

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

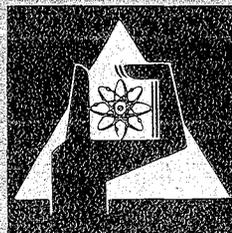
Mai 1975

KFK 2126

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1973

zusammengestellt von
H. Krause, G. Rudolph



**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 - 2126

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1973

zusammengestellt von

H.Krause und G.Rudolph

Gesellschaft für Kernforschung mbH
Karlsruhe

Die Beiträge zu diesem Bericht wurden erarbeitet

von W.Bähr, W.Bechthold, M.Bittmann, W.Diefenbacher,
T.Dippel, S.Drobnik, H.-J.Engelmann, W.Guber,
W.Hempelmann, D.Hentschel, W.Hild, A.Jakubick,
M.Kienhöfer, W.Kluger, R.Köster, S.Kunze, G.Meier,
G.Rudolph, J.Saidl, G.Schubert, M.C.Schuchardt und
H.Seiffert.

Sie wurden dabei von weiteren Mitarbeitern der ADB
unterstützt. Diesen wird dafür gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY	4
2.	LABORGRUPPE	8
2.1.	Fixierung radioaktiver Konzentrate in Bitumen	8
2.2.	Zerstörung von Salpetersäure	18
2.3.	Untersuchungen zur Abwasserdekontamination - Reinigung von Destillaten	24
2.4.	Reinigung von kontaminierten Kohlenwasser- stoffen	29
2.5.	Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte in Glas	33
2.6.	Inaktive Pilotanlage zur Verfestigung hoch- aktiver Spaltproduktlösungen	39
2.7.	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion	62
3.	DEKONTAMINATIONSGRUPPE	74
3.1.	Reaktorchemie und Primärkreiskontamination	74
3.2.	Untersuchung und Entwicklung von Reinigern für Dekontaminationszwecke	83
3.3.	Dekontamination von Natrium aus Reaktor- kreisläufen	85
3.4.	Dekontaminationsversuche mit Salzschnmelzen	89
3.5.	Transportmechanismen des Plutoniums im Boden	92
4.	PROJEKTGRUPPE	98
4.1.	Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfallösungen (VERA II)	98
4.2.	Endlagerung radioaktiver Abfälle	99

	Seite
4.2.1. Schwachaktive Abfälle	99
4.2.2. Mittelaktive Abfälle	99
4.2.3. Hochaktive Abfälle	102
4.2.4. Prototyp-Kavernenanlage	104
4.2.5. Sicherheitsstudien	105
4.3. Beseitigung tritiumhaltiger Abwässer durch Einpressen in poröse Schichten des tiefen Untergrundes	106
5. BETRIEBSGRUPPE	107
5.1. Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle	107
5.2. Einengung radioaktiver Abfälle	112
5.3. Abwasserdekontamination	116
5.4. Planung einer Anlage zur Verarbeitung mittelaktiver Abfälle (MAVA)	125
5.5. Gerätedekontamination	128
5.6. Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt	131
5.7. Abwassersammelstationen und Kläranlage	133
5.8. Wasserlabor	135
LITERATUR	141

TABLE OF CONTENTS

Page

1.	INTRODUCTION AND SUMMARY	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY (IN ENGLISH)	4
2.	LABORATORY GROUP	8
2.1.	Fixation of Radioactive Concentrates in Bitumen	8
2.2.	Destruction of Nitric Acid	18
2.3.	Investigations into Waste Water Decontamina- tion - Purification of Distillates	24
2.4.	Purification of Contaminated Hydrocarbons	29
2.5.	Solidification in Glass of High Level Waste	33
2.6.	Inactive Pilot Plant for the Solidification of High Level Fission Product Solutions	39
2.7.	Fixation of High Level Fission Products through Thermite Reaction	62
3.	DECONTAMINATION GROUP	74
3.1.	Reactor Chemistry and Contamination of the Primary Loop	74
3.2.	Studies and Development of Purifiers for Decontamination Purposes	83
3.3.	Decontamination of Sodium from Reactor Loops	85
3.4.	Decontamination Experiments with Salt Melts	89
3.5.	Transport Mechanisms of Plutonium in the Soil	92
4.	PROJECT GROUP	98
4.1.	Multipurpose Pilot Plant for the Solidifi- cation of High Level Waste Solutions (VERA II)	98
4.2.	Ultimate Storage of Radioactive Wastes	99

	Page
4.2.1. Low Level Wastes	99
4.2.2. Medium Level Wastes	99
4.2.3. High Level Wastes	102
4.2.4. Prototype Cavern System	104
4.2.5. Safety Studies	105
4.3. Disposal of Tritium Bearing Waste Waters through Pressing into Porous Layers of the Deep Subsoil	106
5. OPERATION GROUP	107
5.1. Transport and Storage of Radioactive Wastes	107
5.2. Reduction of Radioactive Wastes	112
5.3. Waste Water Decontamination	116
5.4. Planning of a Plant for Processing Medium Level Waste (MAVA)	125
5.5. Decontamination of Equipment	128
5.6. Decontamination Team and Active Workshop	131
5.7. Waste Water Collecting Stations and Sewage Clarification Plant	133
5.8. Water Laboratory	135
REFERENCES	141

1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht gibt einen Überblick über die Arbeiten der Abteilung Dekontaminationsbetriebe im Jahre 1973.

Laborgruppe

Die Untersuchungen an Bitumen-Natriumnitrat-Gemischen wurden mit Bestrahlungs- und Löschversuchen fortgesetzt. Ein der Betriebsanlage entsprechender Extruder-Verdampfer im Labormaßstab für Versuche zur Bituminierung wurde geliefert und installiert.

Als Vorarbeit zum Bau einer technischen Apparatur für die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfallösungen wurden Korrosionsuntersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Werkstoffs vorgenommen. Für die Nachreinigung wäßriger sowie organischer Abfallösungen wurden Verfahren auf der Basis von Ionenaustauschern oder Adsorptionsmitteln entwickelt.

Laborversuche über die Verglasung hochaktiver Spaltprodukte betrafen die Herstellung und Zusammensetzung des Glases sowie analytische Arbeiten. In der Pilotanlage wurde neben anderen apparativen Problemen vor allem die Frage untersucht, ob die glasbildenden Substanzen vor dem Versprühen im Kalzinator in die denitrierte Spaltproduktlösung oder als vorgefabrizierte Glasfritte in den Schmelztiegel zugegeben werden sollen. Die Arbeiten über die Verfestigung von Spaltprodukten mittels einer Thermitreaktion galten der Optimierung der Reaktionsmischung und der Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produktes.

Dekontaminationsgruppe

Die Entwicklungsarbeiten der Dekontaminationsgruppe konzentrierten sich 1973 im wesentlichen auf drei Schwerpunkte, die Dekontamination von Primärkreisläufen in Druckwasserreaktoren, die Entwicklung von Reinigern und Reinigungsmethoden und das Studium des Verhaltens von Transuranen in Böden und geologischen Formationen.

Bei der Dekontamination von Primärkreisläufen wurde unter Zuhilfenahme von Literaturdaten ein Versuchsprogramm erarbeitet, das weitere Informationen über die Bildung von Passivierungsschichten und den Einbau von Aktivierungsprodukten an den Wänden dieser Kreisläufe liefern soll. Die Entwicklung eines wirksamen flüssigen Reinigers für Oberflächen aller Art wurde abgeschlossen. Er ist mit den gängigen Konzentrierungs- und Verfestigungsprozessen für radioaktive Abwässer voll verträglich. Versuche zur Reinigung kontaminierter metallischer Oberflächen mit Salzsäure wurden aufgenommen. Zur Dekontamination von Natriummetall durch Destillation im Hochvakuum wurde eine Laboranlage entwickelt und aufgebaut. Im Fachnormenausschuß Kerntechnik 2.6 konnte ein wesentlicher Beitrag zur Erstellung der Norm DIN 25415 (Dekontamination von Oberflächen, Verfahren zur Prüfung der Dekontaminierbarkeit von Oberflächen) geleistet werden. Nach der Anfertigung einer Literaturstudie wurde mit den allerdings wenigen verfügbaren Daten ein Versuchsprogramm erarbeitet, mit dem die Parameter ermittelt werden können, die zur Abschätzung des Vorrückens von Transuranen in Böden und geologischen Formationen in großem Zeitraum notwendig sind.

Projektgruppe

Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens VERA II wurde im wesentlichen die Diskussion mit den Gutachtern über die Sicherheit der Anlage gegen Einwirkungen von außen fortgesetzt.

Im Salzbergwerk Asse wurde die Einlagerung schwach- und mittelaktiver Abfälle fortgesetzt. Neben den abgeschirmten Transportbehältern wurden auch verlorene Einzelabschirmbehälter aus Beton für den Transport von Abfallfässern entwickelt. Die Planungsarbeiten für die Einlagerung hochaktiver Abfälle und für die Errichtung einer Prototyp-Kavernenanlage wurden fortgeführt.

Das Genehmigungsverfahren zur Einleitung von tritiumhaltigen Abwässern in eine erschöpfte Bohrung des Erdölfeldes Leopoldshafen bei Karlsruhe hat sich verzögert.

Betriebsgruppe

Im Jahr 1973 traten im Bereich der Abwasserdekontamination Schwierigkeiten auf, die durch die Verarbeitung mittelaktiver Abwässer und organischer Lösungsmittel verursacht waren. Sie beeinflussten auch die anderen Betriebsbereiche durch erhöhten Anfall an Abfällen, Dekontaminationsarbeiten und Transportleistungen.

Der Betriebsablauf in der Abwasserdekontaminationsanlage war weiterhin durch umfangreiche Umbau- und Reparaturarbeiten gekennzeichnet. Trotzdem konnte ein neuer Brüdenkompressionsverdampfer, wenn auch mit erheblichen Schwierigkeiten während des Einbaues, in Betrieb genommen werden. Die Verarbeitung der Verdampferkonzentrate in der Bituminierungsanlage verlief sehr zufriedenstellend.

Zur langfristigen Lösung der Probleme bei der Verarbeitung von mittelaktiven Abfällen in der Abwasserdekontaminationsanlage wurde mit der Planung einer neuen Anlage (MAVA) begonnen.

Die Einengungsanlage hatte im Berichtsjahr den bisher höchsten Durchsatz aufzuweisen. Sowohl der Verbrennungsofen als auch die Paketierung sind bei zweischichtigem Betrieb an der Grenze ihrer Kapazität angelangt. Der Betrieb verlief weitgehend reibungslos. Durch Einbau eines Rauchgas-Naßwäschers in das Abgassystem der Anlage soll die Qualität der Rauchgase weiter verbessert werden. Weitere Änderungen an Filter- und Boxeinrichtungen sollen die Betriebssicherheit der Anlage erhöhen. Die Behandlungszelle der FERAB-Anlage wurde in diesem Jahr in Betrieb genommen.

In der Gerätedekontamination und beim Deko-Trupp sind die Dienstleistungen speziell für die Abwasserdekontamination erheblich angestiegen.

Der Betrieb im Klärwerk verlief im Berichtszeitraum ohne besondere Vorkommnisse.

1. INTRODUCTION AND SUMMARY

This report provides a survey of work performed by the Decontamination Service in 1973.

Laboratory Group

Investigations into bitumen-sodium nitrate-mixtures were carried on by irradiation and fire extinguishing experiments. An extruder-evaporator in laboratory scale corresponding to the operating facility was delivered and installed for bituminization experiments.

Work preceding the erection of a technical-scale equipment for the destruction of nitric acid present in radioactive waste solutions included corrosion studies to find out an adequate material. For final purification of both aqueous and organic waste solutions methods based on ion exchangers or adsorption agents have been developed.

Laboratory tests on the vitrification of high-level fission products related to the fabrication and composition of the glass as well as to analytical work. In addition to other equipment problems the principal question studied in the pilot plant was whether the vitrifying substances prior to being sprayed in the calcinator should be added to the denitrated fission product solution or to the melting crucible as a pre-fabricated glass frit. Work on the solidification of fission products by means of a thermite reaction covered the optimization of the reaction mixture and the investigation of the physical and chemical properties of the product.

Decontamination Group

In 1973 development work performed by the decontamination group concentrated on three main points, the decontamination

of primary loops in pressurized water reactors, the development of purifiers and purifying methods, and the examination of the behavior of transuranium elements in soils and geological formations.

As to the decontamination of primary loops a test program largely based on literature data has been elaborated, which is to provide additional information on the formation of passivating layers and on the deposition of activation products on the walls of these loops. The development of an effective purifier for any types of surfaces was terminated. It is fully compatible with the current concentration and solidification processes for radioactive waste waters. Experiments were initiated to determine the suitability of salt melts in cleaning contaminated metal surfaces. A laboratory-scale facility was developed and erected, which is used to decontaminate sodium metal through distillation in the high vacuum. In the German Standard Association, Nuclear Technology Section 2.6, a major contribution was made to complete the German standard DIN 25415 (decontamination of surfaces, methods to examine the decontamination behavior of surfaces). Following the elaboration of a literature study a test program was prepared from only few data available, which allows to determine the parameters required in the estimate of the spread of transuranium elements in soils and geological formations over an extended period of time.

Project Group

Within the framework of the VERA II licensing procedure the principal task consisted in carrying on the discussion with the experts on the security of the facility from external influences.

The storage of low and medium level wastes in the ASSE salt mine was continued. Besides the shielded transport casks

individual lost shielded casks of concrete were developed for the transport of waste drums. Planning was carried on with respect to the storage of high level waste and the construction of a prototype cavity system.

The licensing procedure on the introduction of tritium bearing waste waters into an abandoned bore hole of the mineral oil deposit of Leopoldshafen near Karlsruhe has been delayed.

Operating Group

In the year 1973 some difficulties arose in the field of waste water decontamination caused by the processing of medium level waste waters and organic solvents. They also influenced the other activities through the increase of wastes, decontamination work and transport services.

The operation in the waste water decontamination facility was again characterized by extensive conversions and repair work. Nevertheless, a new vapor compression evaporator started operation, although after considerable difficulties occurring during installation. The evaporator concentrates were very satisfactorily processed in the bituminization facility.

Planning was initiated of a new facility (MAVA) allowing a long-term solution of the problems existing in processing medium level wastes in the waste water decontamination facility.

The reduction facility achieved its maximum throughput in year of report. Both the incineration furnace and the packaging facility have reached the limits of their capacities in two-shift operation. The operation was relatively trouble-free. The quality of the flue gas is to be further improved by installation of a flue gas wet scrubber into the gas discharge system of the facility. Additional modifications at the filter and box installations are expected to increase the ope-

ration safety of the plant. The processing cell of the FERAB facility started operation this year.

Services performed by the equipment decontamination and decontamination teams and specifically related to waste water decontamination have largely increased in number.

The sewage clarification plant was operated without noticeable events taking place during the period of reporting.

2. LABORGRUPPE

W. Hild

2.1. Fixierung radioaktiver Konzentrate in Bitumen

W. Kluger

Bestrahlungsversuche

Die externen Bestrahlungsversuche an Bitumen/ NaNO_3 -Gemischen wurden 1973 abgeschlossen.

Das für die Untersuchungen verwendete Produkt ("Z"-Produkt) war bereits früher im Extruder-Verdampfer ZDS-T 120 (Werner + Pfeleiderer) unter praxisnahen Bedingungen hergestellt worden und hatte folgende Zusammensetzung: 57,2^o/o Ebanon 15, 42^o/o NaNO_3 , 0,75^o/o H_2O , 0,05^o/o NaOH . Die Dichte betrug 1,387 g/cm³, die Größe der inkorporierten Salzkristalle lag bei 10 bis 30 μ .

Um die Bildung von Radiolysegasen in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis zu untersuchen, wurden Proben von je 10 g dieses Produktes in Glasampullen (etwa 60 ml Inhalt) unter 300 Torr Luft bzw. 300 Torr Argon eingeschmolzen und mit 10 MeV-Elektronen im Linearbeschleuniger * oder mit γ -Strahlen in der γ -Bestrahlungseinrichtung des Brennelement-Lagerbeckens des FR 2 ** bis zu einer integralen Dosis von 100 Mrad bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde das Gasvolumen in den

* 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 sichergestellt, daß sich die Proben nicht über 40^oC erwärmten.

**mittlere γ -Dosisleistung 10⁵R/h

Ampullen mit Hilfe einer Toepler-Pumpe gemessen. Die Zusammensetzung der in den Ampullen nach der Bestrahlung befindlichen Gase wurde gaschromatographisch ermittelt *. Nichtbestrahlte Proben (Blindwerte) wurden analog untersucht und bei der Auswertung der Bestrahlungsversuche berücksichtigt.

Der Hauptbestandteil der Radiolysegase ist, wie auch bei früheren Versuchen festgestellt wurde, Wasserstoff **. In den Abb. 1 bis 4 sind die bei der Radiolyse des "Z"-Produktes durch γ -Strahlen bzw. 10 MeV-Elektronen gebildeten Wasserstoffmengen (cm^3/g Produkt) in Abhängigkeit von der integralen Dosis aufgetragen. Danach kann der durch Radiolyse gebildete Wasserstoff proportional der absorbierten Dosis gesetzt werden.

Die bei Bestrahlung der Proben unter Einschluß in Glasampullen (300 Torr Argon bzw. 300 Torr Luft) mit γ -Strahlen bzw. 10 MeV-Elektronen bei einer integralen Dosis von 100 Mrad erhaltenen Werte an gebildetem Wasserstoff liegen zwischen 0,4 und 0,5 cm^3/g Probe. Diese Werte sind vergleichbar mit den bei früheren Bestrahlungsversuchen gefundenen Meßwerten [1]. Im allgemeinen wurden die bestrahlten Proben vor der Gasanalyse aufgeschmolzen, um auch die in der Bitumenmatrix nach der Bestrahlung möglicherweise noch vorhandenen Radiolysegase freizusetzen. Bei einer Versuchsreihe wurden die bestrahlten Proben vor der Gasanalyse nicht aufgeschmolzen. Wie ein Vergleich der Abbildungen 3 und 4 zeigt, waren praktisch keine Unterschiede festzustellen.

* Für die gaschromatographische Bestimmung danken wir Herrn Dr. Rudolph und Herrn Kerner.

** Neben Wasserstoff entstehen bei der Radiolyse noch kleinere Mengen an leichten Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der von uns früher durchgeführten externen Bestrahlungsversuche lassen sich dafür folgende Durchschnittswerte angeben:

CH_4 , C_2H_x ca. 15% der Wasserstoffvolumina (CH_4 und C_2H_x liegen in etwa gleichen Volumenanteilen vor)
 C_3H_x , C_4H_x rund 1% der Wasserstoffvolumina.

Abb.1

Wasserstoffbildung bei Bestrahlung
eines Bitumen / NaNO_3 - Gemisches ("Z"-Produkt)
unter Einschluß in Glasampullen
(300 Torr Argon, bzw 300 Torr Luft)
mit γ -Strahlen im BE-Lagerbecken des FR 2.
Mittlere γ -Dosisleistung 10^5 R/h
(Die Proben wurden vor der Gasanalyse
aufgeschmolzen 1h 65°C , 1h 150°C)

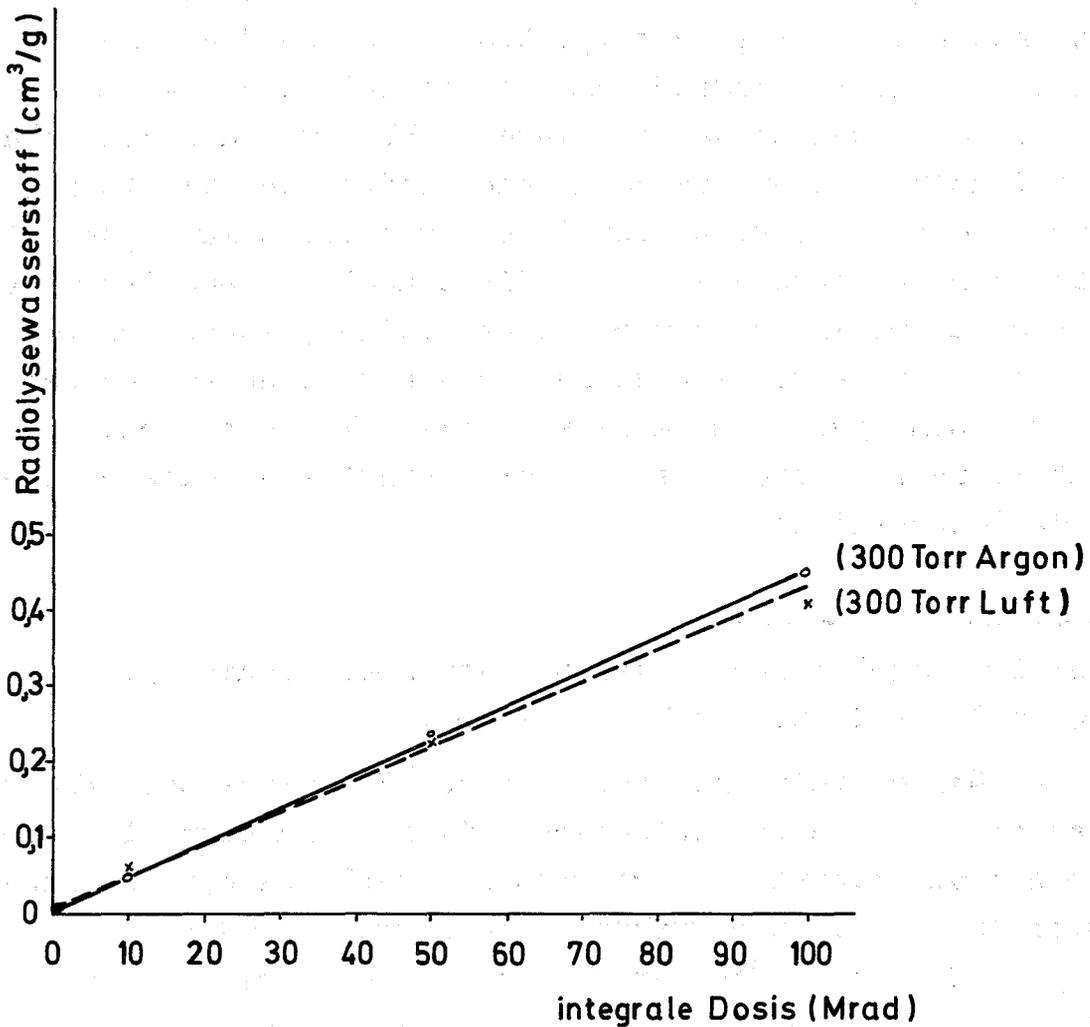


Abb.2

Wasserstoffbildung bei Bestrahlung
eines Bitumen/ NaNO_3 -Gemisches ("Z"-Produkt)
unter Einschluß in Glasampullen (300 Torr Argon)
mit 10 MeV-Elektronen im Linac.

(Die Proben wurden vor der Gasanalyse
aufgeschmolzen 1h 65°C , 1h 150°C)

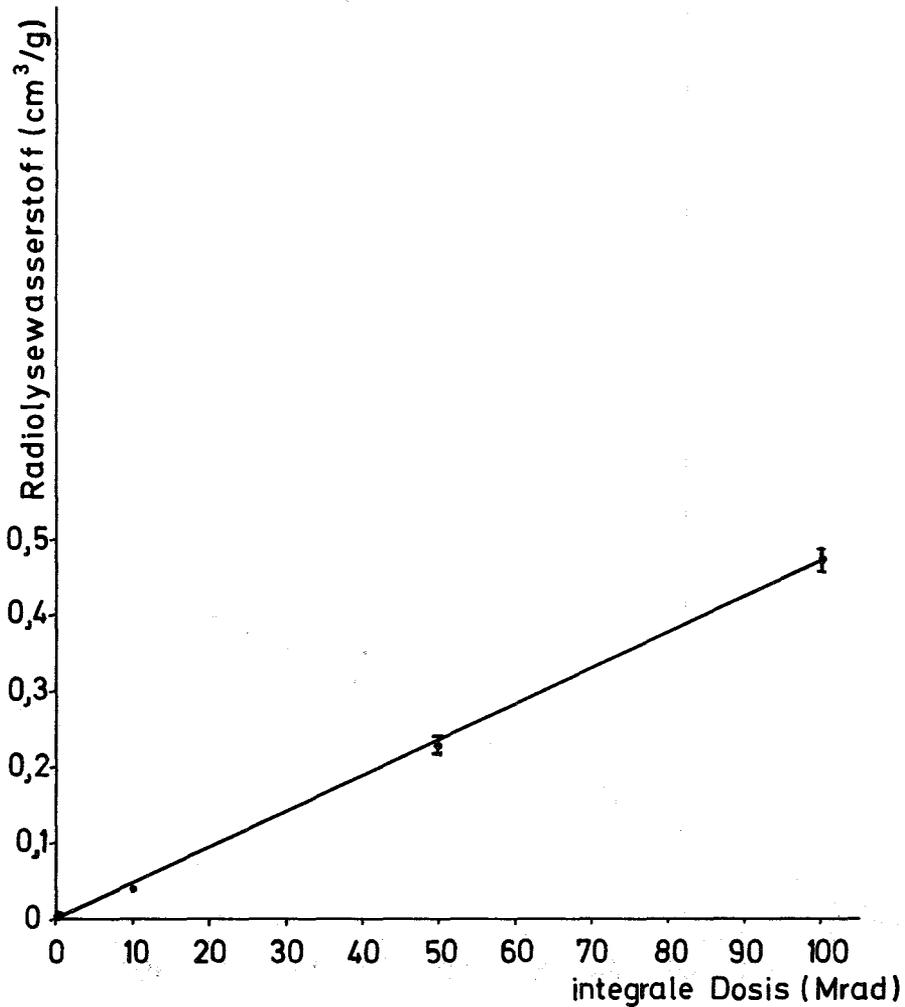


Abb. 3

Wasserstoffbildung bei Bestrahlung
eines Bitumen / NaNO_3 - Gemisches ("Z"-Produkt)
unter Einschluß in Glasampullen (300 Torr Luft)
mit 10MeV-Elektronen im Linac.
(Die Proben wurden vor der Gasanalyse
aufgeschmolzen 2 h 110°C , 2 h 160°C)

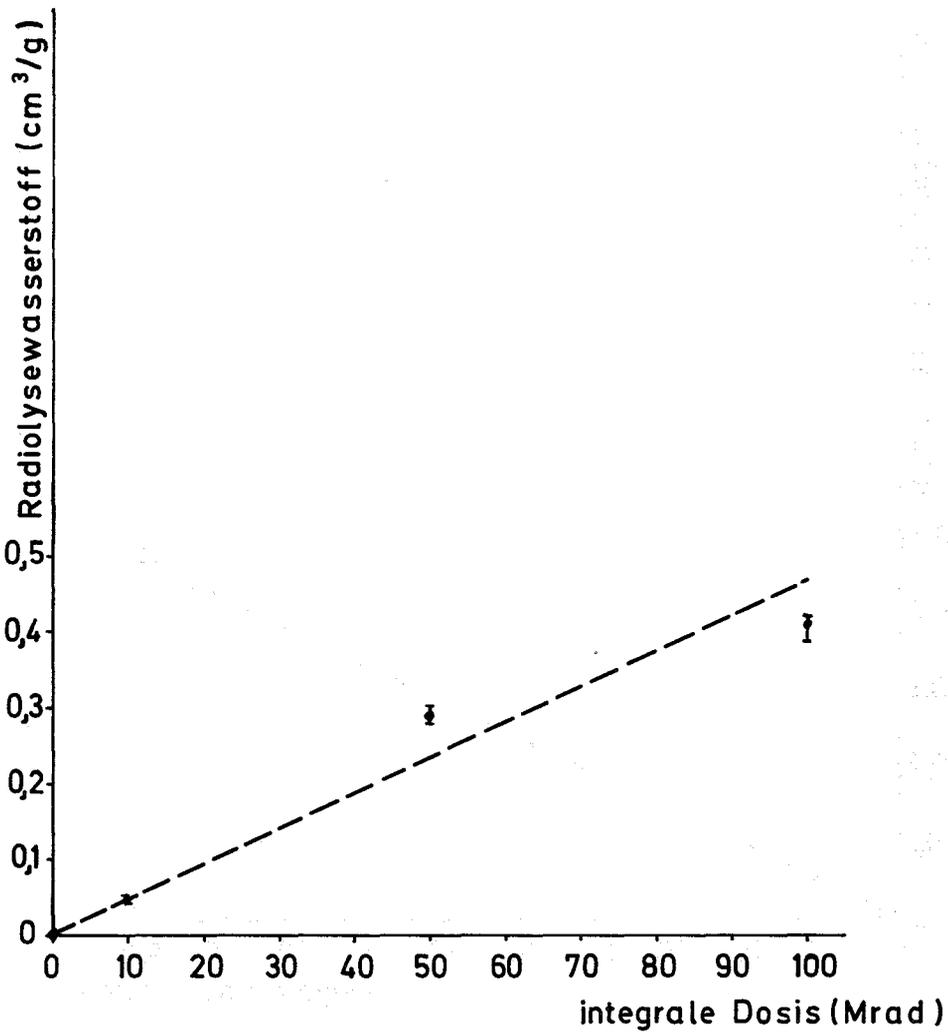
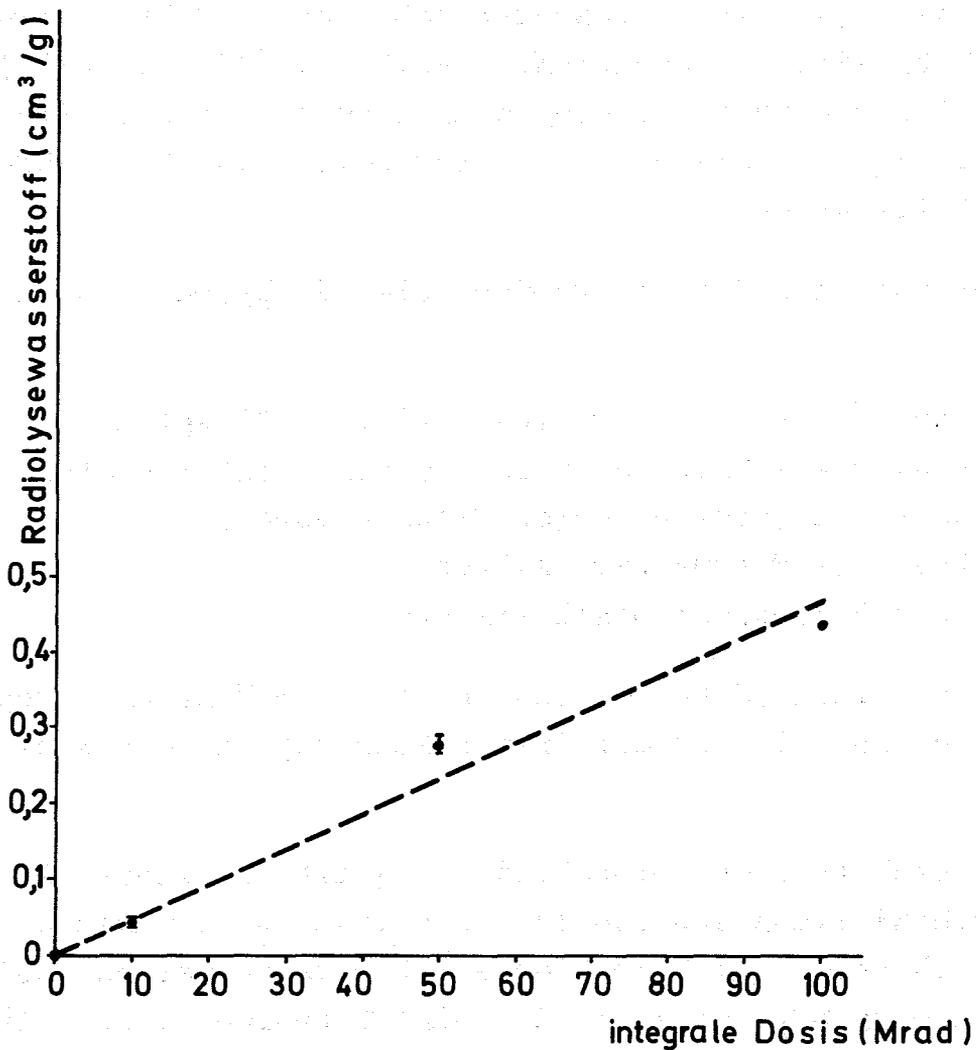


Abb. 4

Wasserstoffbildung bei Bestrahlung
eines Bitumen / NaNO_3 - Gemisches ("Z"-Produkt)
unter Einschluß in Glasampullen (300 Torr Luft)
mit 10MeV-Elektronen im Linac.
(Die Proben wurden vor der Gasanalyse
nicht aufgeschmolzen)



Als zusätzliches Ergebnis zeigte sich bei den in Glasampullen unter 300 Torr Luft eingeschlossenen Proben (auch bei den nichtbestrahlten), daß das Volumenverhältnis N_2/O_2 im Vergleich zu dem N_2/O_2 -Verhältnis von Luft deutlich erhöht ist. Das läßt den Schluß zu, daß vom Bitumen Sauerstoff aufgenommen wird. Dieser Effekt dürfte auch die von W. Fischer und W. Körner [2] bei der Bestrahlung von Bitumen/ $NaNO_3$ -Gemischen in Luft gemachte Beobachtung erklären, daß bei der Bestrahlung der Proben in Luft am Anfang eine Verringerung des gesamten Gasvolumens auftritt.

Abbrand- und Löschversuche

Zur Abrundung der bereits früher durchgeführten Abbrandversuche wurden 1973 einige Löschversuche durchgeführt. Dazu wurden 87 kg eines Bitumen/ $NaNO_3$ -Gemisches (42 o/o $NaNO_3$) in eine 175 l-Einsatztrommel eingeschlossen und in eine Blechwanne gestellt, in die 50 l leichtes Heizöl und 2 kg Sägespäne gefüllt waren.

Nach Inbrandsetzen des Öls wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- 2 Minuten: Der Deckel der Einsatztrommel fliegt ab.
- 4 Minuten: Der Inhalt des Fasses brennt deutlich sichtbar.
- 8 Minuten: Bis jetzt normaler Bitumenabbrand.
- 9 Minuten: Die Flamme wird heller.
- 15 Minuten: Beginn der Löschversuche.

Als erstes werden 72 kg CO_2 innerhalb von 3 Minuten versprüht. 1,5 Minuten nach Beginn der Brandbekämpfung ist das Feuer gelöscht.

1 Minute nach Ende der Brandbekämpfung mit CO_2 wieder leichte Rauchentwicklung aus dem Faß. Das Produkt im Faßinnern brennt noch (ca. 1 cm hohe Flamme). Daraufhin werden zusätzlich noch 6 kg CO_2 direkt in die Einsatztrommel versprüht. Das Feuer erlischt nun vollständig.

Weitere Löschversuche wurden mit Löschpulver bzw. Schaum durchgeführt. Unter Berücksichtigung aller Aspekte (einschließlich der Ausbreitung der Bodenkontamination in der unmittelbaren Umgebung durch das Löschmittel) ist von den untersuchten Mitteln CO_2 am geeignetsten.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Kühlung durch das Löschmittel in dem speziellen Fall ein wichtiger Faktor für die Brandbekämpfung ist.

Festlegung von Maximalwerten für die spezifische Aktivität bituminierter radioaktiver Rückstände im Hinblick auf die Endlagerung

In Zusammenarbeit mit ASS wurden die Temperaturprofile in Salzkavernen, die z.B. mit bituminierten radioaktiven Rückständen gefüllt sind, in Abhängigkeit vom Kavernendurchmesser und von der spezifischen Aktivität der Bitumenprodukte berechnet.

Für die Modellrechnung wurden folgende Annahmen gemacht:

- 1.) Die Kavernen sind homogen mit den bituminierten Rückständen gefüllt, welche satt an der umgebenden Salzwand anliegen.
- 2.) Die als konstant angenommene Randtemperatur beträgt 30°C .
- 3.) Die Nuklidzusammensetzung entspricht Spaltprodukten mit einer Bestrahlungszeit von 1 Jahr und einer Kühlzeit von 600 Tagen.
- 4.) Die Wärmeleitfähigkeit der bituminierten radioaktiven Rückstände (Bitumen/Salz-Gemische) ändert sich nur wenig mit der Temperatur.

Es wurde ein thermischer Leitfähigkeitskoeffizient von $\lambda = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$ bei 30°C zugrundegelegt. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 5 dargestellt.

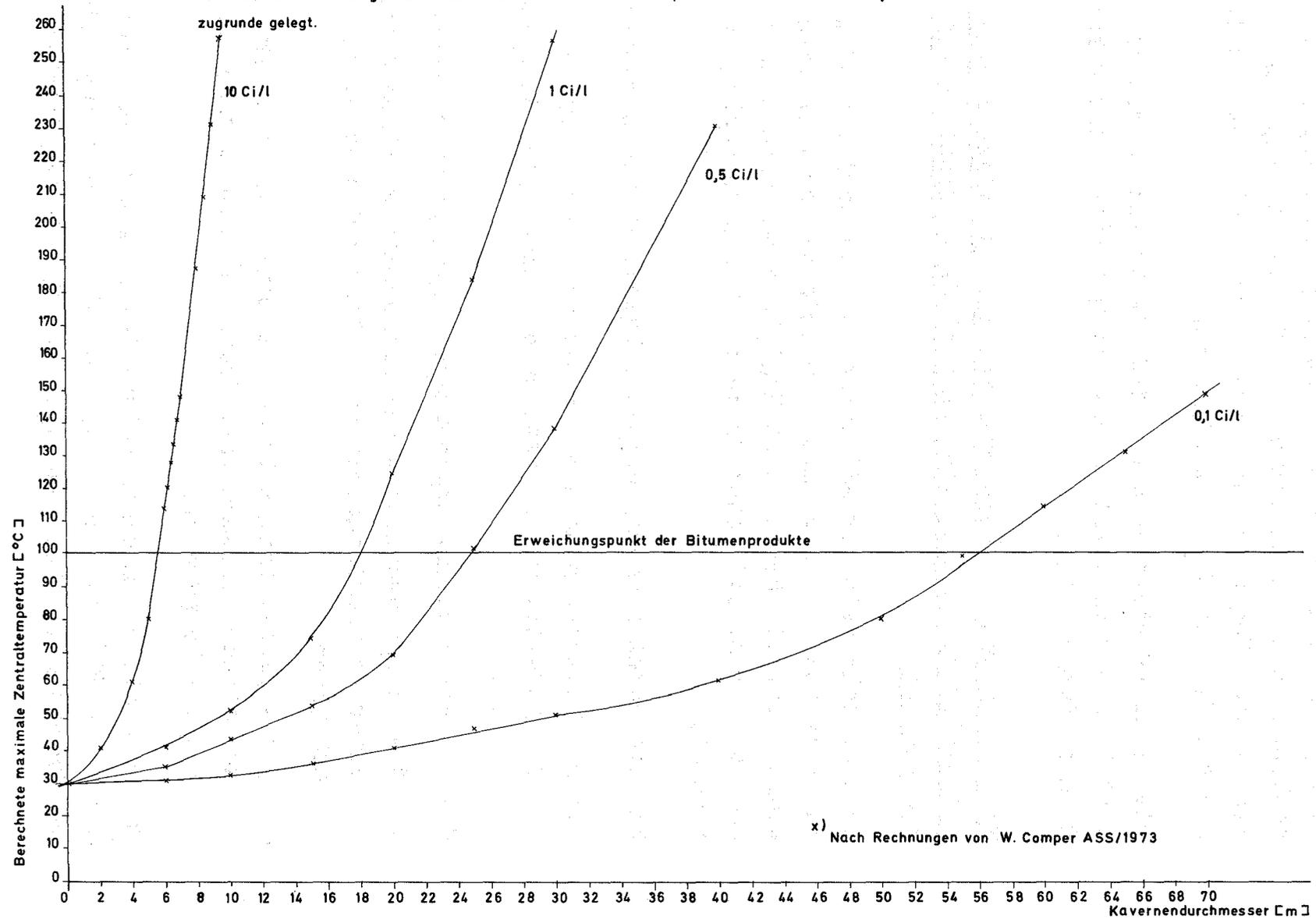
Abb. 5

Berechnete^{x)} maximale Zentraltemperatur bei Füllung von Salzkavernen mit Bitumen-Salzgemischen in Abhängigkeit vom Kavernendurchmesser und der spez. Aktivität der Produkte.

Die Temperatur im Randgebiet wurde mit 30°C angenommen.

Alter der Spaltprodukte: 600d, $T_B = 1a$

Der thermische Leitfähigkeitskoeffizient bei der Oberflächentemperatur 30°C wurde mit $\lambda = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ Grad C}^{-1}$ zugrunde gelegt.



x) Nach Rechnungen von W. Comper ASS/1973

Installation der ZDS-T28

Die von Werner + Pfleiderer 1973 gelieferte Schneckenmaschine ZDS-T28 vom Extruder-Verdampfertyp (Wasserverdampfungsleistung 3 bis 4 kg/h) wurde mit dem für Bituminierungsversuche notwendigen Zubehör (Heizung, Schmelzkessel, Pumpen, Kühlung) installiert (Abb. 6).

Die Maschine entspricht in ihrem Aufbau der in der Betriebsabteilung der ADB aufgestellten großen Maschine ZDS-T 120. Es lassen sich mit ihr wie in der großen Maschine homogene Bitumen/Salz-Gemische mit kleiner Teilchengröße der Salze herstellen.

Erste Funktionstests auf der ZDS-T28 wurden noch 1973 durchgeführt.

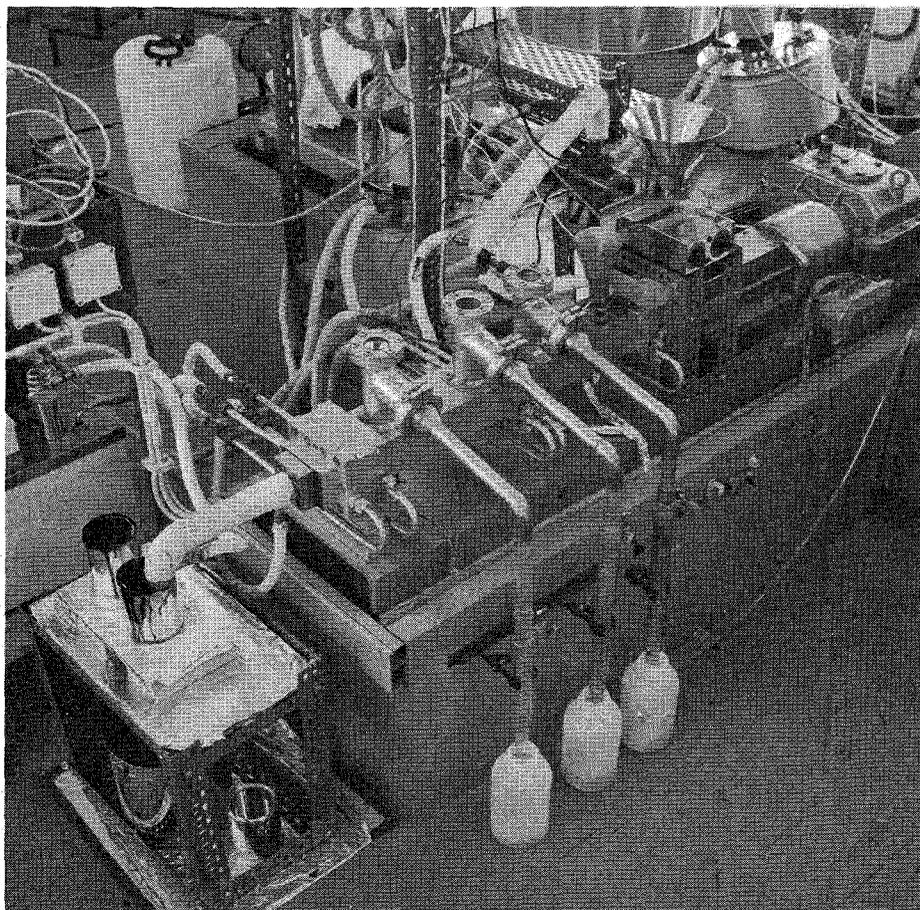


Abb. 6 Extruder-Verdampfer ZDS-T28 (Werner + Pfleiderer) für Bituminierungsversuche.

2.2. Zerstörung von Salpetersäure

S. Drobnik

Als Vorarbeit zum Bau einer technischen Apparatur für die Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfallösungen wurden im Jahre 1973 Korrosionsuntersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Werkstoffs vorgenommen.

Als Probematerial dienten Blechplättchen aus verschiedenen Werkstoffen (Tabelle 1). Sie waren zwischen 1,2 und 6mm dick und hatten eine Oberfläche von 43 bis 180 cm². Vor den Versuchen wurden sie mit Leichtbenzin entfettet und 15 Minuten in einer Lösung von 5,2 % HNO₃ und 1,2 % HF in destilliertem Wasser gebeizt, anschließend abgespült, getrocknet und gewogen.

Die Probeplättchen wurden in die bereits früher [3] beschriebene Pilot-Denitrierungsapparatur an verschiedenen Stellen eingebaut, nämlich im Reaktionsraum, im Dampfraum, wo sie den Dämpfen von Ameisensäure und Wasser und den Reaktionsprodukten CO₂, N₂O und NO bei etwa 100°C ausgesetzt waren, und im unteren Teil des Rückflußkühlers, wo sie mit dem Ameisensäurerücklauf bei etwa 85°C in Berührung kamen. Im Reaktionsgefäß wurde die für die Denitrierung notwendige Menge an 85proz. Ameisensäure vorgelegt und eine vereinfachte salpetersaure Modellösung, die Nitrate von Na, Ca, Fe, Co, Ni, Te, Pb, Co, Mo und Mn enthaltend, bei Siedehitze zugegeben. Nach 5 Stunden Dosierzeit und 3 Stunden Nachreaktion wurde das Gemisch abgekühlt. Am folgenden Tag wurden die Proben entnommen, mit einer Kunststoffbürste und dest. Wasser von lose anhaftendem Niederschlag gereinigt, getrocknet und gewogen.

In weiteren Versuchen wurden Probeplättchen 24 Stunden lang in der 4 m salpetersauren Modellösung bei Siedetemperatur (105°C) und 100 Stunden in siedender 85proz. technischer Ameisensäure gehalten. Da Luft die Korrosion beschleunigt, wurden in einem Versuch mit Ameisensäure die Plättchen nur zur Hälfte eingetaucht.

Tabelle 1 Prüfung der Korrosionsbeständigkeit -untersuchte Werkstoffe

Nr.	Werkstoff Nr.	Materialbezeichnung	Lieferant	Zusammensetzung in %										
				C max	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	N	Ta	Ti	Si	Mn
1	1.4301	AS 2 W	Böhler	0,05	18,5	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1.4401	AS 4 W	"	0,05	17,5	11	2,0	-	-	-	-	-	-	
3	1.4585	SAS 10	"	0,07	17,5	22	3	2	+	-	-	-	-	
4	1.4505	SAS 8	"	0,06	17,5	19,5	2	2	+	-	-	-	-	
5	1.4436	EAS 4 M	"	0,03	17,5	13	2,8	-	-	-	-	-	-	
6	1.4439	ASN 5 W	"	0,04	17	13	4,5	-	-	0,15	-	-	-	
7	1.4465	Remanit 2525	DEW	0,03	25	25	2,4	0,06	0,01	0,16	0,01	0,01	-	
8	-	ASN 7 W	Böhler	0,05	17,5	16,5	7	1,8	-	0,18	-	-	-	
9	1.4477	SAST 7	"	0,06	25	25	2,25	-	-	-	-	+	1	
10	1.4401	V 4 A Supra	DEW	0,07	17,5	12	2,25	-	-	-	-	-	1	
11	-	SAS 20	Böhler	0,07	23	27	3	0,3	+	-	-	-	-	
12	-	Carpont 20 Sb 3	Zapp	0,07	20	34	3,5	-	1	-	1	-	1	
13	-	Inconel 625	"											
14	1.4577	Remanit	DEW	0,05	25	25	2,3	0,15	-	0,02	-	0,5	-	
15	2.4858	"	"	0,01	21	40	3	1,85	0,02	0,1	0,02	0,37	-	
16	2.4858	Incoloy 825	Zapp	0,05	22	42	3	2	-	-	-	0,7	0,5	
17		EAS 2 Si	Böhler	0,02	18	15	-	-	-	-	-	-	4	
18	1.4435	ALC 183 Novonox	St.Südwest- falen	0,03	17,5	13	2,75	-	-	-	-	-	1	
19	1.4406	ALC 182 h Novonox	"											
20	1.4571	A 182 Z Novonox	"	0,1	17,5	11,5	2,25					+	0,1	
21	1.4429	ALC 183 h Novonox	"											
22	1.4438	ALC 184 Novonox	"	0,03	18	16	3,5	-	-	-	-	-	1	
23		223 Novovox	"											
24	2.4819	Hasteloy C-273	"	0,02	16	60	16	-	-	-	-	-	0,05	
25	3.7065	Titan 180	Zapp	-	-	-	-	-	-	-	-	99,5	-	
26	-	Monel PSC 5091	"											
27	2.4360	Monel 400	"	0,16	-	63	-	31	-	-	-	-	0,5	

Die bei diesen Versuchen gemessenen Korrosionsraten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sofern sich auf den Probestättchen eine Ablagerung gebildet hatte, wurde diese vor der Bestimmung der Korrosionsrate mittels 10proz. Salpetersäure aufgelöst. Das war bei allen Materialien der Fall, die mit Modellösung in Berührung gekommen waren, mit Ausnahme der Proben aus Monel (Nr. 26 und 27), bei denen Lochfraß, starker Angriff auf die Schweißnaht und Risikorrosion auftraten.

Die Ablagerungen bildeten eine harte, gelbbraune Schicht und entstanden vermutlich durch Zersetzung der Nitrate infolge der Denitrierung. Während eines Versuches von 8 Stunden Dauer bilden sie sich mit einer Geschwindigkeit zwischen 2,1 und 2,3 g/m²·h. Bei Proben, die für 33 Versuche (250 Stunden) in der Apparatur gelassen worden waren, erreicht die Kruste eine Dicke von 0,1 bis 0,2 mm, entsprechend einer Ablagerungsgeschwindigkeit von 0,9 g/m²·h. Sie blättert dabei schon teilweise ab (Abb. 7). Eine Untersuchung mit der Mikrosonde ergab, daß sie die Elemente Pb, Mo, Cr, Te und Fe enthält, die fast gleichmäßig verteilt sind.

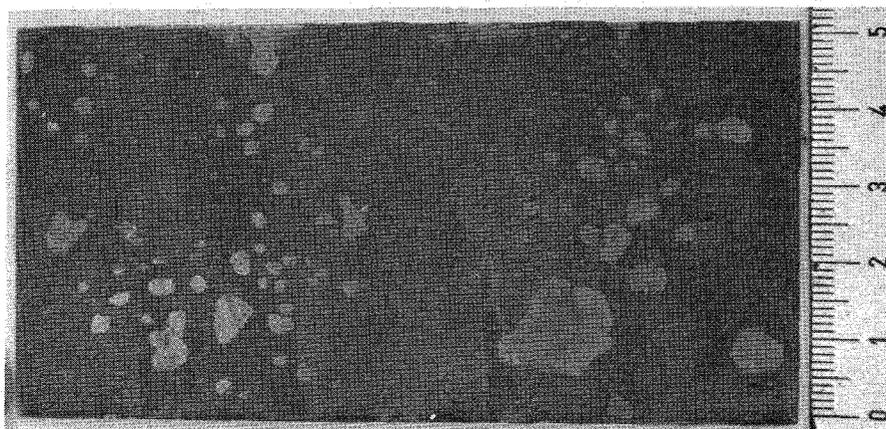


Abb. 7 Niederschlagsbildung auf einem Stahlplättchen nach 250 Std. Aufenthalt im Reaktionsraum der Denitrierung mit Ameisensäure.

Tabelle 2 Prüfung der Korrosionsbeständigkeit - Korrosionsraten [g/m²·h]

	beim Denitrieren			in der siedenden Modell- lösung Dauer 24 Std.	in siedender 85proz. Ameisensäure	
	in der Reak- tionslösung 33 Versuche Dauer 250 Std.	im Dampf- raum 10 Versuche Dauer 80 Std.	Im Rück- lauf bei 85°C 33 Versuche Dauer 250 Std.		Dauer 100 Std.	belüftete Säure (Dreiphasen- grenze) Dauer 24 Std.
1	< 0,001	-	0,007	0,012	0,34 +	-
2	0,024	-	0,004	0,038	0,28 +	-
3	< 0,001	0,002	0,007	0,012	0,10	0,51
4	< 0,001	-	0,007	0,031	0,09	1,24 +
5	< 0,001	-	0,004	0,004	0,14 +	1,04
6	< 0,001	0,001	0,010	0,002	0,36 +	-
7	< 0,001	0,009	0,003	0,037	0,14 +	1,67 +
8	< 0,001	-	0,008	< 0,001	0,21 +	-
9	< 0,001	0,008	0,006	0,118 +	0,28 +	-
10	< 0,001	-	0,006	0,007	0,19 +	-
11	< 0,001	0,031	0,006	0,005	0,10	0,60
12	< 0,001	-	0,003	< 0,001	0,09	0,91
13	< 0,001	0,007	0,003	< 0,001	0,05	-
14	< 0,001	0,008	-	0,005	0,11	1,06
15	< 0,001	0,008	-	0,023	0,05	1,02
16	< 0,001	-	-	0,013	0,05	0,47
17	< 0,001	-	-	0,015	0,40 +	-
18	< 0,001	-	-	0,028	0,21 +	-
19	< 0,001	-	-	0,005	0,09	2,93 +
20	-	-	-	0,014	0,20 +	-
21	-	-	-	0,014	0,24 +	-
22	-	-	-	< 0,001	0,18 +	-
23	-	-	-	< 0,001	0,48 +	-
24	-	-	-	0,700 +	0,03	-
25	0,008	-	-	0,013	< 0,001	-
26	53,0 +	-	-	-	-	-
27	80,0 +	-	-	-	-	-

+ Aufgrund der hohen Korrosionsgeschwindigkeit von weiteren Tests ausgeschlossen.

Mit den vier Blechproben, die die höchste Korrosionsbeständigkeit zeigten, nämlich SAS 10 (Nr. 3), SAS 20 (Nr. 11), Remanit 4858 (Nr. 15) und Incoloy 825 (Nr. 16), wurden in einer kleinen Laborapparatur Versuche mit einer salpetersauren Modellösung, die möglichst genau den hochaktiven Abfalllösungen aus dem PUREX-Prozeß entsprach, durchgeführt. Nach fünf Denitrierungsansätzen (insgesamt 40 Stunden) wurden die Probeplatten abgespült, getrocknet und gewogen. Auf den Platten hatte sich mit einer Ablagerungsgeschwindigkeit von $0,007 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ eine lose anhaftende Schicht gebildet; darunter befand sich eine fest haftende Schicht (Bildungsgeschwindigkeit $0,002 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$). Nach Ablösen dieser Schicht mittels Salpetersäure ließ sich kein Gewichtsverlust der Plättchen feststellen. Eine Untersuchung der Ablagerung mit einer Mikrosonde zeigte, daß sie die Elemente Fe, Cr, Ni, Mo, Zr, Te, Pd, Rh, Ru, Ag, Ce, Y, La, Pr und Nd enthält und daß die Verteilung ungleichmäßig ist.

Bei der endgültigen Wahl des Werkstoffes wurden die Angaben in den Firmenprospekten berücksichtigt, wobei folgende Kriterien herangezogen wurden:

- Resistenz gegen Lochfraß, Spannungsrißkorrosion, interkristalline Korrosion,
- Resistenz gegen Salpetersäure, die noch Nitrate, Phosphate, Sulfate und Fluoride in geringen Konzentrationen enthält,
- Resistenz gegen siedende Ameisensäure aller Konzentrationen,
- es darf keine Wärmebehandlung (Abschreckung) nach dem Bau der Apparatur erforderlich sein.

Als besonders geeignet erwies sich Incoloy 825 der Firma Nickel Alloys International SA (Nr. 16 in Tabelle 1 und 2). Es hat die Werkstoff-Bezeichnung 2.4858 und unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung geringfügig von dem Produkt Remanit 4858 der Fa. DEW (Nr. 15), das eine etwas höhere Korrosionsrate hat. Incoloy 825 wird in der Kerntechnik häufig als

Baumaterial für Verdampfer eingesetzt. Aus den Korrosionsraten von Tabelle 2 lassen sich folgende Korrosionsgeschwindigkeiten für dieses Material berechnen :

	Korrosionsgeschwindigkeit (mm/Jahr)
Denitrierung in Chargen	0,001
Siedende Modellösung	0,014
Siedende Ameisensäure	0,05
Siedende Ameisensäure unter Belüftung	0,5

Neben den Korrosionstests wurden im Jahre 1973 insgesamt 3000 l Modellösung in Chargen denitriert. Dabei wurden der Verlauf von Druck und Temperatur sowie Menge und Zusammensetzung der entwickelten Gase, des Kondensats und der Reaktionsmischung verfolgt sowie Fragen der Steuerung, Automatisierung und Sicherheit untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse führten zur Konstruktion einer technischen Apparatur, die die Denitrierung hochaktiver Abfallösungen in Chargen von 200 l erlaubt.

Die diskontinuierlichen Denitrierungsversuche sollen 1974 abgeschlossen werden.

2.3. Untersuchungen zur Abwasserdekontamination - Reinigung von Destillaten

S. Drobnik

Die Wiederaufarbeitungsanlage WAK liefert jährlich über 1000 m³ mittelaktive Abwässer mit einer Aktivität bis zu 1 Ci/m³ an die ADB. Diese enthalten neben Salpetersäure und Salzen auch organische Stoffe wie Komplexbildner, waschaktive Substanzen und Zersetzungsprodukte des Extraktionsmittels. Ihre Aufarbeitung geschieht durch Einengen in einem Brüdenkompressionsverdampfer bei pH 10 auf eine Endkonzentration von 20 Gew.°/o Trockenrückstand. Der Einengungsfaktor liegt zwischen 5 und 200, abhängig vom Salzgehalt der Abwässer [4]. Die bei der Verdampfung von mittelaktiven Abwässern erzielten Dekontaminationsfaktoren von 10⁵ bis 10⁶ genügen nicht, im Destillat die für abgeleitete Wässer maximal zulässige Aktivitätskonzentration zu erreichen.

Zusammensetzung und Eigenschaften einiger dieser Destillate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

In der Regel schwimmen auf der Oberfläche der Destillate einige Öltröpfchen; nach einigen Tagen bildet sich eine dünne weiße, wachsartige Schicht. Nach zwei Wochen schieden sich bis zu 15 mg/l solcher Feststoffe mit einer Aktivität von 2·10⁻⁶ bis 5·10⁻⁵ Ci/m³ ab.

Zur Entfernung der Restaktivität aus den Destillaten wurden folgende Dekontaminationsmethoden untersucht:

Chemische Fällung: Die Eisenhydroxid-Phosphat-, Nickelferrocyanid- oder Carbonat-Fällung [5] bewirken Dekontaminationsfaktoren zwischen 2 und 5.

Tabelle 3: Eigenschaften einiger Destillate aus mittelaktiven Abwässern

Destillat vom	Aktivität Ci/m ³		pH	El.Leitfähigkeit bei 25°C [µS/cm]	Trockenrückstand [mg/l]	Anionaktive Tenside [mg/l]	organisch gebundener Kohlenstoff [mg/l]
	α	β					
10.4.73	6,4·10 ⁻⁶	2,4·10 ⁻⁴	6,6	140	50	9,5	650
25.4.73	6,7·10 ⁻⁷	9,0·10 ⁻⁵	6,5	23	-	2,3	48
13.6.73	3,3·10 ⁻⁷	7,7·10 ⁻⁵	6,6	29	80	16,7	600
13.6.73	4,6·10 ⁻⁶	4,5·10 ⁻⁴	4	38	30	4,8	3200
14.6.73	1,2·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁴	6,8	42	55	2	108
14.6.73	4,4·10 ⁻⁷	6,3·10 ⁻⁵	3,4	150	30	12	56
-	6,6·10 ⁻⁷	8,6·10 ⁻⁵	6,2	38	25	9,5	3,5
-	3,3·10 ⁻⁷	2,9·10 ⁻⁵	7,2	82	60	-	480

Adsorption: Nach Durchleiten von fünf Bettvolumina des Destillats ergeben verschiedene Aktivkohlesorten die folgenden Dekontaminationsfaktoren:

	DF (β)	DF (α)
Hydraffin LS	4,5 ... 35	7 ... 116
Hydraffin BD	3,0 ... 35	8,5 ... 290
Filtrisorb 300	5 ... 33	32 ... 290
Pittsburgh	5 ... 21	15 ... 53

Nach dem Durchleiten von 10 bis 20 Bettvolumina lagen die Dekontaminationsfaktoren für α- und β-aktive Stoffe nur noch bei 3 bis 4. Schwebstoffe und Öltropfen werden durch Aktivkohle entfernt.

Andere Adsorptionsmittel bewirkten - nach Durchleiten von 10 Bettvolumina - folgende Dekontaminationsfaktoren:

	DF (β)	DF (α)
Expandierte Vermikulite	5,2 ... 6,5	14 ... 20
Silicagel engporig	1,7 ... 6,5	1,1 ... 20
Silicagel mittelporig	1 ... 6,5	1,3 ... 23
Silicagel weitporig	2,8 ... 7,9	6,1 ... 49
CaSO ₄ (pH 9)	13	188
CaSO ₄ (pH 3)	11	23

Adsorberharze:

Amberlit XAD 2	4,9	8,9
Amberlit XAD 7	5,2	8,1
Amberlit XAD 8	4,8	7,5
Amberlit XAD 9	6,7	8,2
Lewatit OC 1002	3,3 ... 13	3,8 ... 18
Lewatit ATP 202	3,3 ... 15	3 ... 14

Destillation: In einer einfachen Labordestillationsapparatur bei Normaldruck wurde nach Abdestillieren von 75°/o der Ausgangslösung ein Dekontaminationsfaktor von 210 für β -Strahler und von 109 für α -Strahler erreicht. Abdestillieren von 95°/o erbrachte 33 für β -Strahler und 13 für α -Strahler.

In einem Versuch wurde der Dampf auf 150°C erhitzt, durch ein "Selecta"-Glasfilterpapier (Sorte Nr. 6) der Fa. Schleicher + Schüll geleitet und anschließend kondensiert. Dieses Filter ist speziell zur Abscheidung radioaktiver Aerosole vorgesehen. Nach Verdampfen von 95°/o der Ausgangslösung war im Kondensat ein Dekontaminationsfaktor von 165 für β -Strahler und 18 für α -Strahler erreicht.

Bei einem weiteren Versuch war eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne von 220 mm Länge und 32 mm Durchmesser in die Apparatur eingebaut. Es wurden 95°/o der Ausgangslösung mit einer Geschwindigkeit von 120 ml/h und einem Rücklauf von etwa 10 ml/h abdestilliert. Die Radioaktivität im Destillat lag in diesem Fall unterhalb der Nachweisgrenze.

Ionenaustausch: Mit den Ionenaustauschern Lewatit CNO, S 100, TP 207 und M 500 wurden beim Durchleiten von 10 Bettvolumina Dekontaminationsfaktoren zwischen 2 und 8,6 für β - und α -Strahler erreicht. Durch die Kombination eines sauren und eines basischen Harzes lassen sich nach Durchleiten von 100 Bettvolumina Werte von 11,5 für β -Strahler und 15 für α -Strahler erreichen.

Makroporöse Ionenaustauscher, die zur Entfernung großer organischer Moleküle wie Tenside, organische Säuren u. dgl. geeignet sind [6], ergeben nach Durchleiten von 10 Bettvolumina folgende Dekontaminationsfaktoren:

	DF (β)	DF (α)
SP-120 (Na)	3,2	4,0
SP-120 (H)	3,3	3,9
MP-500 (Cl)	4,0	11
MP-500 (OH)	4,1	11

Durch die Kombination zweier Austauscher lassen sich folgende Werte erreichen:

	DF (β)	DF (α)
MP-500 (Cl), SP-120 (Na)	2,2...2,9	30
MP-500 (Cl), SP-120 (H)	2,9...3,6	20
MP-500 (OH), SP-120 (H)	25...70	15...86

Als Methode der Wahl hat sich die Kombination des makroporösen, stark basischen Austauschers MP-600 in der OH-Form mit dem sauren Harz SP-120 in der H-Form unter Vorschaltung des makroporösen Adsorptionsharztes Lewatit ATP 202 erwiesen. Folgende Zusammenstellung zeigt die Wirksamkeit der einzelnen Reinigungsstufen (jeweils nach Durchleiten von 100 Bettvolumina):

	0	I	II	III
β-Aktivität [Ci/m ³]	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
DF (β)	-	7,5	37	216
α-Aktivität [Ci/m ³]	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
DF (α)	-	7	10,9	18
Elektr. Leitfähigkeit (μS/cm)	38	11	10	-

I: Lewatit ATP 202

II: MP-600 (OH)

III: SP-120 (H)

Die Ergebnisse lassen sich noch etwas verbessern, wenn das Adsorptionsharz nach dem Austauscher eingesetzt wird. Die Austauscher können auch als Mischbett eingesetzt werden.

2.4. Reinigung von kontaminierten Kohlenwasserstoffen

S. Drobnik

Die aus der WAK stammenden organischen Abfallösungen werden durch Behandeln mit Phosphorsäure in TBP und Kohlenwasserstoffe getrennt [7]. Dabei beträgt der Dekontaminationsfaktor für den Kohlenwasserstoff etwa 10^3 , was bei Aktivitätgehalten der Abfalllösung von einigen zehn Ci/m³ zu wenig ist. Die Restaktivität besteht hauptsächlich aus ¹⁰⁶Ru/¹⁰⁶Rh, daneben ⁹⁵Zr/⁹⁵Nb und ¹³⁷Cs/¹³⁷Ba in geringen Mengen.

Es wurden verschiedene Verfahren zur Entfernung dieser Restaktivität untersucht. Für die Versuche wurde Kohlenwasserstoffphase verwendet, wie sie bei der Behandlung der organischen Abfallösungen der WAK zurückgewonnen wird. Diese Lösung hatte eine α -Aktivität von $6,6 \cdot 10^{-7}$ Ci/m³ und eine β -Aktivität von $3,4 \cdot 10^{-2}$ Ci/m³ und enthielt kein TBP mehr.

Waschen mit Säuren und Komplexbildnern: Proben von 100 ml Lösungsmittel wurden mit 10 ml Waschlösung von verschiedener Zusammensetzung in einer Schüttelmaschine vier Stunden geschüttelt und anschließend bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Nach 24 Stunden Kontakt mit der Waschlösung wurde die Restaktivität in der Kohlenwasserstoffphase bestimmt.

Untersucht wurden saure und alkalische Waschlösungen, Komplexbildner, reduzierende und oxidierende Agentien. In allen Fällen lagen die Dekontaminationsfaktoren nur wenig über 1. Die beste Wirkung hatte konzentrierte Schwefelsäure mit DF 8,8.

Ausfällung: Die Zugabe von inaktivem TBP und (nach vier Stunden) Ausfällung mit konz. Phosphorsäure führte zu keiner Entfernung von Radioaktivität.

Isotopen-Austausch: Zu 100 ml Probelösung wurden 10 ml Lösung eines Rutheniumsalzes (20 mg Ru) in 0,1 n HNO_3 zugegeben und 8 Stunden geschüttelt. Am nächsten Tag wurde die organische Phase mit 5prozentiger Sodalösung ausgewaschen. Der Dekontaminationsfaktor betrug 1,2. Bei weiteren Versuchen wurden noch 5 ml TBP zugegeben, um den Übergang des Rutheniums in die organische Phase zu erleichtern. Vor der Sodawäsche wurde das TBP mit konz. Phosphorsäure wieder entfernt. In diesem Fall lag der Dekontaminationsfaktor bei 2,2.

Verseifung: Die Proben wurden mit 50prozentiger Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Waschen mit Wasser wurden folgende Dekontaminationsfaktoren gefunden:

Kochzeit	DF
15 Min.	14
4 Std.	100
7 Std.	300

Destillation: Die Destillation des Kohlenwasserstoffgemisches unter Normaldruck ergab einen Dekontaminationsfaktor von 940 im Destillat, wenn 90^o/o der Flüssigkeit überdestilliert wurden. Eine Wasserdampfdestillation unter gleichen Verhältnissen ergab 520.

Ionenaustausch und Adsorption: Für diese Versuche wurden Chromatographiesäulen von 10 mm Durchmesser mit 5 g Ionenaustauscher oder Adsorptionsmittel gefüllt. Die Ionenaustauscher wurden in die OH^- -bzw. H^+ -Form überführt und mit wasserfreiem Äthanol entwässert. Durch die gefüllten Säulen wurden innerhalb 4 Stunden 100 ml Lösungsmittel durchgeleitet. Tabelle 4 zeigt die dabei erzielten Dekontaminationsfaktoren.

Da Silikagel die besten Ergebnisse brachte, wurden verschiedene Sorten von mehreren Herstellern untersucht. Als das

Tabelle 4 Dekontaminationsfaktoren bei der Reinigung von Kohlenwasserstoff mit Ionenaustauschern und Adsorptionsmitteln

Ionenaustauscher

				DF
Amberlyt	A 15	stark sauer	(Dow)	5,2
"	A 21	schwach basisch	"	2,4
"	A 26	stark basisch	"	4,8
"	A 27	" "	"	6,8
"	A 29	" "	"	11,9
Lewatit	MP 500	" "	(Bayer)	2,2
Lewatit	SP 120	stark sauer	"	1,1

Adsorptionsmittel

Aktivkohle			(Merck)	2,2
Al ₂ O ₃	nach Brockmann		"	3,2
Al ₂ O ₃	basisch		"	2,2
Al ₂ O ₃	neutral		"	2,5
Al ₂ O ₃	sauer		"	2,2
Lewatit	CA 9202		(Bayer)	1,2
"	ATP 202		"	1,5
Amberlite	XAD 2		(Dow)	5,5
"	XAD 4		"	4,8
"	XAD 7		"	1,7
"	XAD 8		"	2
"	XAD 9		"	2
"	XAD 11		"	1,5
"	XAD 12		"	2,3
Molekularsieb	5 A		(Merck)	2,6
"	13 X		"	670
Silikagel	A 40		"	1000
"	A 60		"	7,7
"	A 100		"	6,8
"	SI 150		"	3,8
"	SI 500		"	2,7
"	SI 1000		"	2
Siogel	W		(OBRA)	180
"	M		"	3700
"	E		"	12000
"	BLW		"	740
"	BLM		"	12000
"	BLE		"	22000

wirksamste Produkt (DF 22000) erwies sich ein engporiges (25 Å) Blaugel der Firma Chem. Fabriken Oker und Braunschweig AG (OBRA), Oker/Harz. Seine Kapazität reichte für das 55fache Volumen Lösungsmittel. Die Reinigungswirkung und Kapazität eines entsprechenden Silikagels ohne Kobaltgehalt war wesentlich geringer.

Zur betriebsmäßigen Erprobung der Lösungsmittelreinigung mittels Silikagel wurde eine Glaskolonne mit 50 kg Silikagel, engporig, Körnung 0,1 bis 0,3 mm, gefüllt; darüber kamen 5 cm grobkörniges Kieselgel (Körnung 5 mm). Die Kolonne wurde von oben mit dem verunreinigten Lösungsmittel beschickt (vier Bettvolumina pro Stunde). Dadurch wurde die spezifische Aktivität des Kohlenwasserstoffs von 10^{-2} bis 10^{-3} Ci/m³ auf $3 \cdot 10^{-6}$ Ci/m³ verringert; gleichzeitig wurden Geruchs- und Farbstoffe entfernt. Die Erschöpfung der Kolonne zeigte sich durch eine Verfärbung von Blau nach Blauschwarz an. Das gereinigte Lösungsmittel ließ sich ohne Schwierigkeiten im Wiederaufarbeitungsprozeß wiederverwenden.

Der Gesamt-Dekontaminationsfaktor bei der Reinigung der TBP-haltigen organischen Abfalllösungen in den Betrieben der ADB durch Fällung und Adsorption beträgt mehr als 10^6 .

2.5. Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

J. Saidl

Glasherstellung

a. Rohstoffe

Von den Bestandteilen des Grundglases wird SiO_2 als Quarzsand eingesetzt, wenn konventionelle Gläser oder Glasfritten hergestellt werden. Zum direkten Vermischen mit hochaktiven Abfalllösungen muß Aerosil verwendet werden, eine besonders reine und fein verteilte Kieselsäure, die in wäßrigen Lösungen kolloidale Suspensionen bildet.

B_2O_3 wird bei der Herstellung spaltprodukthaltiger Versuchsgläser bevorzugt als Calciummetaborat ($\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) zugegeben, um die Flüchtigkeit von Borsäure mit Wasserdampf zu unterdrücken.

Als Na_2O -Lieferant dient meistens Natriumnitrat, weil es kein störendes Anion in die Mischung einbringt. Natriumhydroxid wird wegen seiner hohen Alkalität nur als Neutralisationsmittel eingesetzt. Lithiumhydroxid wird zugegeben, wenn Calciummetaborat als Borsäurelieferant dient und mit Na_2O der erforderliche Alkalioxidgehalt nicht erreichbar wäre.

TiO_2 wird als pulverförmiges Titandioxid zugegeben. Dessen hohe Dichte von etwa 4 bewirkt eine hohe Sedimentationsgeschwindigkeit.

Al_2O_3 wird bevorzugt als leicht lösliches Aluminiumnitrat zugegeben. Aluminiumoxid stört, weil es die unlöslichen Feststoffe in der HAW-Lösung vermehrt.

Die simulierte Spaltproduktlösung enthält Rb, Cs, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Rh, Pd, Fe, Cr, Ni und die Actiniden als Nitrate, Ru als Nitrosylnitrat, Pr, Eu, Gd, Zr und Mo als Oxide.

b. Die Herstellung des Glases

Die Produktion des spaltproduktthaltigen Glases kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen: das Endprodukt kann direkt aus einem Gemisch von Glasrohstoffen und dem hochaktiven Abfall erschmolzen werden, oder man stellt zunächst aus den Glaskomponenten eine Glasfritte her, die dann mit dem Abfall vermischt und zum Endprodukt verschmolzen wird.

Unter "Glasfritte" versteht man ein aus den Rohstoffen vorge-schmolzenes Glas, das durch Formen oder Abschrecken und Mah-len zerkleinert wird. Man kann vollständige Gläser oder sol-che mit fehlenden Substanzen (Löchern in der Zusammensetzung) herstellen.

Der Hauptvorteil der Verwendung von Glasfritten liegt darin, daß sich die Silikatmatrix des Glases bereits bei der Herstel-lung der Fritte bildet. Dadurch sinkt die Schmelztemperatur beim Inkorporieren der Spaltprodukttoxide beträchtlich (nach den Erfahrungen der Glasindustrie um 100 bis 300°C), die Vis-kosität der Schmelze ist niedriger und die Entgasung und Klä-rung verlaufen schneller.

Der Erweichungspunkt der Glasfritten liegt über 500°C. Die Fritten sind gegen Wasser weitgehend beständig und unbegrenzt lagerfähig (Ausnahmen gelten für SiO₂-arme, d.h. stark alka-lische Fritten).

Nachteile der Glasfritten sind u.a., daß sie eine besondere Glasschmelzanlage erfordern, die zwar konstruktiv sehr ein-fach sein kann, aber kostspielig ist.

c. Die Homogenisierung der Glasschmelze

Die Entgasungs- und Klärvorgänge sowie die Nachfüll- und Ent-leerungsoperationen in der Schmelzanlage müssen eine ausrei-chende Homogenisierung der Schmelze vor der Erstarrung in der Kokille bewirken.

Die Homogenisierungsgeschwindigkeit bei Zugabe des Kalzinats in die Schmelze wurde in Laborversuchen untersucht. In fünf Schmelztiegel aus Porzellan wurde jeweils 10 g Glasgranulat (VG 38) eingefüllt, im Laborkammerofen geschmolzen und dann bei 1050°C etwa zwei Stunden gehalten. Danach wurde in jeden Tiegel zur gleichen Zeit 0,5 g fein pulverisiertes Kalzinat (LWR/1b) zugegeben. Nach 5, 10, 30, 60 und 180 Minuten wurde jeweils ein Tiegel aus dem Ofen genommen und an der Luft abkühlen gelassen. Die Abkühlung erfolgte derart, daß der im gegebenen Augenblick vorliegende Zustand eingefroren wurde.

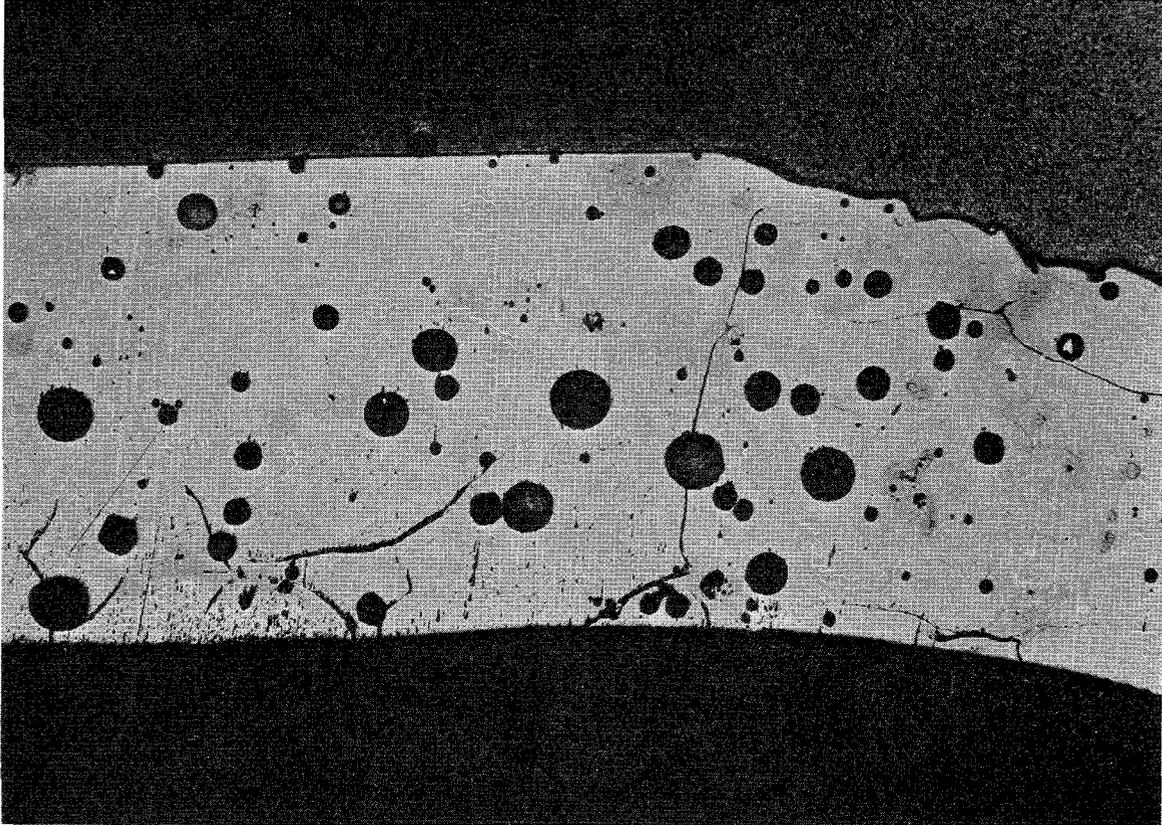
Die mikroskopische Auswertung ergab, daß nach etwa einer Stunde ein ausreichender Homogenitätsgrad erreicht wird. (Abb. 8). Die Rolle der Entgasung für die Homogenisierung geht aus den Abbildungen klar hervor.

Chemische Zusammensetzung der hochaktiven Abfalllösungen

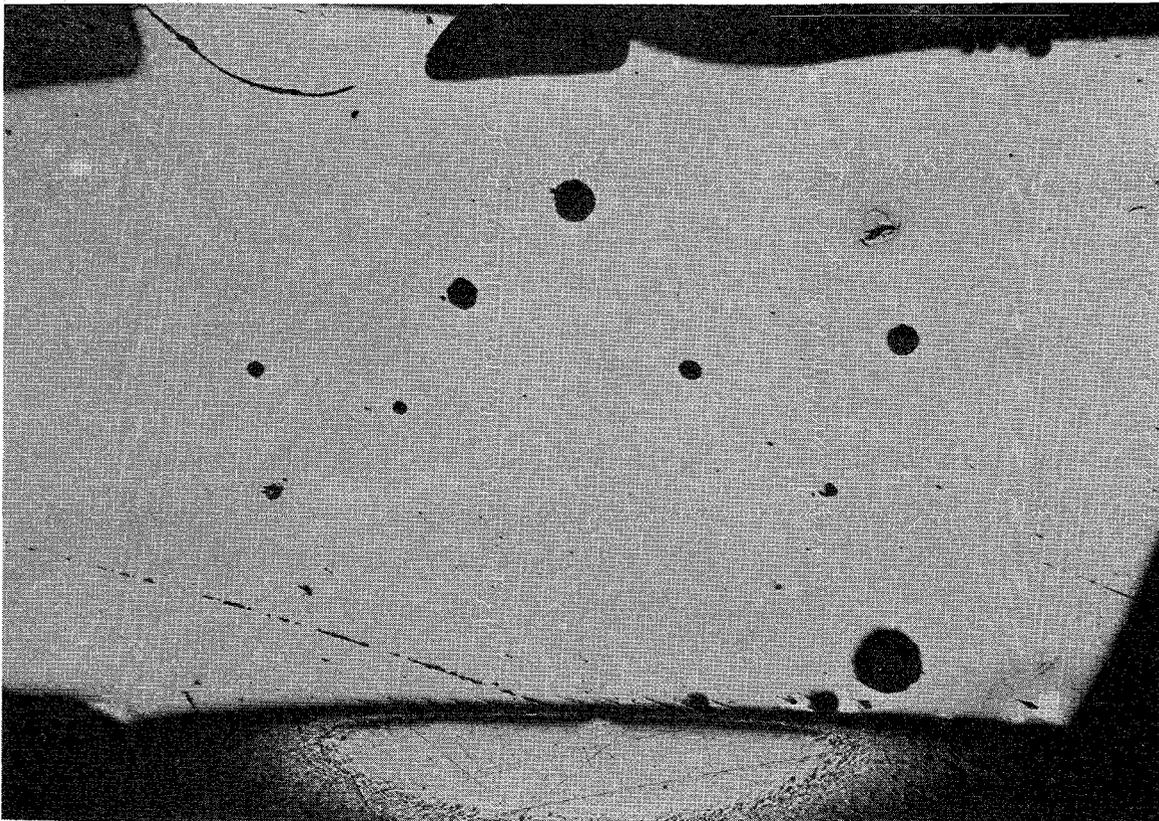
Die Zusammensetzung des Spaltproduktgemisches kann aus veröffentlichten Tabellen entnommen werden [8]. Diese Berechnungen sind bei gegebenen Bedingungen allgemeingültig; lediglich der Anteil der Actiniden kann in der Praxis unterschiedlich sein. Auch der Anteil der Korrosionsprodukte aus Behältern, Leitungen usw. steigt nur bis zu einem gewissen Maße und ändert sich dann nicht mehr viel. Daneben kommen in den Abfalllösungen Zersetzungsprodukte von Extraktions- und Lösungsmitteln vor, die ein schwer definierbares Gemisch darstellen und nicht simuliert werden können.

Neben den Extraktionsmitteln werden bei der Wiederaufarbeitung auch Prozeßchemikalien zur Konditionierung oder als Neutronengift verwendet, die sich ebenfalls im Abfall anreichern und bei der Glaszusammensetzung berücksichtigt werden müssen.

Fluorid wirkt sich neben seiner starken Korrosivität bei der Verglasung durch Bildung flüchtiger Silicium- und Borverbindungen und als Entglasungsmittel aus.



a. nach 10 Minuten



b. nach 60 Minuten

Abb. 8: Homogenisierung von Glasschmelzen bei 1050°C.
Vergrößerung 15 :1

Aluminium, das zur Bindung freier Fluoridionen zugesetzt wird, führt zu einer erheblichen Erhöhung der Viskosität der Schmelze und kann deshalb nur begrenzt angewendet werden.

Gadolinium, das als Neutronengift Verwendung finden soll, würde als Oxid etwa ein Drittel des Glührückstandes der hochaktiven Abfalllösung ausmachen.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluß dieser Komponenten auf den Verglasungsprozeß sollen im Jahre 1974 vorgenommen werden.

Analytische Methoden

In den einzelnen Stufen des Verglasungsprozesses sind Kontrollanalysen vielfältiger Art notwendig. Wegen der außerordentlich hohen Strahlung der zu untersuchenden Proben und der zum Teil neuartigen Problematik sind die bekannten analytischen Methoden weitgehend ungeeignet. Daher wurde in zunächst kleinem Umfang ein Untersuchungsprogramm begonnen mit dem Ziel, die notwendigen Bestimmungsmethoden zu finden und sie den hochaktiven Bedingungen anzupassen. Das bedeutet, daß die betreffenden Methoden entweder für die Fernbedienung geeignet oder in solcher Verdünnung anwendbar sein müssen, daß eine direkte Bestimmung möglich ist. Bisher wurde die potentiometrische Titration (für Bor, Stickstoff) und die Spektrophotometrie (für Bor, Silicium) untersucht. Die Arbeiten sollen 1974 mit der Untersuchung von Bestimmungsmethoden für Fluor, Alkalien u.a. fortgesetzt werden.

Glaskeramik

Durch geringfügige Änderungen bei der thermischen Behandlung ist es gelungen, die Qualität und Homogenität der glaskeramischen Produkte [9] zu verbessern. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens wird in einem besonderen Bericht gegeben werden, der in Vorbereitung ist.

Thermoanalyse

Mit der Thermoanalysenanlage wurde die thermische Ausdehnung und der dilatometrische Erweichungspunkt von Glasprodukten untersucht. Daneben wurden Untersuchungen für andere Arbeitsbereiche der ADB durchgeführt.

Eine in sich abgeschlossene Untersuchung betraf die Thermoanalyse eines Gemisches von Formiaten der in Spaltprodukten enthaltenen seltenen Erden. In Kombination mit anderen Methoden (Röntgenanalyse, C-H-N-Bestimmung usw.) wurde das thermische Verhalten dieser Formiate aufgeklärt. Die Ergebnisse werden in einem besonderen Bericht veröffentlicht.

2.6. Inaktive Pilotanlage zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen

W. Guber

Der Versuchsbetrieb der Pilot-Anlage diente der Sammlung von Betriebserfahrungen mit dem Gesamtprozeß und der Erprobung verschiedener technischer Varianten einzelner Komponenten der Anlage.

Im Jahre 1973 betrug die reine Betriebszeit der Anlage 1520 Stunden. Dabei wurden 2,5 m³ simulierte 1WW-Lösung verfestigt, davon 0,2 m³ simulierte und denitrierte Lösung ohne Zusatz von Glasbildnern. Es wurden 256 kg Glas und 143 kg Kalzinat produziert.

Die Anlage wurde in Kurzversuchen von einigen Tagen und in Dauerversuchen gefahren, bei denen die Anlage entweder ununterbrochen (maximal 168 Stunden) oder intermittierend (tagsüber voller Betrieb, nachts nur Heizbetrieb, maximal 3 Wochen lang), betrieben wurde.

Zugabe der Glasbildner

Eine wichtige Frage ist die, an welcher Stelle des Prozesses die glasbildenden Substanzen mit dem hochaktiven Abfall zusammengebracht werden sollen. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten.

1. Beimengung der Glasbildner in die denitrierte 1WW-Lösung vor dem Versprühen

Auf 1 l denitrierte LWR-1WW-Lösung mit rund 44 g Spalt- und Korrosionsprodukttoxiden sind 176 g Glasbildner notwendig, um einen Spaltprodukttoxidgehalt im Glas von 20 Gew.°/o zu erhalten. Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung der Glasbildner.

Tabelle 5 Zusammensetzung der Glasbildner pro 1 l 1WW-Lösung

	g/l	Gew.°/o	Zugabe als
SiO ₂	88,00	50,0	88,00 g SiO ₂ *
Al ₂ O ₃	4,23	2,4	31,10 g Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
B ₂ O ₃	17,60	10,0	} 40,63 g Ca(BO ₂) ₂ ·2H ₂ O*
CaO	14,15	8,04	
TiO ₂	16,70	9,5	16,70 g TiO ₂ *
Na ₂ O	23,40	13,3	64,20 g NaNO ₃
Li ₂ O	11,80	6,7	17,10 g LiOH
	175,88	99,94	257,73

* Unlösliche Bestandteile

Es hat sich bewährt, die Glasbildnerkomponente SiO₂ in Form von Aerosil zuzugeben. Den Nachteilen dieses Produktes (Gellieren im neutralen und alkalischen Milieu, starke Staubbildung, begrenzte Einmischungsmenge) stehen gewichtige Vorteile gegenüber: gute Suspensionseigenschaften im sauren Milieu, geringe Absetzgeschwindigkeit, In-Schwebe-Halten der unlöslichen Glaskomponenten, keine abrasive Wirkung in den Pumpen, kleine Korngröße. Versuche, das Aerosil ganz oder teilweise durch feingemahlendes Quarzmehl zu ersetzen, führten zu Schwierigkeiten.

Zwei Möglichkeiten für die Beimengung der Glasbildner zum 1WW wurden untersucht. Die erste besteht in der direkten Zugabe der Trockensubstanzen in die denitrierte 1WW-Lösung unter sehr guter Durchmischung des Behälterinhalts.

Bei den ersten Versuchen wurde ein Turbinenrührer der Firma YSTRAL Type 1.100 L/TFN 6-2 VECT mit einem 0,55 kW-Elektromotor benutzt, der eine ausgezeichnete Mischung bewirkte. Die Glasbildner wurden direkt in den 1WW-Behälter eingeschüttet.

Um den Verhältnissen in einer Heißen Zelle näher zu kommen, wurde ein Loop-Versuch aufgebaut (Abb. 9), bei dem durch ein senkrecht PVC-Rohr (Innendurchmesser 65 mm) mit einem Strahlenschutzknick entsprechend einer Betondecke von 1300 mm die Glasbildner aus einem Silo nacheinander in den Behälter eingegeben wurden. Die Zugabe erfolgte mittels eines Vibrators der Fa. VIBRA-Maschinenfabrik Typ ER I. Für eine Charge von 150 l imitierter denitrierter 1WW-Lösung wurden 38,65 kg Glasbildner in den 300 l-Behälter zugegeben. Die Eingabezeit betrug insgesamt 5 Stunden, wobei das Einspeisen von Aerosil (kleine Schüttdichte und auch kleine Leistung des Vibrators - 5 kg/h) die längste Zeit brauchte. Der YSTRAL-Rührer bewirkte eine sofortige Homogenisierung der Suspension. Bei schwach saurer (pH 3) 1WW-Lösung erfolgte kein Aufquellen (Gelieren) von Aerosil. Bei dieser Methode nimmt das ursprüngliche 1WW-Volumen praktisch nicht zu.

Die zweite Möglichkeit der Glasbildnerzugabe besteht darin, die Glasbildner außerhalb der Heißen Zelle in einem Behälter mit Wasser zu einem dicken, aber noch pumpfähigen Brei anzurühren und dann in den 1WW-Behälter einzuspeisen. Auch hier muß für gutes Rühren im 1WW-Behälter gesorgt werden. Bei dieser Methode nimmt das 1WW-Volumen zu.

Die Herstellung der Glasbildnersuspension in Wasser bereitet einige Schwierigkeiten. Wie bereits erwähnt, geliert das Aerosil bei pH-Werten oberhalb 3, was zum Erstarren der Suspension führt. Aus diesem Grunde muß die Suspension auf $\text{pH} \leq 3$ angesäuert werden. Die Versuche haben gezeigt, daß maximal 300 g Glasbildner pro Liter Wasser von pH 3 eingerührt werden können. Die entstehende stark thixotrope Suspension hat gute

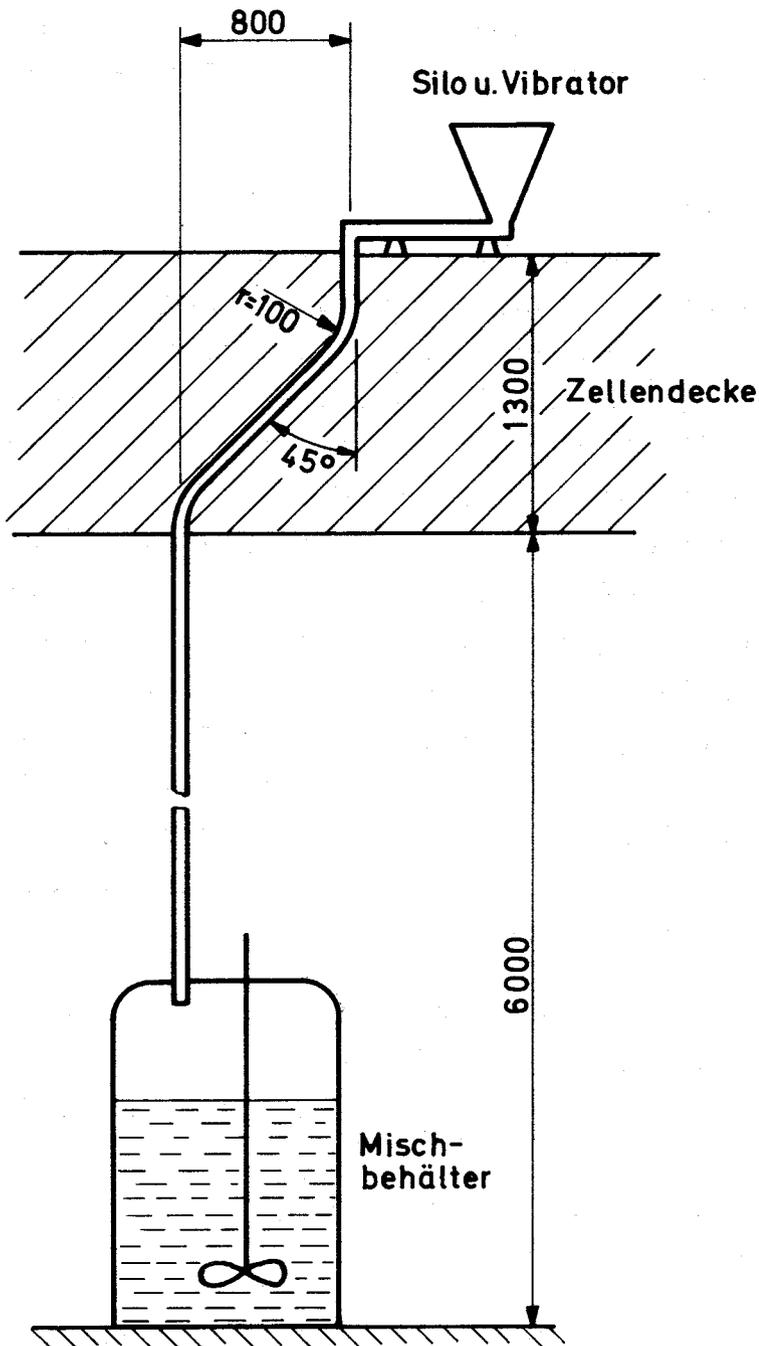


Abb. 9

Einbringung der Glaskomponenten (einzeln) in die denitrierte 1 WW-Lösung durch ein Fallrohr (Schematische Darstellung)

Fließeigenschaften, solange sie gerührt wird, geliert aber im Ruhezustand sehr schnell und muß vor der Förderung durch erneutes Rühren wieder fließfähig gemacht werden. Für eine 1WW-Charge von 150 l müssen die 38,65 kg Glasbildner mit 129 l Wasser angerührt werden, wodurch sich mit einem Endvolumen von rund 290 l nahezu eine Verdoppelung ergibt.

Beim Einbringen der Glasbildnersuspension in die denitrierte 1WW-Lösung und gleichzeitigem Durchmischen mit Hilfe eines Dampfjets (Wiegand) von max. $1 \text{ m}^3/\text{h}$ Pumpleistung bei einem Betriebsdruck von 4 bis 5 atü nach dem in Abb. 10 dargestellten Prinzip können die 129 l Glasbildnersuspension in etwa 20 Minuten mit den 150 l 1WW vermischt werden, wobei zusätzlich etwa 7 l Treibdampf-Kondensat entstehen.

2. Getrennte Einspeisung des Glasbildners als vorgefabrizierte Glasfritte

Um die Belastung der Sprühdüse mit den Feststoffen (Glasbildnern) zu reduzieren und gleichzeitig die Schwierigkeiten der Zugabe der Glasbildner in die denitrierte 1WW-Lösung zu umgehen, wurde mit Versuchen begonnen, die Glasbildner als vorgefabriziertes Glas in den Prozess einzuführen.

Bei dieser Art der Glasbildnereinspeisung soll zunächst die bereits denitrierte 1WW-Lösung im Kalzinator allein versprüht und die Glasbildner als Fritte in den Schmelztiegel zugegeben werden.

Die ersten Sprühversuche mit einer 1WW-Lösung ohne Glasbildner lieferten ein Kalzinat, das sich schlecht von den Filterkerzen durch Rückblasen entfernen ließ und zu hohen Druckverlusten am Filter führte (Abb. 11 und 12). Offenbar wirken die Glasbildner im 1WW als Filterhilfsmittel. In den folgenden Versuchen soll geklärt werden, ob eine teilweise Zugabe von Glasbildnern in den 1WW zu günstigeren Ergebnissen führt.

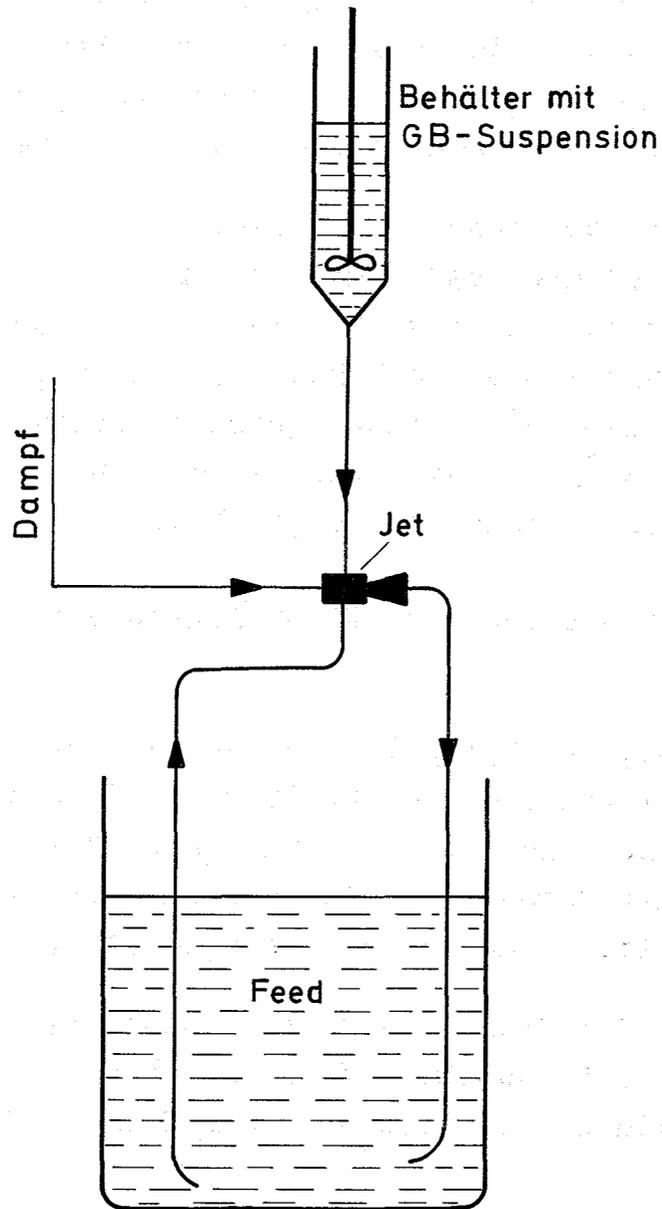


Abb. 10 Einbringung der Glaskomponentensuspension in die denitrierte 1 WW-Lösung mittels eines Dampfjets (Prinzipieller Aufbau)

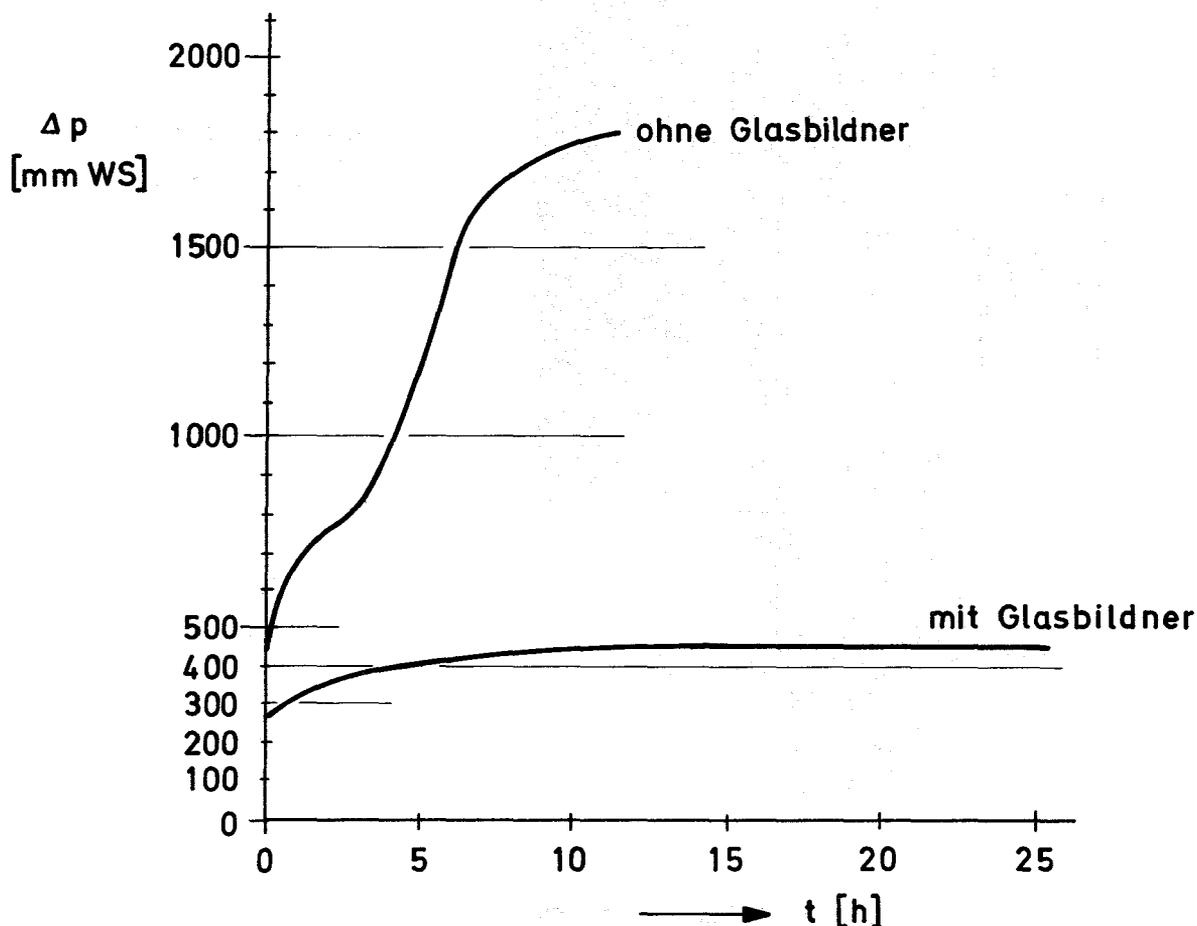
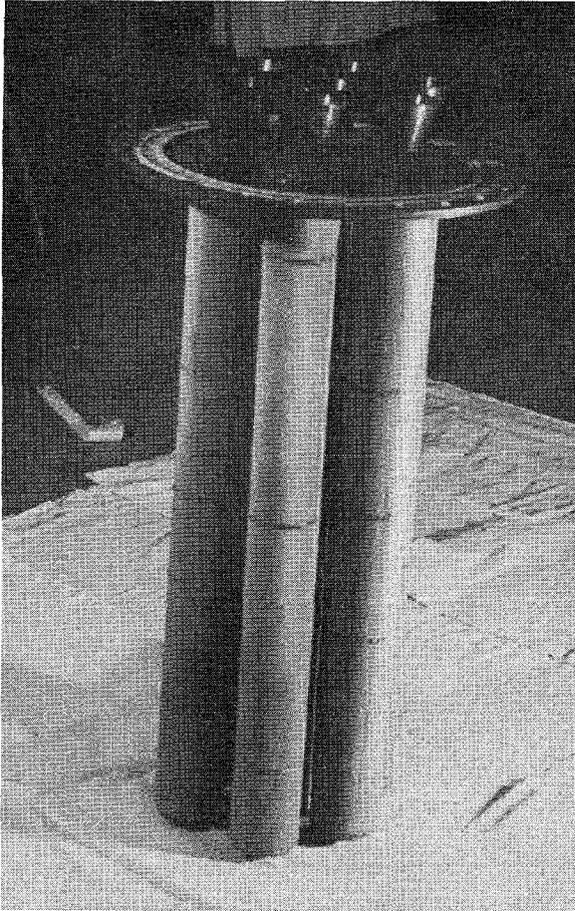


Abb. 11 Druckabfall an den Filterkerzen für Kalzinate mit und ohne Glasbildner

Der Rest der Glasbildner könnte dann als abgereicherte Glasfritte direkt in den Schmelztiegel zugeführt werden. Eine z.B. an SiO_2 abgereicherte Glasfritte der Zusammensetzung

SiO_2	32,1%	B_2O_3	17,1%
TiO_2	14,3%	CaO	7,1%
Al_2O_3	3,6%	Na_2O	25,7%

hat einen steilen Verlauf der Viskositätskurve, wobei eine Viskosität von 100 Poise bei 800°C erreicht wird und bei einer Temperatur von 600°C die Viskosität $\gg 10^5$ Poise beträgt. Daraus folgt, daß an der Einfüllstelle der Fritte in den Schmelztiegel noch kein Zusammenkleben zu befürchten ist.



Kalzinat mit
Glasbildner



Kalzinat ohne
Glasbildner

Abb. 12: Kalzinatablagerungen an den Filterkerzen
(mit und ohne Glasbildner)

Die erste Ausführung einer Dosiervorrichtung für Glasfritte (Abb. 13), die in Anlehnung an das Hanford-Modell [10] aus einem im Stahlgehäuse hin- und herbewegten Schiebekolben bestand, erwies sich als wenig geeignet, da bereits nach einigen hundert Stößen der Kolben fraß. Diese Konstruktion soll nun durch eine Feststoffdosierschnecke ersetzt werden.

Im folgenden wird ein allgemeiner Vergleich der Vor- und Nachteile der beiden Methoden der Einspeisung von Glasbildnern (GB) gegeben:

Zugabe der GB in die 1WW-Lösung <u>vor</u> dem Sprühen	Getrennte Zugabe der GB als Fritte
<p style="text-align: center;"><u>Nachteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Komplizierter Mischvorgang bei der Zugabe der GB. Notwendigkeit einer starken Rührung im Mischbehälter - Eventuelle Volumenzunahme des Feeds, falls die GB als Suspension der 1WW-Lösung beigegeben werden - Pump- und Dosierschwierigkeiten einer Suspension - Gefahr der Sedimentierung in den Rohrleitungen bei kleinen Dosierraten, d.h. kleiner Fördergeschwindigkeit. - Stärkere Belastung der Düse mit Feststoffen. Gefahr der Verstopfung der Feed-Leitung der Düse und Kalzinatablagerung am Düsenkopf. 	<p style="text-align: center;"><u>Nachteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Abgleich der Dosiergeschwindigkeiten zweier Feststoffe (Kalzinat und Glasfritte). - Technisch schwierige Dosierung der Glasfritte - Längere Läuterungszeit der Glasschmelze, da sonst eventuelle Inhomogenität des Glases. - Eventuell Notwendigkeit der Zugabe von etwas Aerosil in die 1WW-Lösung als Filterhilfsmittel. -
<p style="text-align: center;"><u>Vorteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Sofortige Homogenisierung der Glasschmelze. Kurze Schmelzdauer 	<p style="text-align: center;"><u>Vorteile</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Erleichterte Förder- und Dosiervorgänge beim Feed.

(Fortsetzung)

<u>Zugabe der GB in die 1WW-Lösung vor dem Sprühen</u>	Getrennte Zugabe der GB als Fritte
<p style="text-align: center;"><u>Vorteile</u></p> <ul style="list-style-type: none">- Sehr lockeres Kalzinat, das sich leicht von der Kerzenoberfläche und den Wänden des Kalzinators löst.- Nur ein Dosiervorgang für Feed bei der Einspeisung in die Düse	<p style="text-align: center;"><u>Vorteile</u></p> <ul style="list-style-type: none">- Geringe Schwierigkeiten bei den Mischvorgängen in den 1WW-Behältern.- Kleinere Feststoffbelastung der Düse und des Kalzinators selbst.- Die Glasbildner sind als eine homogene Einheit (Fritte) gegeben.

Dosierung des Feed zur Kalzinatordüse

Als Dosiereinheit stehen folgende Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Eine Verdrängerpumpe (Schlauchquetschpumpe), bei der der Schlauch nach einer bestimmten Betriebszeit ausgewechselt werden muß. Bestrahlungsversuche an Schläuchen aus TYGON (Polyvinyliden) zeigten, daß die Elastizität des Schlauches nach einer Gesamtdosis von 10^8 rem noch voll erhalten blieb. DELASCO- oder auch BYO-800 Pumpen können auf die Remote-Technik umgerüstet werden. Bei beiden Pumpen kann der Antriebs- teil von der eigentlichen Pumpe getrennt bzw. der Elektromotor durch einen Luftmotor ersetzt werden. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß in der WSEP-Anlage ebenfalls Verdrängerpumpen verwendet wurden.

2. Eine Kombination aus einem Air-Lift mit Dosierschnecke mit langem, um 30° geneigtem Schneckenkörper (Abb. 14) stellt eine brauchbare Lösung dar. Es entfällt hier der Zwang des häufigen Auswechselns. Der mechanische Aufbau des Systems und der Betrieb sind jedoch komplizierter als bei Pumpen. Das Problem der Feststoffablagerungen aus dem Feed ist in diesem Fall entschärft - je dicker der Feed, desto besser die Förderung der Schnecke. Ein Nachteil dieser Anordnung

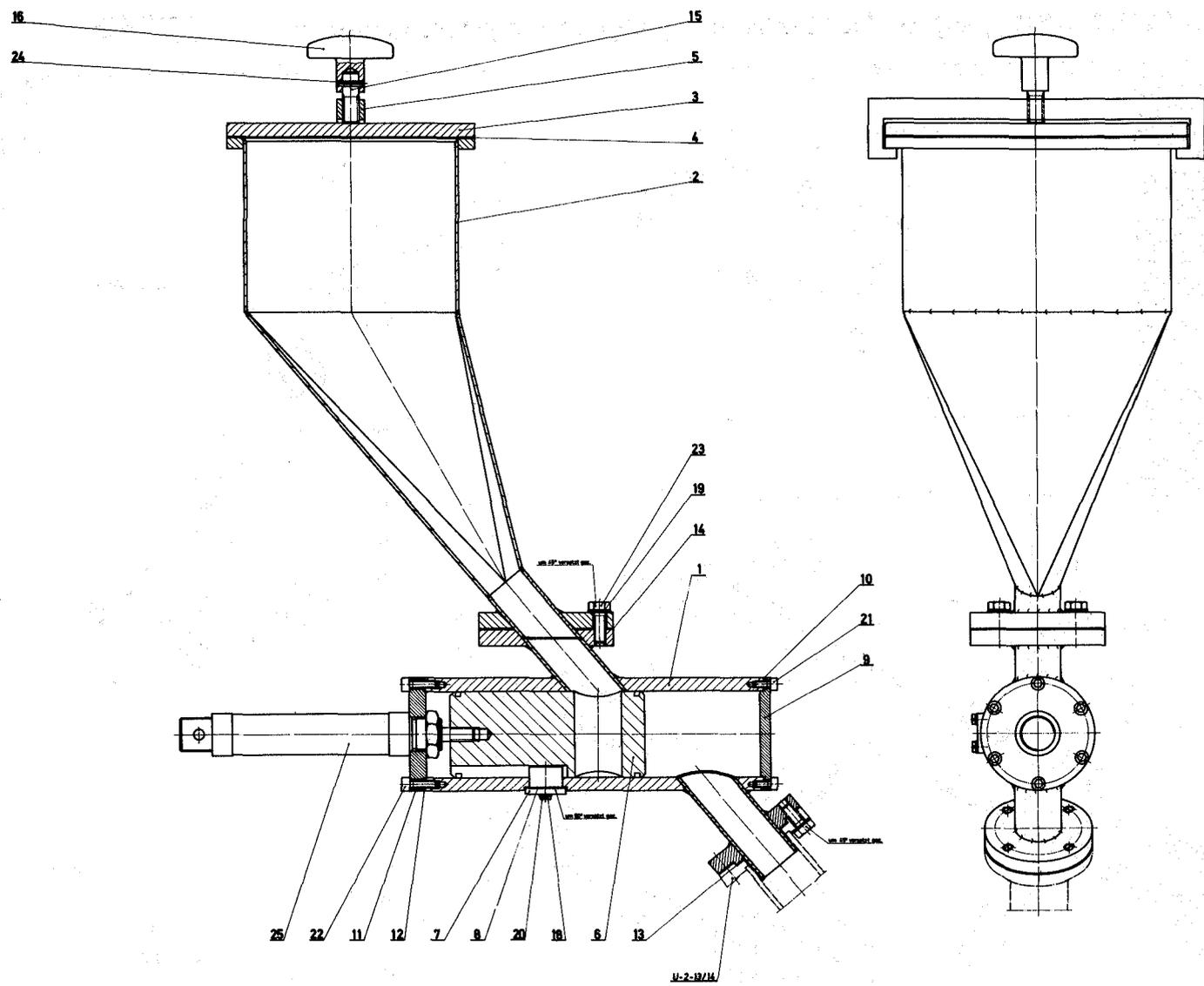


Abb. 13: Dosiervorrichtung zur Einspeisung der Glasfritte in den Schmelztiegel

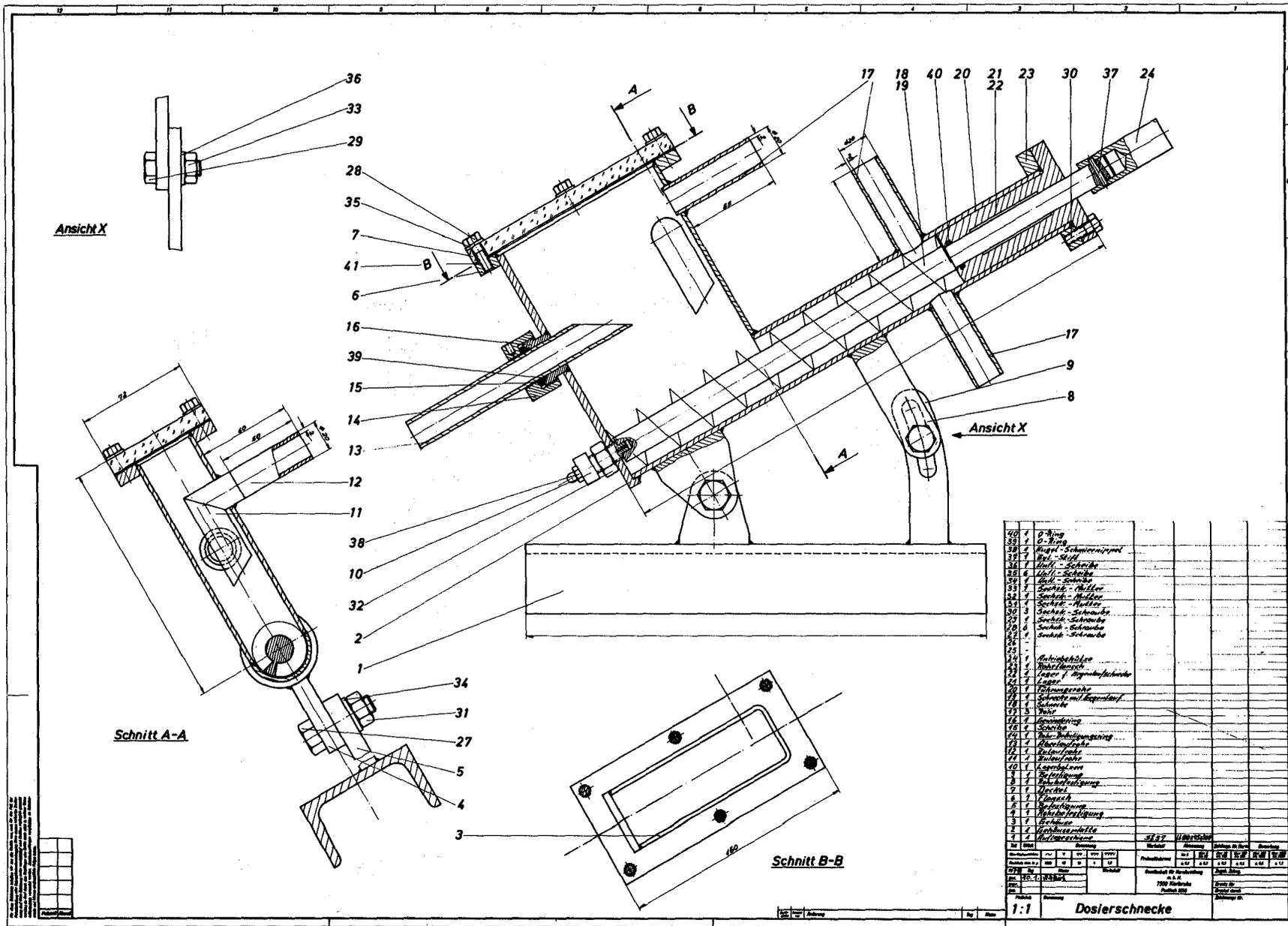


Abb. 14: Dosierschnecke zur Feed-Einspeisung in die Kalzinatorsprühdüse

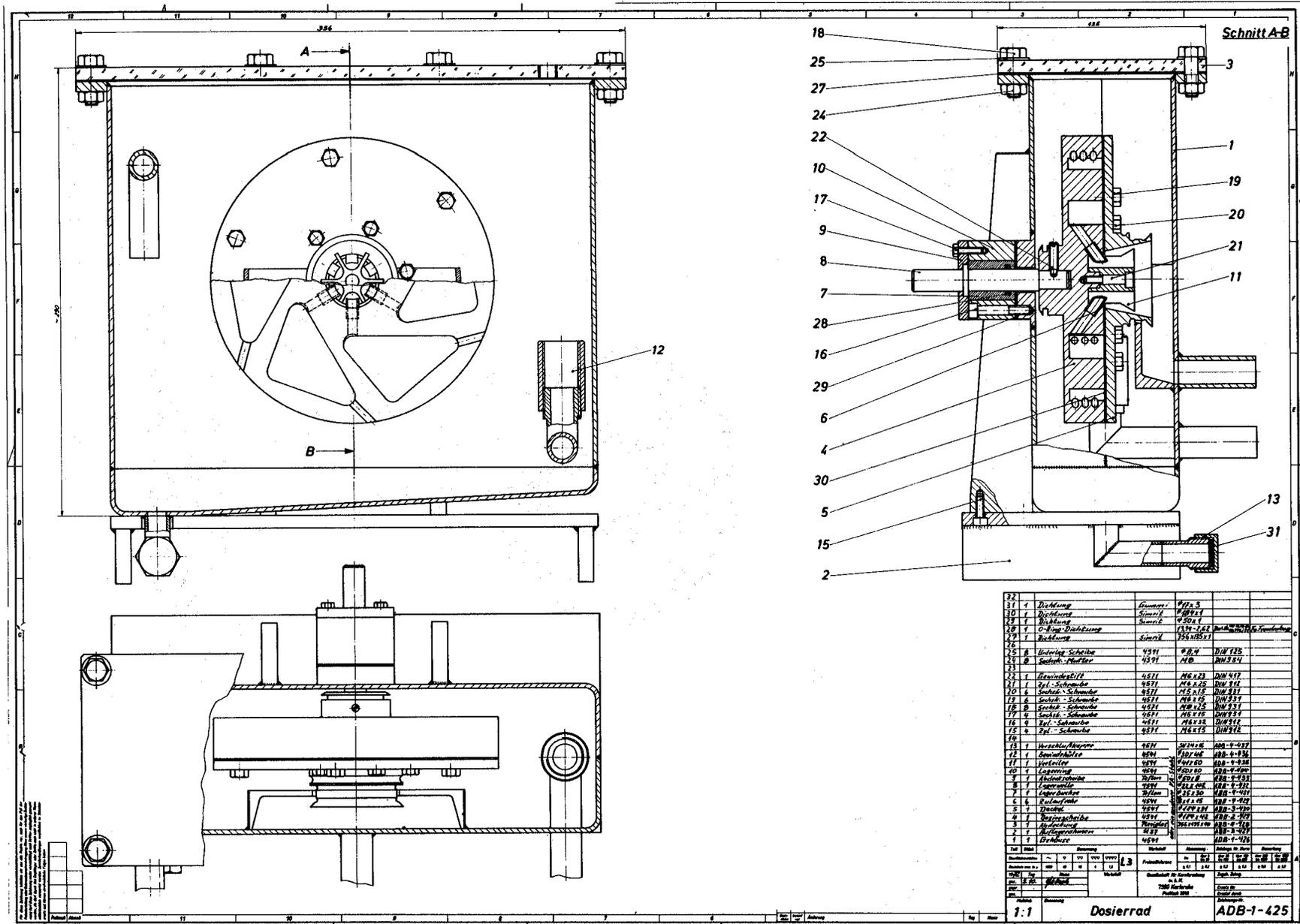


Abb. 15: Dosierrad zur Feed-Einspeisung in die Kalzinatorsprühdüse

ist das Pulsieren der Sprühdüse als Folge der Ansaugwirkung. Versuche, diese zu kompensieren, wurden in einem separaten Aufbau durchgeführt.

3. Dosierrad in Kombination mit einem Air-Lift. Die Konstruktion ist in Abb. 15 dargestellt. Langzeitversuche (200 Stunden Sprühbetrieb bzw. Loop-Versuche über mehrere Tage) haben gezeigt, daß hier - insbesondere bei kleinem Durchsatz (ca. 10 l/h) - eine starke Ablagerung der Feststoffe aus dem Feed in den Radkammern (Abb. 16) erfolgt. Öfteres Spülen der Kammern mit Wasser über spezielle Einspritzdüsen brachte wenig Erfolg. Außerdem trat auch hier starkes Pulsieren der Sprühdüse (Ansaugwirkung) auf.

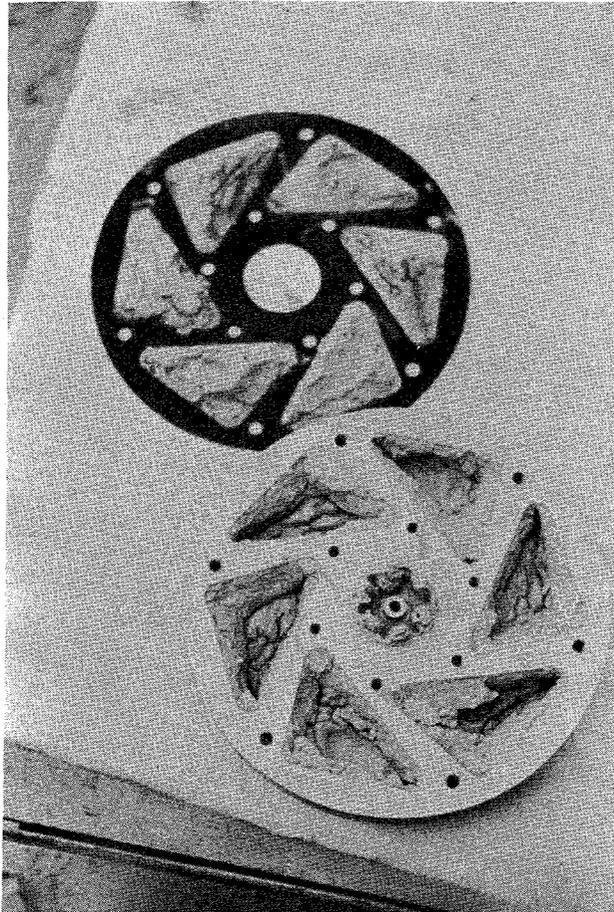


Abb. 16 Feststoffablagerungen aus dem Feed in den Kammern des Dosierrades nach 168 Betriebsstunden

Aus den Versuchen geht hervor, daß zur Dosierung von 1WW-Lösung ohne bzw. mit nur geringen Mengen Glasbildnern ein Dosierrad eher verwendbar ist. Aber auch hier ist die Möglichkeit der Ablagerung in den Radkammern nicht ausgeschlossen.

Misch- und Röhreinheiten

1. Für Lösungen mit geringem Feststoffgehalt (1WW-Lösung im Vorratsbehälter, bzw. die denitrierte 1WW-Lösung) ist ein Pulsatorsystem gut geeignet. Sein besonderer Vorteil ist die geringe Aerosolbildung.

Das Prinzip des Pulsators ist in Abb. 17 dargestellt. Bei Versuchen mit dem Pulsator der Fa. Heidelberger Kraftanlagen in einem Behälter mit 760 l Inhalt zeigte sich, daß die Größe des Hubvolumens von entscheidender Bedeutung für die ablagerungsfreie Durchmischung von Lösungen mit hohen Feststoffanteilen ist. Die Versuche werden fortgesetzt.

2. Für Lösungen mit sehr hohem Feststoffgehalt ist ein Turbinenrührer besser geeignet. Der Rührer kann an einem Flansch auf dem Deckel des Behälters befestigt werden und nach Bedarf kann die ganze Einheit leicht in Remote-Technik ausgewechselt werden. Der Antrieb könnte durch einen Luftmotor erfolgen und die Durchführungsachse mit einer strahlungsbeständigen Asbest-Graphit-Dichtung versehen werden.

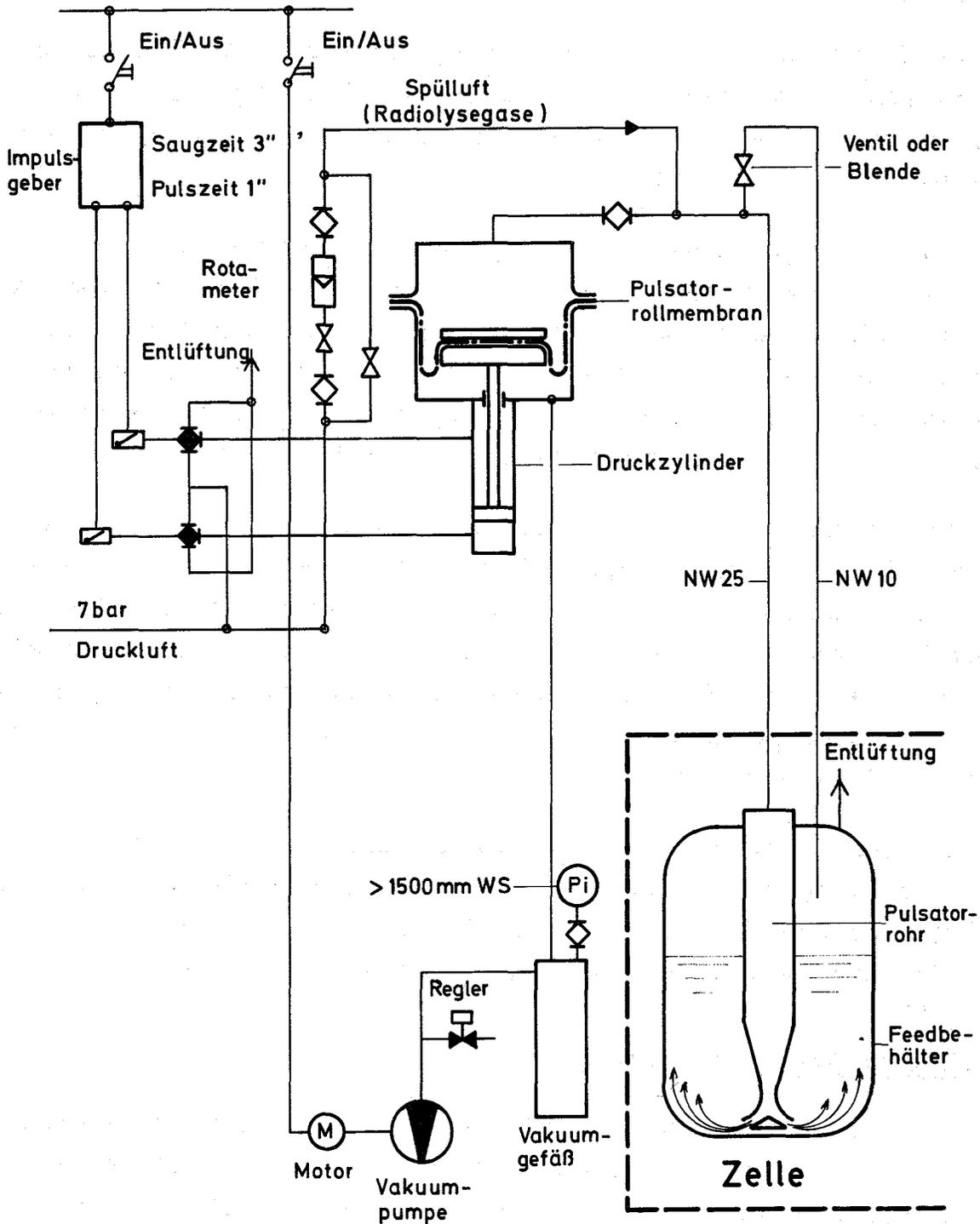
3. Ein Dampfmischjet ist zwar strahlungsunempfindlich, bringt aber bei längerem Betrieb eine unzulässige Erwärmung und eine Volumenzunahme (ca. 20 l/h) der Lösung mit sich. Außerdem ist die Jet-Düse gegen Verstopfung mit festen Partikelchen sehr **empfindlich**.

Instrumentierung der Anlage

Die Aufgabe der inaktiven Pilot-Anlage besteht hauptsächlich in der Ermittlung der wichtigsten Betriebsparameter des Verfestigungsprozesses und in deren Optimierung. Dies setzt eine

Abb. 17:

Pulsator Fließschema



Vakuumanlage für mehrere Pulsatoren

hinreichend breit ausgelegte Instrumentierung der Anlage voraus, wobei die Auswahl der Geräte möglichst auch unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes unter hochaktiven Bedingungen erfolgen sollte. Gerade ein Betrieb unter hochaktiven Bedingungen stellt eine Reihe von Anforderungen (z.B. Strahlenbeständigkeit, leichtes Auswechseln unter Remote-Bedingungen etc.), die außerhalb der konventionellen Meßtechnik liegen.

Abb. 18 zeigt ein aufgrund der Versuchserfahrungen optimiertes Instrumentierungsschema der Anlage. Bei der Auswahl der einzelnen Elemente wurden von Anfang an die erschwerten Betriebsbedingungen in Betracht gezogen.

Probleme der Abgasfilterung im Kalzinator

Für den einwandfreien Betrieb des Kalzinators ist es notwendig, daß der Druckabfall an dem Metallsinterkerzenfilter im Betriebszustand einen Grenzwert (max. 500 mm WS) nicht übersteigt. Andernfalls kann der Dampfstrahler hinterdem Filter nicht genügend Dampf ansaugen und der Dampfkreislauf im Kalzinatorturm bricht zusammen. Zugleich steigt die Kalzinatschicht an der Filteroberfläche an und das Reinigen der Kerzen durch Rückblasen wird unmöglich.

Für kompressible Medien gilt unter Annahme, daß keine Temperaturänderung erfolgt, für den Druckabfall am Filter die folgende Formel [11] :

$$\Delta p = - p_2 + \left(p_2^2 + \frac{2p_2 \dot{V}_2 s \cdot \eta}{\alpha F} + \frac{2p_2 \dot{V}_2^2 \rho s}{\beta \cdot F^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

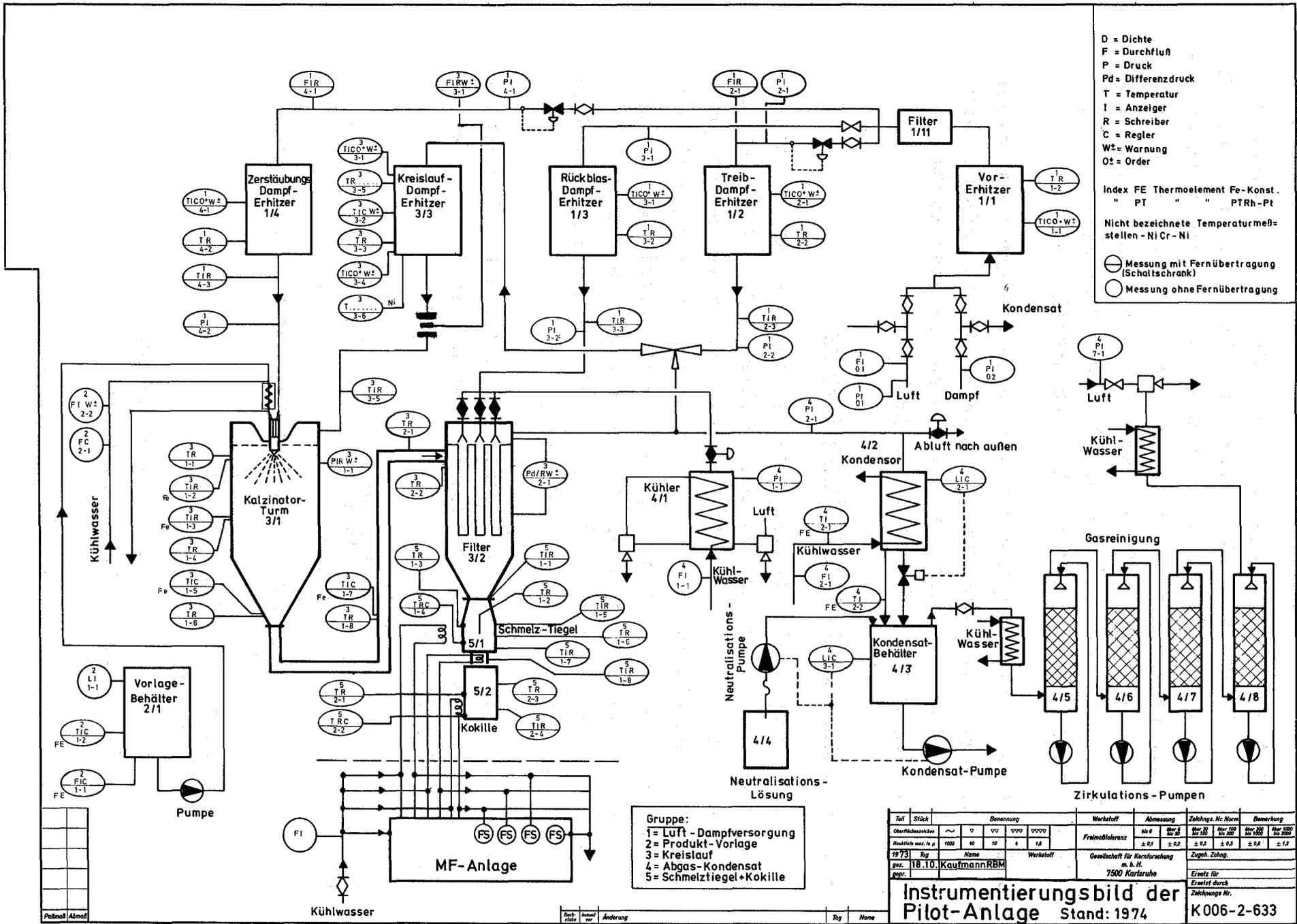
mit \dot{V} - Durchflußvolumen des Mediums (Dampf) pro Zeiteinheit [m^3/s]

s - Wandstärke des Filters [m]

F - Filterfläche [m^2]

η - dynamische Zähigkeit des Mediums [$\text{kp} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$]

ρ - Dichte des Mediums [$\text{kp} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^2$]



D = Dichte
 F = Durchfluß
 P = Druck
 Pd = Differenzdruck
 T = Temperatur
 I = Anzeiger
 R = Schreiber
 C = Regler
 Wz = Warnung
 Os = Order

Index FE Thermoelement Fe-Konst.
 " PT " " PTRh-Pt

Nicht bezeichnete Temperaturmeßstellen - Ni Cr - Ni

⊖ Messung mit Fernübertragung (Schaltschrank)
 ⊙ Messung ohne Fernübertragung

- Gruppe:
- 1 = Luft - Dampfversorgung
 - 2 = Produkt - Vorlage
 - 3 = Kreislauf
 - 4 = Abgas - Kondensat
 - 5 = Schmelztiegel + Kokille

Teil	Stück	Benennung	Werkstoff	Abmessung	Ziehungs-Nr. Norm	Bemerkung
Oberflächenlack	1	1000	10	10	10	
Flußlötlote	1000	40	10	10	10	
19 73	1000	10	10	10	10	
gez.	18.10.	Kaufmann	RBM	Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. 7500 Karlsruhe		
app.				Erstellt durch Zeichnungs-Nr. K006-2-633		

Instrumentierungsbild der Pilot-Anlage Stand: 1974

Abb. 18

- α - spezifische Durchströmbarkeit bei laminarer Strömung [m^2]
 β - spezifische Durchströmbarkeit bei Turbulenz [m]
 $\Delta p = p_1 - p_2$ [$kp \cdot m^{-2} = mm \text{ WS}$]
Index 1 beschreibt den Zustand des Mediums vor und
Index 2 nach dem Filter

Aus dem Ausdruck (1) ist ersichtlich, daß für gegebene Filtereigenschaften (α, β) und Abmessungen (s, F) nur ein bestimmtes Durchflußvolumen an Dampf zulässig ist. Die Filterfläche in der Anlage beträgt $1 m^2$. Die Filterkerzen sind aus DEW Siperm R 1-2 gefertigt mit folgenden Kenngrößen:

$$\begin{aligned}\alpha &= 5 \cdot 10^{-12} [m^2] \\ \beta &= 1,5 \cdot 10^{-6} [m] \\ \text{Filterfeinheit} &\leq 45 \mu m\end{aligned}$$

Die Betriebsdaten des zu filternden Dampfes sind:

$$\begin{aligned}\text{Betriebstemperatur} & 300^\circ C \\ \rho &= 0,37 [kg \cdot m^{-3}] \\ \eta &= 2,05 \cdot 10^{-6} [kp \cdot m^{-2} \cdot s]\end{aligned}$$

Setzt man den Wert Δp für einen frischen (nicht mit Kalzinat belegten) Filter auf 140 mm WS (Vorschriftwert) fest, so ergibt sich für \dot{V}_2 148 kg/h bzw. $0,11 m^3/s$. Diese Dampfmenge liegt wesentlich niedriger als der im Dampfdiagramm der Anlage [12] angegebene Wert von 222 kg/h, der für einen Feed-Durchsatz von 25 l/h notwendig wäre. Aufgrund dieser Gegebenheiten mußte die Anlage mit einem verringerten Feed-Durchsatz (~ 10 l/h) betrieben werden.

Aus den Messungen an dem mit Kalzinatstaub belegten Filter können die α - und β -Werte für das Filter berechnet werden. Man bekommt für ein Filter mit einer Staubschicht von 1 mm folgende Werte :

$$\begin{aligned}\alpha &= 9,1 \cdot 10^{-13} [m^2] \\ \beta &= 2,0 \cdot 10^{-7} [m]\end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in (1) ein, so ergibt sich für $\Delta p = 250$ mm WS eine Filterfläche von etwa 7 m^2 , wenn man von einem Feeddurchsatz von 30 l/h , entsprechend einem Dampfdurchsatz $\dot{V}_2 = 242 \text{ kg/h}$ ($0,18 \text{ m}^3/\text{s}$), ausgeht. Dieser Wert wird bei der Neukonstruktion des Filters zugrundegelegt.

Schmelzstufe

Die Erschmelzung von Glas läßt sich in folgende, zeitlich nacheinander ablaufende Teilschritte aufgliedern [13] :

- Silikatbildung
- Glasbildung
- Läuterung
- Homogenisierung
- Entmischung

Silikatbildung. Bereits bei relativ niedrigen Temperaturen beginnt die Zersetzung der Alkali- und Erdalkalinitrate. An die Stelle der abgespaltenen NO_3^- -Ionen tritt die SiO_2 -Gruppe ein, was zur Bildung von monomeren Silikaten führt. Die Phase der Silikatbildung verlangt den geringsten Zeitaufwand. Dabei wird 70 bis 90% der vorhandenen SiO_2 -Menge umgesetzt. Hier beginnt bereits die Glasbildung.

Glasbildung. Die restlichen 10 bis 30% an SiO_2 benötigen zur Auflösung viel längere (vierfach und mehr) Zeit als für die Silikatbildung erforderlich ist. Nach Nernst, Noyes und Whitney ist die Auflösungsgeschwindigkeit durch den Ausdruck:

$$- \frac{dn}{dt} = D \cdot O \cdot \frac{(c_s - c)}{\delta} \quad \text{gegeben [13],}$$

wobei D - Diffusionskoeffizient ($D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$ d.h. eine Funktion der Viskosität)

O - Oberfläche

δ - Dicke der Diffusionsschicht

$c_s - c$ - Konzentrationsgefälle in der Schmelze

Da der Diffusionskoeffizient von der Viskosität der Schmelze abhängt, wird der Zeitbedarf für die Glasbildung im wesentlichen durch die Viskosität bestimmt.

Im Fall des spaltprodukthaltigen Berosilikatglases (GP-38) ist die Viskosität der Schmelze ziemlich niedrig (≤ 50 Poises bei 1050°C) [14], was zur Erhöhung der Auflösegeschwindigkeit beiträgt. Die kleine und gleichmäßige Korngröße der Kalzinatteilchen verkürzt wiederum die Auflösungszeit in der Schmelze, da eine Abhängigkeit zwischen der Kornoberfläche und Auflösegeschwindigkeit besteht [12,15,16].

Läuterung und Homogenisierung. Im Verlauf der Läuterung werden die aus dem Schmelzgemenge sich entwickelnden Gase entfernt; gleichzeitig wird die Schmelze durch eine intensive Durchmischung homogenisiert.

Der Durchmischungsvorgang wird durch drei Faktoren beeinflusst,

- die thermische Konvektion
- die Oberflächenspannung

und im Falle eines Induktionsofens

- die induktionsbedingte Bad(Schmelze-)-Bewegung.

Um den Läuterungsvorgang zu beschleunigen, wird bei konventionellen Glasschmelzen die Freisetzung von Gasen in Form größerer Blasen durch zugesetzte Läutermittel ermöglicht, z.B. kleine Mengen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Derartige Verbindungen sind bereits Bestandteil des hochaktiven Abfalls, der im Glas verfestigt werden soll. Der im Schmelztiegel herrschende Unterdruck (ca. 100 mm WS) beschleunigt den Entgasungsvorgang.

Die Oberflächenspannung spielt eine wichtige Rolle bei der Homogenisierung der Schmelze. Glaspartien mit niedriger Oberflächenspannung umhüllen und durchdringen solche mit höherer Oberflächenspannung und bewirken so die Homogenisierung der Schmelze [17]. Im MF-geheizten Schmelztiegel herrscht ein radialer Temperaturgradient, der diese Vorgänge unterstützt.

In einem kernlosen Induktionsofen wird die Glasschmelze stark durchgewirbelt, was die Homogenisierungszeit verkürzt. Die Eindringtiefe der elektromagnetischen Wellen in die Schmelze ist um so größer, je niedriger die Frequenz der Induktionsspannung ist. Damit steigt auch die Schmelzbewegung (Badbewegung). Der die Schmelzenbewegung erzeugende, axial zur Induktionsspule gerichtete Druck P_n , mit dem die flüssige, elektrisch leitende Glasschmelze in der Mitte des Tiegels heraufgedrückt wird, kann bei Kenntnis der relativen Permeabilität und der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze berechnet werden [18,19].

Solange das Kalzinat aus dem Gemisch der Spaltproduktverbindungen mit allen Glasbildnern besteht, stellt jedes Kalzinatteilchen ein potentiellles Glaströpfchen dar. Bei 1050°C schmilzt das Kalzinat sofort zum Glas [12] und die Homogenisierungszeit der Schmelze ist sehr kurz. Das ändert sich, falls man mit einem Gemisch aus Kalzinat, das aus nur mit Aerosil versetzter 1WW-Lösung entstanden ist, und einer vorfabrizierten Glasfritte arbeitet. Dann liegt im Schmelztiegel eine geschichtete Füllung vor und die Durchmischvorgänge sind langsamer.

Entmischung. Während des Glasschmelzprozesses existiert ein Zeitraum, in dem die Schmelze eine optimale Homogenität aufweist und noch nicht zur Entmischung, d.h. zum allmählichen Absetzen spezifisch schwerer hochviskoser Glasphasen neigt. Beim kontinuierlichen Schmelzprozeß ist es dementsprechend erforderlich, den Zeitbedarf zur Erschmelzung des Glases so abzustimmen, daß an der Entnahmestelle (Auslaufrohr des Tiegels) möglichst homogenes Glas entsteht. Diese Zeit wurde zu 3 bis 5 Stunden ermittelt.

Das Ablassen des geschmolzenen Glases. Das Auslassen der Schmelze und das Abstoppen des Auslaufes geschieht durch Aufschmelzen bzw. durch Abkühlen des Glases im Auslaufrohr mittels einer kleinen Induktionsspule. Das Aufschmelzen ist problemlos. Dagegen kann es beim Abstoppen des Glasauslaufes zu einer unerwünschten Bildung von dünnen Glasfäden kommen. Bei diesem Vorgang wirken die Oberflächenspannung und die Viskosität der Schmelze und die Umgebungstemperatur zusammen. Die Umgebungstemperatur am Ort der Glasentnahme aus dem Schmelztiegel (Ende des Glasausflußrohres und Eintrittsöffnung der Glaskokille) liegt bei ca. 800°C. Die Temperatur des ausfließenden Glases beträgt etwa 1000°C ($\eta \sim 90$ Poises), die Oberflächenspannung etwa 300 dyn/cm. Das spezifische Gewicht des Glases ist $2,74 \cdot 10^3$ [dyn/cm³], der Durchmesser des Ausflußrohres 1,2 cm. Nach Lecrenier und Gilard [20] gilt

$$2\pi\sigma r = G \left(1 + \frac{r}{R}\right),$$

mit

σ - Oberflächenspannung [dyn/cm],

r - Radius des Ausflußrohres [cm],

R - Radius des gebildeten Glastropfens [cm],

G - Gewicht des Glastropfens [dyn].

Außerdem bestehen folgende Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Fadenlänge und Viskosität der Glasschmelze [21]:

$$2\pi r \sigma = \pi r^2 l \cdot s$$

und $l^2 = 2p (\eta - \eta_0)$

mit

l - Länge des Fadens vor dem Abreißen [cm],

s - spezifisches Gewicht der Glasschmelze [dyn/cm³],

η_0 - Viskosität, bei der die Fadenlänge Null wird [Poise]

$2p$ - eine Konstante [cm²/Poise].

Durch Kombination dieser Ausdrücke kann die Fadenlänge abgeschätzt werden. Man kommt für die gegebenen Verhältnisse auf Werte zwischen 20 und 45 mm. Aufgrund der Versuchserfahrungen schmelzen Fäden dieser Länge im Raum zwischen der Austrittsöffnung der Glasschmelze und der Kokille, so daß es zu keinerlei Verstopfung dieses Raumes gekommen ist.

2.7. Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Thermitversuche

Die Thermitversuche wurden 1973 mit dem Ziel weitergeführt, durch geeignete Wahl der Zusammensetzung ein optimales Produkt zu erhalten. In einer größeren Versuchsserie wurden die Reaktionsmischungen in der Weise systematisch variiert, daß als Oxidationsmittel MnO_2 oder Fe_2O_3 oder Mischungen davon in bestimmten Verhältnissen diente; ebenso wurde mit den Reduktionsmitteln Si und Al verfahren. Die Ansätze enthielten ferner simulierte Spaltproduktoxide und wogen insgesamt 2000 g*. Aus dieser Versuchsreihe ließen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

1. Für einen einwandfreien Abbrand muß die - unter Annahme stöchiometrischen Reaktionsablaufs berechnete - Reaktionswärme im Bereich zwischen 1000 und 1500 kcal pro 2 kg-Ansatz liegen. Geringere Reaktionswärmen reichen nicht aus, das Produkt zum Zusammenschmelzen zu bringen; bei größeren besteht die Gefahr des Tiegelbruchs.
2. Die aus Ansätzen mit Eisenoxid erhaltenen Produkte waren den Mangandioxid-Produkten nicht so stark unterlegen wie früher angenommen [22]. Es soll versucht werden, sie noch weiter zu verbessern, um eine Alternative zu den bisher vorzugsweise eingesetzten Mischungen mit Manganoxid verfügbar zu haben.
3. Bestimmte Ansätze führen zu Produkten, die in glasiger Form anfallen. Ein typisches Beispiel hat folgende Zusammensetzung:

1211	g	MnO_2
293	g	Si
125	g	Al
370	g	simulierte Spaltproduktoxide

* Die experimentellen Einzelheiten sind am Schluß des Kapitels zusammengefaßt.

Das daraus entstehende Glas wurde auf seine Eignung als endlagerfähiges Produkt untersucht. Es ist zunächst infolge der raschen Abkühlung sehr spröde. Durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung, z.B. 24stündiges Halten bei 660°C , läßt sich die Härte und Schlagfestigkeit beträchtlich verbessern; trotzdem sind keine Vorteile gegenüber dem üblichen Verfahren der Glasherstellung zu erkennen. Es wurde auch versucht, nach Art der Herstellung von Glaskeramik durch stufenweises Erhitzen bis über 1000°C eine nachträgliche Kristallisation einzuleiten. Das Produkt blähte sich jedoch bei den dazu erforderlichen langen Standzeiten infolge Gasentwicklung stark auf.

Die Thermitreaktionen werden nach wie vor in Hessischen Tontiegeln durchgeführt, die nur für einmaligen Gebrauch geeignet sind, da das Reaktionsprodukt sich fest mit dem Tiegelmateriale verbindet. Nach den bisherigen Erfahrungen besteht keine Gefahr des Springens oder Schmelzens, vorausgesetzt, die Tiegel werden vor der Reaktion auf mindestens 900°C vorerhitzt. Als mögliche Alternative wurde versucht, Graphittiegel einzusetzen. Diese bleiben auch ohne Vorerhitzen unversehrt. Ferner ist es möglich, das Produkt herauszunehmen und die Tiegel mehrmals zu verwenden. Die Gewichtsverluste der Tiegel durch Abbrand sind auch ohne Schutzmaßnahmen geringfügig. Nachteilig ist, daß wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit und Abstrahlungsgeschwindigkeit die Abkühlung schneller erfolgt als in Tontiegeln, so daß das Produkt beeinträchtigt wird.

Produktuntersuchungen

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden durchwegs an einem Produkt vorgenommen, das unter Verwendung von Mangandioxid hergestellt wurde und dessen Zusammensetzung bereits früher [23] angegeben wurde.

1. Auslaugverhalten

Die Bestimmung der Auslaugfähigkeit erfolgte mit Hilfe des Grieß-Titrations-Verfahrens gemäß DIN 12111 (vgl. [23]). Neben der ausgelaugten Alkalimenge wurde auch SiO_2 und Na bestimmt.

Um den Vergleich der Messungen untereinander und mit Literaturwerten zu erleichtern, wurden die Ergebnisse in $\text{Mol/cm}^2\text{h}$ ausgedrückt. Die spezifische Oberfläche der Siebfraction von 0,315 bis 0,5 mm wurde nach der früher beschriebenen [24] Durchströmungsmethode zu $93 \pm 10 \text{ cm}^2/\text{g}$ bestimmt. Eine Alkali-Auswaschrates von $10^{-8} \text{ Mol/cm}^2\text{h}$ entspricht also $0,93 \mu\text{val/g}$, d.h. der hydrolytischen Klasse 1 nach DIN 12111.

Typische Werte, die auf diese Weise gemessen wurden, sind folgende:

Auswaschrates für Alkali (titrimetrisch) $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2\text{h}$
Auswaschrates für SiO_2 (kolorimetrisch) $0,34 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2\text{h}$
Auswaschrates für Na (flammenphotometrisch) $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2\text{h}$

Abb. 19 zeigt den zeitlichen Verlauf der Auswaschrates bis zu 168 Stunden. Die starke Streuung der Werte macht eine mathematische Interpretation der Kurven schwierig. Die Bestimmung der Gesamtauslaugung (Gewichtsverlust pro Quadratzentimeter und Tag) über einen längeren Zeitraum ist derzeit im Gange.

Die bei der Thermitreaktion entstehende Metallphase besteht aus 50% Mn, 25% Si, ferner Fe, Mo, kleineren Mengen Cr und U und Spuren anderer Metalle. Sie wurde ebenfalls auf ihre Beständigkeit gegenüber verschiedenen Lösungen untersucht. Nach 7 Tagen stehen bei Raumtemperatur wurden folgende Gewichtsänderungen gemessen:

Lösung	Gewichtsänderung [mg/cm^2]
2 n Salzsäure	- 1,0
2 n Salpetersäure	- 1,4
dest. Wasser	- 0,13
gesättigte Kochsalzlösung	+ 0,2
2 n Natronlauge	- 0,13

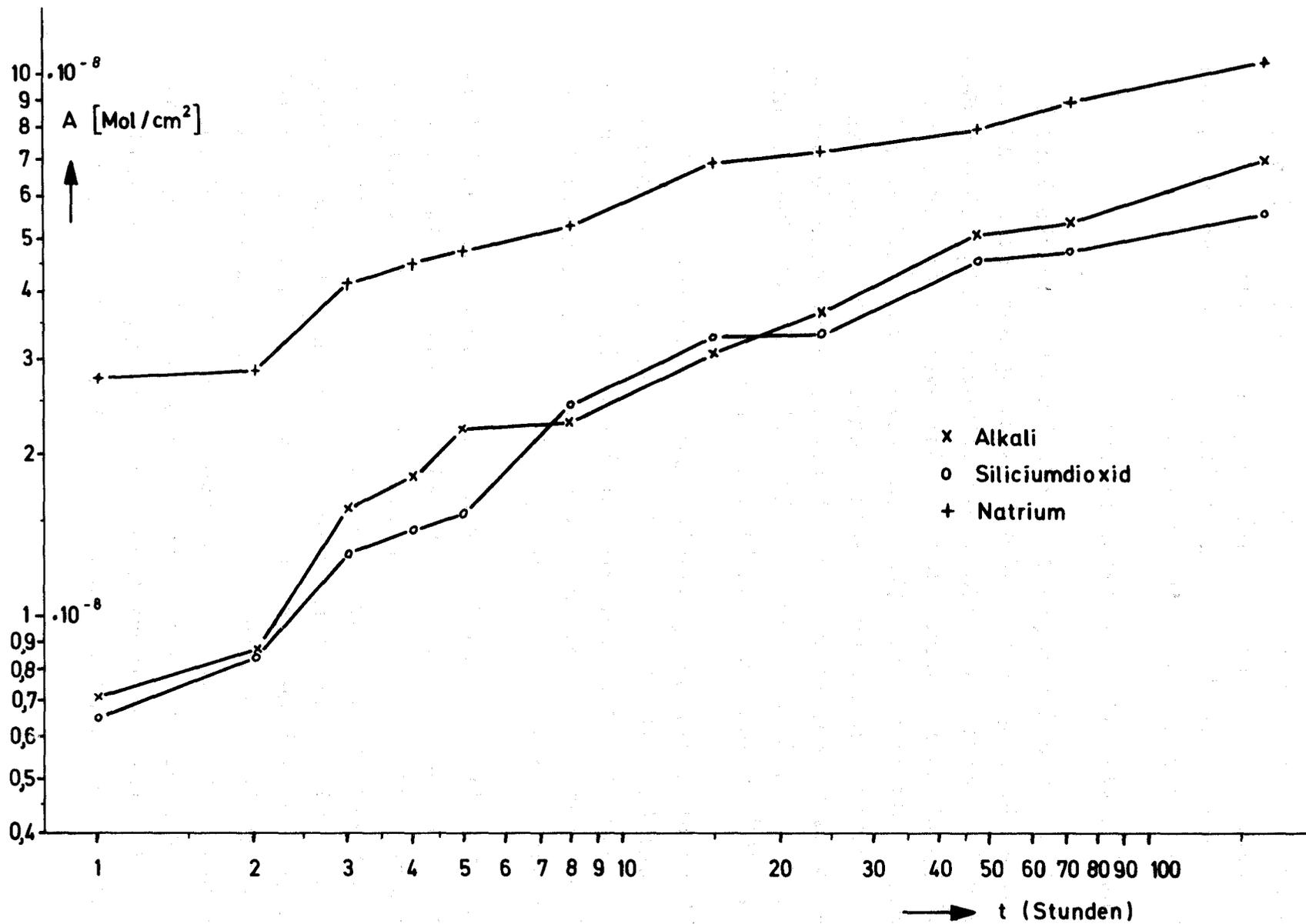


Abb. 19: Zeitlicher Verlauf der Auslaugung eines keramischen Produktes aus der MnO_2/Al -Thermitreaktion

Bei den beiden zuletzt genannten Lösungen überzog sich das Metall mit einer festhaftenden braunen Oxidschicht. Man muß daher annehmen, daß der chemische Angriff stärker ist als durch die Werte der Tabelle angezeigt wird, weil er durch das Gewicht der Oxidschicht kompensiert wird.

2. Verhalten bei erhöhten Temperaturen

Abb. 20 zeigt die Auslaugbarkeit von Proben, die als Würfel von 1 cm Kantenlänge einer Wärmebehandlung unterzogen und anschließend zerkleinert wurden. Bemerkenswert ist, daß die Werte nach 75 Stunden Erhitzungsdauer durchweg niedriger liegen als nach 55 Stunden. Auffallend ist ferner das Maximum bei 800°C. Röntgenographische Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei diesen Temperaturen Rekrystallisationsprozesse stattfinden, die zur Bildung neuer kristalliner Phasen führen, und die bei 800°C besonders schnell verlaufen.

Abb. 21 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme von Proben, die 55 Stunden auf 800 bzw. 1000°C erhitzt wurden, im Vergleich zu einer unbehandelten Probe. Die markierten Linien, die nur in den wärmebehandelten Proben auftreten, ließen sich dem Mineral Nephelin ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) zuordnen.

Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen des Materials zeigten keine Auffälligkeiten. Die dilatometrische Untersuchung ergab einen negativen Wärmedehnungskoeffizienten bis 215°C, so daß bei 660°C die ursprüngliche Länge wieder erreicht wird. Dieses ungewöhnliche Verhalten bewirkt eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit: ein auf 1200°C erhitztes Probestück läßt sich mit kaltem Wasser abschrecken, ohne zu zerspringen. Damit zeigt das keramische Produkt ein ähnliches Verhalten wie die handelsübliche Glaskeramik, die infolge ihres Gehaltes an Eukryptit ebenfalls teilweise einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzt.

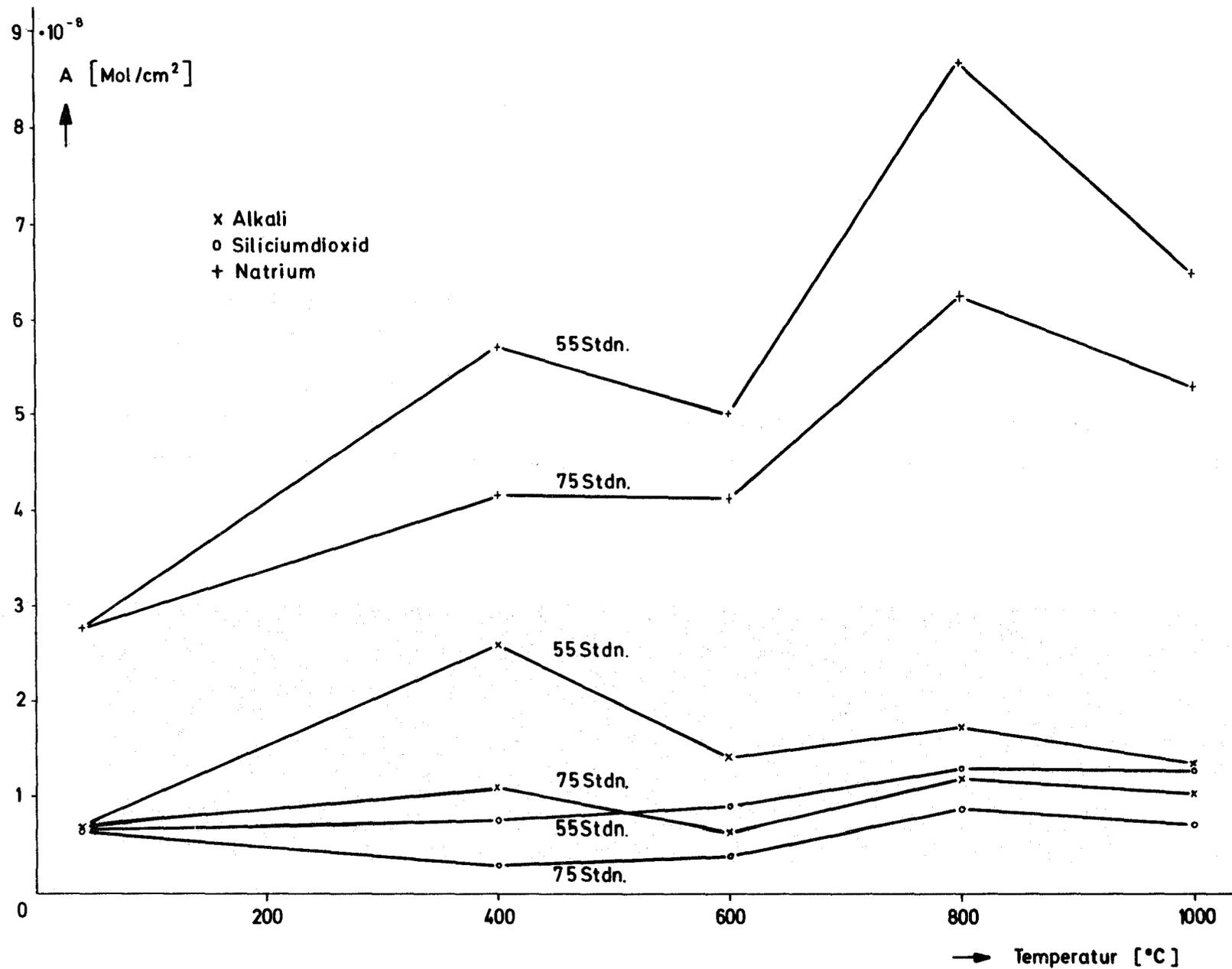


Abb. 20: Auslaugbarkeit von Keramikproben aus der MnO_2/Al -Thermitreaktion nach thermischer Nachbehandlung

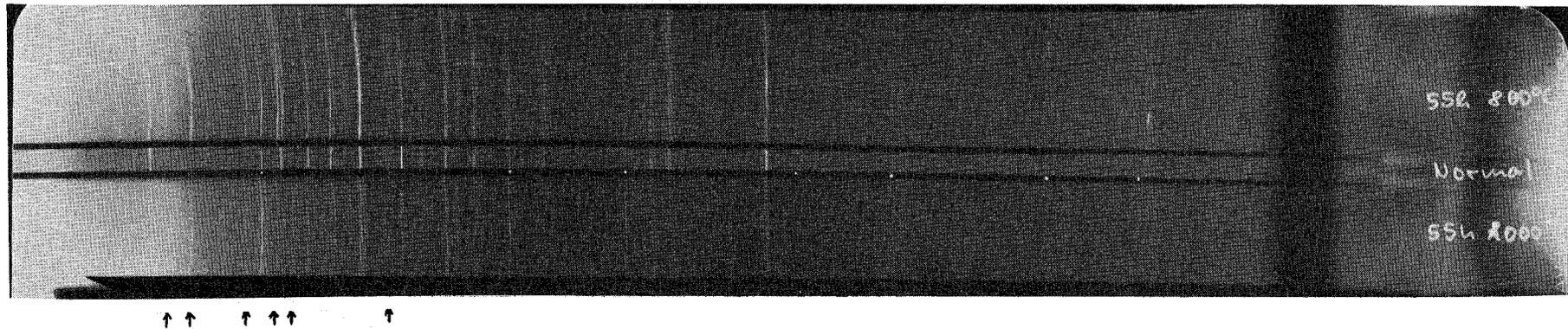


Abb. 21 Röntgenbeugungsdiagramme von Keramikproben aus der MnO_2/Al -Thermitreaktion vor und nach einer nachträglichen Wärmebehandlung (Guinieraufnahme mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$)

- † Nephelin-Linien
- Silicium-Eichlinien

Bei 1600°C, der höchsten verfügbaren Temperatur, ist das Material noch nicht geschmolzen und hat sich auch nicht meßbar verformt.

Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, daß sich die Keramik aus der Mangandioxid-Reaktion bei höheren Temperaturen oberflächlich mit einer braunen Schicht überzieht. Vermutlich wird das in der keramischen Phase zu mehr als 10% vorhandene Mangan von einer niederen Wertigkeit wieder zur vierwertigen Stufe oxidiert. Quantitativ zeigte sich, daß die Gewichtszunahme von zu Grieß zerkleinertem Material beim Erhitzen auf 1000°C innerhalb von drei bis vier Stunden knapp 1% beträgt und dann zum Stillstand kommt. Die Auslaugrate zerkleinerter Proben bleibt nach dem Erhitzen unverändert.

3. Verhalten unter Bestrahlung

Bisherige Bestrahlungsversuche im Linearbeschleuniger mit Elektronen von 5 und 10 MeV auf eine Gesamtdosis von 10^{10} und 10^{11} rad ergaben, daß die Auslaugrate ganz geringfügig (von 0,7 auf $1,4 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm²·h bei 10^{11} rad) zunimmt und daß keine röntgenographisch nachweisbare Änderung in der Kristallstruktur auftritt. Derzeit sind Versuche im Gang, die den Einfluß von Strahlenart, Dosisrate und Bestrahlungstemperatur mit in Betracht ziehen.

Konstruktion einer Pilotanlage

Die Konstruktionszeichnungen für die geplante Pilotanlage zur halbtechnischen Erprobung des Thermitverfahrens waren bei RBT/M gegen Ende 1973 so weit fertiggestellt, daß in den ersten Monaten von 1974 mit dem Bau begonnen werden kann.

Die Anlage ist vorgesehen für Tiegel von 5 l Inhalt. Nach den Erfahrungen in den Laborversuchen wird das Reaktionsprodukt eine Dichte von 3,4 und einen mittleren Spaltproduktoxidgehalt von 20% , bezogen auf den gesamten Ansatz,

haben; demnach können in einem Ansatz 15 kg Produkt, enthaltend 3 kg Spaltprodukttoxide, hergestellt werden. Die Abbrennzeit wird etwa 10 Minuten betragen; ein anschließendes besonderes Abkühlprogramm wird voraussichtlich nicht erforderlich sein.

Abb. 22 zeigt die geplante Anlage. Sie setzt sich wie folgt zusammen:

1. Vorratsbehälter für die Reaktionsmischung mit Rührwerk
2. Dosierschnecke;
3. Eingabevorrichtung für Zündmischung
4. Reaktionskammer. Sie ist innen mit einem porösen keramischen Material ausgekleidet, durch das während der Reaktion Luft geblasen wird, um ein Absetzen von Staubteilchen zu verhindern. Die später einzubauende Abluftfiltereinrichtung wird hier angeschlossen.
5. Tiegel
6. Ofen zum Vorheizen des Tiegels
7. Hebevorrichtung für Ofen und Tiegel

Beschreibung der Versuche

1. Thermitversuche

Die Ansätze der Versuchsserie wurden so berechnet, daß das Molverhältnis von MnO_2 zu Fe_2O_3 von 0:1 über 1:3 1:1, 3:1 zu 1:0 variiert wurde; das Verhältnis von Si zu Al betrug 1:0, 3:1, 1:1 oder 1:3. Die Gesamtmengen an Oxidations- und Reduktionsmitteln standen im stöchiometrischen Verhältnis zueinander. Der Gehalt an simulierten Spaltprodukttoxiden wurde so gewählt, daß er rechnerisch 30 Gew. % des keramischen Produktes betrug. Sie wurden als kalzinierte Oxide zugegeben. Jeder Ansatz wog insgesamt 2000 g.

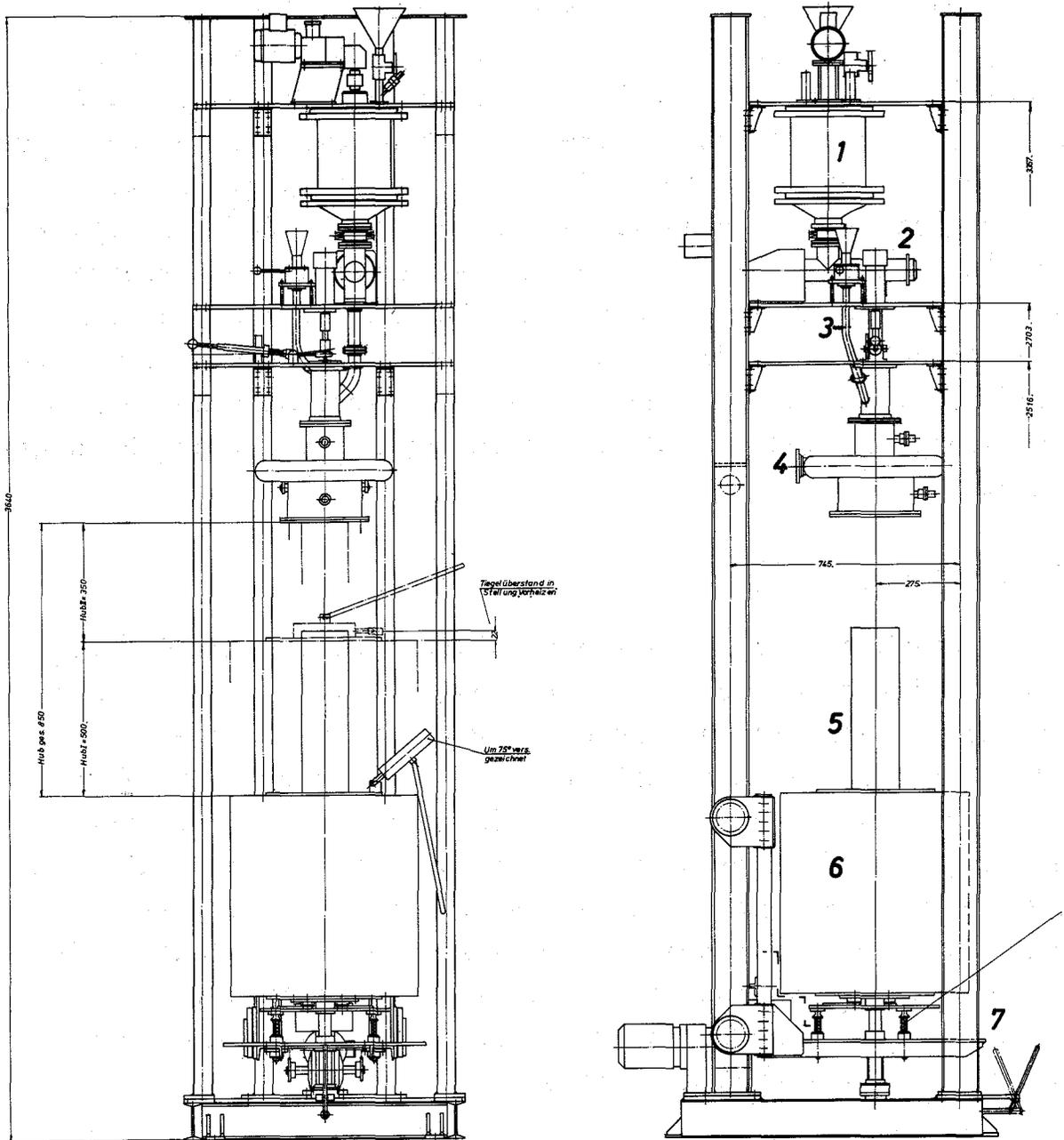


Abb. 22: Geplante Pilotanlage für die Thermitreaktion

Die Versuche wurden in der bereits früher [22] beschriebenen Laborapparatur durchgeführt. Angeschlossen waren ein Glaswollefilter, ein Absolutfilter und ein Sauggebläse, das einen Luftstrom durch den Reaktionsraum bewirkte, um den entstehenden Rauch ab- und in die Filter zu saugen. Zur Durchführung eines Versuches wurde ein auf etwa 1000°C vorerhitzter Tontiegel in die Reaktionskammer gestellt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 g einer Zündmischung aus Si und MnO_2 in den heißen Tiegel eingeleitet; anschließend wurde die Reaktionsmischung kontinuierlich zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Schmelze in der Apparatur abkühlen gelassen.

2. Auslaugversuche

Zur Bestimmung der Auslaugbeständigkeit wurde nach der Vorschrift der Norm DIN 12111 vorgegangen (vgl. [23]). Zur Zerkleinerung der Proben diente ein Backenbrecher; sie wurde erst kurz vor dem Auslaugtest, d.h. nach eventuellen Wärme- oder Strahlungsbehandlungen vorgenommen. Bei der Einwaage wurde gemäß der Normvorschrift die Dichte des Materials von 3,41 berücksichtigt; es wurden also jeweils 2,73 g eingewogen. In 25 ml der insgesamt 50 ml Auslaugflüssigkeit wurde mit n/100 HCl die ausgelaugte Alkalimenge titriert; der Rest diente zur Bestimmung von SiO_2 (kolorimetrisch) und Gesamt-Natrium (flammenphotometrisch).

Nach dem gleichen Verfahren erfolgte auch die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Auslaugung. Jeweils 2,73 g des zerkleinerten Materials wurden in Meßkolben eingewogen und für die vorgesehene Zeitdauer im Thermostaten bei 100°C gehalten. Die Bestimmung von Alkali, Siliciumdioxid und Natrium geschah wie angegeben.

3. Bestrahlungsversuche

Die Bestrahlungen wurden an würfelförmigen Proben von 1 cm Kantenlänge in einem Linearbeschleuniger vorgenommen. Um eine Dosis von 10^{10} rad zu erreichen, war eine Bestrahlungszeit von 7 1/2 Stunden für 5 MeV-Elektronen und 5 1/2 Stunden für 10 MeV-Elektronen erforderlich; die Zeiten für 10^{11} rad betragen das Zehnfache davon. Um die Temperatur abzuschätzen, die während der Bestrahlung auftritt, wurde der Temperaturverlauf während des Abkühlens in Abständen von einer halben Minute verfolgt. Durch Rückextrapolation ergibt sich ein Anfangswert von etwa 160°C .

Herrn Dr. S.R. Husain danken wir für seine Mitwirkung bei den Versuchen.

3. DEKONTAMINATIONSGRUPPE

Th. Dippel

3.1. Reaktorchemie und Primärkreiscontamination

R. Köster

Im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit (PNS) wurde eine Übersicht über den Einfluß der Reaktorchemie auf die Kreislaufkontamination von Leichtwasserreaktoren, speziell Druckwasserreaktoren, erarbeitet.

Die Betriebserfahrungen der Kernkraftwerke vom Druckwasserreakortyp haben nämlich gezeigt, daß sich im Primärkreis eine wachsende radioaktive Kontamination aufbaut. Der Primärkreis eines Druckwasserreaktors ist ein geschlossener Hochdruck-Hochtemperatur-Kreislauf, in dem Wasser die im Core des Reaktors erzeugte Wärme über die Hauptleitung zum Dampferzeuger transportiert. Dies zeigt schematisch Abb. 23.

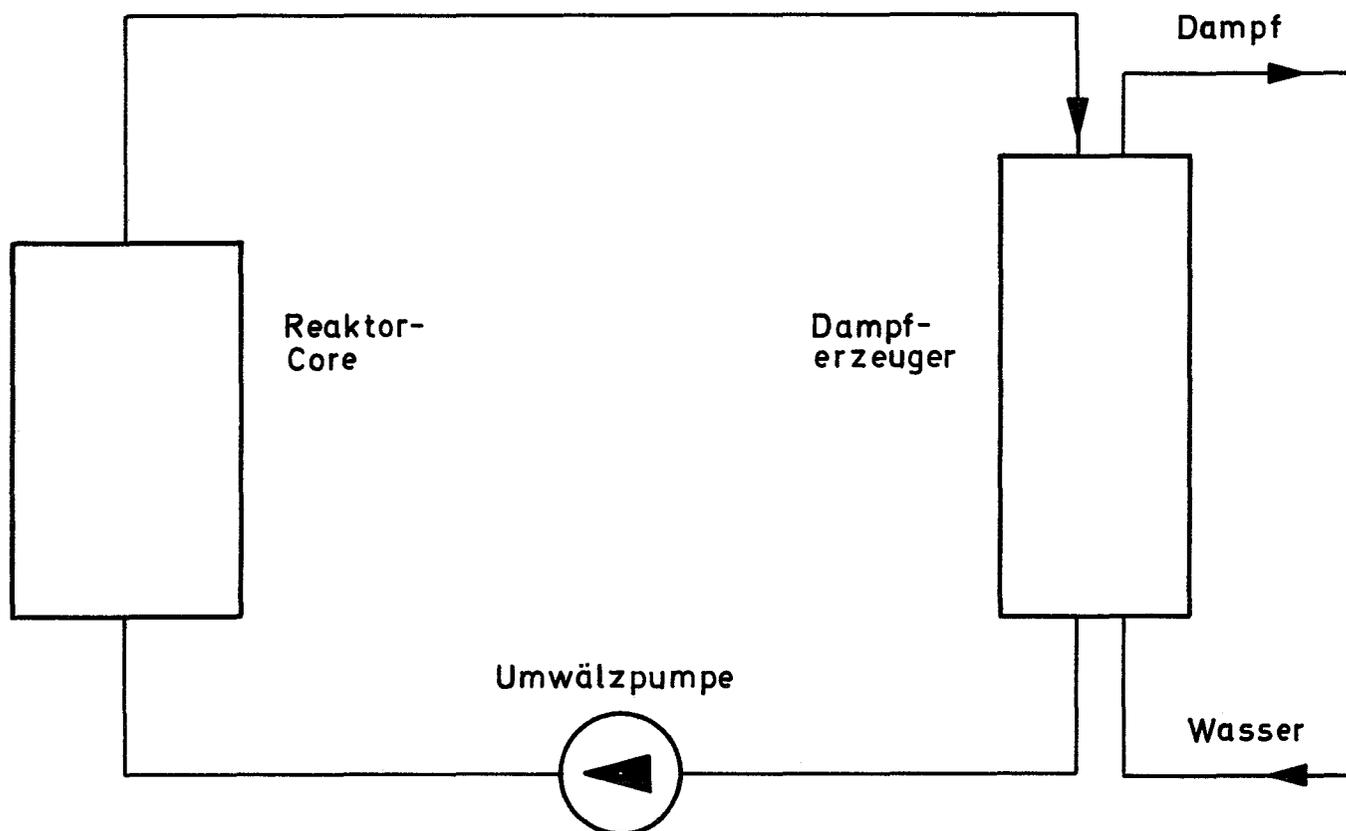


Abb. 23: Schema des Primärkreises eines Druckwasserreaktors

Bei Untersuchungen z.B. am Kernkraftwerk Obrigheim wurden an einigen Stellen der Hauptumwälzleitung hohe Bestrahlungsdosisleistungen gemessen, die zu absorbierten Dosisleistungen von ~ 1 rem/h führten. Daraus ergeben sich große Schwierigkeiten für Reparatur und Wartung, um so mehr, als ein weiteres Ansteigen der Kontamination zu erwarten ist.

Im Hinblick auf die geplante steigende Kernkraftwerksdichte - für die BRD soll der Anteil der Stromerzeugung 1985 durch Kernkraftwerke um den Faktor 8 bis 9 größer sein als heute - wird das Problem, dosisfreies Wartungs- und Reparaturpersonal zu bekommen, immer gravierender.

Zur Lösung der anstehenden Problematik wurde zuerst das Phänomen der Kreislaufkontamination selbst betrachtet und ein Versuchsprogramm vorgeschlagen, in dessen Rahmen der Aufbau und die Struktur von Korrosionsschichten untersucht wird mit Ziel, das Aktivitätsniveau bei Neuinbetriebnahme von Leichtwasserreaktoren niedrig zu halten.

Primärkreiskontamination

Für die Kontamination des Primärkreises von Kernkraftwerken sind im wesentlichen drei Ursachen verantwortlich:

1. Abgabe von radioaktivem Material aus den Brennelementen. Im wesentlichen kommen bei Leichtwasserreaktoren mit angereichertem ^{235}U als Brennstoff die Spaltprodukte (wie z.B. Jod, Cäsium und Xenon-Isotope) sowie Aktivierungsprodukte von Kernbrennstoffen wie z.B. Neptunium-239 in Betracht.
2. Aktivierung von im Primärkreislauf vorhandenen Materialien (Korrosionsprodukte) durch das Neutronenfeld im Reaktorkern.

3. Aktivierung des Kühlmittels (z.B. Stickstoff-16, Fluor-18) und von Kühlmittelzusätzen (z.B. $^{10}\text{B}(n,2^4\text{He})^3\text{H}$)

Die Ergebnisse der Messungen an Kernkraftwerken haben gezeigt, daß - von schweren Brennelementschäden abgesehen - Punkt 2 für die hohen Bestrahlungsdosisleistungen an den Systemwänden im Primärkreis verantwortlich ist. Die Kontamination durch aktivierte Korrosionsprodukte läßt sich nach heutigen Erkenntnissen wie folgt beschreiben:

1. Bildung von Korrosionsprodukten im gesamten Primärkreis mit kleiner, aber konstanter Rate pro Zeit und Oberflächeneinheit. Zu berücksichtigen ist, daß bei Inbetriebnahme die Korrosionsproduktbildungsgeschwindigkeit besonders groß ist. Wegen der vorliegenden Oberflächenverhältnisse und der Korrosionsraten der Materialien (im wesentlichen austenitische Cr-Ni-Stähle, Nickelbasislegierungen, Zirkonlegierungen) erfolgt die Bildung der Korrosionsprodukte überwiegend außerhalb des Core-Bereichs.
2. Transport der Korrosionsprodukte durch das Kühlmittel in das Reaktor-Core.
3. Abscheidung im Core-Bereich und Neutronenaktivierung der Korrosionsprodukte.
4. Transport der aktivierten Nuklide und Abscheidung außerhalb des Cores.

Die Nuklide, die in hohem Maße die Systemkontamination bestimmen, sind ^{60}Co und ^{58}Co . ^{60}Co wird durch n, γ -Reaktion aus ^{59}Co , einer Verunreinigung der austenitischen Cr-Ni-Stähle und Ni-Basislegierungen, gebildet. ^{58}Co entsteht durch n,p-Reaktion aus ^{58}Ni , das zu 68% im natürlichen Nickel vorkommt.

Verringerung des Aktivitätsniveaus

Die zur Verringerung des Aktivitätsniveaus in Betracht zu ziehenden Maßnahmen müssen aufgrund der erprobten und damit festgelegten Technologie der Reaktorhersteller einer Reihe von Randbedingungen genügen. Dies sind im einzelnen:

Weitgehend vorgegebene Materialauswahl,
weitgehend vorgegebene Wasserchemie,
vorgegebene Druck- und Temperaturverhältnisse.

Daraus folgt, daß primär Maßnahmen an der Phasengrenze zwischen Werkstoff (d.h. austenitischen Cr-Ni-Stählen und Ni-Basislegierungen) und Medium, d.h. Primärwasser zu diskutieren sind. Es wurde daher die Verringerung des Aktivitätsniveaus durch Verkleinerung der Metallabgaberrate der Primärkreismaterialien durch definierte Erzeugung von Oxidschutzschichten vor Inbetriebnahme des Primärkreises, d.h. des Reaktors, in Betracht gezogen. Die Erzeugung von Schutzschichten sollte insbesondere zu einer Herabsetzung der hohen Anfangsflächenkorrosionsrate führen, die für die nachfolgend ablaufenden Aktivierungsreaktionen äußerst ungünstig ist.

In einer Literaturstudie wurden Angaben über den Aufbau und die Entstehungsweise von Oxidschichten auf Fe-Basislegierungen im Druckwasser bei hohen Temperaturen ($\sim 320^{\circ}\text{C}$) zusammengestellt. Daraus wurden dann die Anforderungen und die notwendigen Eigenschaften von Oxidschutzschichten abgeleitet.

Unter DWR-Bedingungen entsteht auf Stählen als thermodynamisch stabiles Oxid Magnetit, Fe_3O_4 , ein inverser Spinell. Die Fe^{II} -, Fe^{III} -Ionen sind dabei partiell durch Ionen der Legierungselemente substituiert. Die Oxide weisen meist einen Zwei-Schichtenaufbau mit morphologischer Orientierung der Oxidkristalle zu den Kristalliten der Stahlmatrix auf. Diese zeigt schematisch Abb. 24.

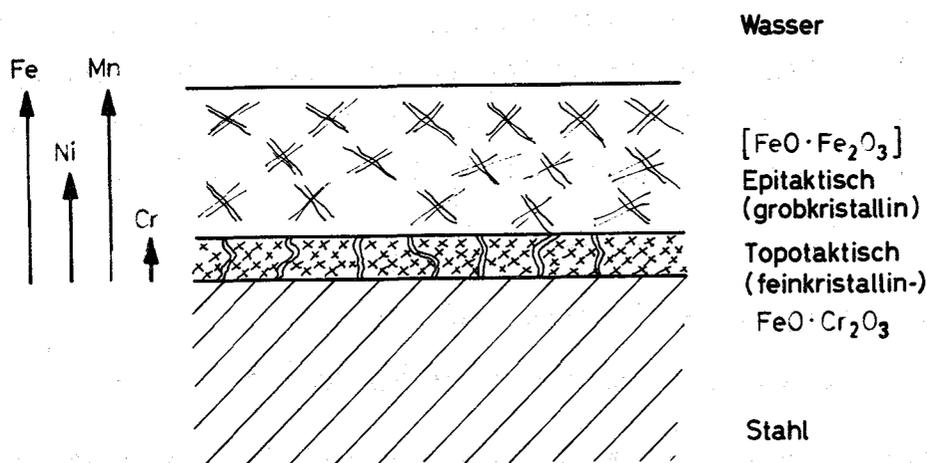


Abb. 24: Aufbau der Oxidschicht auf Stählen unter den Bedingungen eines Druckwasserreaktors

Für die dem Stahl zugewandten Schichten herrscht in der Literatur die Meinung vor, daß es sich um Chromitspinell FeCr_2O_4 handelt. Die primäre Reaktion des Stahls mit Wasser ist die Bildung hydratisierter Fe^{II} -Ionen. Wesentlich ist ferner, daß die Bildung von Fe_3O_4 über $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erfolgt, das sich in der Flüssigkeitsgrenzschicht am Stahl befindet. Die Entstehung von Fe_3O_4 über die Lösungsphase (Grenzschichtphase) eröffnet die Chance der Steuerung des Oxidwachstums durch wasserchemische und physikalische Parameter. Die Erhöhung der Oxidkeimbildungsgeschwindigkeit gegenüber der Keimwachstumsgeschwindigkeit durch wasserchemische Parameter -beispielsweise durch niedrigen pH-Wert- führt zu besonders feinkristallinen Schichten mit relativ großer Fehlordnung im Gitter. Kristallhabitus und Homogenität der Oxidschichten wiederum sind entscheidende Faktoren für die Schutzwirkung. In Tabelle 6 wird eine grobe Darstellung der wesentlichen Parameter, die die Oxidschichtbildung in Wasser beeinflussen, gegeben. Die Tabelle

Tabelle 6:

Parameter bei der Erzeugung von Oxidschichten mit Wasser (flüssig)

1. Ausgangszustand:	Verschiedene Oberflächenzustände der Materialien:
	1. Unterschiedliche Verformung
	1.1 Gewalzte Oberflächen
	2 Sandgestrahlte Oberflächen
	3 Geschliffene Oberflächen
	4 Gedrehte Oberflächen
	5 Geglühte, elektroplolierte Oberflächen
	2. Unterschiedliche Beizverfahren
2. Chemische Parameter	
H ₂ -Konzentration	(ca. 0,2- 10 mg/kg)
O ₂ -Konzentration	(< 0,05 mg/kg - 0,5 mg/kg)
pH bei Raumtemperatur	(ca. 7 - 11)
N ₂ H ₄ -Konzentration	(0 - 50 mg/kg)
Zusätze: Fe ²⁺ -Ionen-Konzentration	(0 - 0,5 mg Fe ²⁺ /kg)
Cr ³⁺ -Ionen-Konzentration	(0 - 0,5 mg Cr ³⁺ /kg)
3. Physikalische Parameter	
Temperatur	(150 - 300°C)
Strömungsgeschwindigkeit	(Re = 10 ⁴ -10 ⁸)
Zeit	(10 - 30 Tage)

Tabelle 7: Daten des Hochdruck-Hochtemperatur-Kreislaufs im Labormaßstab

Kreislauf-Volumen	ca. 20 l
Förderleistung der Umwälzpumpe	ca. 1 m ³ /h bei NW 12
max. Betriebstemperatur	360°C
max. Betriebsdruck	160 at
Hauptkonstruktionsmaterial	1.4571
Förderleistung der Dosierpumpe	ca. 10 l/h

enthält ferner (in Klammern) die für ein Versuchsprogramm in erster Näherung angenommenen Variationsbreiten der einzelnen Parameter.

Für die Erzeugung der Oxidschutzschichten im Labormaßstab wird ein Hochdruck-Hochtemperatur-Kreislauf vorgeschlagen, dessen schematischen Aufbau die Abb. 25 zeigt. Die wesentlichen Daten des Kreislaufes sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Die Apparatur erlaubt die Messung und Regelung der wasserchemischen und physikalischen Parameter und läßt realistische Strömungsgeschwindigkeiten mit Reynoldszahlen bis $\sim 10^9$ zu. Die für die Reproduzierbarkeit der Experimente nötige Konstanz der Versuchsparameter kann im Kreislauf realisiert werden.

Die innere Kreislaufoberfläche wird als Voraussetzung für ein variables Versuchsprogramm so ausgelegt, daß die Gesamtoberfläche der Probekörper groß gegen die Gesamtoberfläche des Kreislaufes ist (Oberflächenverhältnisse von 90 : 10).

Die gebildeten Oxidschichten sollen in morphologischer und chemischer Hinsicht mit ausgewählten modernen Methoden der Oberflächenanalytik (wie Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse, Mikrosonde, Auger-Spektroskopie) untersucht werden. Dies bedeutet die Bestimmung der mikroskopischen Eigenschaften der Oxidschichten.

Der Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Eigenschaften und den makroskopischen - wie Metallabgaberate und Haftfestigkeit - soll durch Langzeitkorrosionstests der Materialien mit Oxidschutzschichten im Versuchskreis hergestellt werden. Die Langzeittests ermöglichen dann auch die endgültige Selektion der optimalen wasserchemischen und physikalischen Parameter für die Schutzschicht-Erzeugung. Ferner wurden erste Überlegungen angestellt, wie der Einfluß der Oxidschichtqualität auf die Einbaurate von Radionukliden untersucht werden kann.

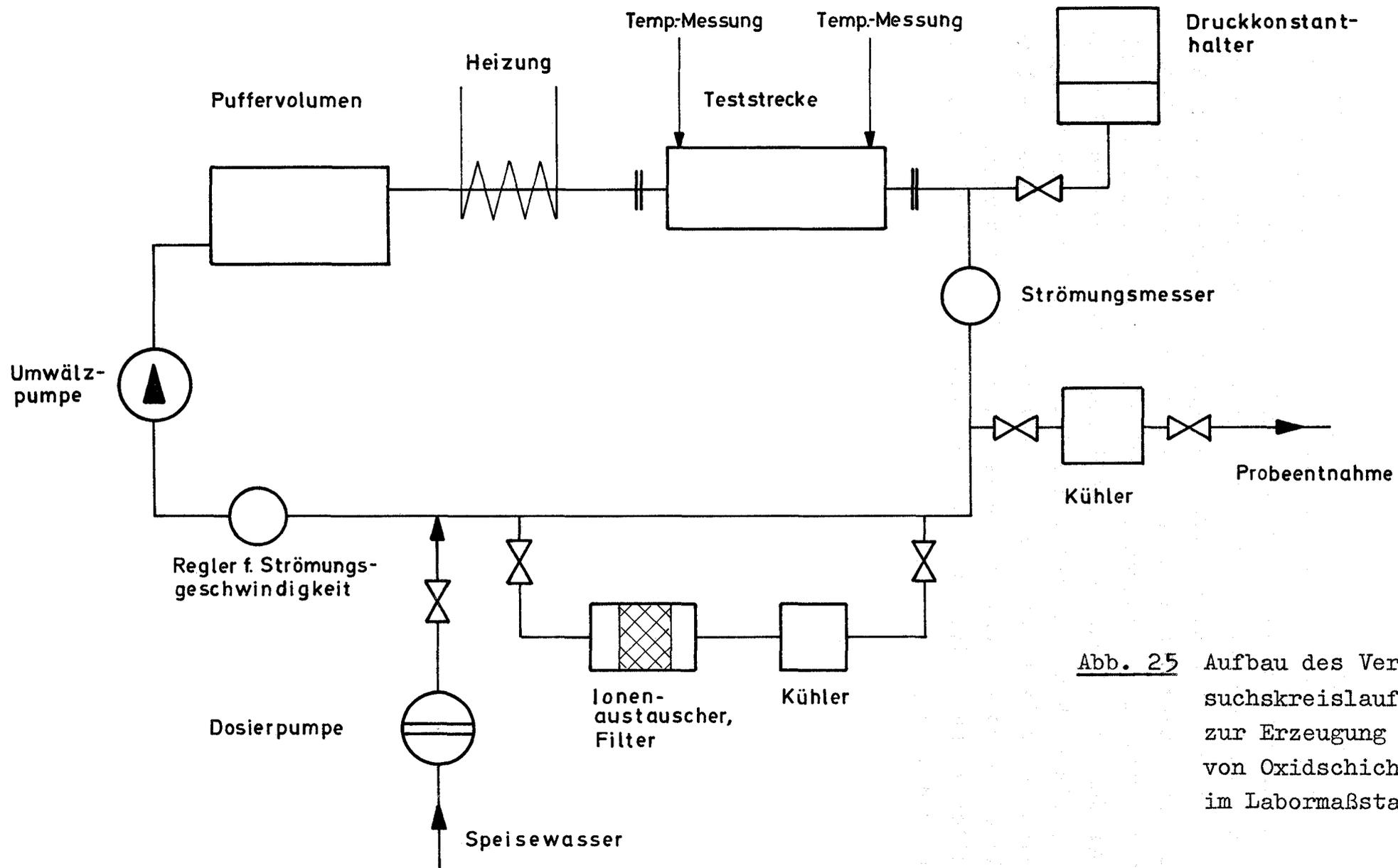


Abb. 25 Aufbau des Versuchskreislaufs zur Erzeugung von Oxidschichten im Labormaßstab

Die bisher skizzierten Zusammenhänge schaffen auch eine wesentliche Voraussetzung für einen Weg zur Verringerung der Primärkreiskontamination bei bereits in Betrieb befindlichen Kraftwerken. Es ist dies die Dekontamination einzelner Primärkreiskomponenten bzw. des gesamten Primärkreises. Da die Kontamination durch aktivierte Korrosionsprodukte hervorgerufen wird, müssen die Oxide bei einer Dekontamination von den Oberflächen der Materialien abgelöst werden. Eine detaillierte Kenntnis des Baues der Oxide ist für die Auswahl eines materialschonenden Dekontaminationsverfahrens unerlässlich, da sonst möglicherweise bei der Dekontamination initiierte, selektive Korrosionserscheinungen im Primärkreis auftreten können.

3.2. Untersuchung und Entwicklung von Reinigern für Dekontaminationszwecke

S. Kunze

Es wurden vergleichende Prüfungen der Dekontaminationswirkung, Schaumentwicklung und -beständigkeit von 20 auf dem Markt verbreiteten Reinigungsmitteln, von denen die meisten im Kernforschungszentrum verwendet werden, durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Infolge der nur teilweise befriedigenden Resultate in Bezug auf Dekontaminationswirksamkeit und Schaumbildung wurden durch Variationen von Art und Zusammensetzung an den am besten geeigneten nichtionogenen Tensidlösungen bei niedrigen Temperaturen mäßige, bei hohen Temperaturen niedrige Schaumwerte eingestellt. Die schaumregulierten nichtionogenen Tensidmischungen wurden in Abhängigkeit vom Komplexbildnerzusatz und pH-Wert an verschiedenen Oberflächen auf die Dekontaminationswirkung untersucht. Als Komplexbildner wurden Ameisen-, Glucon-, Milch-, Oxal-, Thioglycol-, Wein-, Zitronensäure, Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat (EDTA-Na₂) und Natriumorthophosphat verwendet. Untersucht wurden die Lösungen im pH-Bereich von 3 bis 9 an PVC-Fußbodenbelag, epoxidlackbeschichteten Oberflächen und Edelstahloberflächen (Werkstoff Nr. 1.4541).

Aufgrund dieser Befunde wurde durch Mischung verschiedener Komplexbildner ein dekontaminationswirksamer Allzweckreiniger "Papan-Dekopan" entwickelt. Die weitere Forderung an den Allzweckreiniger, bei der Aufarbeitung der radioaktiven Abwässer durch Verdampfer keinen störenden Schaum zu bilden, wurde durch die Verwendung von schaumregulierten Tensidmischungen erfüllt. Diese Daten sind in die Tabelle der getesteten Reinigungsmittel eingetragen.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse wurde als KFK-Bericht veröffentlicht [25].

Tabelle 8

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 20°C	in ml bei 100°C	in Minuten bei 20°C	in Minuten bei 100°C	5 min.	10 min.	20 min.
Haushaltsreiniger											
Muster 1	fest	8	95,1	63,2	1000	>1500	> 30	10	22,3	15,9	10,9
Muster 2	dickflüssig	7,1	55,0	11,3	900	900	>30	5	18,5	15,5	13,1
Muster 3	7,6	7,1	40,1	4,4	900	1500	>30	30	15,1	13,6	12,6
Industrie-u. Laborreiniger											
Muster 4	fest	11,8	94,7	84	1050	>1500	30	7	18	16,8	13,9
Muster 5	4,4	5,0	34,1	10,2	1000	1000	>30	5	5,1	4,1	3,9
Muster 6	13	11,4	10,4	7,5	550	1000	30	5	25,2	17,8	17,6
Muster 7	12,6	11,8	51,3	34,9	600	300	>30	5	19	16,9	16,1
Metallreiniger											
Muster 8	fest	5	99,8	66,7	600	150	17	< 1	22,9	21,9	18,4
Muster 9	fest	10,1	99,3	94,9	1000	400	10	2	4,8	3,8	2,8
Muster 10	fest	12,8	92,6	80,8	500	750	5	2	40,4	38,6	37
Dekontaminationsmittel											
Muster 11	13	11,6	14,2	7,2	>1500	800	15	10	40,9	32,9	31,8
Muster 12	13,5	10,8	16,2	11,2	1500	400	10	3	15	13,4	10,8
Muster 13	8,1	7,7	41,4	0,8	950	1050	25	10	6,5	5,3	3,7
Muster 14	8,2	8,5	18,4	3,1	700	800	>30	10	27,5	23,1	21,6
Muster 15	8,2	8,5	18,6	3,2	650	1050	25	30	19,9	12,1	10,5
Muster 16	4,4	4,9	14,1	2,7	650	850	>30	5	7,3	6,4	4,6
Muster 17	13,2	10,2	13,5	12,4	950	500	20	2	31,7	31,3	29,5
Muster 18	9	9,2	36,6	4,7	200	100	1	1	19	14,8	11,4
Muster 19	8,9	9,1	16,3	4,7	1000	750	30	7	30,1	28,6	23,9
Muster 20	fest	4,1	89,2	1,6	>1500	350	1	1	6,6	3,5	1,8
Papan-Dekopan 85	4,5	4,7	38,8	1,8	700	200	15	< 1	2,9	1,7	0,8

x geprüft mit dem Reibschamgerät 90 der Fa. Ehrhardt u. Metzger, Darmstadt, Reiniger zu Wasser im Verhältnis 1:200
 xx an mischnuklidkontaminierten Edelstahlproben (14541) in 1%iger wässriger Reinigerlösung.

3.3. Dekontamination von Natrium aus Reaktorkreisläufen

D. Hentschel

Die Literaturarbeiten zur Planung von Dekontaminationsversuchen an Reaktornatrium wurden 1973 abgeschlossen. Die notwendigen Versuche ergeben sich aus den möglichen Kontaminationen. Die Information über bereits angewandte Dekontaminationstechniken wurden zur Konzipierung einer Versuchsanlage ausgewertet.

Kontamination der natriumführenden Kreisläufe

Im Prinzip besteht das Kühlsystem der natriumgekühlten Reaktoren aus zwei Natriumkreisläufen, dem Primärkreislauf zur Kühlung der Brennelemente und dem Sekundärkreislauf zur Wärmeübertragung auf die Dampferzeuger [26]. Liegt kein Störfall vor, sollte nur ersterer kontaminiert sein. Die Kontaminationen lassen sich aufgrund ihrer Herkunft in drei Gruppen einteilen.

- Durch Neutronen wird das eingesetzte Natrium teilweise zu ^{24}Na und ^{22}Na aktiviert. Andere Kernreaktionen führen zu Aktivierungsprodukten, die aufgrund der geringen Halbwertszeiten bedeutungslos sind [27]. Weitere durch das Natrium eingeschleppte Kontaminationen hängen von dessen vorherigem Reinheitsgrad ab.
- Kontaminationen, die durch Neutronenaktivierung von Korrosionsprodukten aus Reaktormaterialien verursacht werden. Hier sind die Nuklide ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co und ^{63}Ni zu nennen [27]. Diese müssen mit den angegebenen Konzentrationen [28] bei den Dekontaminationsversuchen berücksichtigt werden.

- Kontaminationen durch Spaltprodukte entstehen durch Lecks in Brennstoffhüllen oder durch deren Kontamination mit Brennstoff. Als wichtigste Nuklide treten hier ^{88}Rb , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{124}Sb , ^{125}Sb , ^{131}J , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{140}Ba (^{140}La), ^{141}Ce sowie die Edelgase ^{85}Kr , ^{131}Xe , ^{133}Xe , und ^{135}Xe auf. Ihre Konzentration im Natrium ist weitgehend von Zustand der Brennelementhüllen, von Flüchtigkeit, Löslichkeit im Natrium und der Halbwertszeit abhängig [27, 29, 30].

Spezielle Aussagen über die Kontamination des Natriums durch Kernbrennstoffe liegen nur in Form von Einzelangaben vor [27, 29].

Behandlung des kontaminierten Natriums

Allen in der Praxis dazu angewandten Verfahren ist der große apparative und zeitliche Aufwand gemeinsam. Grundsätzlich werden drei Verfahren angewandt, die Kontamination im Natrium unschädlich zu machen.

- Das Natrium wird unter ständiger **Überwachung** an einem sicheren Ort bis zu einer eventuellen Wiederverwendung (z.B. in Reaktorbauten) eingelagert. Hierbei fallen erhebliche Lagerungskosten an, ein Waste-Problem existiert nicht. Das Verfahren wurde bei Reaktorstillegungen in den USA angewandt [31, 32].
- Das Natrium kann durch geeignete flüssige Reagenzien wie Wasser, Alkohole oder Ammoniak unter Inertgas chemisch gebunden werden. Die Kontaminationen gelangen mit den entstandenen Natriumverbindungen in Lösungen, die vor der Endlagerung aufkonzentriert und fixiert werden müssen. Bei diesen Verfahren fallen große Salzmenen als Waste an, die das Endlager stark belasten. Angewandt werden diese Methoden zur Entfernung des Natriums von damit behafteten Geräten sowie zur Vernichtung geringer Natriummengen [33, 34].

- Die Verunreinigungen werden vom Natrium abgetrennt, der metallische Zustand bleibt erhalten, und das Natrium ist wieder voll einsetzbar. Unter diesen Trennverfahren fallen die Filtration durch geeignete Adsorber, die Reinigung mit Hilfe von Fallen und die Vakuumdestillation. Bei diesen Methoden ergeben sich die geringsten Wastemengen, also die minimalste Belastung der Lager. Anwendung findet die Filtration zur Vorreinigung, die Fallentechnik zur Reinhaltung des Kühlmittels während des Reaktorbetriebes, die Vakuumdestillation zur Reinigung des Natriums sowie für analytische Zwecke [35, 36, 37, 38,39].

Auswahl der Dekontaminationsversuche

Von den beschriebenen Verfahren zur Dekontamination erscheint aus den geschilderten Gründen die Vakuumdestillation am geeignetsten. Zur praktischen Anwendung ist es notwendig, im Labormaßstab Untersuchungen über Trenneffekte durchzuführen. Hierfür wird die folgende Apparatur eingesetzt [36, 39] :

In einen Glaskolben, der als Vorlage dient, wird an einer geeigneten Halterung ein Nickeltiegel gebracht. Darin befindet sich das kontaminierte Natrium. Der Tiegel wird mit Hilfe einer Induktionsheizung bei ca. 10^{-6} Torr (Öldiffusionspumpe) auf etwa 350°C erwärmt. Unter diesen Bedingungen verdampft das Natrium und setzt sich an den kalten Wänden des Glasgefäßes ab.

Von welchen Nukliden das Natrium bei den Versuchen zu reinigen ist, ergibt sich aus den Kreislaufkontaminationen. Es ist zweckmäßig, davon eine repräsentative Auswahl an Korrosions- und Spaltnukliden zu treffen, mit der käufliches Natrium in geschmolzenem Zustand vor der Destillation versetzt wird.

Die Qualität des Reinigungsverfahrens ergibt sich aus dem Dekontaminationsfaktor, der durch Division der Aktivität in je einer Probe vor und nach der Destillation erhalten wird. Zweckmäßigerweise verfährt man bei der Aktivitätsmessung so, daß Proben abgenommen und gewogen werden. Das Natrium wird vernichtet und die Zählrate des Rückstandes an einem geeigneten Strahlenmeßplatz bestimmt.

Aus Literaturangaben lassen sich Reinigungseffekte abschätzen. Danach sollten gute Trennergebnisse für alle Elemente außer den Alkalimetallen zu erwarten sein. Auch das Jod sollte als NaJ im Rückstand bleiben [38].

Die für die Arbeiten notwendigen Geräte wurden beschafft und eingehend getestet. Es zeigte sich dabei, daß ein Teil der Apparatur nicht zufriedenstellend arbeitete. Erneute Vorversuche mit einer modifizierten Anlage verliefen erfolgreich. Die Arbeiten werden 1974 mit einem Bericht abgeschlossen.

3.4. Dekontaminationsversuche mit Salzschnmelzen

D. Hentschel, S. Kunze

Nach Durchführung der entsprechenden Literaturarbeiten wurden Dekontaminationsversuche an Oberflächen mit Salzschnmelzen begonnen. Für erste Versuche wurden die Salzgemische KOH/NaOH (Molverhältnis 60 : 40, Eutektikum 185°C) bzw. KCl/AlCl₃ (Molverhältnis 33,3 : 66,6 , Eutektikum 138°C) ausgewählt.

Durchführung der Versuche: Gebeizte Edelstahlplättchen (Werkstoff-Nr. 1.4541, 25 x 25 x 2 mm) wurden mit 0,1 ml einer schwach salz- oder salpetersauren Nuklidlösung, welche ⁴⁵Ca, ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru und ⁶⁰Co in annähernd gleicher Konzentration enthielt, kontaminiert (spez. Aktivität der Lösung 10 µCi/ml) und eine Stunde bei 425°C gehalten. Es wurde die Anfangsimpulsrate an einem digitalen Strahlenmeßgerät gemessen. Nach festgelegten Zeitintervallen wurden die ausgemessenen Plättchen im Salzbad kurz oberhalb des Schmelzpunktes behandelt. Anschließend wurden die Salzkrusten teilweise mit NaOH/KOH oder Salpetersäure nachbehandelt, in Wasser abgespült, getrocknet und die Restaktivität ermittelt.

Dekontaminationsergebnisse mit Kalium-/Natriumhydroxid

Die ersten Versuchsergebnisse zeigten, daß sich Edelstähle in alkalischen Schmelzen mit und ohne Zusätze von Oxydationsmitteln recht gut dekontaminieren lassen (Tabelle 9). Eine Nachbehandlung mit Säure an Stelle von Wasser ergab wesentlich günstigere Resultate. Nach 45 Min. Salzbadbehandlung wurden die besten Dekontaminationsergebnisse erzielt. Längere Einwirkzeiten in den Salzschnmelzen führten infolge Rückdiffusion der Aktivität auf die Edelstahloberfläche zu schlechteren Werten. Die Materialabnahmen während der Behandlung blieben gering (< 2 mg/dm²); die Metalloberflächen waren glatt und sauber.

Dekontaminationsergebnisse mit $KCl/AlCl_3$

Die Ergebnisse zeigten ein gutes Dekontaminationsvermögen der $KCl/AlCl_3$ -Schmelzen für Edelstahl (Tabelle 10). Eine Verbesserung der Resultate läßt sich durch die Nachbehandlung mit $NaOH/KOH$ erzielen; auffallend ist die Verringerung der Restaktivität mit der Erhöhung der Tauchzeit in Wasser. Längere Verweilzeiten der Plättchen im Salzbad brachten nur ein geringfügiges Absinken der Restaktivität. Im Hinblick auf die Dekontamination Pu-kontaminierter Oberflächen wurden als Modell die Edelstahlplättchen mit Uranylнитrat behandelt und gereinigt. Hier konnten nach Tauchzeiten von 10 Minuten in $KCl/AlCl_3$, 10 Minuten in $KOH/NaOH$ und 10 Minuten Wasser Restaktivitäten von 9^o%, bei Auslassen der alkalischen Behandlung von 18^o% erzielt werden.

Die Versuche werden mit anderen Salzschnmelzen und mit Proben, die unter ähnlichen Bedingungen wie sie im Primärkreis eines Druckwasserreaktors herrschen, im Autoklaven kontaminiert wurden (500 h, 300^oC, 28 atü), fortgesetzt.

Tabelle 9: Dekontaminationsergebnisse mit KOH/NaOH

Schmelze	Spülung	Restaktivität in ‰ nach Eintauchzeit von [min]			
		15	30	45	60
KOH/NaOH	H ₂ O 20 min	11	6	5	4
	2 n HNO ₃ / H ₂ O 20 min	4	0,3	0,2	0,8
KOH/NaOH +1‰ Na ₂ O ₂	H ₂ O 20 min	16	9	8	12
	2 n HNO ₃ / H ₂ O 20 min	0,8	0,7	0,3	1,0

Tabelle 10: Dekontaminationsergebnisse mit KCl/AlCl₃

Nr.	Tauchzeit [min] KCl/AlCl ₃ T=270°	Tauchzeit [min] KOH/NaOH T= 380°	Spülg. [min] H ₂ O	Restakti- vität ‰	pH Wasch- Wasser	Cl- Nachweis	
						10 min H ₂ O	2x10min H ₂ O
1 ⁺)	-	-	10	57,6	-	-	-
2 ⁺)	-	-	20/30	57,5	-	-	-
3	15	-	1	7,6	4	+	Spuren
4	15	-	10	3,4	4-5	+	Spuren
5	15	10	1	4,3	11,5	Spuren	-
6	15	10	10	2,3	11,5	Spuren	-

⁺) Blindversuche

3.5. Transportmechanismen des Plutoniums im Boden

A. Jakubick

Mit der Steigerung des Kernenergieanteils an der Gesamtenergieproduktion entstehen zunehmende Mengen von Transuranen. Ein großer Teil davon, nämlich das ^{239}Pu , kann wieder als Kernbrennstoff benutzt werden; jedoch müssen nicht unbeträchtliche Mengen anderer Transurane (vor allem Np, Am, Cm) aus dem Kernbrennstoffzyklus ausgeschieden werden und kommen nach einer entsprechenden Aufarbeitung zur Endlagerung. Ebenso gelangen die im Brennstoffkreislauf auftretenden Plutonium-Verluste letzten Endes in Form verfestigter und verpackter Abfälle in das Endlager. Obwohl sie in diesen Abfällen so gut fixiert sind, daß sie praktisch nicht mehr daraus entweichen können und das Endlager selbst vollständig vom Biozyklus isoliert ist, soll trotzdem die Wanderung von Transuranen im Boden untersucht werden. Zur Zeit stehen noch nicht ausreichende Daten über das Verhalten von Transuranen in der Umwelt zur Verfügung.

Plutonium-Bestand in der Natur

Meßbare Plutoniummengen sind in der Umwelt erst seit der ersten Atombombenexplosion am 16. Juli 1945 aufgetreten. Im Zuge der Kernwaffenversuche gelangte bis zur Unterzeichnung des Abkommens über die Einstellung der oberirdischen Tests eine Gesamtmenge von etwa 8 ± 3 t bzw. $(4,9 \pm 1,9) \cdot 10^5$ Ci an ^{239}Pu in die Atmosphäre. Durch den Fallout wurde bis jetzt etwa 95% dieses Plutoniums auf den Boden abgelagert und verursachte eine weltweite Kontamination. Heute stellt sie den natürlichen ^{239}Pu -Pegel dar.

Typische Konzentrationen von ^{239}Pu und ^{240}Pu in unseren Breitengraden liegen bei:

10^{-22} Ci/m ³	in der Luft [40]
3,5 bis $30 \cdot 10^{-19}$ Ci/cm ³	im Meerwasser [40]
10^{-14} bis 10^{-13} Ci/g	in der obersten Bodenschicht [41]
oder flächenbezogen	
10^{-3} Ci/km ²	in der obersten 20 cm dicken Bodenschicht

Diese weltweite Plutonium-Verteilung wurde an wenigen Stellen durch Freisetzungen aus nuklearen, vor allem militärischen Anlagen, geringfügig erhöht.

Transportmechanismen des Plutoniums

Nach ungeplanten Plutoniumfreisetzungen wurden an Ort und Stelle eingehende und wiederholte Bodenuntersuchungen vorgenommen [42,43,44]. Trotz einer Fülle an neugewonnenen Daten waren die Aussagen über das Verhalten von Pu im Boden und die Interpretationen der Bodenanalysen nicht eindeutig, da die zu bestimmenden Plutoniumkonzentrationen nahe der Nachweisgrenze liegen und von dem weltweiten Fallout überlagert werden. Dadurch wird die Auswertung der lokalen Emissionen sehr erschwert. Die Analysenergebnisse sowohl der γ - und α -Meßmethoden als auch der nasschemischen Nachweisverfahren, die im allgemeinen für genauer gehalten werden, weisen eine sehr breite Streuung auf.

Die meisten Arbeiten über das weitere Schicksal des freigesetzten Plutoniums nach seiner Ablagerung beschäftigen sich mit seiner Resuspension, obwohl eine Gesundheitsgefährdung auch bei anderen Ausbreitungsformen auf der Bodenoberfläche besteht [45]. Die Resuspensionsrate hängt am stärksten von

lokalen Bedingungen ab: vom Niederschlag, Wind und Oberflächenbeschaffenheit. Der Einfluß der meteorologischen Bedingungen kann relativ einfach ortsunabhängig bestimmt werden und ist daher weitgehend bekannt. Ihre exakte Beziehung zur Oberflächenbeschaffenheit ist jedoch bis jetzt nicht hinreichend untersucht worden. Anfangs können die Resuspensionsfaktoren - man versteht das Verhältnis der Pu-Konzentration in der Luft zu seiner Konzentration auf der Oberfläche darunter - relativ hoch sein. Mit der Zeit nimmt im offenen Gelände der resuspensionsfähige Anteil von Plutonium stark ab.

In den Boden dringt Pu mit absickerndem Regenwasser, wobei die Eindringtiefe bei gegebenen Bodenverhältnissen wohl als eine Funktion der Niederschlagsmenge angenommen werden kann.

Von zahlreichen Bodeneigenschaften sind es vor allem Bodenstruktur, Anteil organischer Substanzen, Boden-pH-Wert und Menge und Art von Tonmineralien, die auf Pu-Wanderung einen Einfluß nehmen. Ihre Wirkungsweise äußert sich in dreifacher Form [46]: als mechanisches Filter, als Ionenaustauscher und als Fällungsreagenz.

Auch bei kombinierter Wirkung der genannten Faktoren sind kaum Unterschiede in der Pu-Wanderung in verschiedenen Böden zu erwarten, die einen Faktor 10 überschreiten würden. Bei pH- und Redox-Bedingungen des Bodens bewegt sich der Verteilungskoeffizient von Pu⁴ zwischen ca. $5 \cdot 10^3$ bis 10^4 ml/g. In der gleichen Größenordnung dürfte aufgrund dessen das Verhältnis zwischen Bodenwasserbewegung und Plutoniumvorrückung angenommen werden.

In verdünnten, schwach basischen oder schwach saueren Plutoniumlösungen bilden sich Plutoniumpolymere extremer Größe; diese liegen meist schon im kolloidalen Bereich, oder bilden Pseudokolloide. Wegen ihrer Größe eignen sie sich nicht zum Ionenaustausch und werden infolge dessen nur schlecht adsorbiert [47].

Kurzfristig z.B. nach starken Regenfällen kann sogar eine Wanderung von festen Pu-Partikeln in suspendierter Form bedeutend werden. Normalerweise betrifft sie aber nur die oberste Bodenschicht.

Organische Anionen aus biologischen Zersetzungsprozessen können die Löslichkeit des Plutoniums deutlich erhöhen. Über langfristige Wirkung der Verwitterung und der mikrobiellen Aktivität existieren keine Angaben. Schon allein aus dem Grund, daß viele Mikroorganismen bei ihrer Lebenstätigkeit organische Säuren erzeugen, die natürliche Plutoniumchelatabbildner darstellen, müßte auch die Möglichkeit einer biochemischen Plutoniummigration überprüft werden. Infolgedessen kann also auch eine Plutoniumwanderung in gelöster Form, zumindest in beschränktem Umfang, nicht ausgeschlossen werden.

Schlußfolgerung

Rezykliertes Plutonium ist eine Mischung der Isotope 238 bis 242 , deren Häufigkeit von der ursprünglichen Zusammensetzung des Kernbrennstoffs und seiner Aufenthaltsdauer im Reaktor abhängt. Gemäß seiner Isotopenzusammensetzung enthält der Kernbrennstoff eines LWR nach einem Abbrand von 30 000 bis 35 000 MWd/t etwa 53 bis 68 Gew.°/o ^{239}Pu und 8 bis 12 Gew.°/o ^{241}Pu . Durch Betazerfall von ^{241}Pu - seine Halbwertszeit beträgt ca. 13 Jahre - verwandeln sich jährlich etwa 5°/o dieses Nuklids in ^{241}Am um.

Obwohl Americium hinsichtlich seiner Mobilität im Boden gleich hinter Ruthenium folgt, wurde seiner Wanderung nur eine Arbeit gewidmet [48]. In Hanford hat man bestimmt, daß ca. 7,5°/o einer Americiumkontamination mit Grundwasser ausgelaugt werden können. Bekanntlich stellen ^{241}Am und seine Tochterprodukte auch bei Endlagerung eines der längstlebigen Radionuklide dar (Abb. 26)[49]. Künftige Untersuchungen der Wanderung von Transuranen sollten daher neben ^{239}Pu auch das Verhalten von ^{241}Am mit einbeziehen.

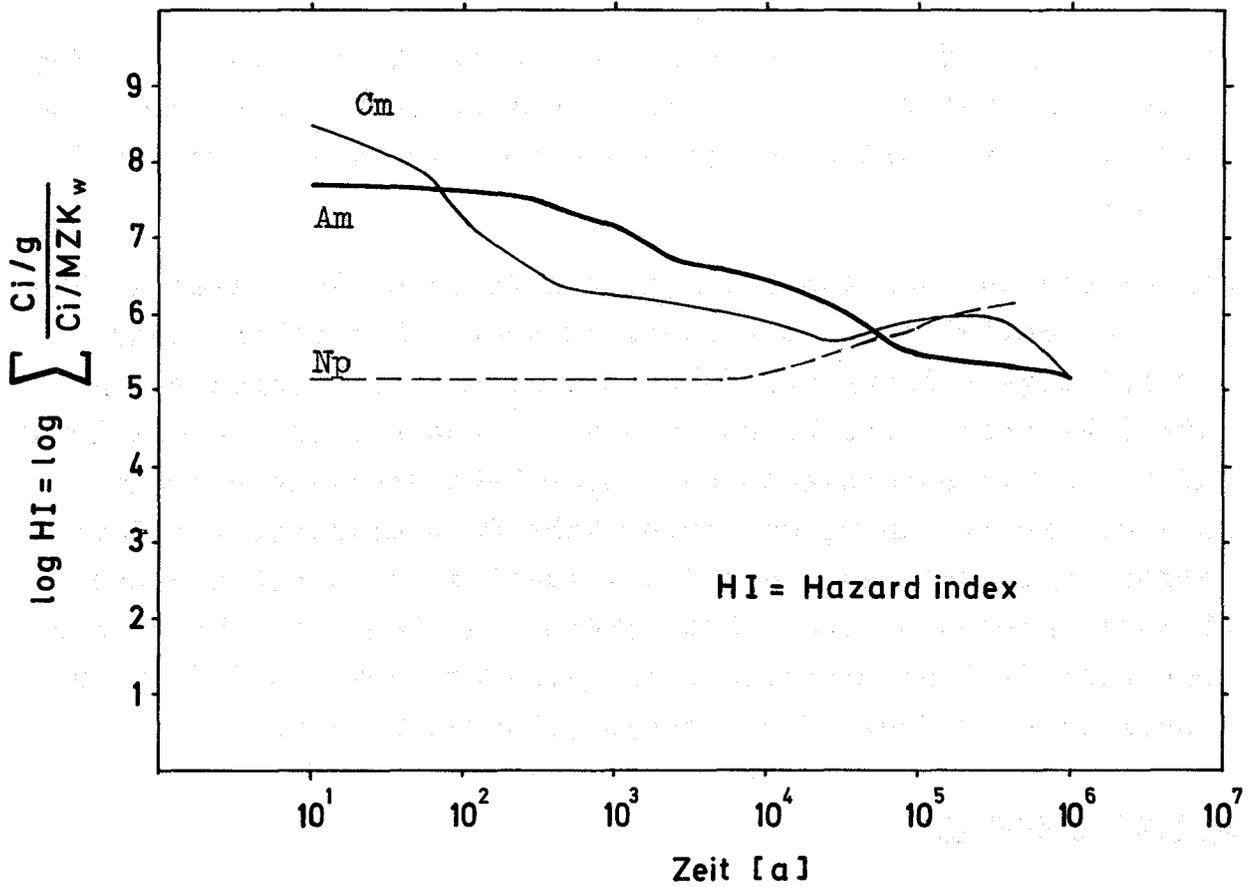


Abb. 26 "Hazard index" der wichtigsten Transurane, die bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff (Abbrand 35 000 MWd/t) anfallen.

Aufgabenstellung

Im Hinblick auf die Wissenslücken und den bei ADB bearbeiteten Themenkreis ergeben sich die folgenden Forschungsaufgaben:

- Bestimmung des Rückhaltevermögens der Endlagerformation und ihrer Umgebung für Transurane

- Bestimmung der Sickergeschwindigkeit des Bodenwassers am Standort kerntechnischer Anlagen und Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von langlebigen Nukliden an ungestörten Bodenproben im Labor.

4. PROJEKTGRUPPE

W. Diefenbacher

4.1. Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfalllösungen (VERA II)

H. Seiffert

Im Jahre 1973 wurde im Rahmen des Genehmigungsverfahrens VERA II die Diskussion mit den Gutachtern bezüglich der Sicherheit der Anlage gegen Einwirkungen von außen fortgesetzt.

Aufgrund der verschärften Sicherheitsbetrachtungen wurde dem Zellentrakt nachträglich eine Notbedienungszelle angefügt sowie die Wandstärke der Betonabschirmungen auf 1,80 m verstärkt, da während des Jahres 1973 die für einen Flugzeugabsturz angenommenen Aufprall-Werte erhöht wurden. Daraus resultierten teilweise erhebliche statische Probleme, die u.a. zu einer Verschachtelung des Gebäudes führten. Weiterhin wurden Verdampfer- und Abgaskolonnen in getrennten Zellen untergebracht sowie die Rohrbrücke zur LAVA entsprechend der neuesten Sicherheitsphilosophie ausgelegt.

Beim Prozeßteil wurden zusätzliche Behälter und Armaturen erforderlich, was die Rohrleitungsführung in den Zellen komplizierte. Diese Änderungen wirkten sich erschwerend aus, da sie nicht kontinuierlich im Rahmen der üblichen Planung ausgeführt werden konnten, sondern kurzfristig, je nach Bekanntwerden neuer Forderungen, realisiert werden mußten.

Nachdem im Oktober 1973 in Form eines Gutachterentwurfs VERA II vom Institut für Reaktorsicherheit Köln (IRS) und dem TÜV Baden erstmals verbindliche Aussagen zum Sicherheitsbericht vorgelegt wurden, konnte dieser gemeinsam mit dem Generalingenieur vollständig überarbeitet und im Dezember 1973 an IRS und TÜV übergeben werden.

4.2. Endlagerung radioaktiver Abfälle

W. Bechthold, H.-J. Engelmann, M.C. Schuchardt

In Fortsetzung der engen Zusammenarbeit mit der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung m.b.H. Neuherberg, insbesondere mit dem Institut (IfT) und der Betriebsabteilung (BfT) für Tieflagerung in Clausthal-Zellerfeld bzw. in Wolfenbüttel, wurden die bisherigen Arbeiten weitergeführt und neue Aufgaben begonnen. Bei den Entwicklungsarbeiten für technische Anlagen und Geräte zur Einlagerung wurden von der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik (RBT) wesentliche Beiträge geleistet.

4.2.1. Schwachaktive Abfälle

Die Einlagerung von Fässern dieser Abfallkategorie wird nunmehr in einem routinemäßigen Verfahren durchgeführt. Die Betriebsabteilung für Tieflagerung hat im Berichtsjahre rd. 12 200 Fässer in den Kammern der 750 m-Sohle des Salzbergwerkes Asse deponiert. Die Tätigkeit der ADB beschränkte sich auf die Auswertung der Betriebserfahrungen.

4.2.2 Mittelaktive Abfälle

Versuchseinlagerung von mittelaktiven Abfällen

Seit Fertigstellung der von der GfK entworfenen Beschickungsanlage in der Kammer 8 a der 490 m-Sohle wurden durch den Betreiber GSF insgesamt 233 Rollreifenfässer mit mittelaktivem Abfall eingelagert, davon im Berichtsjahr 175 Fässer, die ausschließlich von der GfK zur Anlieferung kamen.

Abgeschirmte Einzeltransportbehälter

In der Zeit von September 1972 bis September 1973 waren drei Einzelabschirmbehälter des Typs E 1 regelmäßig für Abfall-

transporte vom Kernforschungszentrum Karlsruhe zum Salzbergwerk Asse eingesetzt. Der Transport erfolgte im pa-System der Deutschen Bundesbahn. Es wurden Abfallfässer mit Dosisleistungen bis zu 140 rem/h transportiert und eingelagert.

Mit der Inbetriebnahme des Sammelbehälters S 7 V wurden die drei Einzelbehälter als Entladebehälter im Betrieb Asse stationiert.

Die Betriebserfahrungen mit dem Behältertyp E 1 sind gut. Bei ausreichendem Schutz vor Witterungseinwirkungen blieb der Aufwand für Wartung und Pflege der Behälter in vertretbaren Grenzen.

Die Auslieferung und Erprobung des Prototyps des Einzelabschirmbehälters E 2 [50] verzögerte sich wegen der umfangreichen Prüfungen für die Zulassung zum Transport.

Abgeschirmter Sammelbehälter

Zum Jahresanfang wurde der Sammelabschirmbehälter Typ S 7 V [51] zusammen mit einer 20-Zoll-Palette, jedoch ohne Zusatzabschirmungen, vom Bundesbahnzentralamt (BZA) in Minden geprüft und für den Transport auf der Schiene freigegeben. Nach Erteilung der Beförderungsgenehmigung als Typ B-Versandstück für Großquellen im Schienen- und Straßenverkehr durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig wurden mit dem Behälter seit September 1973 im regelmäßigen Verkehr vom Kernforschungszentrum Karlsruhe zum Salzbergwerk Asse Abfallfässer mit Oberflächendosisleistungen bis zu 150 rem/h befördert. Durch exakte Einhaltung des Zeitplanes für Befüllen, Transportieren und Entleeren war es möglich, den Behälter zweimal wöchentlich verkehren zu lassen. Die Übernahme der Abfallfässer aus dem S 7 V in der Schachthalle Asse, der Transport nach Untertage und die Einlagerung in die Kammer auf der 511 m-Sohle erfolgte mit Hilfe der 3 Einzelbehälter des Typs E 1.

Einzelabschirmbehälter aus Beton

Diese als "verlorene" Abschirmungen verwendeten Transportbehälter für Abfälle bis ca. 5 Ci Spaltproduktgemisch pro 200 l [52] wurden in Zusammenarbeit mit dem Hersteller weiterentwickelt und den in den Transportvorschriften [53,54] vorgesehenen Falltesten erfolgreich unterworfen.

Für die Beförderung dieser Behälter erteilte der Bundesminister für Verkehr die Ausnahmegenehmigung Nr. 449 zur Anlage C zur Eisenbahnverkehrsordnung (EVO).

Der Transport erfolgt im pa-System der Deutschen Bundesbahn. In einem Eos-Bahncontainer werden zwei Betonbehälter untergebracht und durch mehrfach verwendbare Transportsicherungen gegen Verrutschen im Container gesichert.

Im Berichtsjahr wurden nach dieser Methode ca. 1100 Abfallbehälter vom KFZ Karlsruhe zum Salzbergwerk transportiert und in Kammern auf der 750 m-Sohle eingelagert. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die verlorenen Betonabschirmungen ein kostengünstiges und sicheres Transport- und Einlagerungsmittel sind für Abfallfässer mit Oberflächendosisleistungen bis zu ca. 20 rem/h.

Ausbau der technischen Einrichtungen

In Zusammenarbeit mit der Abteilung RBT wurde mit der Erstellung einer Studie begonnen, die die Leistungsfähigkeit vorhandener Transport- und Einlagerungseinrichtungen mit dem zukünftigen Bedarf vergleichen und notwendige und zweckmäßige Maßnahmen zur Kapazitätserweiterung aufzeigen soll. Als erstes Ergebnis konnte festgestellt werden, daß zur Behebung eines sich abzeichnenden Engpasses in der Transportkapazität ein zweiter Sammelbehälter S 7 (jedoch ohne variable Abschirmungen) bis Anfang 1975 zur Verfügung stehen sollte.

4.2.3. Hochaktive Abfälle

Transport und Einlagerung von verglasten Spaltproduktlösungen

Die durch die Terminverzögerungen bei der Mehrzweckversuchsanlage VERA II (siehe 4.1) im Jahre 1972 ausgesetzten Arbeiten wurden wieder aufgenommen.

In Zusammenarbeit mit der Abteilung RBT wurden die Vorstudien über Transportbehälter und Einlagerungsgeräte fertiggestellt. Dabei wurde besonderer Wert auf einfache Handhabung mit wenig Manipulationsaufwand gelegt. Als Beispiel sei hier der Bohrloch-Strahlenschieber erwähnt. Er erlaubt das senkrechte Absetzen des Transportbehälters in beliebigem Drehwinkel, d.h. mit minimalem Aufwand zur Positionierung. Dies wurde dadurch erreicht, daß der zylindrische Bodenstopfen des Transportbehälters nach Aufsetzen auf den Bohrlochschieber und Lösen der Verriegelung in einen im Bohrlochschieber befindlichen Drehtisch gelangt und mit diesem seitlich weggeschwenkt wird, um so den Durchgang für die Abfallbehälter freizugeben. Das gleiche Prinzip wird auch beim Beladen des Transportbehälters in der VERA II angewandt werden.

Der Vorentwurf eines Prototypbehälters wurde mit der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) Berlin diskutiert. Nach Abwägung aller Randbedingungen (Sicherheit, Handhabung, Maße und Gewicht, Wirtschaftlichkeit usw.) wurde als Abschirmwerkstoff für den Behälter Blei gewählt. Stahl bzw. Uran schieden wegen Überschreiten der zulässigen Abmessungen bzw. wegen zu hoher Kosten aus. Die für die Dimensionierung des Behälters erforderlichen Abschirm- und Wärmeberechnungen wurden von der Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit (ASS) durchgeführt.

Aufbauend auf den Versuchsergebnissen mit dem früher entwickelten Greifer für hochaktive Abfallkörper wurde ein verbessertes Modell entwickelt.

Zusätzlich zu den von der GSF für das Temperatur-Versuchsfeld 3 auf der 750 m-Sohle errichteten Bohrungen wurden zwei Bohrungen (25 m tief) niedergebracht, in denen die Einlagerungsgeräte, die Ausrüstung der Lagerbohrungen mit Meß- und Überwachungsgeräten sowie der eventuelle Ausbau der Lagerbohrung unter Bedingungen erprobt werden können, die den späteren Lagerbedingungen weitgehend entsprechen. Daneben sollen die Bohrungen zu Untersuchungen über die Ausbreitung der Wärme und deren Auswirkung (z.B. Druck) im Salzgestein verwendet werden.

Berechnungen zur Wärmeausbreitung im Salz

Die Berechnungen der RWTH Aachen zur Ermittlung einer optimalen Einlagerungsstrategie für hochaktive Abfälle wurden fortgeführt. Sie sollen in engem Zusammenhang mit den Temperaturversuchen fortgesetzt werden.

Weiterhin wurden Berechnungen in Angriff genommen, mit denen die Auswirkung der Wärmeentwicklung der Abfälle auf den gesamten Salzstock abgeschätzt werden soll.

Einlagerung von AVR-Brennelementen

Die Arbeiten zur Klärung der Frage, ob und unter welchen Voraussetzungen die karbidischen Kugelbrennelemente des Jülicher AVR-Reaktors in der Schachtanlage Asse II gelagert werden können, wurde unter Federführung des Instituts für Tieflagerung der GSF in Zusammenarbeit mit der KFA Jülich fortgesetzt. Es zeigte sich, daß eine Gefährdung des Grubenpersonals und der Umgebung der Schachtanlage infolge der Einlagerung der Brennelemente ausgeschlossen werden kann. Zur Einlagerung vorgesehen ist eine begrenzte Zahl von ca. 100 000 Brennelementen, in denen die Radioaktivität (Spaltprodukte und Aktiniden) auch über längere Zeiträume sicher eingeschlossen ist.

Die Planungen sehen vor, die Brennelemente in Kannen zu je 1000 Stück in Bohrungen zu lagern, die von der 775 m-Sohle niedergebracht werden. Die Handhabung der Brennelementkannen in den Abschirmbehältern wird weitgehend mit den Geräten möglich sein, die in der Schachtanlage bereits vorhanden sind oder für die Einlagerung der hochaktiven Abfälle noch beschafft werden.

THTR-Studie

Die im Rahmen der Untersuchungen über die Schließung des THTR-Brennstoffkreislaufes angefertigte Studie über Möglichkeiten zur Endlagerung von abgebrannten THTR-Brennelementen in der Schachtanlage Asse wurde fertiggestellt und in einem zusammenfassenden Bericht [55] verarbeitet.

In der Studie werden denkbare Einlagerungsverfahren im Hinblick auf ihre technische Durchführbarkeit und die dabei zu erwartenden Kosten untersucht.

Wie sich im Verlauf der Arbeiten an der Studie zeigte, sind die Voraussetzungen für die Endlagerung einer größeren Anzahl von Brennelementen in der Schachtanlage Asse II zur Zeit nicht gegeben.

4.2.4. Prototyp-Kavernenanlage

Die Planungsarbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der GSF und einem Industrieunternehmen im wesentlichen zum Abschluß gebracht. Dabei wurde das Konzept für die übertägige Umladezelle und die Förderkorbbeschießanlage überarbeitet bzw. neu gestaltet.

Mit den für die Umladezelle vorgesehenen technischen Einrichtungen wird es dann möglich sein, die zur Manipulation und als dichte Umschließung für den Transport notwendigen

200 l-Rollreifenfässer wieder zu gewinnen. Alle Abfälle, die in kostengünstigen 175 l-Blechtrommeln verpackt sind, können aus den Rollreifenfässern fernbedient entnommen werden.

Alle Arbeitsgänge (Entladung des Sammeltransportbehälters, Beschicken der Umladezelle, Öffnen, Entleeren und Ausschleusen der Rollreifenfässer, Beladen des Förderkorbes) sind auf den Arbeitstakt der Förderanlage abgestimmt. Dabei werden die fernbedient auszuführenden Manipulationen durch verschiedene Einzweckgeräte durchgeführt. Zur Erhöhung der betrieblichen Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit ist ein Schwerlastmanipulator als zusätzliches Werkzeug vorgesehen. Zu den Planungsarbeiten für die Ausrüstung der Umladezelle leistete die Abteilung RBT wesentliche Beiträge, ebenso bei der Erstellung der Ausschreibungsunterlagen.

4.2.5. Sicherheitsstudien

Auf Anregung des BMFT wurde unter Federführung der Wissenschaftlichen Abteilung des Instituts für Tieflagerung der GSF der Bericht "Zur Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse" erarbeitet. Hierbei wurden die wesentlichsten Ergebnisse der für die Asse durchgeführten Sicherheitsstudien für einen größeren Leserkreis zusammengefaßt. Der Bericht wurde von der GSF im Frühjahr 1973 als Broschüre herausgegeben [56].

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

W. Hild

Das Genehmigungsverfahren zur Einleitung von tritiumhaltigen Abwässern in die Bohrung Lh 2 des Erdölfeldes Leopoldshafen bei Karlsruhe [57, 58] hat sich verzögert. Im März 1973 wurde entschieden, daß für die wasserrechtliche Genehmigung, die neben der atomrechtlichen Genehmigung für die Durchführung des Versuchsprogrammes benötigt wird, ein Offenlegungsverfahren notwendig ist. Zuständig für die Durchführung des wasserrechtlichen Verfahrens ist das Bergamt Baden-Württemberg.

Der gemäß Wassergesetz vom 13.12.1962 gestellte Antrag auf wasserrechtliche Genehmigung wurde zunächst gemeinsam mit der zuständigen oberen und unteren Wasserbehörde auf Vollständigkeit überprüft. Aufgrund dieser Überprüfung wurde vom Bergamt Baden-Württemberg eine Liste von Änderungs- und Ergänzungswünschen erstellt, nach der der wasserrechtliche Genehmigungsantrag überarbeitet wurde. Der Antrag liegt dem Bergamt Baden-Württemberg inzwischen in der geänderten Form wieder vor.

Die atom- und wasserrechtlichen Genehmigungen sollen gemeinsam mit der Baugenehmigung für die oberirdische Herrichtung der Bohrstelle erteilt werden. Unter der Voraussetzung einer zügigen Abwicklung der Genehmigungsverfahren ist frühestens für die 2. Hälfte 1974 mit dem Beginn der Versuchsversenkung zu rechnen.

5. BETRIEBSGRUPPE

W. Bähr

5.1. Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Im Jahre 1973 erhöhten sich die Mengen an schwach radioaktiven Abfällen um ca. 35⁰/o auf 2167 m³. Diese Steigerung betraf fast alle Abfallkategorien. Auch der Anfall an mittelaktiven Abfällen ist erheblich angestiegen. Wie im vergangenen Jahr ist diese Steigerung hauptsächlich auf den Betrieb der Wiederaufarbeitungsanlage zurückzuführen. In Tabelle 11 wird nochmals die Steigerung der Abfallmengen im KFZK seit dem Jahre 1970 aufgezeigt.

Tabelle 11: Anfall radioaktiver Abfälle im KFZK vom Jahre 1970 bis 1973 in m³

Abfallart	1970	1971	1972	1973
Schlämme und Verdampferkonzentrate betoniert, bituminiert	169,2	245,0	64,2	337,25
brennbare Abfälle	603,8	824,0	899,0	1014,52
paketierbare Abfälle	185,9	213,4	185,3	204,25
kernbrennstoffhaltige Festabfälle	80,9	70,8	232,0	131,4
mittelaktive Festabfälle	19,8	28,2	108,2	189,8
sonstige Abfälle, betonierte Festabfälle, Oele etc.	62,5	56,6	112,6	290,0
Gesamteingang an festen radioaktiven Abfällen	1122,1	1438,0	1601,3	2167,22

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, hat sich der Anfall an festen schwach radioaktiven Abfällen seit dem Jahre 1970 annähernd verdoppelt, der Anfall an mittelaktiven Abfällen sogar verzehnfacht. Diese Entwicklung führte im Bereich des radioaktiven Abfallagers und in der Gruppe Transport zu erheblichen Schwierigkeiten. Durch akuten Personalmangel konnten die Abfälle nicht verarbeitet werden und sammelten sich im Zwischenlager an. In der Folge trat im Bereich des Abfallagers ein erhöhter Strahlenpegel auf, der durch die Streustrahlung der im Freien gelagerten Abfallfässer entstand.

Zur Beseitigung dieses Strahlenpegels wurden folgende Sofortmaßnahmen getroffen.

- a. Im Bereich des radioaktiven Abfallagers wurden insgesamt 7 Kammern mit einer Grundfläche von jeweils 10 x 8m errichtet. Sie sind an drei Seiten mit 50 cm Betonsteinen abgeschirmt und je nach Strahlenniveau mit 25 bzw. 50 cm Betonplatten abgedeckt.
- b. Durch Erhöhung des Personalstandes in der Einengungsanlage konnte der Durchsatz in der Anlage wesentlich gesteigert werden. Insbesondere wurden die großen Mengen Abluftfilter, die sich seit 1970 im Abfallager angesammelt hatten, erheblich reduziert.
- c. Durch zusätzliches Personal im Lager und bei der Transportgruppe, ferner durch die Fertigstellung des zweiten Abstellgleises für die Bundesbahn konnte der Abtransport verfestigter radioaktiver Abfälle in das Endlager Asse II erheblich gesteigert werden. Der Abtransport ins Endlager erhöhte sich so von 740 m³ im Jahre 1972 auf 1424 m³ im Jahre 1973, das sind fast 100^o/o. Gleichzeitig wurde der Lagerbestand von ca. 7000 Fässern auf 4000 Fässer verringert.

Alle diese Maßnahmen führten dazu, daß der erhöhte Strahlenpegel um das radioaktive Abfallager fast vollständig beseitigt werden konnte.

Im Berichtszeitraum wurden wiederum größere Mengen radioaktiver Abfälle von Firmen außerhalb Baden-Württembergs über die Landessammelstelle bzw. über die Fa. Transnuclear angenommen. So wurden erstmals größere Mengen mittelaktiver Abfälle von Reaktoren aus der Bundesrepublik in der Heißen Zelle der FERAB-Anlage verarbeitet.

Die durch den Zwischenfall am 13. Dezember 1972 kontaminierte Lagerzelle konnte nach Räumung und Dekontamination wieder in Betrieb genommen werden. Hierbei wurden 350 kontaminierte Fässer teilweise in einen anderen Lagerbunker umgesetzt oder in verlorene Betonabschirmungen verpackt und ins Endlager transportiert. Die bei ADB entwickelte verlorene Betonabschirmung (siehe Abb. 27) wird in zwei Ausführungen gefertigt. Fässer mit einer Oberflächendosis bis zu 20 R/h wer-

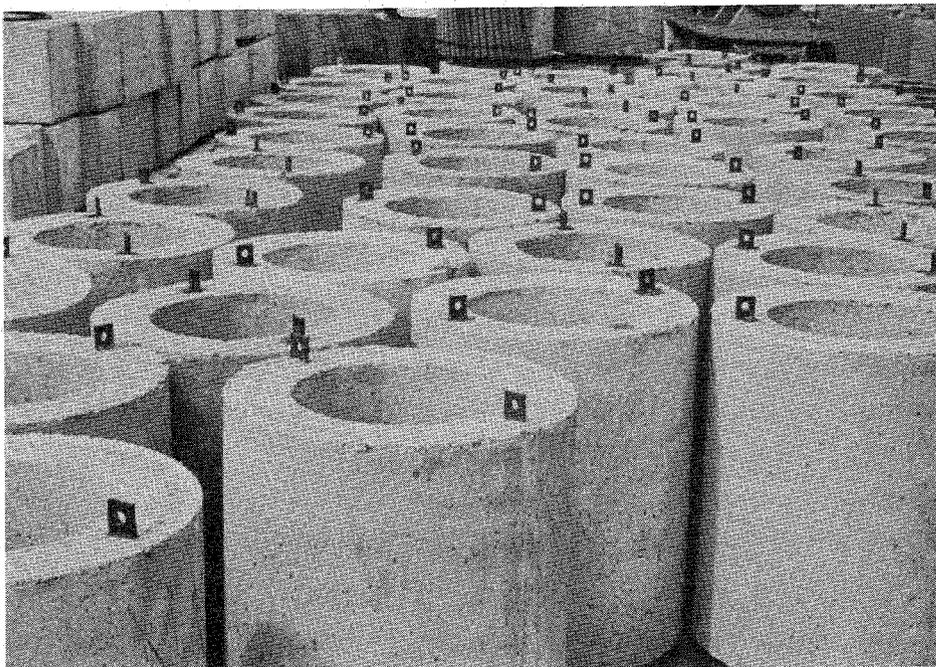


Abb. 27: Verlorene Betonabschirmungen zum Transport radioaktiver Abfallfässer

den in Normalbetonbehälter, solche bis zu 80 R/h in Schwerbetonbehälter verpackt. Die Fässer werden mit einem abgeschirmten Gabelstapler in die Betonabschirmung eingesetzt und anschließend mit Fertigbeton versiegelt. Diese Verfahrensweise wird besonders bei außen kontaminierten Fässern angewendet.

Im September 1973 konnte zum erstenmal der S7V-Behälter für den Transport mittelaktiver Abfälle in das Salzbergwerk Asse eingesetzt werden. Nach anfänglichen technischen Schwierigkeiten verläuft jetzt der Transport reibungslos, so daß der Behälter pro Woche zweimal beladen werden kann. Damit können wöchentlich 14 Fässer mit mittelaktiven Abfällen mit einer Oberflächen-Dosisleistung bis zu 150 R/h in die Asse gebracht werden.

Anfang dieses Jahres wurde ferner die Zerkleinerungszelle in der FERAB-Anlage aktiv in Betrieb genommen. Die Arbeiten mußten jedoch öfters infolge technischer Mängel besonders am Doppeldeckelsystem unterbrochen werden, so daß noch nicht von einem Routinebetrieb gesprochen werden kann. Außerdem mußten einige Werkzeuge in der Zelle durch verbesserte, stabilere Teile ersetzt werden. So wurde für die Zerkleinerung von größeren Reaktorkomponenten eine schwere Bügelsäge in Spezialausführung mit fernbedienbaren Anschlüssen installiert.

Die in der FERAB-Anlage verwendeten elektrischen Schwerlastmanipulatoren haben sich nach anfänglichen Schwierigkeiten und mehreren Reparaturphasen im großen und ganzen bewährt.

Im Jahre 1973 wurden erstmals mittelaktive Harze vom Kernkraftwerk Obrigheim übernommen. Da die neue Harzübernahmestation noch nicht in Betrieb genommen werden konnte, mußte die Verarbeitung in der Zelle von Bau 533 vorgenommen werden. Insgesamt wurden dieses Jahr von Reaktoren und Wiederaufarbeitungsanlage etwa 10 m^3 Harze übernommen und konditioniert.

Die ständig steigenden Abfallmengen und der damit verbundene Anstieg an Transporten führte zur Anschaffung eines 5t-Gabelstaplers.

Der 3 m³-Tankwagen für mittelaktive Abwässer mußte aufgrund von Betriebserfahrungen und zusätzlichen Forderungen des TÜV erheblich umgebaut werden. Durch den Einbau voneinander unabhängiger Überfüllsicherungen konnte der Be- und Entladevorgang so automatisiert werden, daß eine Fehlbedienung ausgeschlossen ist. Das Fahrzeug wurde im August vom Technischen Überwachungsverein unbeschränkt für den Betrieb zugelassen. Ein neuer Tankwagen für schwach radioaktive Abwässer wurde 1972 bestellt und soll Anfang 1974 geliefert werden.

Personen- oder Gebäudekontaminationen waren 1973 im Bereich des Lagers und der Transportgruppe nicht zu verzeichnen.

Die Dosisbelastung der Mitarbeiter betrug im Mittel ca. 4 rem/h, in der Spitze 5,5 rem/h.

1973 wurden in diesem Bereich 12 Mitarbeiter beschäftigt, davon 2 Arbeiter einer Fremdfirma.

5.2. Einengung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Im Jahre 1973 stieg der Durchsatz in der Einengungsanlage erheblich an. So wurden insgesamt 1150 m^3 feste radioaktive Abfälle und $34,7 \text{ m}^3$ organische Lösungsmittel und Öle in der Anlage verarbeitet. Neben der Anhebung des Personals von 10 auf 14 Mitarbeiter war die Abnahme von Reparaturschichten von 70 auf 57 die Ursache für die Steigerung des Durchsatzes. In Tabelle 12 sind die wichtigsten Betriebsdaten der Einengungsanlage zusammengefaßt.

Tabelle 12 : Betriebsdaten der Einengungsanlage im Jahre 1973

	1973	1972
radioaktiver Festabfall verascht	811 m^3	$735,3 \text{ m}^3$
radioaktiver Festabfall paketiirt	$368,8 \text{ m}^3$	$92,0 \text{ m}^3$
Organische Lösungsmittel verbrannt	$8,7 \text{ m}^3$	$18,0 \text{ m}^3$
Gesamtmenge eingeengter radioaktiver Abfälle	$1188,5 \text{ m}^3$	$845,3 \text{ m}^3$
Rückstand der Einengung	$148,3 \text{ m}^3$	$60,6 \text{ m}^3$
Einengungsfaktor der Veraschung	1 : 72	1 : 80
Einengungsfaktor der Paketierung	1 : 2,7	1 : 1,8
Zahl der Betriebsschichten	343	377
Zahl der Reparaturschichten	57	70
Leistung pro Betriebsschicht	$3,38 \text{ m}^3$	$2,25 \text{ m}^3$

Die Veraschungsanlage

In der Veraschungsanlage wurden 811 m³ feste radioaktive Abfälle und 8,7 m³ organische Lösungsmittel und Öle verbrannt. Damit ist die Kapazität des Ofens im Zweischichtbetrieb fast erreicht. Hierbei konnte durch Verbesserungen der technischen Einrichtungen die Durchsatzleistung pro Schicht von 2,25 m³ auf 3,38 m³ gesteigert werden. Eine weitere Steigerung ist nur noch durch Einführung einer dritten Schicht mit zusätzlichem Personal möglich. Trotz der Steigerung des Durchsatzes mußten im Berichtszeitraum einige größere Reparaturen durchgeführt und technische Mängel an der Anlage behoben werden. So wurde die Steuerung der elektrischen Winderhitzer vollständig erneuert. Bei der alten Steuerung sind durch örtliche Überhitzung die Heizstäbe häufig durchgebrannt. Durch Einbau einer Thyristorsteuerung wurde eine wesentliche Verbesserung des Betriebsverhaltens erreicht. Langfristig ist jedoch geplant, die elektrischen Winderhitzer durch eine andere Feuerung (Öl oder Propangas) zu ersetzen.

Im Frühjahr dieses Jahres mußte der untere Teil der Ofenausmauerung erneuert werden. Dazu wurden Silicium-Karbid-Steine verwendet, die erheblich härter und temperaturbeständiger sind als die Steine der alten Ausmauerung. Die Gesamtdauer dieser Reparatur betrug ca. 3 Wochen. Gleichzeitig wurde die Ausmauerung der Leitung vom Ofen zur ersten Filterkammer vollständig erneuert, da durch Verkrustungen der Querschnitt der Leitung immer geringer wurde. Durch eine bessere Qualität der Ausmauerung soll in Zukunft diese Ablagerung vermieden werden.

Im gleichen Zeitraum traten an einem Gebläse erhebliche Korrosionsschäden auf, so daß das Laufrad ersetzt werden mußte. Ende des Jahres wurden schließlich zwei neue Gebläse mit wesentlich stärkerer Leistung installiert. Die ursprünglichen Aggregate waren von vorneherein unterdimensioniert.

Während der Betriebszeit trat durch Verpuffung in der Beschickungsvorrichtung des Veraschungssofens eine Betriebsstörung auf, die eine größere Kontamination des Bedienungsraumes zur Folge hatte. Die Verpuffung ist auf die unzulässige Anwesenheit einer Flasche organischen Lösungsmittels im Festabfall zurückzuführen. Nach einer Woche Dekontaminationsarbeiten konnte der Betrieb wieder aufgenommen werden.

Um die α -Dichtigkeit der Anlage zu verbessern, ist im Jahre 1974 der Einbau einer neuen Filterkammer vorgesehen, von deren Form und Bauweise eine größere Betriebssicherheit erwartet wird. Sie wird sowohl am oberen als auch am untern Teil mit einer stationären Glove-Box versehen werden, so daß der Filterwechsel nur noch in Boxen vorgenommen wird. Durch eine Vergrößerung der Beruhigungszone unterhalb der Filterkerzen in der Kammer soll eine größere Standzeit der Filterkerzen erreicht werden. Die Standzeit der zur Zeit eingesetzten Silicium-Karbid-Filterkerzen beträgt bei den Feinfiltern ca. 1300 und bei den Vorfiltern ca. 600 Betriebsstunden.

Die aus der Wiederaufarbeitungsanlage kommenden festen brennbaren Abfälle enthalten die Spaltprodukte Ruthenium und Caesium, die bei Temperaturen um 1000°C flüchtig sind. Um diese Nuklide aus den Abgasen zu entfernen, wird nach dem keramischen Abgasreinigungssystem auf der Druckseite der Gebläse ein zusätzlicher Rauchgaswäscher geschaltet. Die Inbetriebnahme ist Anfang 1974 vorgesehen.

1973 wurden etwa $8,7 \text{ m}^3$ kontaminierte Lösungsmittel und Öle verbrannt. Die großen Mengen an Lösungsmittel, die aus der Wiederaufarbeitungsanlage anfallen, wurden 1973 nicht mehr verbrannt. Sie wurden nach einem von ADB speziell entwickelten Verfahren so weit gereinigt, daß sie der Wiederaufarbeitungsanlage zurückgeführt werden konnten. Dadurch wurde eine erhebliche Kosteneinsparung und eine Entlastung der Veraschungsanlage erreicht.

Die Paketierung

Eine wesentliche Steigerung des Durchsatzes war bei der Paketierung zu verzeichnen. So wurden im Jahre 1973 369 m³ feste nichtbrennbare Abfälle paketierrt, während es im Vorjahr nur 92 m³ waren. Im wesentlichen handelte es sich um Abluftfilter aus den Lüftungsanlagen der Gebäude und Institute des Zentrums, die sich durch die lange Ausfallzeit der Paketierpresse während der Inbetriebnahme der FERAB-Anlage und der Umbauphase gestapelt hatten.

Insgesamt wurden im Jahre 1973 im Bereich der Einengungsanlage 14 Mitarbeiter beschäftigt; davon zwei von Fremdfirmen.

Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter in der Einengungsanlage betrug im Jahresdurchschnitt 2 rem/h, im Maximalfall 3 rem/h.

5.3. Abwasserdekontamination

G. Meier

Betriebsdaten

Die Gesamtmenge, der in der Abwasserdekontaminationsanlage verarbeiteten flüssigen Abfälle hat sich gegenüber dem Vorjahre kaum verändert. (Tabelle 13) Dagegen ist wiederum ein wesentlicher Anstieg der Aktivität zu verzeichnen. So stieg die durchschnittliche spez. Aktivität bei den schwachaktiven Wässern von $1,2 \cdot 10^{-2}$ auf $1,6 \cdot 10^{-2}$ Ci/m³, bei den mittelaktiven Wässern von 28 auf 117 Ci/m³ und bei den organischen Abfällen von 122 auf 309 Ci/m³. Die starke Zunahme der Aktivität bei den mittelaktiven Abfällen ist darauf zurückzuführen, daß erstmals von der WAK neben den normalen Prozeßwässern auch größere Mengen Dekontaminationslösungen angeliefert wurden.

Die Verteilung der Abwässer in die einzelnen Aktivitätskategorien ist in Tabelle 14 dargestellt, während Tabelle 15 Auskunft über die Hauptlieferanten gibt.

Die höhere spez. Aktivität der Abwässer bedingt eine höhere spez. Aktivität der Konzentrate und damit eine höhere Dosisleistung der Bitumenfässer. Tabelle 16 zeigt die Anzahl der in den einzelnen Kategorien angefallenen Fässer.

Im Berichtsjahr wurde der Betrieb von zwei auf drei Schichten ausgedehnt.

Tabelle 13 Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

	1973	1972
<u>Schwachaktive Wässer</u>		
Menge [m ³]	12164	12524
Gesamtaktivität [Ci] α+β	193	140
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	1,6 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻²
<u>Mittelaktive Wässer</u>		
Menge [m ³]	493*	386
Gesamtaktivität [Ci] α+β+γ	57642	10755
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	117	28
<u>Mittelaktive organische Abfälle</u> (TBP/Kerosin)		
Menge [m ³]	23	35
Gesamtaktivität [Ci] α+β+γ	7113	4265
Durchschnittsaktivität [Ci/m ³]	309	122
Durchschnitts-TBP-Gehalt [°/o]	10	4
<u>Durchsatz der Anlage</u>		
Menge [m ³]	12680	12945
Aktivität [Ci] α+β+γ	64948	15160

* 200 m³ noch nicht verfestigt

Tabelle 14 Aktivitätsverteilung in den Abwässern

Aktivität [Ci/m ³]	Menge [m ³]	Anteil [°/o]
<10 ⁻⁶	30	0,2
10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵	2057	16,2
10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	4080	32,2
10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	1830	14,4
10 ⁻³ - 10 ⁻²	1956	15,4
10 ⁻² - 10 ⁻¹	1719	13,6
10 ⁻¹ - 1	545	4,3
1 - 10	33	0,3
10 - 100	130	1,0
100 - 1000	300	2,4
	12680	100,0

Tabelle 15 Herkunft der radioaktiven Abwässer

<u>Schwachaktive Wässer</u>	[m ³]
WAK	3343
Institut für Heiße Chemie	2892
RBT-Heiße Zellen	1682
ADB-Abwasserdeko (Spülwässer)	927
Wäscherei	870
MZFR	733
ADB-Gerätedeko	529
ADB-FERAB-Anlage	400
RBT-Reaktor FR 2	266
ADB-Forschung	260
Institut für Radiochemie	130
Sonstige	132
	<u>12164</u>
<u>Mittelaktive wäßrige Abfälle</u>	
WAK	440
Sonstige	<u>53</u>
	493
<u>Mittelaktive organische Abfälle</u>	
WAK	23

Tabelle 16 Dosisleistung der Fässer mit verfestigtem
Verdampferkonzentrat

Dosisleistung der Fässer in 10 cm Entfernung [R/h]	Anzahl der Fässer 1973	Anzahl der Fässer 1972
< 0,1	7	45
0,1 - 1	15	150
1 - 20	292	191
21 - 40	93	155
41 - 60	41	45
61 - 80	36	6
81 - 100	13	-
101 - 120	9	-
121 - 140	22	-
141 - 160	6	-
161 - 180	4	-
181 - 200	1	-
	539	592

Veränderungen an der Betriebseinrichtung

Um eine Erhöhung der Strahlenbelastung des Betriebspersonals durch die Verarbeitung von Wässern mit immer höher spezifischer Aktivität zu vermeiden, mußten die bereits im Vorjahr begonnenen Reparaturarbeiten durch weitere umfangreiche Umbaumaßnahmen fortgeführt werden. Im wesentlichen wurden im Berichtsjahr folgende Arbeiten ausgeführt:

- Austausch aller PE-Leitungen im Bereich der Eingangs- und Vorlagebehälter gegen Edelstahlleitungen,
- Austausch aller Membranen in den Ventilen,
- Austausch der Pumpen mit Stopfbuchsichtung gegen solche mit Gleitringdichtung,
- Abschirmung der Pumpengruppen im Konzentrat- und Vorlage-system,
- Abschirmung der Rohrleitungen im Ostteil des Maschinenganges,
- Abschirmung des Doppelrohr-Wärmetauschers im Westteil des Maschinenganges,
- Einbau eines separaten Übernahme- und Abfüllsystems für Verdampferkonzentrate,
- Verstärkung der Abschirmung um die Vorlagebehälter B4/B5 durch Einbringen von Beton in die Kabine und Abdecken der Kabine mit Betonriegeln,
- Abschirmung der Rohrleitungen in der Lösungsmittelbearbeitungsstation,
- Austausch der handbetätigten Ventile auf den Eingangsbehältern durch Motorventile.

Diese Arbeiten wurden meist in Betriebspausen ausgeführt, z.T. aber auch bei laufendem Betrieb. Wegen Verschlammung bzw. schlechter Entleermöglichkeit der Rohrleitungen führten die Demontagearbeiten zu erheblichen Raumkontaminationen. Die Arbeiten mußten unter Atemvollschutz durchgeführt werden.

Das im vergangenen Jahr eingebaute Fernbetätigungssystem für die Ventile hat sich nicht bewährt und arbeitete auch nach Modifikationen nicht zuverlässig. Es sollen daher schnellstmöglich pneumatisch oder elektrisch betätigte Ventile eingebaut werden. Bei dieser Gelegenheit soll auch von Membranventilen auf Kugelhahnen übergangen werden.

Der erhöhte Verbrauch von Betriebswasser machte den Einbau einer größeren Druckerhöhungsanlage notwendig.

Die Einleitung der Behälterabluft in die Kanäle der Raumabluft hatte sich in der Vergangenheit als mögliche Ursache für Raumkontaminationen erwiesen. Es wurde daher begonnen, ein separates Behälterabluftsystem zu installieren, an das nach und nach alle Behälter angeschlossen werden.

Eine Dekontamination der anfallenden Wässer durch Fällung ist wegen der gestiegenen spezifischen Aktivität nicht mehr möglich. Die vorhandene Fällanlage wurde daher demontiert, um u.a. Platz für eine Erweiterung der Schaltwarte zu erhalten.

Nachdem die ständig zunehmende spezifische Aktivität der organischen Abfälle der WAK (Spitzenwert: 721 Ci/m^3) ein Arbeiten mit der vorhandenen provisorischen Lösungsmittelverarbeitungsanlage praktisch unmöglich machte, wurde beschlossen, eine neue, besser abgeschirmte Verarbeitungsanlage zu erstellen. Nach einer langen Dekontaminationskampagne wurde die gesamte Dekantierstation und das darüber befindliche Phasentrenngefäß demontiert. Wegen der schon hohen Strahlenbelastung der ADB-Mitarbeiter wurden diese Arbeiten durch eine Fremdfirma ausgeführt.

Die neue Übernahmestation für mittelaktive Wässer einschließlich Phasentrenngefäß wurde in der Eingangsbehälterhalle aufgebaut.

Auf den Destillatsammelbehältern wurde ein Rohrsystem für die Behälterreinigung in der Nähe der Mannlöcher installiert.

Für das Strahlenschutzpersonal wurde im Kellergeschoß ein Raum für Geräte und Auswertung eingerichtet.

Im Behältergebäude Bau 553 mußte eine Zwischenlagermöglichkeit für ca. 200 m³ mittelaktive Abwässer der WAK geschaffen werden. Dazu wurde die Abschirmung des oberen Teils des Gebäudes durch Aufsetzen einer Betonhaube verstärkt. Für die Befüllung und Entleerung der Tanks wurde ein separates Leitungssystem installiert. Die Füllstandsanzeigen in den Behältern wurden überholt.

Störfälle

Steigende Restaktivität im Verdampferdestillat ließ auf eine Undichtigkeit im System des alten Verdampfers schließen. Als Ursache wurde eine durchkorrodierte Schweißnaht am zweiten Vorwärmer ermittelt. Der Vorwärmer wurde ausgebaut und repariert. Bei einer gleichzeitigen Inspektion des gesamten Verdampfers zeigte sich, daß auch die Schaugläser angegriffen waren und ausgetauscht werden mußten.

Bei der Inbetriebnahme des neuen Verdampfers kam es immer wieder zu Schwierigkeiten bei der Zugabe des Antischaummittels. Nach Abänderung der Einspritzdüse arbeitete die Anlage einwandfrei.

In diesem Jahr trat erstmals eine Störung an der Bitumenmaschine auf. Durch eine Verstopfung des Produktauslaufes kam es durch Rückstau des Produktes zusammen mit dem ausdampfenden Wasser zum Aufschäumen und schließlich zum Verstopfen der beiden letzten Ausdampfdome. Beide Dome und das Auslaufstück der Maschine mußten ohne vorherige Dekontaminationsmöglichkeit demontiert und gereinigt werden. Die Ursache der Störung ist nicht ganz geklärt.

Bei der Verarbeitung der organischen Abfälle aus der WAK machte sich das Vorhandensein einer "dritten Phase" sehr nachteilig bemerkbar. Diese "Phase" -auch "Crud"genannt- war klebrig und enthielt große Mengen an Aktivität. Dadurch kam es oft vor, daß sich Fetzen dieser "Phase", bedingt durch das Einbehältersystem der Lösungsmittelaufbereitung plötzlich von der Behälterwandung lösten und durch relativ niedrig aktive Flüssigkeitsströme in schwächer bzw. nicht abgeschirmte Bereiche gespült wurden. In einem Fall entstand bei der TBP-Verfestigung mit PVC in einem Faß eine punktförmige Strahlenquelle mit einer Dosisleistung von ca. 300 R/h.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete der Bruch eines Kunststoffrohres am Vorlagebehälter für mittelaktive Wässer noch vor dem ersten Absperrventil. Die Bruchstelle wurde provisorisch abgedichtet und der Behälterinhalt von ca. 40 m³ zunächst abgepumpt. Dabei waren wenige Liter mittelaktives Wasser in den Maschinenraum ausgelaufen. Anschließend wurde das defekte Rohr gegen ein Edelstahlrohr ausgetauscht. Durch die Erschütterungen beim Abtrennen des Rohres löste sich eine Schlammbarriere vor dem Auslauf des Behälters und gab nochmals eine Menge von ca. 200 l Wasser frei, die sich ebenfalls in den Maschinenraum ergoß. Diese Reparatur und die nachfolgende Dekontamination des Maschinenraumes waren mit erhöhter Strahlenbelastung für das Personal verbunden.

Vor dem Einbringen des Abschirmbetons um die Vorlagebehälter wurden diese mit einem Kunststoffschäum bespritzt. Dieser Schäum geriet am 22. Dezember nach Dienstschluß durch Selbstentzündung in Brand. Der entstandene Sachschaden war gering, durch die enorme Rußentwicklung und die Verteilung dieses Rußes durch das Lüftungssystem im gesamten Haus entstand jedoch ein hoher Gebäudeschaden. Aktivität wurde bei diesem Zwischenfall nicht freigesetzt.

Strahlenbelastung des Personals

Die Verbesserung der Abschirmungen an Anlageteilen der Abwasserdekontamination zeigte erste Erfolge. Trotz der zusätzlichen Strahlenbelastung bei oben genannten Störfällen sank die durchschnittliche Belastung pro Mann um ca. 10 o/o und lag hinsichtlich der Jahresdosen in jedem Einzelfalle unterhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Höchstgrenze.

Auch im Jahr 1973 mußten wieder Sperren für den Kontrollbereich ausgesprochen werden, um eine Überschreitung der zulässigen 13-Wochen-Dosis zu vermeiden. Die erhöhten Strahlendosen erhielten die Mitarbeiter fast ausschließlich bei der Beseitigung von Störfällen. Im Vergleich zum Vorjahr betrug der Rückgang der Sperrzeit 31 o/o.

5.4. Planung einer Anlage zur Verarbeitung mittelaktiver Abfälle (MAVA)

W. Bähr, G. Schubert

Nach fast zweijähriger Erfahrung mit der Behandlung mittelaktiver flüssiger Abfälle aus der Wiederaufarbeitungsanlage in den Anlagen der Abwasserdekontamination stand fest, daß eine weitere Verarbeitung nach dem ursprünglichen Konzept langfristig nicht mehr möglich ist. Selbst umfangreiche Umbaumaßnahmen, die in den Jahren 1972/73 durchgeführt wurden und noch geplant sind, werden daran nichts ändern. Eine grundlegende Umrüstung der gesamten Anlage für die Verarbeitung dieser Abfälle ist ohne längere Stilllegung ausgeschlossen.

Zur langfristigen Lösung dieses Problem es wurde bereits Ende 1972 mit der Planung einer Mittelaktiv-Abfall-Verarbeitungs-Anlage (MAVA) begonnen, in der alle in der Wiederaufarbeitungsanlage WAK anfallenden mittelaktiven flüssigen Abfälle behandelt und verfestigt werden, so daß sie direkt in das Salzbergwerk Asse eingelagert werden können. Im einzelnen soll die Anlage für die verschiedenen Ströme folgende Verfahrensstufen enthalten, die sowohl organische als auch wäßrige mittelaktive Abfälle zu behandeln erlauben:

1.) Organisch-wäßrig: Übernahmestation, Phasentrennung.

Die Übernahme der mittelaktiven flüssigen Abfälle aus dem abgeschirmten 3 m^3 -Tankwagen erfolgt in einer Übernahmestation. Über Phasentrenngefäße laufen organische und wäßrige Phasen in die entsprechenden Lagerbehälter.

2.) Wäßrig: Denitrifizierung, Verdampfung, Konzentratverfestigung, Destillatreinigung

Zur Beseitigung der relativ hohen Salpetersäuremengen, die bei der Neutralisation durch Laugen eine wesent-

liche Vermehrung der Abfallmengen ergeben würde, ist eine Denitrierungsstufe mit Ameisensäure vorgesehen. In der nachfolgenden Verdampfungsstufe erfolgt die Konzentrierung auf 20 bis 30^o/o Salzgehalt. Die Verdampferkonzentrate werden anschließend durch Bituminieren oder Betonieren verfestigt.

3.) Organisch: TBP-Kerosin-Trennung
TBP-Verfestigung und Verseifung
Kerosin-Feinreinigung

Die Trennung von Kerosin und TBP erfolgt nach dem Adduktverfahren mittels Phosphorsäure. Das Kerosin wird nach einer gründlichen Endreinigung über Silikagelkolonnen der WAK zur Wiederverwendung zurückgegeben. Die Zersetzung des TBP-Phosphorsäure-Adduktes erfolgt durch Behandlung mit Wasser. Die verhältnismäßig kleinen Volumina an TBP werden durch PVC verfestigt und die verdünnte Phosphorsäure, die die Hauptmenge der Aktivität enthält, wird dem wäßrigen mittelaktiven System zugeführt. Räumlichkeiten und Anschlußmöglichkeiten für eine Verarbeitung von organischen Abfällen nach dem Verseifungsverfahren sind vorgesehen. Ferner ist eine Übernahmestation für radioaktive Schlämme und Harze geplant, die direkt in die Bitumenmaschine eingespeist und verfestigt werden können.

Abb.28 zeigt ein schematisches Fließschema der MAVA und Abb.29 den ersten Entwurf des Apparateschemas.

Als Standort für die MAVA bieten sich mehrere Möglichkeiten an. So wurden die Plätze südlich von Bau 545 und neben dem Behälterlager Bau 553 diskutiert, wobei letzterer aus vielerlei Gründen vorteilhaft wäre. Außer den genannten Standorten wird zur Vermeidung von MAW-Transporten die Errichtung der MAVA neben der WAK in Erwägung gezogen.

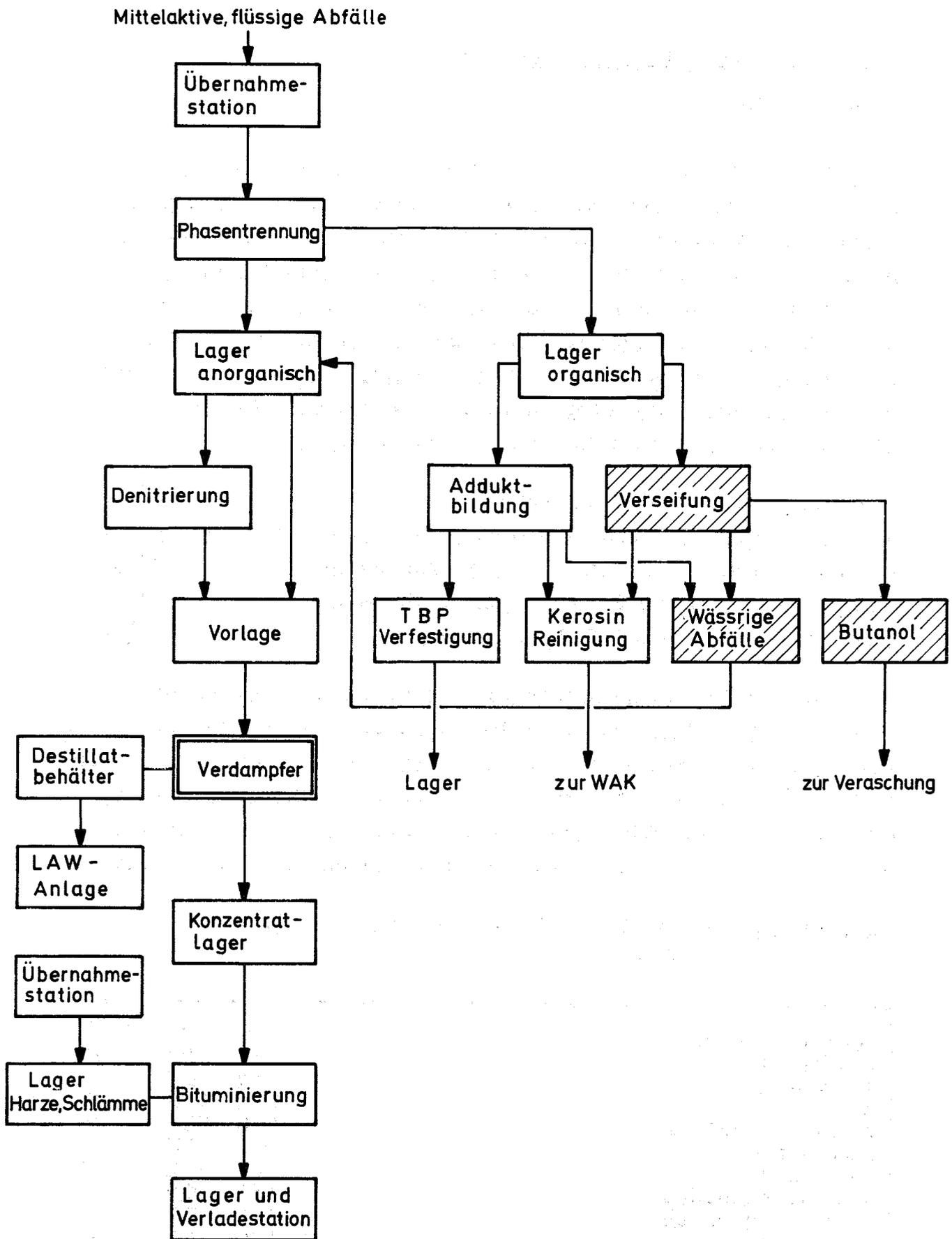


Abb.28 Schematisches Fließschema der „MAVA“

5.5. Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Im Jahre 1973 wurden in der Gerätedekontamination rund 220 Arbeitsaufträge ausgeführt. Dabei wurden ca. 28000 Arbeitsstunden aufgewendet, von denen 2000 Stunden unter schwerem Atemschutz zu leisten waren. Neben den reinen Dekontaminationsarbeiten und dem weiter angestiegenen Anteil zu verschrottender sperriger Abfälle wurden erstmalig größere Mengen radioaktiver Schlämme eines Kernkraftwerkes konditioniert. Die in der Gerätedekontamination geleisteten Arbeiten lassen sich in folgende Tätigkeitsbereiche aufteilen:

Dekontamination von Gerätschaften	60°/o
Verschrottung und Konditionierung von Abfällen	20°/o
Konditionierung von radioaktiven Schlämmen	15°/o
Konditionierung von Pu-haltigen Abwässern	2°/o
inaktive Arbeiten und KTH-Ausbildung	3°/o

Der Neuwert der im Berichtsjahr dekontaminierten Geräte betrug rund 5,6 Millionen DM. Die Abnahme des für die Dekontamination von Geräten geleisteten Arbeiten in diesem Jahr ist auf die Übernahme von anderen Arbeiten wie Konditionierung von radioaktiven Schlämmen zurückzuführen. Tabelle 18 zeigt den Wertanteil der einzelnen Gerätegruppen an dieser Summe.

Tabelle 18 : Neuwert der im Jahre 1973 dekontaminierten Geräte

Manipulatoren	1600	TDM
Reaktorteile	910	TDM
Fahrzeuge	870	TDM
Behälter	690	TDM
Abschirmbehälter	370	TDM
Glove-Boxen	210	TDM
Gasmasken	200	TDM
Vollschutzanzüge	150	TDM
Neutronenquellen	160	TDM
Sonstiges	440	TDM

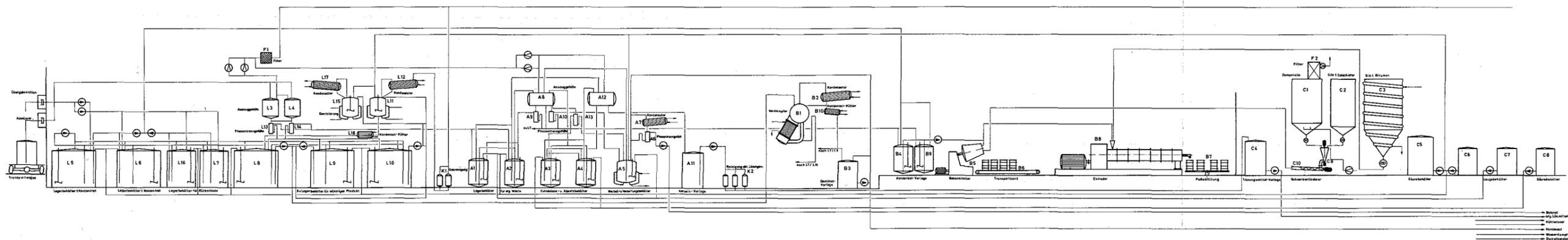


Abb. 29:
Apparateschema der MAVA

Vergleicht man die wichtigsten Daten der letzten Jahre miteinander, z.B. Neuwert dekontaminierter Geräte, Anzahl der Aufträge, oder Art und Lieferanten von kontaminierten Geräten, so stellt man fest, daß eine gewisse Stabilisierung eingetreten ist. Es handelt sich um gleiche, immer wiederkehrende Vorgänge, die, bedingt durch gewonnene Routine und verbesserte Arbeitsmethoden, zügig erledigt werden konnten. Es soll daher auf diesen Bereich nicht mehr näher eingegangen werden. Als Novum ist lediglich die Dekontamination von einigen Californiumquellen zu nennen, die mit Hilfe von Manipulatoren dekontaminiert werden konnten. Die Verschrottung bzw. Zerkleinerung von sperrigen Teilen scheint zum festen Arbeitsprogramm der Gerätedekontamination zu werden. Auch in diesem Jahr wurden ca. 200 m³ β -, γ - und ca. 100 m³ α -kontaminierte sperrige Teile zerkleinert und konditioniert.

Bei den α -Abfällen handelt es sich hauptsächlich um ausgediente Glove-Boxen, die beim Abbau der Alkemanlage angeliefert wurden. Die Zerkleinerungsarbeiten in der α -Gerätedekontamination wurden weiter rationalisiert und durch neue Geräte, z.B. eine Plasmaschneidanlage, erleichtert.

Der Kostenvergleich zwischen Dekontamination und Verschrottung von Edelstahlboxen hat gezeigt, daß die Dekontamination nur unwesentlich teurer ist. Daher werden in Zukunft alle Edelstahlboxen so dekontaminiert werden, daß sie wiederverwendet werden können.

Die Konditionierung α -haltiger Abwässer konnte weiter rationalisiert werden. Für die Übernahme von α -haltigen Abwässern wurde eine Übernahmestation mit α -dichter Kupplung installiert, mit der Transportbehälter für α -haltige Abwässer direkt in den α -Bereich entleert werden können.

Erstmalig wurde in der Gerätedekontamination kontaminiertes Natrium vernichtet. Da diese Arbeiten in der Zukunft immer

häufiger anfallen, müssen Verfahren und Vorrichtungen weiter entwickelt und ausgebaut werden.

Im Jahre 1973 wurden von einem Kernkraftwerk radioaktive Fällschlämme zur Konditionierung übernommen. Es war vorgesehen, diese Schlämme in der Bituminierungsanlage zu verarbeiten. Hierzu wäre eine zusätzliche Vorlage- und Dosiereinrichtung notwendig, deren Installation eine Ausfallzeit der Maschine von 3 Monaten verursachen würde. Daher mußte in der Gerätedekontamination eine Betonieranlage errichtet werden, die abgeschirmt und ferngesteuert wird. Sie besteht aus einem Hochtourenmischer von 200 l, einer Zementförderschnecke, einem SchlammDOSIERGEFÄß und einer Betonförderpumpe. Die Schlamm-Zement-Mischung wird durch diese Pumpe in Fässer abgefüllt, die nach dem Abbinden in verlorene Betonabschirmbehälter gestellt werden. Insgesamt wurden 1973 ca. 100 m³ Schlamm verfestigt und ins Salzbergwerk transportiert.

In der Kleingerätedekontamination mußte wegen starker Korrosionserscheinungen ein Großteil der Boxen abgebaut werden. Nach einer gründlichen Überholung, die eine längere Ausfallzeit zur Folge hat, soll die Anlage wieder in Betrieb genommen werden.

Der Personalstand in der Gerätedekontamination betrug im Berichtszeitraum 16 Mitarbeiter. 4 weitere Arbeitskräfte wurden von Fremdfirmen zur Verfügung gestellt.

Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter lag durchschnittlich bei 2 rem/h und damit merklich niedriger als im Vorjahr.

5.6. Dekontaminationstrupp und Aktive Werkstatt

M. Kienhöfer

Im Jahre 1973 wurden vom Dekotrupp und der aktiven Werkstatt 105 Aufträge bearbeitet. Noteinsätze waren in zwei Fällen erforderlich. Insgesamt wurden ca. 25000 Dekontaminationsstunden für Institute, Abteilungen und Fremdfirmen geleistet, die sich wie folgt aufteilen:

Innerhalb der GfK

Abwasserdekontamination	36°/o
IRCH	11°/o
ADB	9°/o
IHCH	8°/o
RBT/HZ	5°/o
INR	4°/o
IKVT	4°/o
Sonstige	12°/o

Außerhalb der GfK

Transnuclear	6°/o
GWK	2°/o
KTH-Einsätze	3°/o

Wie ersichtlich, war ein Großteil der Dekontaminationsarbeiten in der Abwasserdekontaminationsanlage zu leisten. Aufgrund der umfangreichen Sanierungsmaßnahmen innerhalb der Anlage, die bereits 1972 eingeleitet wurden, waren zahlreiche Arbeitseinsätze erforderlich. So wurden zahlreiche Pumpen ausgewechselt und repariert, Kunststoffrohre ausgebaut und gegen Edelstahlrohre ersetzt, ferner mehrere Bleiabschirmungen aufgebaut. Hinzu kamen Großbehälterreinigung und Dekontamination von Räumen.

An Einsätzen des Dekotrups, die außerhalb der GfK abgewickelt wurden, sind drei besonders erwähnenswert. Die Aufträge wurden zum Teil in Zusammenarbeit mit dem KTH durchgeführt. An einer Universität wurde in einem radiochemischen Institut ein aktives Labor abgebaut und dekontaminiert. In einer Klinik mußten mehrere Räume und ein Tresor wegen eines offenen Radiumpräparates dekontaminiert werden. In einem Kernkraftwerk wurden ca. 200 m³ radioaktiven Abfalles, der bei einem Störfall entstanden war, an Ort und Stelle zerkleinert und endlagerfähig verpackt.

In der Aktiven Werkstatt wurde für die Abwasserdekontaminationsanlage zahlreiche Pumpen und Ventile repariert sowie umfangreiche Änderungsarbeiten an Rohrleitungen durchgeführt.

Der Personalstand des Dekotrups erhöhte sich in diesem Jahr um einen Mitarbeiter auf 14.

Die mittlere Strahlenbelastung der Mitarbeiter betrug im Mittel 4 rem/h, wobei die Maximaldosis im Einzelfall 5,5 rem/h betrug.

5.7. Abwassersammelstationen und Kläranlage

W. Hempelmann

Im Bereich der inaktiven Abwasserbetriebe war das Jahr 1973 weitgehend durch Routinebetrieb gekennzeichnet. Durch den Stillstand des MZFR sank der Anfall an inaktivem Abwasser um rund 100 000 m³ (Tabelle 19).

Tabelle 19 : Abwasseranfall in der Kläranlage des KFZ Karlsruhe

Abwasserkategorie	1973 m ³	1972 m ³
Chemieabwässer (inaktiv)	234479	321985
Fäkalabwässer	97326	114398
Gesamtanfall	331805	436383

Anfang des Jahres waren die Chemieschlammbeete gefüllt, so daß mit der Räumung von Beeten, in denen die Schlämme bereits getrocknet und mineralisiert waren, begonnen wurde. In zwei Aktionen wurden insgesamt 900 m³ Schlammrückstände auf die Mülldeponie in Leopoldshafen gefahren. Die Beete wurden erneut mit Kies und Sand hergerichtet und mit Schilf bepflanzt.

Im Fäkalabwasserbereich wurden die letzten Rechenwölfe in den Pumpwerken durch Rotorzerkleinerer ersetzt, womit eine weitere Rationalisierungsmaßnahme abgeschlossen ist.

Zur besseren und schnelleren Reinigung der Becken in der Kläranlage sowie des Kanalnetzes im Gelände wurde eine Hochdruckreinigungsanlage angeschafft. Da die Behandlung der Chemieschlämme auf den Trockenbeeten mit Schilfbepflanzung und Ausräumen sehr umständlich und zeitraubend ist, wurden in diesem Jahre zum erstenmal Versuche mit einer Filterpresse durchgeführt, die erfolgversprechend verliefen. Die Versuche werden fortgeführt.

Die im Gelände verlaufende Rohrbrücke wurde in diesem Jahr mit einer neuen Leckanzeige versehen, da die alte durch einen Blitzschlag defekt geworden war und vollständig ersetzt werden mußte. Die Inbetriebnahme soll Anfang 1974 erfolgen.

Im Bereich der inaktiven Abwasseranlagen und der Abwassersammelstationen blieb der Personalstand mit 22 Mitarbeitern auch dieses Jahr konstant.

5.8. Wasserlabor

M. Bittmann

Im Berichtszeitraum wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

Routine-Analysen

- a) für die Abwasserbeseitigung
1181 Rohabwasserproben von Laborabwässern
(ca. 14000 Einzelnachw.)
505 Endablaufproben der chem. Kläranlage
(ca. 12000 ")
169 Endablaufproben der Fäkalkläranlage
(ca. 4000 ")
- b) für die Trinkwasserüberwachung
12 physik.-chem. Vollanalysen (ca. 360 ")
18 Teilanalysen
83 bakteriologische Untersuchungen
- c) für Heizwerke
192 Proben von Weich-, Kesselwasser etc.
(ca. 2100 ")
- d) für Kühl- und Klimaanlage
12 Wasserproben

Spzielle Probleme

a) Automatisierung der COD-Bestimmung

Die Einarbeitung mit dem AutoAnalyzers zur automatischen Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) in Brauch- und Abwässern erforderte beträchtlichen Arbeits- und Zeitaufwand. Es war wegen der in weiten Bereichen schwankenden Werte in den Abwässern des KFZ nicht möglich, andernorts erprobte und praktizierte Verfahrensschemata unverändert zu übernehmen. Vielmehr mußte eine Vielzahl von reaktionsbeeinflussenden Faktoren ermittelt werden, um Störquellen ausschalten und ein optimales Arbeitsschema festlegen zu können. Die anfänglich erwar-

tete Verdoppelung der Analysenzahl pro Tag konnte nicht realisiert werden. Zwar beträgt die Zeitspanne zwischen dem Probeneintritt in das Gerät und der Meßwertanzeige auf dem Schreiber nur etwa die Hälfte derjenigen der manuellen Arbeitsweise. Da das Analysenmaterial aber aufgrund seines Gehaltes an Suspensoiden stets mehr oder weniger heterogen ist, müssen mindestens Parallelproben eingesetzt werden, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten; die sehr kleinen Schlauchdurchmesser bedingen bei diesen Wasserproben einen gegenüber schwebstofffreien klaren Lösungen vermehrten Wasch- und Spülaufwand zwischen den einzelnen Proben, der zeitmäßig ins Gewicht fällt. Neben dem Wegfall des manuellen Arbeitsaufwandes gewährleisten jedoch die Konstanz der Reaktionsbedingungen und die photometrische Auswertung anstelle der maßanalytisch-titrimetrischen verbesserte Maßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit.

b) Prüfung von Papan und Edelstahlbeizpaste S

Die zu Dekontaminationszwecken benutzten Produkte verhalten sich bei der Abwasserbehandlung problematisch. Analytisch geprüft wurden der Anteil an wasserlöslicher Substanz, Trockenmasse, Asche, Ätherextrahierbarem, Gesamt-Stickstoff, Nitrit-, Nitrat- und Ammonium-Stickstoff, organisch gebundenem Kohlenstoff, anionaktiven Detergentien, ferner der Phosphatgehalt und der chemische Sauerstoffbedarf. Es wurden einige Laborversuche durchgeführt, um festzustellen, ob die Rückstände der beiden Produkte im Abwasser durch Kalkfällung oder Aktivkohlebehandlung sich unschädlich machen lassen. Mit Ca^{++} konnte zwischen pH 2 und 12 keine Fällung erzielt werden, selbst bei großer Verdünnung nicht. Auch gegen Kohlebehandlung verhielt sich das Material ziemlich indifferent.

c) Konditionierung von Cyclatorschlamm mit Polyelektrolyten

Untersuchungen im Labormaßstab sollten erste Informationen vermitteln, ob und mit welcher Art von Polyelektrolyten die physikalischen Eigenschaften des im Cyclator anfallenden Chemieschlammes - insbesondere seine Sedimentationseigenschaften, -geschwindigkeit und Entwässerbarkeit - verändert werden können. Das Verhalten des Ausgangsmaterials war trotz relativ ähnlicher chemischer Zusammensetzung außerordentlich unterschiedlich; entsprechend divergierten die Versuchsergebnisse. Bei völlig identischen Versuchsbedingungen waren die Versuchsergebnisse von zwei verschiedenen Tagen mitunter völlig verschieden, z.T. direkt gegensätzlich. Dadurch konnte aus den etwa 8 Wochen lang täglich durchgeführten Versuchen nicht einmal Klarheit erzielt werden, ob einem anionischen oder einem kationischen Produkt der Vorzug zu geben ist.

d) Chemieschlamm-Entwässerung mit BHS-Vakuumfilter

Während des Probetriebes eines Schlammfilters im technischen Maßstab wurden täglich die Feststoffkonzentrationen im Zulaufschlamm und im Schlammrückstand bestimmt. Den Zulaufkonzentrationen zwischen 2,8 und 7,2 Gew-% standen im Rückstand Feststoffkonzentrationen zwischen 20 und 29 Gew-% gegenüber, wenn zur Konditionierung bis zu 10 kg Kalkhydrat pro m³ Schlamm zugesetzt worden waren. Da die Vakuumpumpe der Filteranlage der Beanspruchung nicht gewachsen waren, konnte der Einsatz von Polyelektrolyten zur Vorkonditionierung des Schlammes im Anlagemaßstab nicht mehr erprobt werden.

e) Modifikation der Cyanidbestimmung

Bei der Cyanidbestimmung mittels Benzidin-Pyridin (Deutsche Einheitsverfahren) muß die photometrische Messung des entstandenen Farbstoffes in amyalkoholischer Lösung vorgenommen werden. Das Arbeiten mit Amylalkohol wird

bei Raumtemperatur als sehr unangenehm empfunden und erfordert erhöhte Vorsichtsmaßnahmen. Bei Verwendung von Barbitursäure anstelle von Benzidin bildet sich ein wasserlöslicher Polymethinfarbstoff, der die photometrische Messung im Bereich von 0,01 bis 1,2 mg CN/l in wäßriger Phase gestattet [59]. Bei Prüfung erwies sich die Methode als für Abwasseruntersuchungen geeignet, die Befunde stimmten mit denen der Benzidin-Methode gut überein. Von Vorteil ist neben dem Wegfall der Farbstoffextraktion in die organische Phase die geringe Störanfälligkeit gegen die meisten in Abwasser vorhandenen Anionen.

f) Verwendung von Algiciden in Kühlwassersystemen

Die für Kühlwasserkreisläufe angebotenen Algicide wurden in simulierten Kühlwassersystemen im Labormaßstab getestet. Der Nachweis, daß ein rascher Abbau zu unschädlichen Produkten stattfindet, konnte hierbei nicht erbracht werden, vielmehr wurde die Schadwirkung gegen Algen und Mikroben im offenen System mehrere Tage lang beobachtet. Da die Kühlwässer im KFZ nicht über eine biologische Reinigungsanlage, sondern direkt und unbehandelt in den Vorfluter abgeleitet werden, ist beim Einsatz solcher Stoffe eine Schadwirkung im Vorfluter nicht auszuschließen. Daher kann ihrer Verwendung seitens der Abwasserbetriebsbeauftragten nicht zugestimmt werden.

g) Fäkalabwasserkontrolle in einzelnen Pumpwerken

Neben den Anteilmengen der in verschiedenen räumlichen Bereichen des KFZ anfallenden Fäkalabwässer interessierten die räumlichen und tageszeitlichen Konzentrationsunterschiede. In den in den Pumpwerken entnommenen Proben wurden als summarische Kriterien pH-Wert, chemischer Sauerstoffbedarf (COD und KMnO_4 -Verbrauch), Gesamt-Stickstoff und Gesamtphosphorgehalt ermittelt. Hinweise auf eventuelle Chemieabwassereinleitungen in das Fäkalsystem

ergaben sich nicht. Die mengen- und konzentrationsmäßig größten Anteile kommen aus dem Südbereich des Geländes. Im Pumpwerk 5 fielen durchweg hohe Phosphatgehalte auf (wahrscheinlich aus Spülwässern der Kantine). Die in den Pumpwerken des Nordbereichs erfaßten Abwässer enthielten zeitweilig extrem hohe Konzentrationen an Stickstoff. Ob diese von der Einleitung salpetersaurer Laborabwässer (WAK) in das Fäkalsystem herrührten, konnte nicht geklärt werden. Die tageszeitbedingten Schwankungen konnten wegen des hohen Arbeitsaufwandes nur an zwei Pumpwerken im Klärwerk verfolgt werden. Die COD- und KMnO_4 -Werte variierten über 2 Zehnerpotenzen. Der Anteil an leichtoxidierbaren Stoffen betrug maximal 20°/o des Gesamtsauerstoffbedarfs. Innerhalb der Primärstufe, der mechanischen Klärung, betrug die Elimination durchschnittlich 40°/o COD, 40°/o KMnO_4 , 20°/o Stickstoff und 20°/o Phosphat; im Ablauf der Sekundärstufe waren schließlich rund 85°/o COD, 85°/o KMnO_4 -Bedarf, 50°/o Stickstoff und 55°/o Phosphor (auf den Rohzulauf bezogen) entfernt.

- h) Neben der aeroben Stabilisierung von Fäkalschlamm im Anlagemaßstab wurden Versuche im Labormaßstab durchgeführt mit dem Ziel, brauchbare Beurteilungskriterien für den Stabilisierungsgrad der Schlämme zu erhalten. Eine beträchtliche Schwierigkeit bei der analytischen Verfolgung des Reaktionsablaufes bildet neben der von Charge zu Charge unterschiedlichen Zusammensetzung der Schlämme die heterogene Beschaffenheit des Materials. Um zu einigermaßen repräsentativen Analysenergebnissen zu kommen, müßte jedes Beschaffenheitsmerkmal in mehr als zwei Parallelproben ermittelt werden. Das entspräche jedoch einem Arbeitsvolumen, das mit den im Labor vorhandenen Arbeitskräften nicht zu bewältigen ist. Die Laborversuche wurden dann, um wenigstens die Chargenunterschiede auszuschalten, mit Modellschlamm fortgesetzt. Da auch bei die-

sen Versuchen an den Gefäßwänden Feststoffe abgeschieden wurden, die selbst bei intensiver Durchmischung des Gefäßinhaltes vor der Probeentnahme nicht homogen verteilt werden konnten, ergaben sich aus den ermittelten Daten z.T. widersprüchliche Aussagen. Die Versuche wurden in veränderter Form weitergeführt, da für die im Anlagemaßstab betriebene Schlammbehandlung Erfahrungswerte benötigt werden, die mit relativ einfachen analytischen Messungen erhältlich sind.

LITERATUR

- [1] Jahresbericht 1971 der ADB, KFK-1830 (1973), S. 7-12
- [2] W.FISCHER, W.KÖRNER, Isotopenpraxis 5, 367 (1969)
- [3] Jahresbericht 1969 der ADB, KFK-1346 (1971), S. 26
- [4] Jahresbericht 1968 der ADB, KFK-1030 (1970), S. 18
- [5] Jahresbericht 1967 der ASD/D, KFK-888 (1968), S. 18
- [6] C.OEHME, Galvanotechnik 62, 859 (1971)
- [7] Jahresbericht 1971 der ADB, KFK-1830 (1973), S. 15
- [8] "Siting of Fuel Reprocessing Plants and Waste Management Facilities". ORNL-4451 (1970)
- [9] Jahresbericht 1972 der ADB, KFK-2000 (1974), S. 45
- [10] A.M.PLATT, BNWL-1741 (1973), S. 16
- [11] R.DIETZ, J.NIESSEN, G.ZAPF, "Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der hochporösen Sinterwerkstoffe". Werk-schrift der Fa. Krebsöge, Remscheid (1969)
- [12] Jahresbericht 1972 der ADB, KFK-2000 (1974), S. 49
- [13] W.HINZ, "Silikate", Bd. 2, S. 251 ff. Berlin:
VEB Verlag für Bauwesen 1971
- [14] Jahresbericht 1971 der ADB, KFK-1830 (1973), S. 26
- [15] E.PRESTON, W.E.S.TURNER, J. Soc. Glass Technol. 24,
124 (1940)
- [16] M.BOFFE, G.LETOCART, Glass Technol. 3, 117 (1962)
- [17] H.SALMANG, "Die physikalischen und chemischen Grund-lagen der Glasfabrikation", S. 118 ff. Berlin:
Springer-Verlag 1957

- [18] K.H.BROKMEIER, "Induktives Schmelzen". BBC-Schrift, Verlag W. Giradet, Essen
- [19] W.SCHEIBE, Metall 7, 698 (1953)
- [20] A.LECRENIER, P.GILARD, Bull. Soc.Chim. Belgique 34, 27 (1925)
- [21] G.TAMMANN, R.TAMPKE, Z. anorg. allg. Chem. 162, 1 (1927)
- [22] Jahresbericht 1971 der ADB, KFK-1930 (1973), S. 52
- [23] Jahresbericht 1972 der ADB, KFK-2000 (1974), S. 65
- [24] Jahresbericht 1969 der ADB, KFK-1346 (1971), S. 54
- [25] S.KUNZE, KFK-1848 (1973)
- [26] H.MAUSBECK, Atomkernenergie 15, 1 (1970)
- [27] H. ULLMANN, K.KÜNSTLER, W.RICHTER, Kernenergie 16, 96 (1973)
- [28] K.T.CLAXTON, J.G.COLLIER, AERE-R-7001 (1972), S. 63
- [29] R.S.HART, NAA-SR-6890 (1962)
- [30] W.P.KUNKEL, B.D.POLLOCK, J.GUON, G.B.ZWETZIG, M.SILBERBERG, S.BERGER, AI-AEC-12687 (1968)
- [31] B.UREDA, W.F.HEINE, Nuclear News 13 (6), 40 (1970)
- [32] R.R.EGGLESTON, AI-AEC-12572 (1968)
- [33] F.W.POUCHER, A.L.KOHL, Trans. Amer. Nucl.Soc. 11, 114(1968)
- [34] "Specialists Meeting on Decontamination of Plant Components from Sodium and Radioactivity". Dounreay, 9-12 April 1973, TID-26487 (1973)
- [35] H.ULLMANN, Kernenergie 13, 341 (1970)
- [36] G.W.HORSLEY, AERE-M/R-1152 (1953)
- [37] W.R.WYKOFF, BNWL-1200-4 (1970)
- [38] A.W. CASTLEMAN Jr., Nuclear Safety 11, 379 (1970)

- [39] T.P.RAMACHANDRAN, W.A.HARLAND, ANL-7668 (1970)
- [40] G.P.DIX, T.J.DOBRY, Health Physics 22, 569 (1972)
- [41] E.P.HARDY, P.W.KREY, LA-4756 (1971), S. 37
- [42] S.E.POET, E.A.MARTELL, Health Physics 23, 537 (1972)
- [43] S.E.HAMMOND, LA-4756 (1971), S. 25
- [44] H.L.VOLCHOK, LA-4756 (1971), S. 99
- [45] J.W.HEALY, LA-4558-MS (1971)
- [46] O.SIEGEL, Strahlenschutz 18, 78 (1961)
- [47] C.W.CHRISTENSON, E.B.FOWLER, G.L.JOHNSON, E.H.REX,
F.A.VIRGIL, Sewage and Ind. Wastes 30, 1478(1958)
- [48] B.F.HAJEK, BNWL-CC-925 (1966)
- [49] R.E.ISAACSON, L.E.BROWNELL, HWL-44 (1972)
- [50] Endlagerung radioaktiver Abfälle. Jahresbericht 1970
KFK-1454, GSF-T-34 (1971), S. 14
- [51] Endlagerung radioaktiver Abfälle. Jahresbericht 1969
KFK-1212, GSF-T-27 (1970), S. 17
- [52] Jahresbericht 1972 der ADB, KFK-2000(1974), S. 104
- [53] "Regulations for the Safe Transport of Radioactive
Materials". 1973 Revised Edition. Wien: IAEA 1973
- [54] "Transport of Dangerous Goods (1970)" Bd. IV.
New York: United Nations 1970
- [55] H.JAUER, M.LASER, E.MERZ, S.STORCH, U.TILLESSEN,
JÜL-943-CT (1973)
- [56] "Zur Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle
im Salzbergwerk Asse". München : Gesellschaft für
Strahlen- und Umweltforschung mbH 1973
- [57] Endlagerung radioaktiver Abfälle. Jahresbericht 1972
KFK-1862, GSF-T-45 (1974), S. 20
- [58] Jahresbericht 1972 der ADB, KFK-2000(1974), S. 92
- [59] E.ASMUS, H.GARSCHAGEN, Z. anal. Chem. 138, 414 (1953)