Wasser 38, 255 (1971)
- { 10 } Jahresbericht der ADB 1971, KFK-1830, S. 70
- { 11 } W. DIEFENBACHER, H. KRAUSE, M.C. SCHUCHARDT, H. BORCHERT,
K. DÜRR, K. KLARR, K. KÜHN, G. STAUPENDAHL, E. ALBRECHT,
H. KOLDITZ, K. THIELEMANN, Endlagerung radioaktiver Abfälle -
Jahresbericht 1971. KFK-1585, GSF-T-42
- { 12 } Jahresbericht der ADB 1971, KFK-1830, S. 101