

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

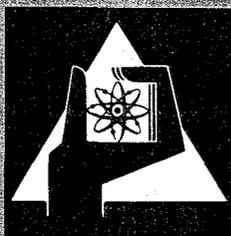
November 1975

KFK 2212

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle

Jahresbericht 1974

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 - 2212

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle

Jahresbericht 1974

zusammengestellt von

H. Krause und G. Rudolph

Gesellschaft für Kernforschung mbH
Karlsruhe

1. The first part of the document is a list of names.

2. The second part is a list of dates.

3. The third part is a list of locations.

4. The fourth part is a list of events.

5. The fifth part is a list of people.

6. The sixth part is a list of organizations.

7. The seventh part is a list of institutions.

8. The eighth part is a list of departments.

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle auf den Gebieten der Behandlung, des Transports und der Endlagerung radioaktiver Abfälle und der Dekontamination von Oberflächen im Jahre 1974 gegeben. Schwerpunkte der Arbeiten sind die Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen zu Borosilikatgläsern, die Entwicklung von Verfahren zur Verarbeitung mittelaktiver Abfalllösungen und F+E-Arbeiten zum Transport und zur Endlagerung radioaktiver Abfälle.

Summary

A survey is given of the research and development work carried out in 1974 by the Radioactive Waste Treatment Department in the fields of radioactive waste treatment, transportation, ultimate storage and surface decontamination. Work centers around the solidification into borosilicate glasses of high-level fission product solutions, the development of methods allowing to process medium-level waste solutions, and R+D work on the transportation and ultimate storage of radioactive waste.

Der vorliegende Bericht umfaßt die Arbeiten des Jahres 1974 und des 1. Quartals 1975.

An den Beiträgen zu diesem Bericht waren direkt beteiligt:

W. Bähr, W. Bechthold, P. Daruschy, W. Diefenbacher,
Th. Dippel, P. Donath, S. Drobnik, H.-J. Engelmann,
W. Guber, D. Hentschel, W. Hild, A. Jakubick, L. Kahl,
W. Kluger, E. Korthaus, H. Koschorke, S. Kunze, G. Rudolph,
J. Saidl, K. Scheffler, M.C. Schuchardt, E. Smailos und
H. Wieczorek.

Ihnen und allen übrigen Angehörigen der ABRA sei für ihre
Mitarbeit gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung	1
Die Behandlung von TBP/Kerosin-Abfallösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen mit dem Ziel der Recycling	5
Versuche zur Zerstörung von Salpetersäure in einer halbtechnischen Anlage	11
Fixierung in Bitumen	15
1. Versuche zur Einbettung organischer Ionenaustauscher in Bitumen	16
2. Laboruntersuchungen zum Störfall vom 30.3.1974 in der Betriebs-Bituminieranlage	30
Verglasung hochaktiver Spaltprodukte	34
1. Laborversuche	35
2. Halbtechnische Versuche	51
Verfestigung hochaktiver Abfälle durch Thermitverfahren	77
Versuche zur Naßverbrennung von α -haltigen Festabfällen	86
Fließschemastudie für die Abfallbehandlung und -beseitigung aus einer großen Wiederaufarbeitungsanlage	94
Transportsystem für radioaktive Abfälle	107
Entwicklung einer Kavernenanlage für die Endlagerung mittelaktiver Abfälle in einer Salzformation	128
Untersuchungen zur Sicherheit bei der Endlagerung von spaltproduktthaltigen Bitumen- und Zementprodukten in der Prototyp-Kaverne	135

	Seite
Untersuchungen zur langfristigen Sicherheit bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle	148
Berechnung der bei der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in Steinsalzlagerstätten zu erwartenden Temperaturen	155
Berechnungen zur Wärmebelastung eines Lagers für hochradioaktive Abfälle	159
Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Gesteinsproben aus dem Salzbergwerk ASSE	165
Wahrscheinlichkeitsansatz zur Behandlung der Aktinidenfreisetzung aus einem Endlager	170
Dekontaminierbarkeit von Polyvinylchlorid- und Gummi-Bodenbelägen	173
Dekontamination von Stahloberflächen mit Salzschmelzen	185
LITERATUR	192

Einleitung

H. Krause

Im Jahre 1974 beschlossen die zuständigen Gremien der GfK, den Forschungs- und Entwicklungsbereich und den Betriebsbereich der Abteilung Dekontaminationsbetriebe (ADB) in zwei selbständige Abteilungen umzuwandeln, um dem erheblich gestiegenen Arbeitsumfang und der unterschiedlichen Aufgabengestaltung der beiden Bereiche Rechnung zu tragen. Der Betriebsbereich hat die ursprüngliche Bezeichnung ADB behalten und ist für die routinemäßige Behandlung der auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe anfallenden bzw. von außerhalb angelieferten radioaktiven Abfälle sowie die Dekontamination von Geräten und Gebäuden zuständig. Der F+E-Bereich führt seit der Teilung den Namen

ABTEILUNG BEHANDLUNG RADIOAKTIVER ABFÄLLE (ABRA).

Die ABRA führt Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf den Gebieten der Behandlung, des Transports und der Endlagerung radioaktiver Abfälle und der Dekontamination von Oberflächen durch. Ziel dieser Arbeiten ist es, durch Entwicklung neuer Konzepte und Verfahren sowie Verbesserung bestehender Methoden die Technologie der Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle sicherer, effektiver und wirtschaftlicher zu machen. Die entwickelten Verfahren werden in der Regel in einem Maßstab und unter Bedingungen demonstriert, die einen realistischen Nachweis ihrer Eignung für den Einsatz in kerntechnischen Betriebsanlagen erlauben. Die Arbeiten werden zum überwiegenden Teil im Rahmen der Projekte "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" (PWA) sowie "Nukleare Sicherheit" (PNS) durchgeführt. Bezüglich der Aktivitäten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle besteht eine Arbeitsteilung mit der Gesellschaft für Strahlenforschung in München, die das Salzbergwerk ASSE als Prototyp-Endlager betreibt.

und die hydrologisch-geologisch-bergtechnischen Arbeiten durchführt, während die ABRA die kerntechnischen Fragen bearbeitet. Ein wesentlicher Teil der Arbeiten der Abteilung ist in verschiedene internationale Abkommen über Erfahrungsaustausch und Zusammenarbeit eingebettet.

Die ABRA gliedert sich in die fünf Fachbereiche

- Behandlung radioaktiver Abfälle (Dr. W. Bähr)
- Verfestigung radioaktiver Konzentrate (Dr. W. Hild)
- Dekontamination (Dr. Th. Dippel)
- Verfahrenstechnik (Dr. F. Kaufmann)
- Transport und Endlagerung (Dipl.-Ing. W. Diefenbacher)

Die ABRA hat z.Zt. 70 Mitarbeiter, davon 27 Akademiker, 18 graduierte Ingenieure und 25 Sonstige. Gemäß ihrer Aufgabenstellung setzt sich die Abteilung vorwiegend aus Chemikern, Verfahrenstechnikern und Ingenieuren zusammen.

Einen Schwerpunkt der Arbeiten der ABRA stellt die Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen zu Borosilikatgläsern dar. Hierzu werden in einer halbtechnischen Anlage Versuche mit dem Ziel der Entwicklung und Demonstration der Verfahrenstechnik und der fernbedienten Handhabungstechnik durchgeführt. Parallel werden im Labor Probleme sowie Fragen zur Produktqualität, Langzeitbeständigkeit einschließlich der α -Problematik, der Prozeßkontrolle u.v.a. bearbeitet.

Ein weiteres Hauptgebiet ist die Entwicklung und Demonstration neuer Verfahren zur Verarbeitung mittelaktiver Abfalllösungen aus künftigen großen Wiederaufarbeitungsanlagen. Hierbei handelt es sich um die Weiterentwicklung früher ausgearbeiteter Methoden zu kontinuierlichen, im großen Maßstab einsetzbaren Verfahren sowie um Neuentwicklungen. Ein wesentliches Ziel hierbei ist die Verminderung der Abfallmengen und die Verbesserung der Qualität der Endprodukte.

Eine größere Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit Versuchen zur Verbesserung der Oberflächendekontamination. Gleichzeitig zie-

len die Arbeiten darauf hin, Dekontaminationsmittel zu entwickeln, die nur ein Minimum an radioaktiven Rückständen erzeugen und bei der Abfallbehandlung keine Störungen verursachen.

Einen weiteren Schwerpunkt bilden die F+E-Arbeiten zum Transport und zur Endlagerung radioaktiver Abfälle. Hier stehen zur Zeit die Entwicklung eines Gesamtsystems für die Einlagerung verfestigter hochaktiver Abfälle, der kerntechnischen Einrichtungen einer Salzkaverne für mittelaktive Abfälle sowie kerntechnische Sicherheitsuntersuchungen für die Einlagerung aller Arten von radioaktiven Abfällen im Vordergrund.

Einen vollständigen Überblick über die derzeit bearbeiteten Themen gibt das nachfolgende Organogramm (Abb. 1).

Die Ausstattung der Abteilung mit Labor- und Technikums- und sonstigen Arbeitsplätzen ist zur Zeit noch unzulänglich und behindert die Arbeit in erheblichem Maße. Ein in der Planung befindlicher Neubau mit u.a. 7 aktiven Labors, einem β/γ - und einem α -Technikum wird hier eine wesentliche Besserung bringen, insbesondere im Hinblick auf die Demonstration der erarbeiteten Verfahren mit echten α -Abfällen und im halbtechnischen Maßstab.

Der vorliegende Bericht setzt formal die Serie der Jahresberichte von ASD/D und ADB hinsichtlich der F+E-Arbeiten fort. Darüber hinaus wird in den Halbjahresberichten von PWA und PNS regelmäßig über den Fortgang der Arbeiten berichtet. Nach Abschluß größerer Arbeiten sollen detaillierte Berichte veröffentlicht werden.

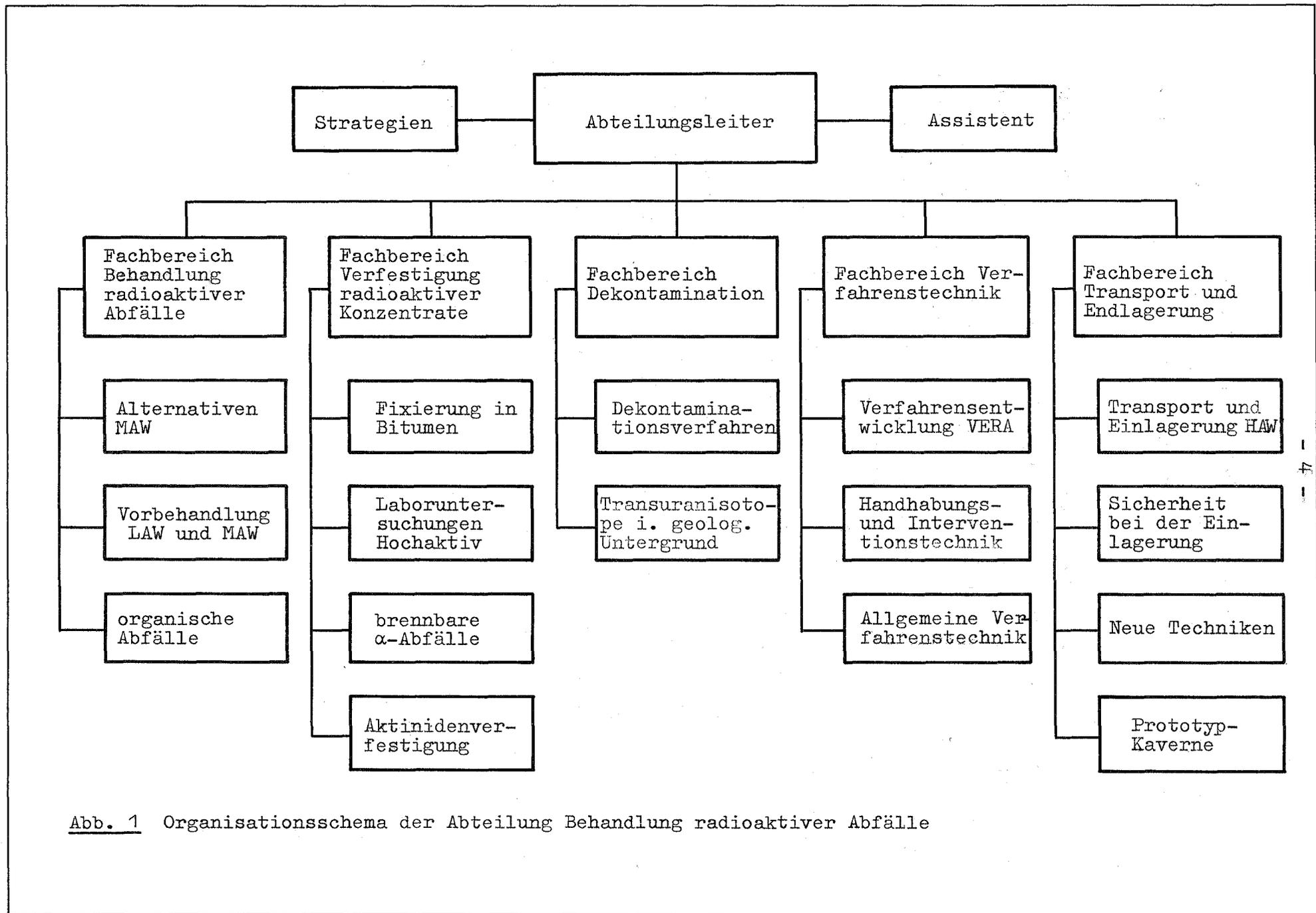


Abb. 1 Organisationsschema der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle

Die Behandlung von TBP/Kerosin-Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen mit dem Ziel der Recyclierung

S. Drobnik, W. Bähr

In einer Wiederaufarbeitungsanlage fallen jährlich je nach Kapazität mehrere hundert Kubikmeter von 3- bis 5prozentigem TBP-Kerosin-Gemisch von der Kerosinwäsche an. Die Aktivität dieser Lösungen liegt bei 10 bis 100 Ci/m³. Außerdem können beim kompletten Austausch des Extraktionsmittel größere Mengen eines 30prozentigen TBP-Kerosin-Gemisches anfallen, dessen Aktivität 100 bis 1000 Ci/m³ erreichen kann. Ziel der Behandlung der organischen Abfalllösungen ist es, sie entweder einer umweltfreundlichen Beseitigung zuzuführen oder so aufzubereiten, daß sie in den Wiederaufarbeitungsprozeß zurückgeführt werden können.

In früheren Jahren wurde daher die Verseifung von TBP-haltigen Lösungsmittel über den Labormaßstab hinaus bis zur halotechnischen Anlage hin untersucht und entwickelt. Dieses Verfahren hatte die Beseitigung des organischen Abfalls zum Ziel und war in erster Linie für Lösungsmittel mit ca. 30 o/o TBP-Gehalt gedacht. Nachdem die Praxis gezeigt hat, daß diese Art von Lösungen nur selten anfällt, in der Hauptsache dagegen Kerosinlösungen mit einem Gehalt von 3 bis 5 o/o TBP, wurde ein anderes Verfahren untersucht und im Labormaßstab erprobt.

Hierbei werden zunächst Kerosin und TBP voneinander getrennt. Nach einem anschließenden Reinigungsschritt lassen sich beide Komponenten wieder dem Wiederaufarbeitungsprozeß zuführen. Das angewendete Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der Abtrennung des TBP mit Phosphorsäure vom Lösungsmittel Kerosin.

Im Einzelnen sind folgende Verfahrensschritte vorgesehen:

Nach der Trennung der wässrigen und organischen Phasen in einem Phasentrenngefäß erfolgt in der ersten Stufe eine Behandlung des TBP-Kerosingemisches mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure. Nach einer Bestimmung des TBP-Gehaltes in der salpeterfreien organischen Phase werden pro Mol TBP zwei Mole Phosphorsäure zugegeben und intensiv vermischt. Hierbei bildet sich ein TBP-Phosphorsäureaddukt, das sich nach dem Mischungsvorgang als schwere Phase (Dichte 1,2 g/ml) sehr leicht vom eigentlichen Lösungsmittel (Dichte 0,8 g/ml) trennt. Bei diesem Schritt werden ca. 95 bis 98 o/o des TBP aus dem Lösungsmittel entfernt. Die Entfernung des restlichen TBP erfolgt durch weitere Zugabe von Phosphorsäure, dieses Mal aber nur noch 1/10 der ursprünglich eingesetzten Phosphorsäuremenge. Auf diese Weise gelingt es, das TBP bis auf geringe Spuren aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Die erhaltenen Produkte, Addukt und Lösungsmittel, werden nach der Trennung nach folgendem Prinzip behandelt:

Das Lösungsmittel wird über geeignetes Absorbermaterial geleitet und dabei fast vollständig dekontaminiert. Die Restaktivität des so gereinigten Lösungsmittels beträgt noch ca. 10^{-6} Ci/m³, sodaß es zur Wiederaufbereitungsanlage zurückgeführt und dort wieder zur Lösungsmittelwäsche eingesetzt werden kann.

Dem TBP-Phosphorsäureaddukt wird das vierfache Volumen an Wasser zugegeben, wobei es in TBP und verdünnte Phosphorsäure zerlegt wird. Die verdünnte Phosphorsäure, die ca. 90 o/o der ursprünglich im Lösungsmittel vorhandenen Aktivität enthält, wird nach Neutralisation als mittelaktives Konzentrat in Bitumen fixiert. Das TBP wird zunächst nochmals mit verdünnter Sodalösung gewaschen und schließlich mit PVC verfestigt. Das TBP enthält nur noch ca. 5 o/o der ursprünglichen Aktivität. Die Sodalösung wird zur Neutralisation der Phosphorsäure verwendet.

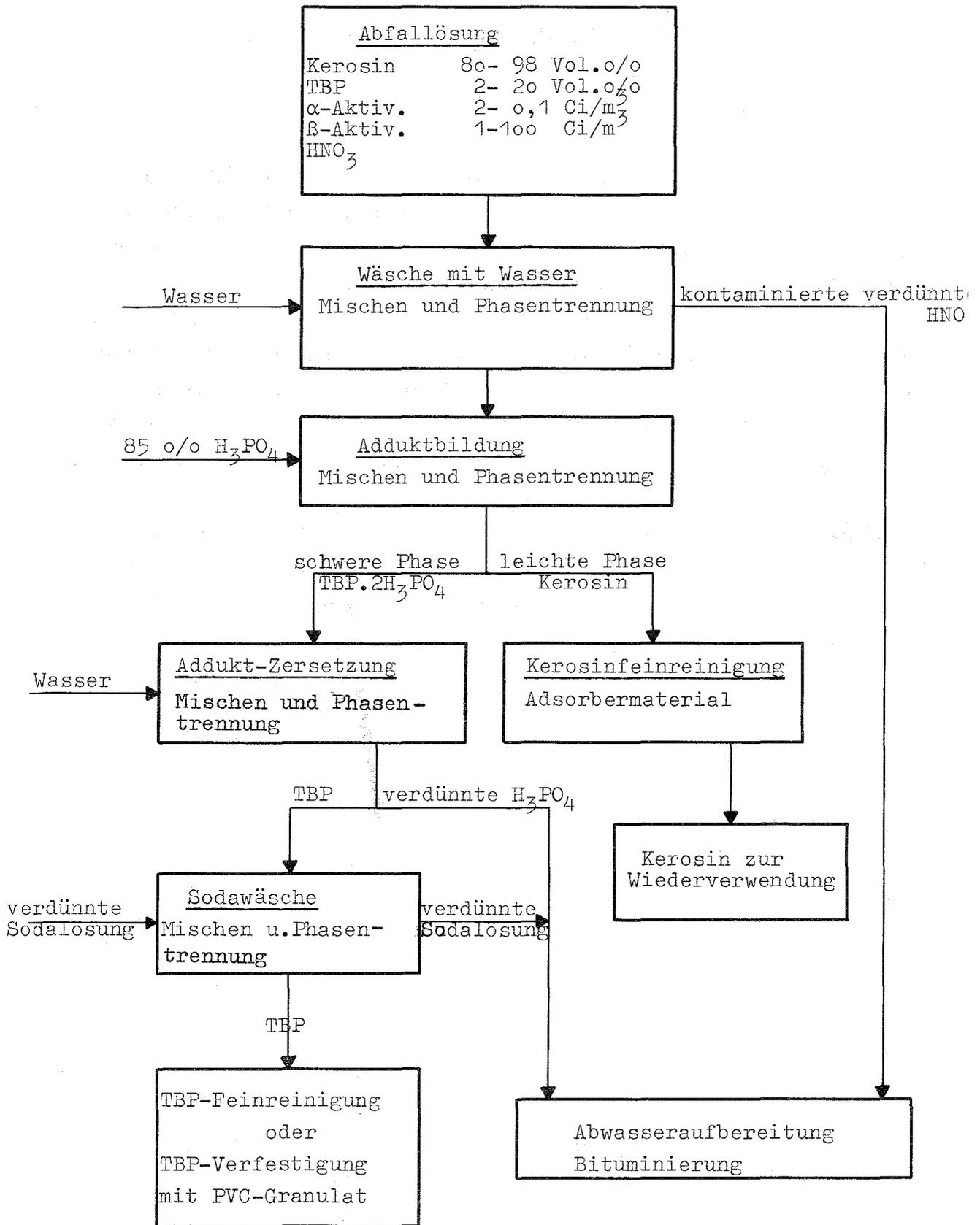


Abb. 2 Fließschema der Trennung von Kerosin und TBP

Nach diesem Prinzip (Abb. 2) wurden in den Jahren 1971 bis 1973 in der Dekantierstation der ADB ca. 70 m³ Abfalllösung in einem 10 m³-Spitzbehälter behandelt.

Eine wesentliche Verbesserung soll eine Pilot-Anlage aus Glas bringen. Sie ist in Abb. 3 als Apparateschema dargestellt und soll Anfang 1975 heiß in Betrieb gehen. Die Anlage ist hinter 15 cm dicker Bleiabschirmung aufgebaut (Abb. 4 und 5). Der Prozeßablauf kann durch Bleifenster beobachtet werden. Die Anlage ist mit einer automatischen Löschanlage ausgestattet. Bis Ende 1974 wurde die Funktionsfähigkeit der Anlage geprüft und zwei inaktive Versuche durchgeführt.

Ergebnisse und Erfahrungen sollen einfließen in die Planung und den Bau einer kontinuierlich betriebenen Anlage, wie sie für MAVA und große Wiederaufbereitungsanlagen infrage kommen.

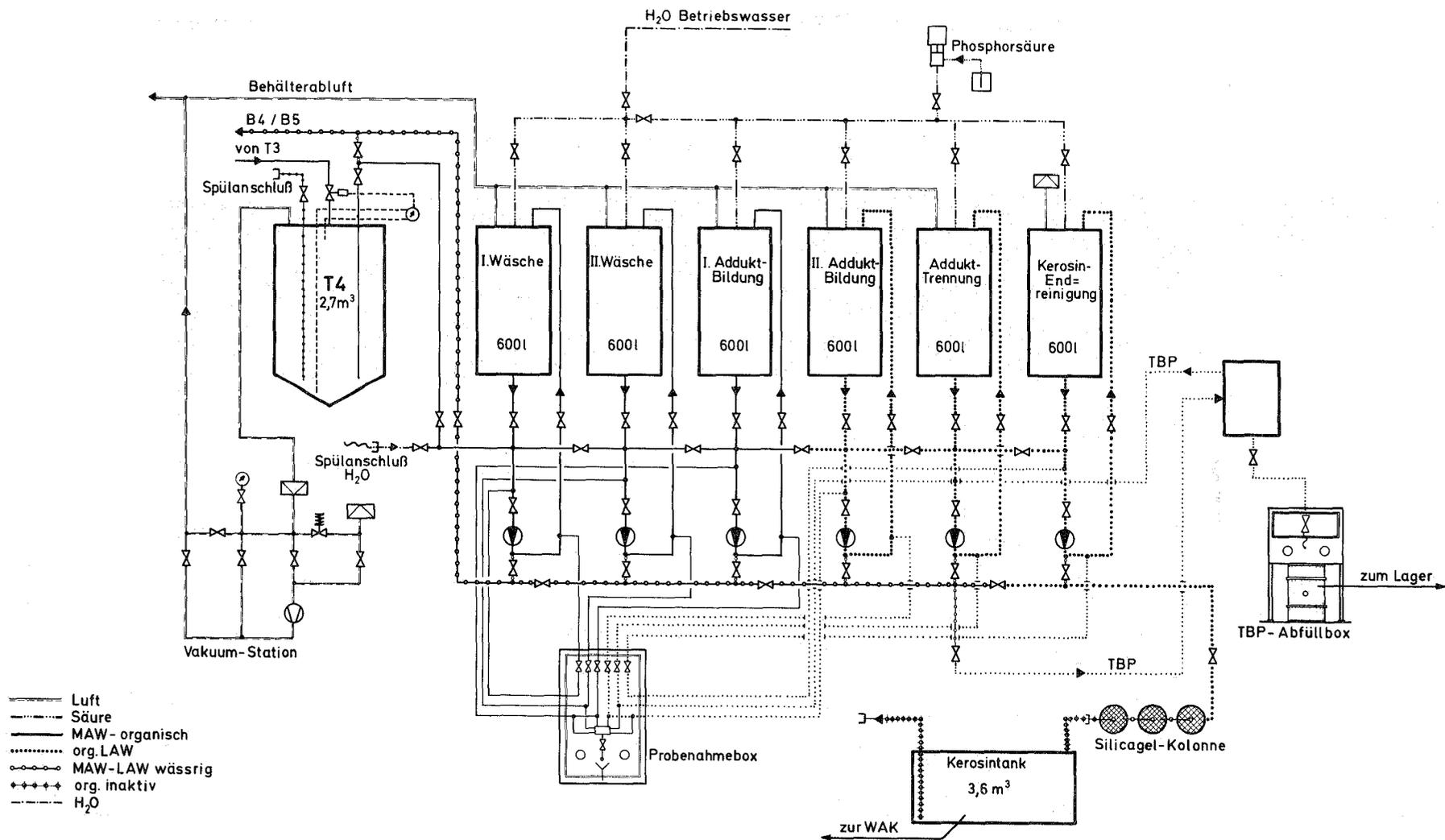


Abb. 3 TBP/Kerosin-Aufbereitungsanlage der Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe (Apparateschema)

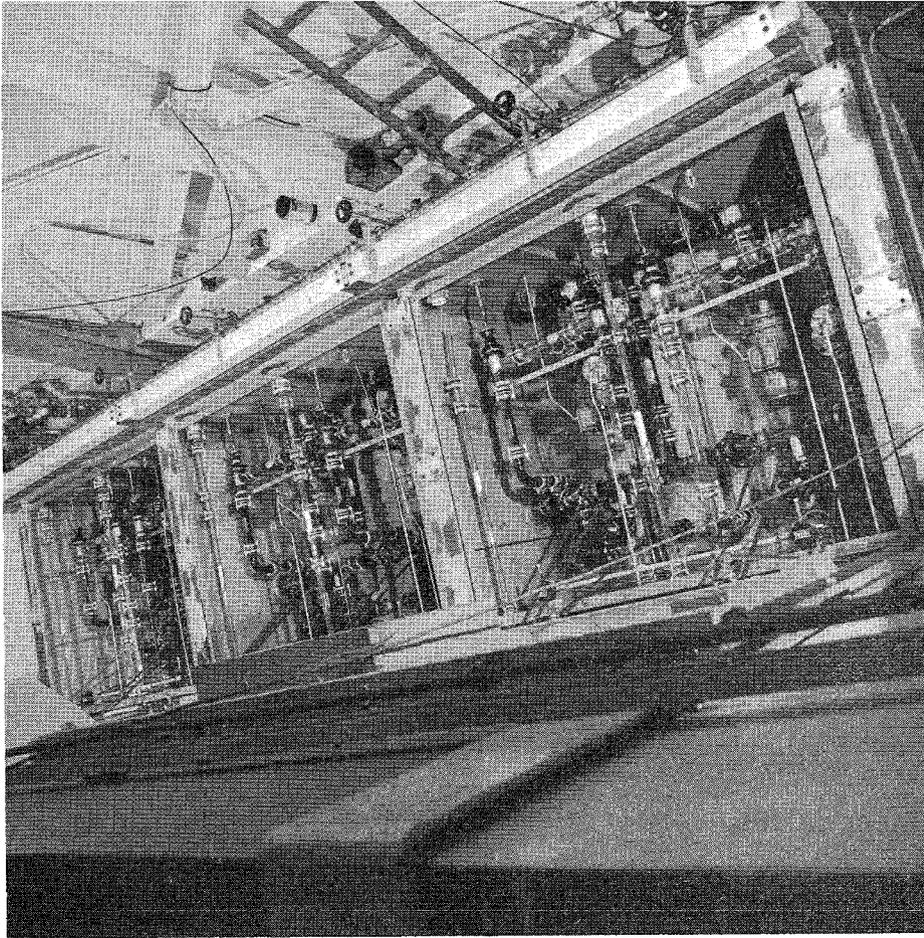
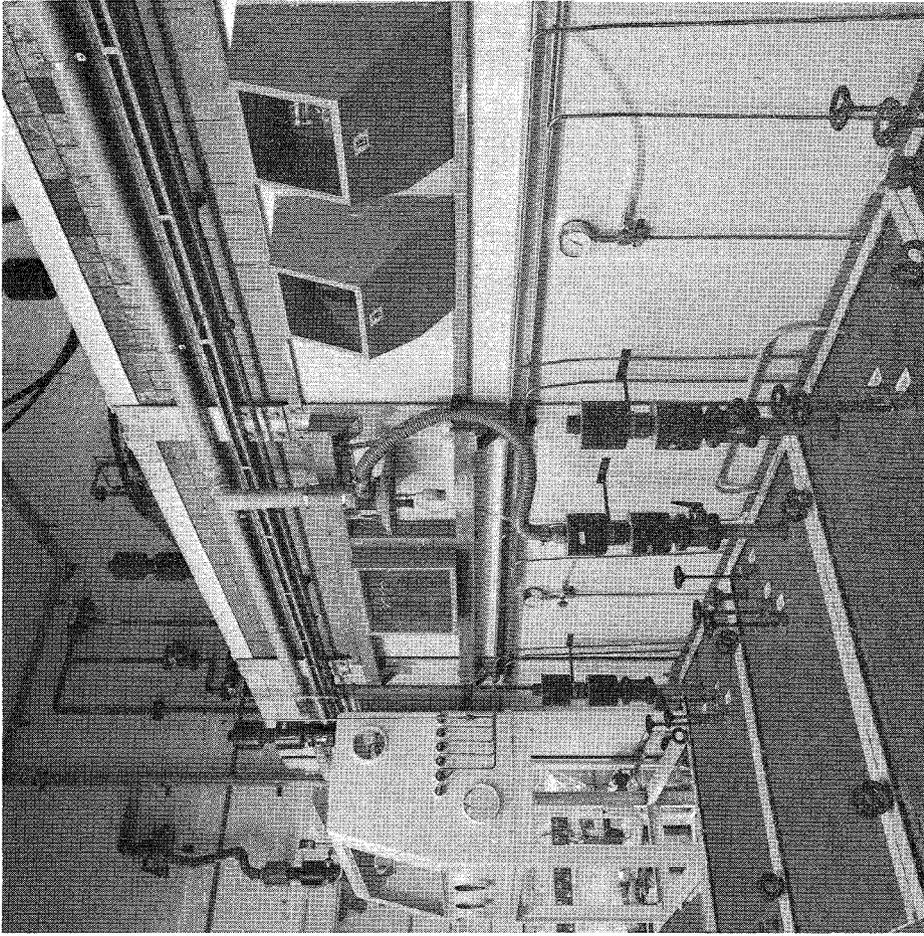


Abb. 4 Pumpenkammer



TBP/Kerosin-Aufbereitungsanlage

Abb. 5 Probenahmebox

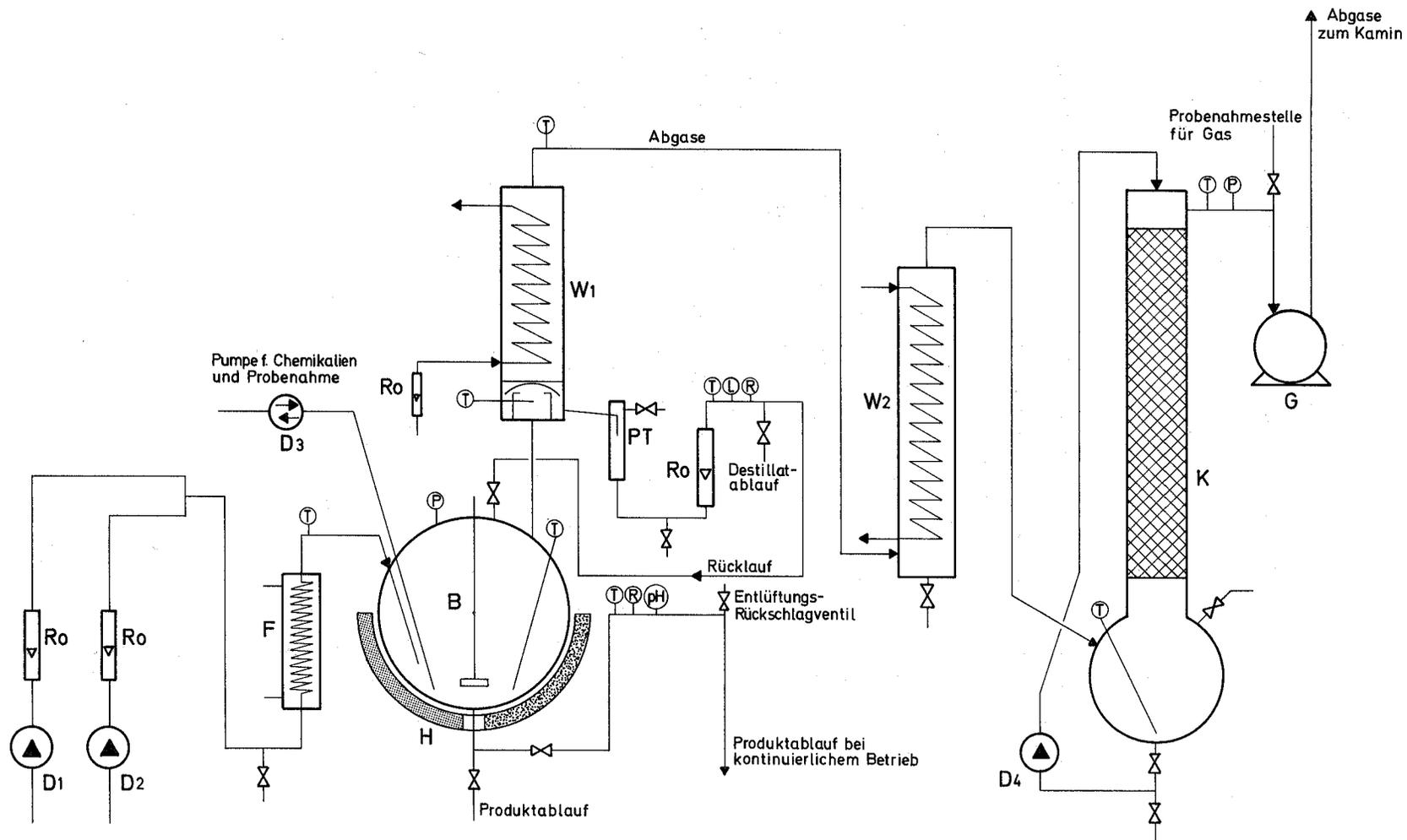
Versuche zur Zerstörung von Salpetersäure in einer halb- technischen Anlage

S. Drobnik, W. Bähr

Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe fallen große Mengen Salpetersäure an, deren Neutralisation bei der Abfallbehandlung die Abfallvolumina wesentlich erhöhten. Ein entscheidender Verfahrensschritt bei der LAW- und MAW-Behandlung ist daher die Umwandlung der Salpetersäure in Produkte, die gefahrlos an die Umwelt abgegeben werden können.

Die bereits in früheren Jahren im Labormaßstab durchgeführten Versuche zur Denitrierung von salpetersauren Abfalllösungen wurden jetzt in den Technikumsmaßstab übertragen. Hierfür wurde die frühere Versuchsanlage zur Verseifung TBP-haltiger Lösungsmittel entsprechend den Anforderungen aus den Versuchen zur Zerstörung von Salpetersäure mit Ameisensäure modifiziert (Abb. 6). In dieser Apparatur wurde das Laborverfahren mit Chargen von jeweils 50 l simulierter hochaktiver Spaltproduktlösung diskontinuierlich erprobt. Bei den Versuchen wurde in das Reaktionsgefäß 85prozentige technische Ameisensäure vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Die Menge wurde so bemessen, daß zur Zerstörung von 1 Mol HNO_3 2 Mol Ameisensäure zur Verfügung standen. Über eine Dosierpumpe wurde die Modelllösung in die siedende Ameisensäure geleitet. Dabei tritt die Reaktion sofort unter Gasbildung ein. Die Dämpfe werden in einem Rückflußkühler kondensiert und der Rücklauf über ein kleines Phasentrenngefäß in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Die Reaktionsgase entweichen über den Rückflußkühler, werden in einem Zusatzkühler weiter abgekühlt und schließlich in einer Waschkolonne nochmals gewaschen, bevor sie an die Umgebung abgeführt werden.

Durch umfangreiche Versuche wurden einzelne Parameter des Verfahrens wie Druck, Temperatur, Rücklauf und Gasentwicklung verfolgt und Änderungen der einzelnen Reaktionsbedingungen untersucht. Die Dosierzeit betrug 5 Stunden und die Nachreaktion



D1 Dosierpumpe
 D2 Dosierpumpe
 D3 Pumpe
 D4 Umwälzpumpe
 Ro Rotameter
 B Reaktionsbehälter

H Heizpilz
 F Vorerhitzer mit Oel
 W₁ Rückflußkühler
 W₂ Kühler
 PT Phasentrenngefaß
 K Waschkolonne m. Raschigringen

G Gasuhr
 T Temperaturmeßstelle
 P Druckmeßstelle
 R Redoxpotentialmeßstelle
 pH pH-Meßstelle
 L Elektrische Leitfähigkeit-Meßstelle

Abb. 6 Denitrierungs-Pilotanlage

zwei Stunden. Die Hauptmenge der entstehenden Gase (95 o/o) entweicht während der Dosierzeit, d.h. beim Zusammenmischen der beiden Komponenten. Die spezifische Gasentwicklungsrate betrug zwischen 100 und 125 l Gas pro dm² Oberfläche und Stunde. Bei einer Gasentwicklungsrate von größer als 170 l/dm²·h wurde starke Schaumbildung beobachtet.

Bedingt durch die Kugelform des Reaktionsgefäßes bestand die Gefahr, daß der Schaum bis in den Rückflußkühler gelangte. Aus diesem Grunde wurden die Versuche so durchgeführt, daß eine Gasentwicklungsrate von 170 l/dm²h nicht überschritten wurde. Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Gegen Ende des Denitrierungsprozesses bilden sich größere Mengen NO, dessen Anteil jedoch höchstens 5 o/o der Gesamtgasmenge beträgt. (Siehe Abb. 7).

Bei der exothermen Reaktion wurden pro Mol Salpetersäure 100 kcal frei. Ein Maß für die freigesetzte Wärme ist die entstehende Rücklaufmenge, die über einen Rückflußkühler in das System zurückgeführt wird. Im Verlauf der Reaktion wird das Reaktionsgemisch verdünnter und damit der Reaktionsablauf langsamer. Gegen Ende muß dem System Wärme zugeführt werden. Bei Lösungen mit geringer Salpetersäurekonzentration ist das schon bei Reaktionsbeginn der Fall.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse mit dieser Pilot-Anlage wurde eine technische Apparatur aus Incoloy 825 konstruiert und in Auftrag gegeben, die Mitte 1975 in Betrieb gehen soll.

Neben den oben beschriebenen diskontinuierlichen Versuchen wurden in der Pilot-Anlage auch erste Versuche zur kontinuierlichen Denitrierung gefahren. Diese mußte hierfür geringfügig umgebaut werden. Die Versuche waren sehr erfolgversprechend und werden künftig in einer eigens dafür errichteten Anlage weitergeführt.

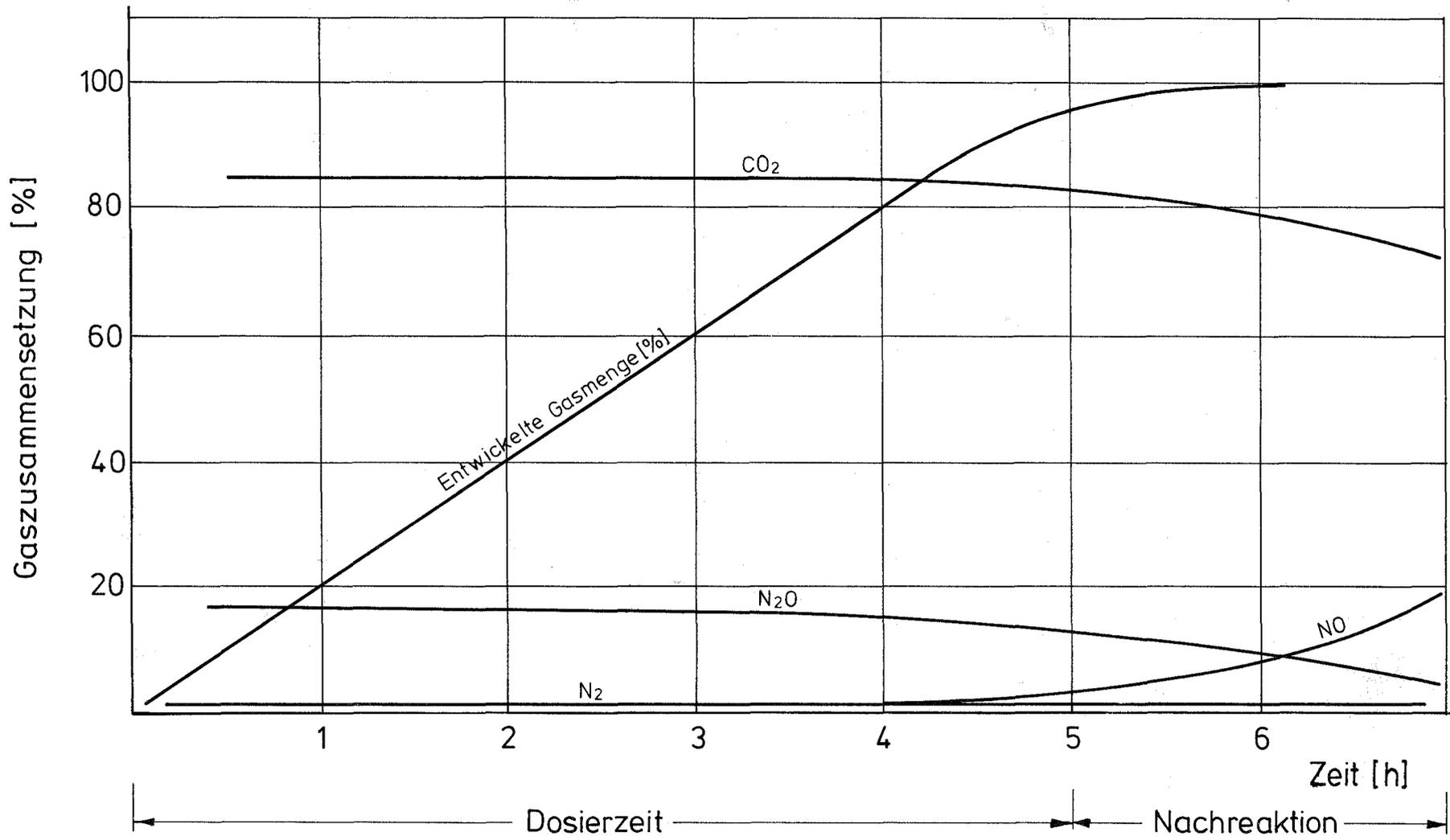


Abb. 7 Gasentwicklung und Zusammensetzung während der Denitrierung mit Ameisensäure

Fixierung in Bitumen

W. Kluger, W. Hild

Arbeiten zur Einbettung von radioaktiven Rückstandskonzentrat in Bitumen laufen bei ABRA (früher ADB) schon seit rund 7 Jahren. Die Ermittlung von sicheren Arbeitsbedingungen für die Verfestigung von für das KFZK typischen Verdampferkonzentrat spielte dabei eine ebenso große Rolle wie die Untersuchung der Eigenschaften der Verfestigungsprodukte und die Ermittlung sicherheitstechnischer Daten für Herstellung, Transport und Endlagerung.

Nachdem die Betriebsanlage der ADB seit mehr als zwei Jahren erfolgreich die routinemäßige Verfestigung von Verdampferkonzentrat in Bitumen aufgenommen hat, richten sich die F+E-Arbeiten vornehmlich an akuten Betriebsproblemen und der Optimierung des Verfahrens aus. Daneben stellt die Ermittlung von Arbeitsbedingungen für die Bituminierung von Abfallkonzentrat aus Leistungsreaktoren sowie die Charakterisierung der entsprechenden Verfestigungsprodukte einen weiteren Schwerpunkt dar.

1. Versuche zur Einbettung organischer Ionenaustauscher in Bitumen

Die Einbettung von erschöpften Ionenaustauschern in Bitumen wurde bisher noch nicht untersucht und auch in der Praxis noch nicht angewendet. Im Auftrag der KWU wurden Untersuchungen zur Fixierung radioaktiver Abfälle von Leistungsreaktoren in Bitumen durchgeführt. Hauptziel der bisherigen Untersuchungen war die Ermittlung der Einbettungsbedingungen für lithium- und borsäure-beladene Mischbetaustauscher in Bitumen. Die Versuche wurden inaktiv in der Pilot-Anlage durchgeführt (W+P Extruder-Verdampfer ZDS-T28). Diese Anlage hat eine Wasserdampfleistung von 3 kg/h und erlaubt die Herstellung von etwa 1 bis 1,5 kg Bitumenprodukt pro Stunde.

Dosierung der Harze

Die Versuche wurden mit feuchten, beladenen Mischbetaustauschern durchgeführt (Lewatit S 100 Lithiumform und Lewatit M 500 Boratform im Verhältnis 1:1). Das feuchte Mischbettharz enthielt noch 53 Gew. o/o Wasser.

Eine Dosierung mit einer auf Vibrationsbasis arbeitenden Dosierrinne (Leistung 1 kg/h) war wegen zu starker Klumpenbildung des feuchten Austauschers nicht möglich. Nach Vortrocknung der Harze auf ≤ 40 Gew. o/o H_2O wurde ein rieselfähiges Produkt erhalten, welches mit der Dosierrinne mit einer Genauigkeit von 10 bis 15 o/o dosiert werden konnte. Mit Hilfe eines Gericke Präzisionsdosiergerätes GAC 1210/II, das eine Dosierspirale mit kleinen Abmessungen besitzt, ließ sich im unteren Leistungsbereich (1 bis 1,5 kg/h) sowohl der vorgetrocknete als auch der feuchte Austauscher mit einer Genauigkeit von ≤ 5 o/o dosieren. Mit Ausnahme von Versuch V 5 wurde bei allen Versuchen die Gericke-Schnecke zur Dosierung der Austauscher verwendet.

Fixierung der Harze bei Temperaturen zwischen 160 und 180°

Bei allen Versuchen erfolgte die Dosierung in das offene Einspeisegehäuse des Extruders derart, daß zuerst heißes Bitumen auf die Schneckenwellen aufgegeben wurde und erst dahinter der Austauscher.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde in Versuch V 5 bei einer Dosierung von 0,76 kg Bitumen (Ebano 15) und 0,94 kg vorge-trocknetem und beladenem Mischbetaustauscher (25 Gew. o/o H₂O) pro Stunde mit folgenden Extrudertemperaturen gearbeitet: Zone 1: 105 bis 110°C, Zone 2: 165°C, Zone 3: 165°C und Zone 4: 175°C. Die in Zone 4 gemessenen Temperaturen sind in etwa identisch mit der Temperatur des aus dem Extruder ausfließenden Produktes. Bei einer Schneckendrehzahl von 200 Upm betrug die Auslastung der Maschine 12 o/o des maximalen Drehmoments. Es wurde ein homogenes, gut ausfließendes Endprodukt von rund 52 Gew. o/o Bitumen, 46 Gew. o/o Austauscher und 2,5 Gew. o/o Restwassergehalt erhalten.

Zur Feststellung eventueller Sedimentationen beim langsamen Abkühlen des Produktes wurde das in einer 1 l-Blechdose abgefüllte Endprodukt aus V 5 8 Stunden lang bei 170°C in einen Trockenschrank gestellt. Dabei wurde festgestellt, daß das auf 170°C erwärmte Produkt schäumte und sich aufblähte (vgl. S.22). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde es in der Mitte gespalten und die Bruchfläche mit der einer nicht erhitzten Probe verglichen. Visuell und bei Betrachtung unter der UV-Lampe wurde keine Entmischung festgestellt.

In Versuch V 6 wurde 22 Stunden lang feuchter beladener Mischbetaustauscher mit 53 o/o Wasser ohne Vortrocknung mit einer mittleren Dosiergeschwindigkeit von 0,75 kg/h in Bitumen eingebettet. Die Dosiergeschwindigkeit des Bitumens wurde so gewählt, daß ein 50/50-Produkt entstand.

Die Arbeitstemperaturen des Extruders lagen in Zone 1 zwischen 125° und 140°C, in Zone 2 zwischen 155° und 170°C, in Zone 3 zwischen 165° und 168°C und in Zone 4 zwischen 178° und 180°C. Die Schneckendrehzahl betrug 200 Upm, die Auslastung lag zwischen 10 und 12 o/o des maximalen Drehmoments.

Insgesamt wurden 17 kg eines Produktes hergestellt, dessen Gehalt an trockenem Harz in den einzelnen Chargen zwischen 43 und 52 Gew. o/o schwankte. Die Unterschiede sind auf eine relativ hohe Drift der Bitumendosierung zurückzuführen. Der Wassergehalt des Endproduktes liegt bei 2,5 Gew. o/o. Bei der Aufgabe der feuchten Harze auf die mit heißem Bitumen (170°C) überzogenen Schneckenwellen des Extruders kam es zur Ausbildung von Klumpen oberhalb der Schneckenwellen, welche zunächst in der Drehrichtung der Schneckenwellen zur Gehäusewand hin transportiert wurden. Dort angelangt, begannen die Klumpen dann im Gegensinne zur Drehrichtung zu rotieren, bis sie schließlich von den Schneckenwellen erfaßt und in den Extruder weitertransportiert wurden. Für einen störungsfreien Betrieb muß verhindert werden, daß der rotierende Klumpen wächst, da es sonst zu Verstopfungen im Eintragsgehäuse des Extruders kommt. Dies läßt sich durch Begrenzung der Stoffaufgabe erreichen. Für den feuchten Austausch wurde eine Dosierate von 0,75 kg/h als oberer Grenzwert ermittelt. Während des 22 Stunden dauernden Versuches trat bei Beibehaltung dieses Wertes keine Verstopfung in der Maschine ein.* Das austretende Produkt war homogen und floß gut aus, schäumte aber stark. Gleichzeitig kam es zu einer Geruchsbelästigung durch Amine.

Auch in den Kondensaten der Maschine konnten Amine aus der Zersetzung des basischen Austauschers (im wesentlichen Trimethylamin) nachgewiesen werden.

* Nach Meinung des Herstellers ist die Ursache für das Einzugsverhalten auch in der extrem flachen Gangtiefe der ZDS-T28 von 2 mm begründet.

Tabelle 1 Kondensatzusammensetzung bei der Bituminierung von Ionenaustauschern (Versuch V 6)

	Dom 1	Dom 2	Dom 3
Arbeitstemperatur der entsprechenden Gehäuseteile [°C]	Zone 1: 125-140 Zone 2: 155-170	Zone 2: 155-170 Zone 3: 165-168	Zone 3: 165-168 Zone 4: 178-180
Wasserausdampfleistung [ml/h]	219,4	67,2	24,6
[o/o]	70,5	21,6	7,9
Aminkonzentration im Kondensat [Mol/l]	0,06	0,27	0,69
Gesamt-Amin [o/o]	27,2	37,6	35,1

Während des Versuches wurde die Ausdampfleistung in den einzelnen Domen des Extruders gemessen. In Tabelle 1 sind die experimentellen Werte einschließlich der Aminfreisetzung zusammengestellt. Insgesamt ging etwa 50 mMol Amin/h in die Kondensate über. Da die untere Zündgrenze von Trimethylamin bei 2 Vol o/o, die Zündtemperatur bei 190°C und der MIK_D-Wert bei 0,01 ppm liegen, ist bei der Fixierung von basischen Austauschern in Bitumen im technischen Maßstab auf jeden Fall darauf zu achten, daß weder ein zündfähiges Trimethylamin-Luft-Gemisch in der Abfüllzelle der Bituminieranlage noch eine Geruchsbelästigung der Umgebung (Umweltproblem) auftritt.

Aus diesem Grunde wurden Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Aminfreisetzung der in Bitumen inkorporierten Austauscher durchgeführt (siehe Seite 22).

Identifizierung der Amine in den Kondensaten des Extruders
im Anschluß an Versuch V 6

Die Identifizierung der Amine gelang mit Hilfe der Gaschromatographie. Zur Durchführung der Analysen wurden Kondensatproben in Gasmäuse, die seitlich einen Schraubverschluß mit elastischer Gummikappe besaßen, gefüllt. Nach Alkalisieren der Kondensatproben mit Natronlauge wurden Proben aus der Gasphase der Gasmäuse mit Hilfe einer Gasspritze entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Weitere Angaben zur Gaschromatographie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In den Kondensaten von Dom 1 und Dom 2 des Extruders konnte nur Trimethylamin festgestellt werden. Das Kondensat von Dom 3 enthielt neben Trimethylamin als Hauptbestandteil geringe Anteile an Monomethylamin.

Tabelle 2 Gaschromatographische Identifizierung der Amine

Gaschromatograph:	Varian 1800
Probe:	Mono-, Di- und Trimethylamin (Gase)
Säulenfüllung:	Fluoropak 80 + 10 o/o Carbowax 20 M
Säulenlänge:	3 m
Temperatur:	120° C
Trägergas:	Helium
Druck:	12 psi
Probemenge:	0,1 ml
Durchflußgeschwindigkeit:	30 ml/min
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Detektorstrom:	200 mA

Retentionszeiten:

Luft:	85 sec.
Trimethylamin:	135 sec.
Dimethylamin:	185 sec.
Monomethylamin:	710 sec. (flacher Peak)
H ₂ O	680 sec. (hoher Peak)

JOENS-Bestellnummer: 81 00 423 000 540 BC

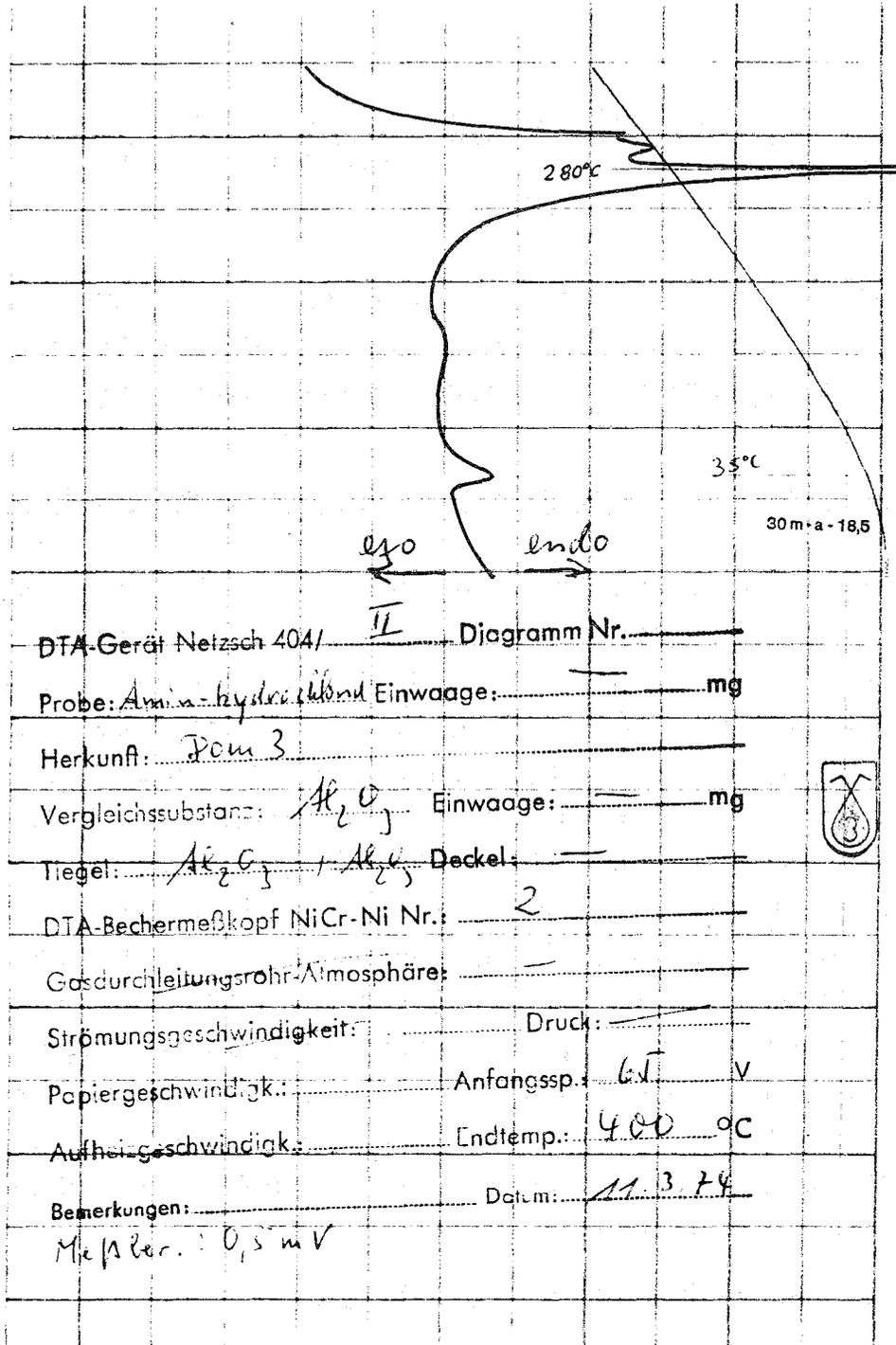


Abb. 8: DTA-Diagramm des Eindampfdruckstandes des mit Salzsäure neutralisierten Kondensates von Dom 3 (V 6)

Zur weiteren Untersuchung wurde das mit Salzsäure neutralisierte Kondensat von Dom 3 (V 6) bei 110°C zur Trockne eingeeengt. Vom Verdampferrückstand wurde ein DTA-Diagramm aufgenommen. (Abb. 8).

Die DTA-Kurve zeigt bei 280°C einen starken endothermen Peak. In diesem Bereich liegt auch der Schmelzpunkt von Trimethylaminhydrochlorid (Fp = 272°C).

Die Schmelzpunkte der Hydrochloride von Dimethylamin bzw. Monomethylamin liegen bei 170°C bzw. 228°C. Endotherme Peaks im DTA-Diagramm treten in diesem Bereich nicht auf.

Aminabspaltung der in Bitumen inkorporierten Austauscher

Zur Untersuchung der Aminfreisetzung aus in Bitumen fixierten beladenen Mischbetaustauschern in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils 100 g Produkt V 6 in einer Glasdestillationsapparatur eingesetzt und einige Stunden lang im Thermostat bei verschiedenen Temperaturen erwärmt. Das freigesetzte Trimethylamin wurde mit Hilfe eines langsamen Stickstoffstromes in eine Absorptionsvorlage überführt, die mit destilliertem Wasser bzw. 4prozentiger Borsäure gefüllt war. Der Amingehalt wurde potentiometrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abbildungen 9 und 10 aufgetragen. Die Kurven zeigen deutlich, daß das Aminproblem durch Einbettung der Harze in Bitumen bei niedrigen Arbeitstemperaturen gelöst werden kann. Aus diesem Grunde wurden die nachfolgenden Untersuchungen bei niedrigeren Arbeitstemperaturen durchgeführt.

Einbettung bei niedrigeren Temperaturen

In Versuch V 14 wurden 0,75 kg beladener Mischbetaustauscher pro Stunde (41,5 Gew. o/o H₂O) in 0,52 kg Bitumen pro Stunde eingebettet. Die Dosiertemperatur des Bitumens betrug 180°C, die Arbeitstemperaturen des Extruders waren wie folgt eingestellt: Zone 1: 130°C, Zone 2: 110°C, Zone 3: 110°C und Zone 4: 115°C. Bei einer Schneckendrehzahl von 250 Upm betrug die Aus-

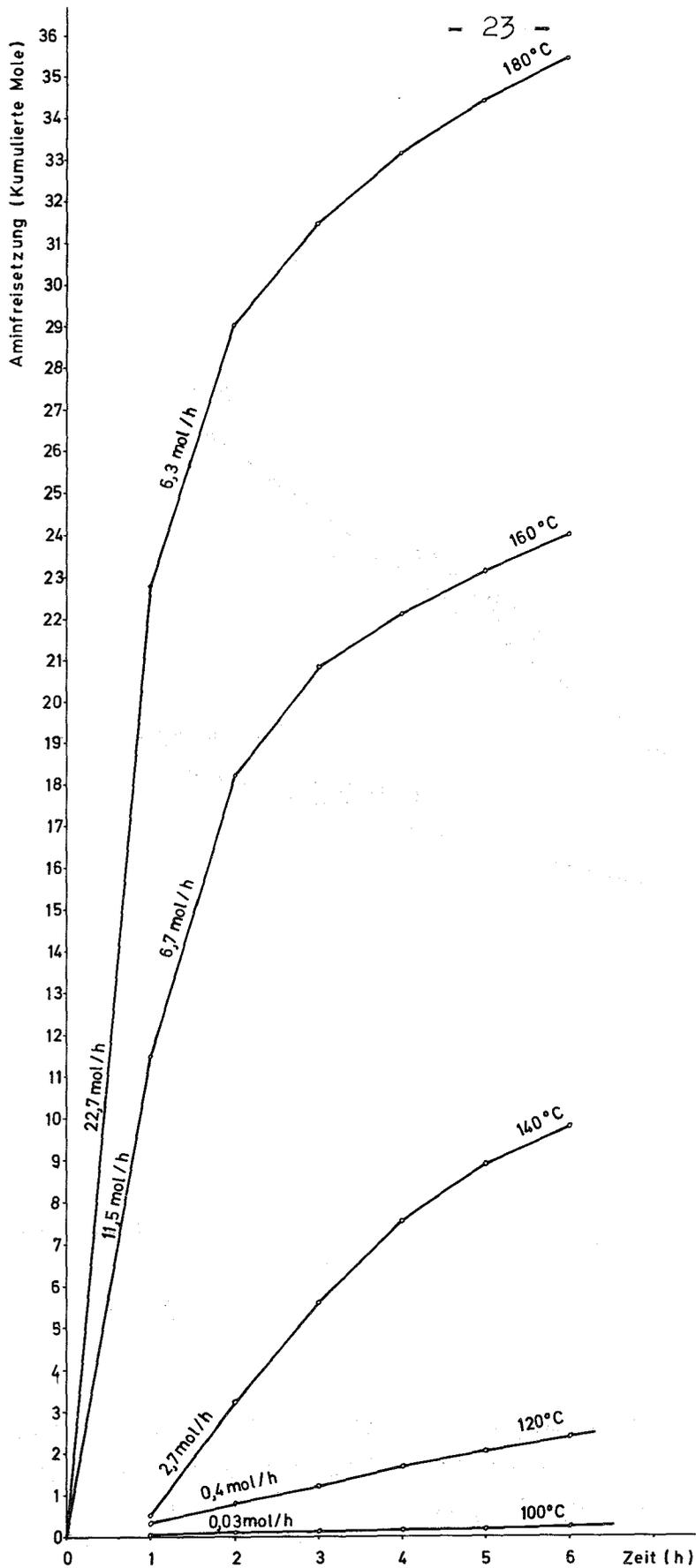


Abb. 9 Aminfreisetzung aus einem mit 200 kg Bitumen-Ionen-austauscher gefüllten Fass (umgerechnet aus Labor-versuchen mit 0,1 kg Produkt V6)

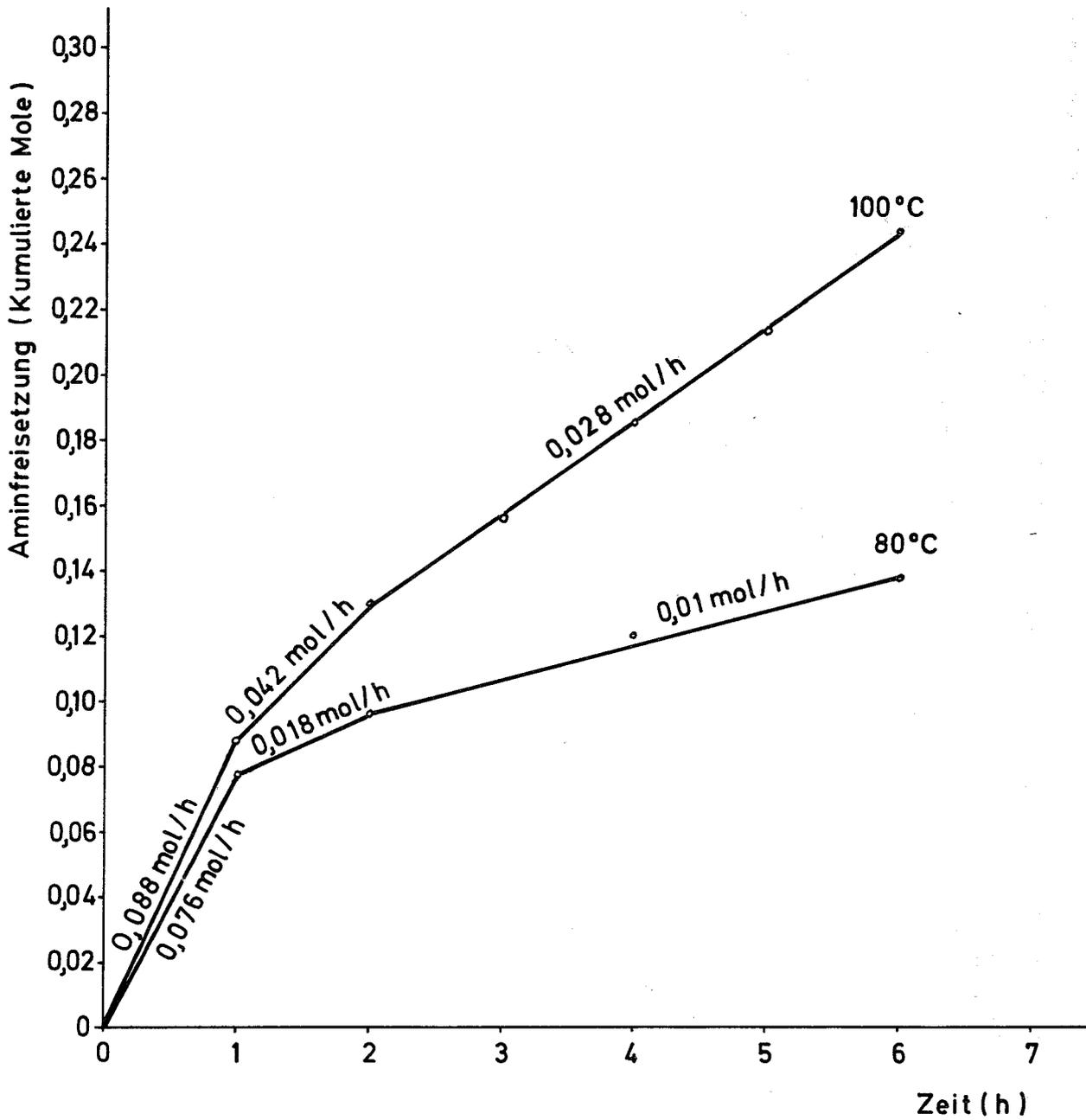


Abb. 10 Aminfreisetzung aus einem mit 200 kg Bitumen-Ionen-austauscher gefüllten Fass (umgerechnet aus Laborver-suchen mit 0,1 kg Produkt V6)

lastung 26 bis 30 o/o des maximalen Drehmoments. Das mit einem Durchsatz von 1,14 kg/h hergestellte Endprodukt war homogen und zähflüssig. Es enthielt rund 45,3 Gew. o/o Bitumen, etwa 38,7 Gew. o/o Austauscher und rund 16 Gew. o/o im Austauscher fixierte Restfeuchte. Beim Austrag wurde keine Geruchsbelästigung durch Amine festgestellt.

In die Kondensate des Extruders gingen noch 1,1 mMol Amin pro Stunde über, was gegenüber Versuch V 6 eine Verringerung um den Faktor 45 darstellt.

Überträgt man diese Arbeitsbedingungen auf einen Extruder von 30fachem Durchsatz, so können stündlich 23 kg Mischbettaustauscher (vorgetrocknet auf 40 Gew. o/o H₂O) mit 16 kg Bitumen zu 35 kg Bitumenprodukt verarbeitet werden. Bei der Verarbeitung von 5 Tonnen Mischbettaustauscher würden rund 0,83 m³ Destillat mit etwa 7 Mol Trimethylamin (ca. 0,5 kg/m³) anfallen.

In weiteren Versuchen wurde geklärt, ob bei Verwendung der weicheren Bitumensorte B 25 anstelle von B 15 ein besseres Ausfließen des Produktes aus der Maschine bei 100°C erreicht wird. Dies war nicht der Fall. Das B 25-Produkt ist ebenfalls homogen, im Gegensatz zum B 15-Produkt aber klebrig.

Abschätzung der Freisetzungsrates an Amin während der Befüllung der Fässer in der Abfüllzelle

Auf der Basis der Versuchsergebnisse kann eine Abschätzung der Freisetzung von Amin erfolgen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß z.B. 6 Fässer in der Abfüllzelle stehen, von denen das letzte gerade befüllt wird, die Füllzeit je Faß 6 Stunden beträgt und das Produkt im Faß mit 2,5°C/h abkühlt. Für die Aminproduktion kommen damit praktisch nur die 3 zuletzt gefüllten Fässer infrage, während die anderen aufgrund der Abkühlung nicht mehr ins Gewicht fallen. Mit der für das Produkt V 14 bei 110°C ermittelten Aminfreisetzung von 0,04 Mol/h bei 200 kg Produkt (Abb. 11) ergibt sich folgende maximale

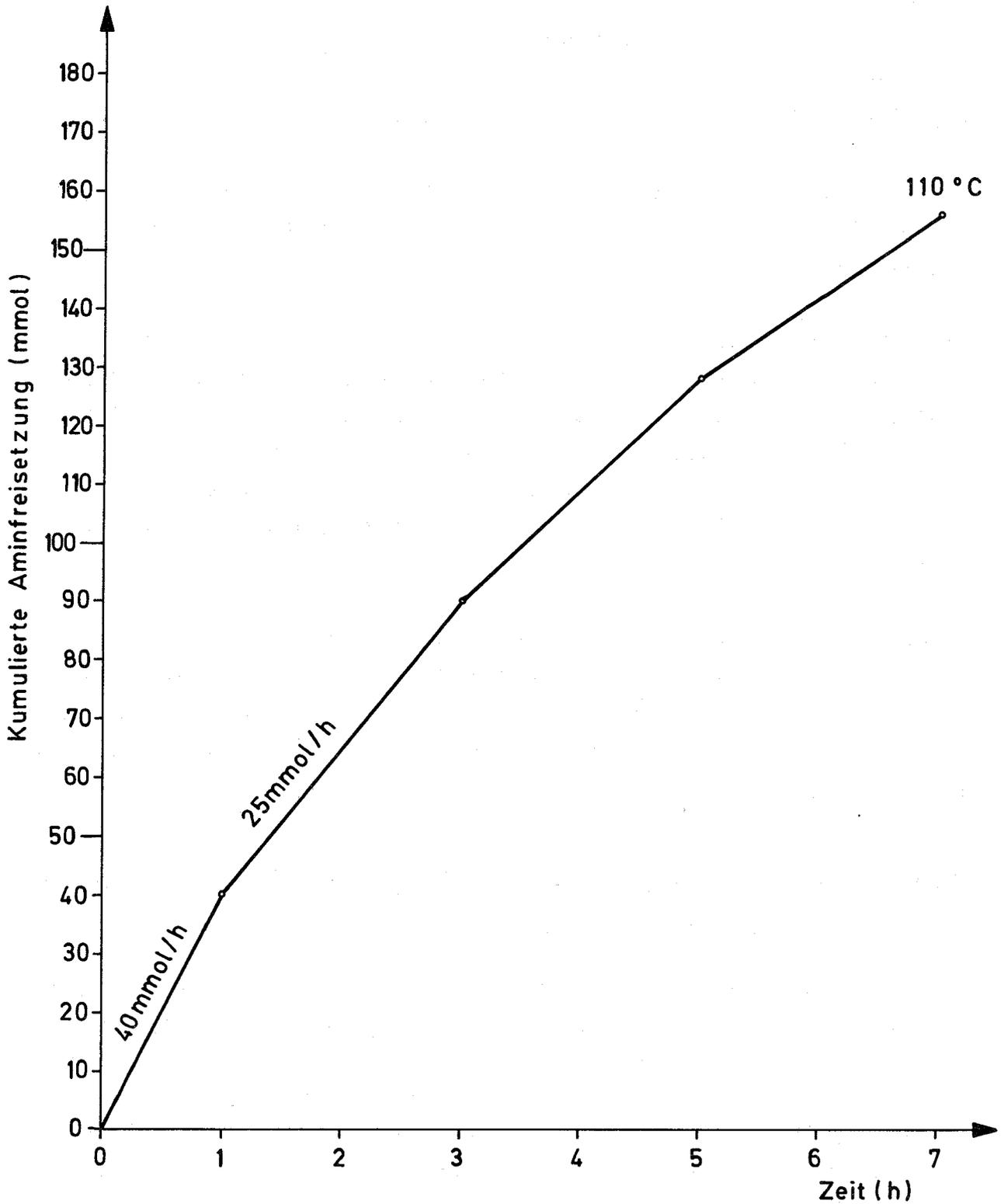


Abb. 11 Aminfreisetzung aus einem mit 200 kg Bitumen-Ionen-austauscher gefüllten Fass (umgerechnet aus Labor-versuchen mit 0,1 kg Produkt V14 bei 110°C)

Aminfreisetzung: Ein Faß bei 110°C mit 0,04 Mol/h, ein Faß bei 95°C mit 0,03 Mol/h und ein Faß bei 80°C mit 0,01 Mol/h. Maximal werden in der Zelle also insgesamt 0,08 Mol Trimethylamin pro Stunde (ca. 5 g/h) freigesetzt.

Für die Abschätzung wird angenommen, daß die Zelle einen Rauminhalt von 8 m³ und 30fachen Luftwechsel besitzt. Das ergibt dann eine Aminkonzentration von 21 mg/m³ (= 16 ppm). Dieser Wert liegt 1/2300 unterhalb der unteren Zündgrenze für Trimethylamin.* Um jedoch auf den für Trimethylamin geforderten niedrigen MIK_D-Wert von 0,01 ppm MW zu kommen, benötigt man eine Verdünnung mit Luft um den Faktor 1600. Dies ist durch zusätzliche Luftzufuhr und durch Verdünnung nach Abgabe am Kamin zu erreichen.

Form und Größe der Teilchen des in Bitumen mit Hilfe des Extruders eingearbeiteten KWU-Mischbetaustauschers

Abbildung 12 zeigt die kugelförmigen Harze vor dem Einbetten in Bitumen. Der Durchmesser der Harzkugeln liegt im Bereich 0,5 bis 0,8 mm. Es handelt sich um einen wasserfreien Austauscher. (Rückstand nach der Wasserbestimmung mit Xylol und nach Abtrennung und Verdunstung des Xylol).

Die Abbildung 13 zeigt Form und Größe der Teilchen des mit dem Extruder in Bitumen eingearbeiteten Mischbetaustauschers (V 18**).

* Bei 140°C würde diese Rate um den Faktor 44 höher liegen!

** Das Produkt V 18 wurde bei niedrigen Arbeitstemperaturen im Extruder (Zone 1: 150-160°C, Zone 2: 125-135°C, Zone 3: 110-118°C, Zone 4: 110-112°C) hergestellt. Es besteht aus 46 o/o Austauscher, 41 o/o Bitumen und 13 o/o H₂O. Das Bitumen wurde durch Lösen in Xylol vom unlöslichen Austauscher getrennt.

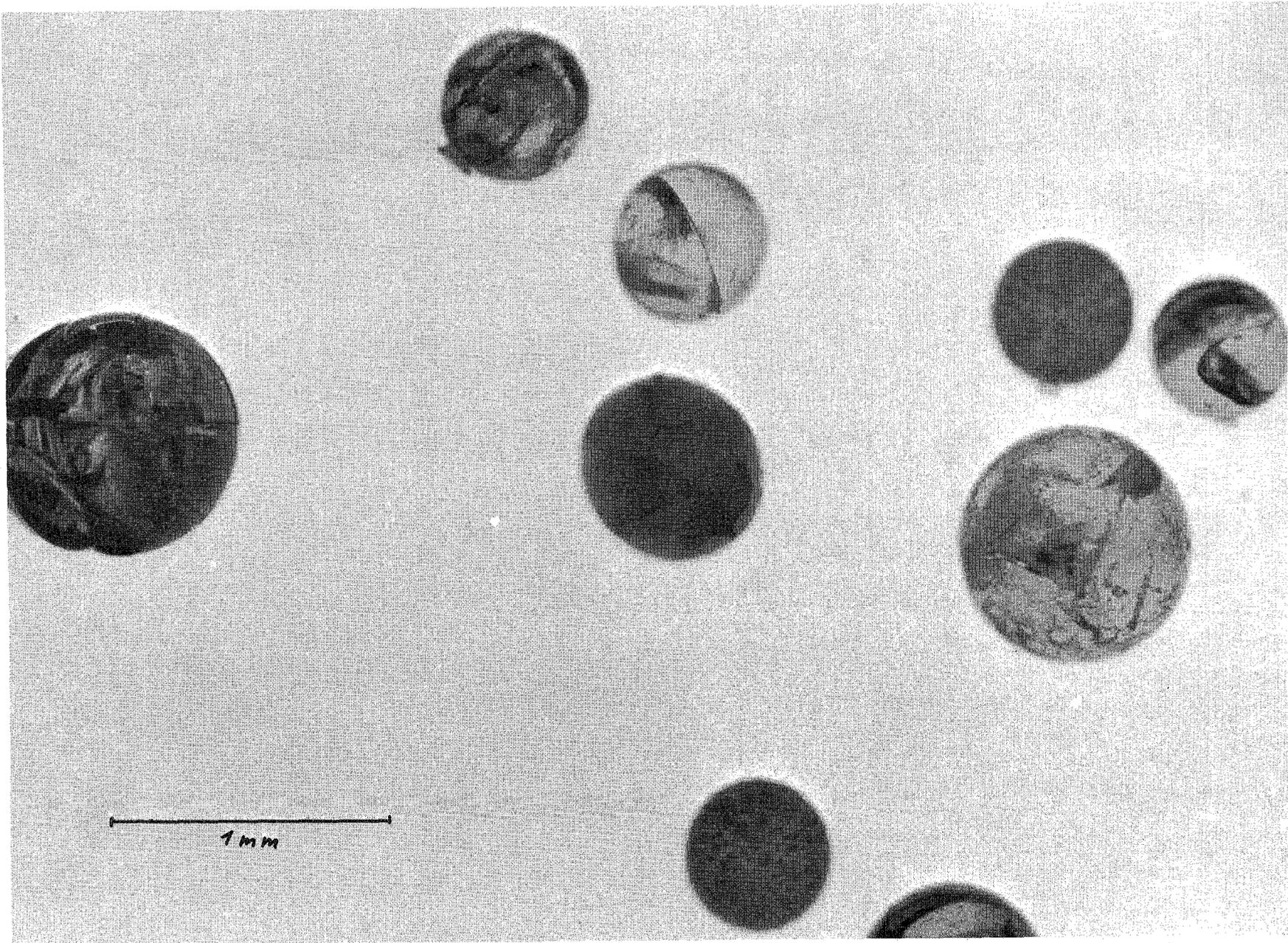


Abb. 12 Mischbetaustauscherkugeln (Lithium-Form und Borat-Form) vor dem Einrühren in Bitumen (Vergrößerung 50:1)

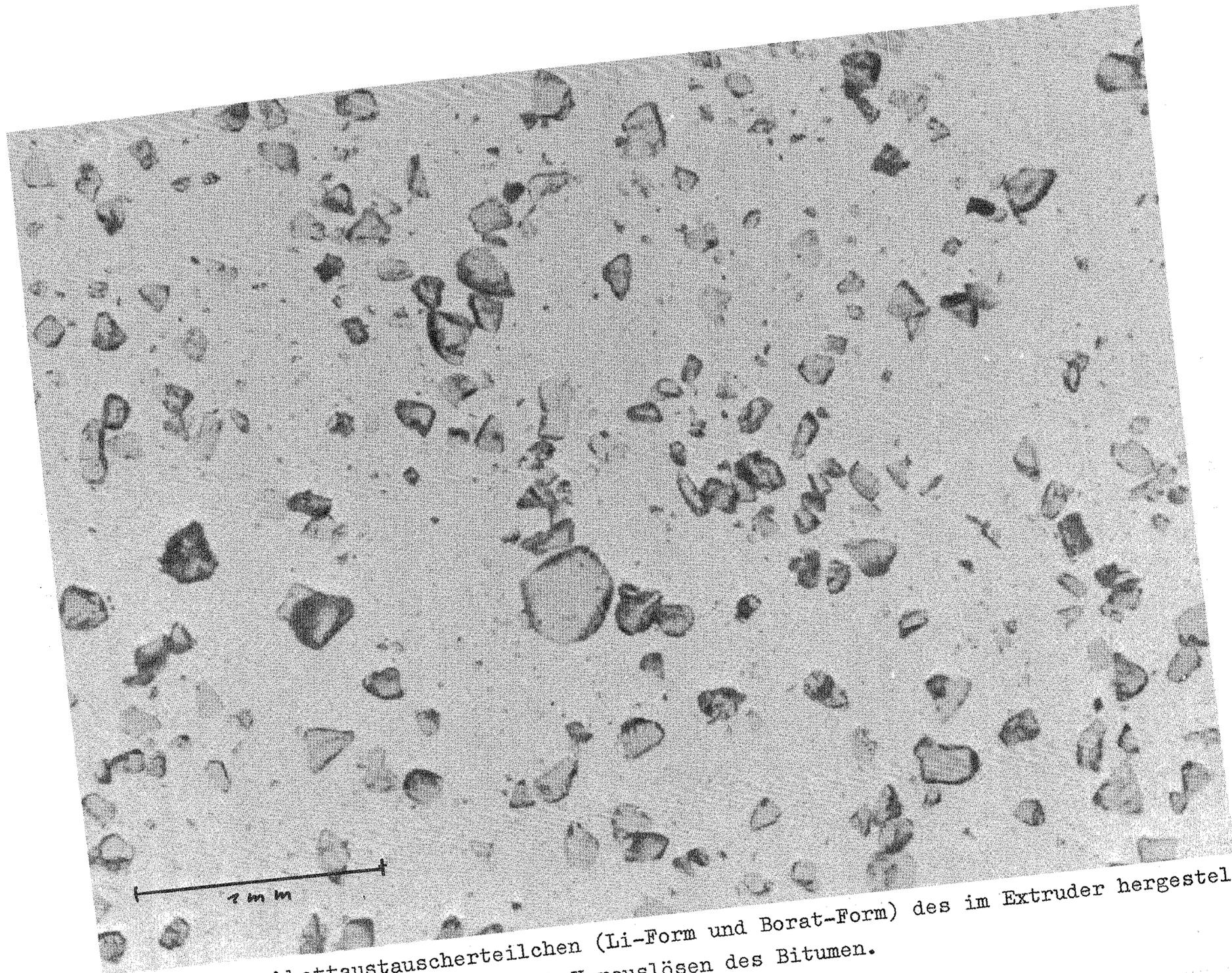


Abb. 13 Mischbetaustauscherteilchen (Li-Form und Borat-Form) des im Extruder hergestellten Bitumenproduktes V 18 nach Herauslösen des Bitumen.
(Vergrößerung 50:1)

Man erkennt, daß die Harzkugeln bei der Einbettung im Extruder zerkleinert werden. Dabei entstehen Bruchstücke mit spitzen Kanten. Der Dispersitätsgrad der Teilchen erstreckt sich über einen großen Bereich vom Feinstpulver bis zu einigen wenigen größeren Teilchen (maximal 0,36 mm).

2. Laboruntersuchungen zum Störfall vom 30.3.1974 in der Betriebs-Bituminieranlage

Störfallursache

Aufgrund von eingehenden Untersuchungen [1] ist als Störfallursache mit großer Wahrscheinlichkeit die gegenüber dem Normalbetrieb stark erhöhte Alkalität des Verdampferkonzentrates (pH = 13,8 gegenüber sonst 8 bis 11) in Verbindung mit der nicht ausschließbaren Anreicherung chemisch und thermisch instabiler Substanzen durch den Ausfall des Rührers im Vorlagebehälter anzusehen. Durch die Zersetzung dieser Substanzen bildete sich in der Abfüllzelle der Bituminieranlage ein zündfähiges Gas- bzw. Dampf-Luftgemisch. Bei seiner Zündung kam es zu einer Verpuffung in der Zelle, die mit einem hellen Feuererschein verbunden war und als deren Folge zwei von sechs Fäsern zu brennen begannen. Beim Störfall entstand kein Personenschaden. Bei den Mitarbeitern wurde keine Inkorporation sowie keine wesentliche Dosisbelastung festgestellt. Die Kontamination im Gebäude war gering. Es gelangte keine Aktivität ins Freie. Der Störfall hat ebenso wie die vorher in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe (ITC) durchgeführten Versuche [2] eindeutig gezeigt, daß die Produkte selbst nicht explosionsfähig sind.

Diskussion der Ergebnisse

Auffallendster Befund der Analysen ist der sehr hohe pH-Wert des Verdampferkonzentrates. Mit pH = 13,8 entspricht das Konzentrat etwa einer 1 n Natronlauge. Dieser Wert ist schon deshalb zu hoch für die Einbettung von Verdampferkonzentrat im Bitumen, weil es unter diesen Bedingungen in der Bitumenmaschine zur

Emulsionsbildung kommen kann. Außerdem war schon in früheren Untersuchungen festgestellt worden, daß die Brennpunkte von Bitumenprodukten wesentlich erniedrigt werden, wenn Verdampferkonzentrate mit hohem pH-Wert eingebettet werden [3].

Beim Ausdampfen des Restwassers in der Bitumenmaschine wird die Alkalität weiter erhöht. Dies kann bei den Arbeitstemperaturen der Bituminierung und in Gegenwart ausreichender Mengen instabiler Inhaltsstoffe im Verdampferkonzentrat zu Folgereaktionen führen.

Beim Einengen des nach dem Störfall in dem Vorlagebehälter verbliebenen Konzentrats zur Trockne fällt auf, daß über den bereits vorhandenen Ammoniak (≤ 1 g/l) hinaus zusätzlich NH_3 (~ 6 g/l) gebildet wird. Dies könnte unter Umständen auf eine Reduktion von Nitraten durch Oxalsäure im alkalischen Medium zurückzuführen sein.

Im alkalischen Bereich liegen die sauren Phosphorsäureester normalerweise als lösliche Alkalisalze vor. Diese können jedoch in Lösungen mit hohem Salzgehalt ausfallen. Desgleichen sind einige Schwermetallverbindungen dieser Verbindungen unlöslich (z.B. Fe^{3+}). Weitere Ausfällungen können durch Temperaturerhöhungen erfolgen, wie z.B. bei den in Dekontaminationsmitteln verwendeten Polyäthylenoxidaddukten. Begünstigt durch ungenügende Durchmischung des Verdampferkonzentrates kann es zu Anreicherung dieser Bestandteile kommen, die bei starker Alkalität und hohen Temperaturen unter Freisetzung brennbarer Gase oder Dämpfe zersetzt werden können. So können TBP und dessen Verseifungsprodukte zu Phosphat und Butanol bzw. Buten gespalten werden. Außerdem wird Silikonöl wie Tegiloxan 350 (das als Antischaummittel bei der Verdampfung stark schäumender Abwässer zugesetzt wird) zersetzt und dadurch dessen Brennpunkt von 450°C auf 250°C gesenkt. Bei unzureichender Ventilation während der Abfüllung der Bitumenprodukte kann es so zur Ausbildung zündfähiger Gas- bzw. Dampf-Luft-Gemische kommen.

Versuche zur Simulierung des Störfalls

Zur Simulierung und Klärung des Störfalls wurden NaNO_3 -Lösungen mit höherem Anteil an Phosphorsäureestern im schwach und stark alkalischen Milieu in der Pilotextruderanlage in Bitumen eingerührt. Damit sollte insbesondere das Verhalten von Anreicherungen organischer Bestandteile im Konzentrat, z.B. beim Ausfall des Rührers, simuliert werden.

Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate für die Versuche zur Störfallsimulation

		V 16	V 17
NaNO_3	g/l	175	175
NaNO_2	g/l	5	5
Gemisch von Dibutyl- und Monobutylphosphorsäure (1:1)	g/l	20	20
pH		11	13,5
Dosierung (Lösung)	l/h	2	2
Bitumen	g/h	380	380
Temperatur Zone 1	°C	110	110
Temperatur Zone 2	°C	130	130
Temperatur Zone 3	°C	160-170	160-170
Temperatur Zone 4	°C	190	190

Beim Einbetten der Lösungen schäumte das stark alkalische Produkt V 17 im Gegensatz zum schwach alkalischen Produkt V 16 sehr stark. Schon bei 165°C wurden Dämpfe abgespalten.

Der Brennpunkt des Produktes war auf 200°C erniedrigt, während das schwach alkalische Produkt erst bei 290°C Dämpfe entwickelte und bei 400°C brannte.

Die Versuche zeigen, daß bei stark alkalischen Verdampferkonzentraten im Falle von höheren Konzentrationen an Phosphorsäureestern die Brennpunkte der Bitumenprodukte bis in den Bereich der Arbeitstemperaturen erniedrigt werden können.

Im Gegensatz hierzu wurde bei der Einbettung von Verdampferkonzentraten mit geringerem Gehalt an Phosphorsäureestern (1,5 g/l) selbst bei hohen pH-Werten keine Erniedrigung des Brennpunktes festgestellt.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß dem pH-Wert des Verdampferkonzentrates über den bisher bekannten Einfluß auf die Qualität der Bitumenprodukte hinaus noch erhebliche Bedeutung für die Betriebssicherheit bei ihrer Herstellung zukommt.

Deshalb wurde in die Anleitung für das Betriebspersonal aufgenommen:

- Das Verdampferkonzentrat darf nur bituminiert werden, wenn sein pH-Wert im Bereich $\text{pH} = 8$ bis $\text{pH} = 10$ liegt.
- Vor und während der Einbettung in Bitumen ist das Verdampferkonzentrat effektiv zu durchmischen!

Verglasung hochaktiver Spaltprodukte

Seit mehreren Jahren wird das Gebiet der Verfestigung von hochaktiven Spaltprodukten durch Einschmelzen in Glas untersucht. Dabei konzentrieren sich die Arbeiten im Labormaßstab im wesentlichen auf die Entwicklung und Charakterisierung von geeigneten Borosilikatgläsern. Hauptziel des technologischen Arbeitsprogrammes, das ebenfalls von Laboruntersuchungen unterstützt wird, ist die Entwicklung des Verfahrens VERA bis zur anwendungstechnischen Reife.

Die Demonstration des Verfahrens mit aktiven Spaltproduktlösungen im Rahmen der WAK-Erweiterung VERA II hat sich vorerst verzögert, da eine Überprüfung der im Genehmigungsverfahren VERA II von den Behörden bzw. Gutachtern gemachten Auflagen ergeben hat, daß die Durchführung zu einem der Aufgabenstellung nicht mehr gemäßen Anlagenkomplex führen würde. In Übereinstimmung mit dem Fachreferat des BMFT und der GWK wurde der 1972 gestellte Antrag auf Errichtung und Betrieb der Anlage zurückgenommen. Das Konzept wird nunmehr überarbeitet und zu gegebener Zeit neu zur Genehmigung dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg vorgelegt.

1. Laborversuche

J. Saidl, L. Kahl, W. Hild

1.1 Grundgläser und Glasfritten

Zur Herabsetzung der Schmelztemperatur und zur Erhöhung der Aufnahmekapazität der Glasmatrix wurde die bisher entwickelte Grundglasreihe VG 38 weiter modifiziert. Durch Herabsetzung des TiO_2 - und teilweise des CaO -Gehaltes und Anhebung der Alkalität ist eine neue Glasserie entstanden (Tabelle 4), die eine niedrige Schmelztemperatur, eine hohe Aufnahmekapazität für Ballastoxide unterschiedlicher Art und eine breite "Pufferwirkung" der Grundglaszusammensetzung für die Erhaltung des glasförmigen Zustandes besitzt.

Umfangreiche Versuche haben bestätigt, daß die Zugabe der glasbildenden Substanzen zu den simulierten HAW-Lösungen vor dem Versprühen Schwierigkeiten bei der Verarbeitung (Homogenisierung, Förderung, Versprühen usw.) verursacht. Die Lösungen können zwischen Sol und Gel wechseln, die ungelösten Feststoffe verursachen Sedimentation und Verstopfungen usw. Demgegenüber ist die Homogenisierung des Gemisches vor dem Kalzinieren und Schmelzen als Vorteil anzusehen.

Diese Tatsachen haben dazu geführt, Glasfritten anzuwenden, die als gemahlene oder granuliertes Grundglas vor dem Schmelzen zum Kalzinat zugesetzt werden. Da die Alkalinität der HAW-Lösung unterhalb der Kalzinierungstemperatur schmelzen wird, damit das Kalzinat als rieselfähiges Pulver anfällt, Siliciumdioxid in Form von Aerosil als Trägerstoff zur HAW-Lösung beigemischt; die Glasfritte wird um diese SiO_2 -Menge abgereichert. Tabelle 5 zeigt eine Serie von solchen abgereicherten Zusammensetzungen, die auf dem Glas VG 38 basiert. Der Transformationspunkt und die Viskosität sinken mit fallendem SiO_2 -Gehalt; dabei ist es möglich, solche Fritten bei Kalzinierungstemperaturen bis zur ungefähr 400°C zuzugeben, ohne daß es zum Zusammenbacken kommt.

Tabelle 4 Zusammensetzung einiger Borosilikatgläser und einphasigen Endprodukte (Gew.o/o)

	VG 38	VG 59 ¹⁾	VG 80 ²⁾	VG 97	VG 98 ³⁾	VG 100 ³⁾	VG 101 ³⁾	VG 98 mod ⁴⁾	VG 98 mod ⁴⁾
SiO ₂	52,5	40,0	50,0	58,4	50,0	52,5	50,0	40,5	35,1
TiO ₂	10,0	-	9,5	4,1	4,2	4,0	4,0	3,3	2,9
Al ₂ O ₃	2,5	-	2,4	1,4	1,4	1,0	2,0	1,1	1,0
B ₂ O ₃	10,0	40,0	10,0	11,0	13,6	14,0	15,0	10,8	9,5
CaO	5,0	-	8,1	2,8	2,8	5,0	4,0	2,2	1,9
Na ₂ O	20,0	20,0	13,3	22,3	27,5	22,5	25,0	21,8	19,1
Li ₂ O	-	-	6,7	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	13,4	10,5
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	6,9	-
HAW-Oxide	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0

- 1) Drei-Komponenten-Glas für Experimente im technischen Maßstab.
- 2) CaO und B₂O₃ werden als Ca(BO₂)₂ zugegeben.
- 3) Glasmodifikationen für Einbettung von Seltenerdoxiden.
- 4) Beispiele von Endprodukten nach der Einbettung.

Tabelle 5 Abgereicherte Glasfritten VG 38

	VG 38	A - 10 Einwaage		A - 20 Einwaage		A - 30 Einwaage	
	[Gew.o/o]	[g]	[Gew.o/o]	[g]	[Gew.o/o]	[g]	[Gew.o/o]
SiO ₂	52,5	42,5	47,2	32,5	40,6	22,5	32,1
TiO ₂	10	10	11,1	10	12,5	10	14,3
Al ₂ O ₃	2,5	2,5	2,8	2,5	3,1	2,5	3,6
B ₂ O ₃	10	10	11,1	10	12,5	10	14,3
CaO	5	5	5,6	5	6,3	5	7,1
Na ₂ O	20	20	22,2	20	25,0	20	28,6

Die Homogenisierung der Glasschmelze bei diesem Verfahren verläuft zufriedenstellend. Dies ist allerdings noch nicht für die Fälle bestätigt, wo ein Gemisch mit Bestandteilen von sehr unterschiedlicher Dichte vorliegt, deren Verhalten in der Glasstruktur nicht genau bekannt ist (z.B. Phasen, die reich sind an Seltenen Erden, Transuranen, Edelmetallen). Hier sind Sedimentationserscheinungen unter gewissen Bedingungen nicht auszuschließen.

1.2 Störende Substanzen

Die Elemente in der HAW-Lösung enthalten keinen einzigen Netzwerkbildner im Sinne der Theorie der Glasbildung, dagegen lauter Netzwerkwandler und inerte Bestandteile sowie auch einige die Glasbildung störende Substanzen. Daher ist der Anteil der Spaltprodukte im Endprodukt begrenzt, wenn dessen Glascharakter erhalten bleiben soll. Für die im Glas chemisch gebundenen Bestandteile hängt diese Grenze von der Zahl der freien Bindungen oder Sauerstoffbrücken ab; die inerten Substanzen können bis zu einem bestimmten Mengenverhältnis im Glas eingebettet werden.

Seltene Erden, Gadoliniumoxid

Über das Verhalten größerer Anteile von Seltenen Erden im Silikatglas ist wenig bekannt. Optischen Spezialgläsern werden einige Seltene Erden (Cer-, Praseodym-, Neodymoxid) in kleinen Mengen zugesetzt. CeO_2 wird wegen seiner Absorptionsfähigkeit im UV-Bereich verwendet. Ce^{4+} und Nd^{3+} sind auch durch ihre chemische Wirkung als Entfärbungsmittel von Interesse. Die Anwesenheit von Ce^{4+} verhindert die Bildung von F-Zentren bei der Bestrahlung von Glas. CeO_2 kann auch als Trübungsmittel wirken [4,5]. Alle diese Fälle betreffen Anteile von Seltenen Erden bis zu höchstens 3 Gew.o/o (Ausnahme: UV-Filterglas mit 6,8 Gew.o/o CeO_2). Wegen der hohen Atomgewichte sind diese Anteile stöchiometrisch sehr gering. Über die Auswirkung eines Gehaltes von Gadoliniumoxid im Glas ist nichts bekannt.

Bei eigenen Untersuchungen haben sich Zusätze von CeO_2 nur durch Farbeffekte bemerkbar gemacht; Gläser mit etwa 10 Gew.o/o CeO_2 konnten ohne Schwierigkeiten erschmolzen werden. Für Versuche mit Gd_2O_3 wurden aufgrund der im HAW gegebenen Verhältnisse folgende Postulate festgelegt:

- Gewichtsverhältnis HAW-Oxide : Gd_2O_3 = 2:1;
- der Anteil von 20 Gew.o/o HAW-Oxiden im Glasprodukt soll etwa beibehalten bleiben;
- die Schmelztemperatur soll etwa 1100°C betragen;
- eine wirksame Unterdrückung der Rekristallisation soll gewährleistet sein;
- die Ausdehnungskoeffizienten sollen mit denen mittelweicher Borosilikatgläser vergleichbar sein.

Die Versuche mit Gd_2O_3 wurden mit einem 99prozentigen Präparat der Firma Rhône-Progil vom Schmelzpunkt 2340°C und der Dichte 7,4 durchgeführt. Die Schmelzversuche zeigten, daß ein bestimmter Gadoliniumgehalt nicht überschritten werden darf, da es sonst zu Phasentrennungserscheinungen und einem starken Anstieg der Schmelztemperatur kommt. In Tabelle 6 und Abb. 14 sind einige Beispiele angegeben, die noch zu homogenen Schmelzen führen.

Sulfat

Sulfat verschlechtert das Glasprodukt und führt vor allem zur Korrosion des Schmelztiegels [6]. Die Anwesenheit von Sulfaten im HAW geht auf sekundäre Verunreinigungen zurück. Bei inaktiven Versuchen kann SO_4^{2-} durch Leitungswasser eingebracht werden.

Bei konventionellen Gläsern wird Na_2SO_4 als Läuterungsmittel zugegeben. Von 1200°C bis oberhalb 1400°C wird Sulfat pyrolytisch zersetzt; das Restgehalt an lösbarem Sulfat bei einem Soda-Kalk-Glas beträgt etwa 1,7 Gew.o/o [4]. In die Borosilikatgläser der VG 38-Serie können bis zu 1,25 Gew.o/o Sulfat inkorporiert werden; höhere Mengen führen zur Bildung einer

Tabelle 6 Abwandlungen von VC-15 für die Aufnahme von Gd_2O_3 (Zusammensetzung in Gewichtsprozent)

Typ	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	BaO	Li_2O	Na_2O	K_2O	CaO	Gd_2O_3
D	45	5	7,5	5	2,5	5	10	5	5	-	10
E	50	5	-	5	5	5	10	5	5	-	10
F	39,8	4	-	4	4	4	8	4	4	-	28,3
I	45,4	4,5	5,5	4,5	4,5	-	9,1	4,5	4,5	4,5	13
K	48,7	4,9	5,8	4,9	4,9	-	12,2	-	4,9	-	13,8
R	52,6	4,9	5,8	4,9	1	-	12,2	-	4,9	-	13,8

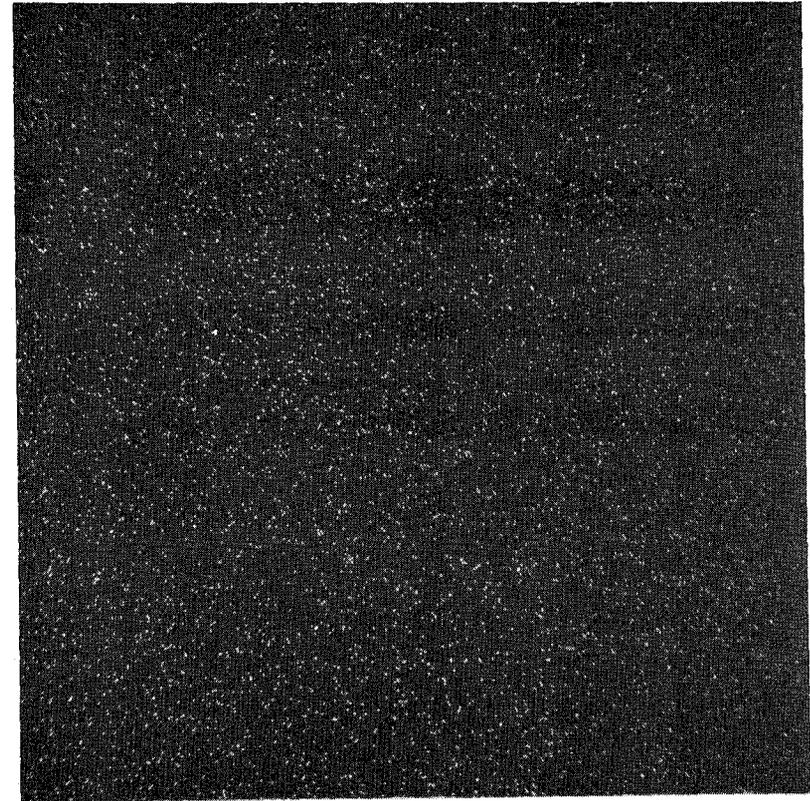
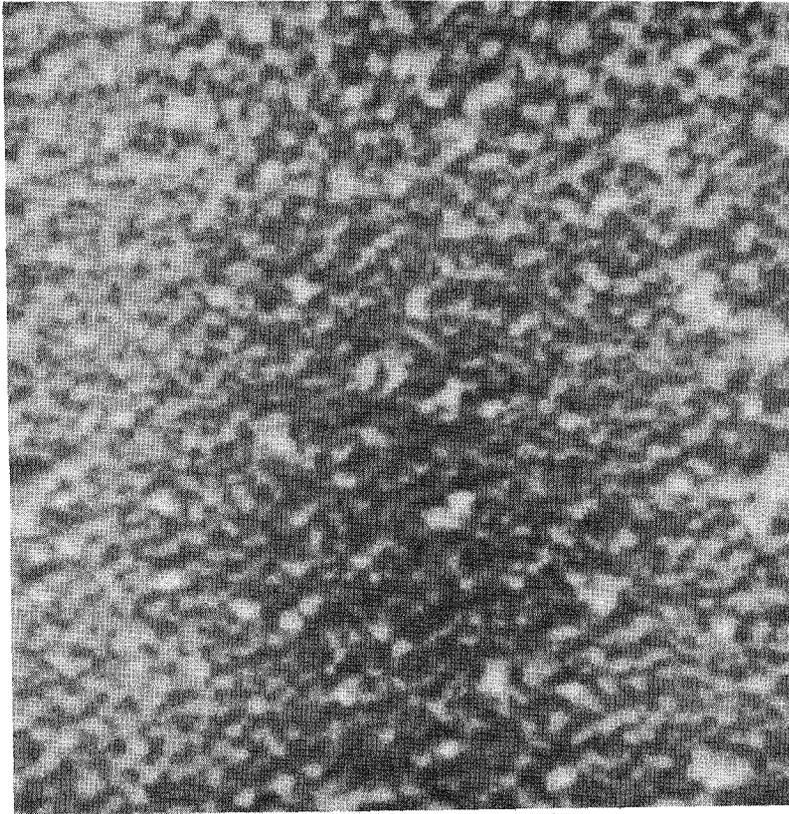


Abb. 14 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme und Gd-Verteilung in der Glasmatrix
VG 98 + 10 o/o Gd₂O₃ (Vergrößerung 13000:1)

zweiten, leichteren Phase und zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität in der schweren Phase.

Chlorid

Auch Chlorid ist normalerweise nur als sekundäre Verunreinigung im Purex-Abfall vorhanden. Sein höchstmöglicher Anteil im üblichen Soda-Kalk-Glas wird mit 1,42 Gew.o/o angegeben [4]. Versuche an Borosilikatgläsern der Reihe VG 38 haben einen noch kleineren Wert, nämlich 1,1 Gew.o/o ergeben. Bei höheren Gehalten sondert sich eine lösliche und flüchtige Chloridphase von der ursprünglichen Glasphase ab.

Fluorid

Fluoride werden zuweilen beim Extraktionsprozeß zur komplexen Bindung des Zirkoniums zugesetzt, um die Bildung einer dritten Phase zu verhindern.

Bei der Glasherstellung wird Fluor teilweise (als SiF_4 , NaF und AlF_3 , in einigen Fällen auch HF) verflüchtigt; der Restgehalt ist von der Schmelztemperatur abhängig. Bei Fluorgehalten im Glas oberhalb etwa 2,5 bis 4 Gew.o/o kommt es zur Trübung durch Entglasung. Hohe Fluorgehalte bewirken starke Entmischungserscheinungen, wobei eine schwere, fluoridangereicherte Phase mit bis zu 20 Gew.o/o F entsteht.

In einer Versuchsreihe mit VG 38 wurde als höchste Menge an Fluor, die sich noch einbetten läßt, 5,5 Gew.o/o gefunden. Fluorhaltige Gläser entwickeln bei längerem Tempern eine sehr leichte Trübung. Bei allen Schmelzversuchen tritt eine starke Rauchentwicklung auf. Die Einführung von Fluorid in die HAW-Verglasung ist in jedem Falle nachteilig und mit dem existierenden VERA-Konzept nicht ohne weiteres zu vereinbaren.

1.3 Untersuchung anderer Glastypen

Zum Vergleich wurden auch einige Gläser untersucht, die von anderen Forschungs- und Arbeitsgruppen (Hanford, Marcoule, Harwell, HMI Berlin, KFA Jülich) zur Verfestigung von HAW entwickelt wurden. Im einzelnen waren nur einige amerikanische Zinkoxidgläser bis 1100°C leicht aufschmelzbar. Die französischen Gläser sind überwiegend höher viskos; auch die HMI-Grundgläser sind unterhalb 1250°C schwer ausgießbar. Die Drei- bzw. Vier-Komponenten-Gläser (Jülich, Harwell, teilweise auch Marcoule) sind sehr gut schmelzbar und nehmen viel Ballast auf. Ihre chemische Beständigkeit ist jedoch nicht sehr hoch, was allerdings für alle Gläser mit höherem Alkali-gehalt zutrifft. Einen Zusatz von Gd_2O_3 verkraften außer den modifizierten Grundgläsern der Serie VG 98 nur einige amerikanische Zinkoxidgläser.

1.4 Glaskeramik

Im Anschluß an die früheren Arbeiten über Glaskeramik wurden einige orientierende Untersuchungen über deren Aufnahmefähigkeit für Gadolinium durchgeführt. Neben den bisher untersuchten Gemischen wurden unter Einhaltung einiger glaskeramischer Grundregeln die in Tabelle 8 des Jahresberichtes 1972 [7] unter Nr. 12 bis 15 angegebenen Zusammensetzungen als besonders entwicklungsfähig befunden. Tabelle 6 zeigt eine Modifizierung dieser Serie, die bis über 10 Gew.o/o Gd_2O_3 aufzunehmen vermag.

Der Vorzug der glaskeramischen hochaktiven Endprodukte liegt in ihrer thermodynamischen Stabilität; ein darüber hinausgehender Zuwachs an chemischer Beständigkeit wird vorerst nicht erwartet.

1.5 Analytische Untersuchungen

Differential-Thermoanalyse

Für glaskeramische und keramische Massen wurden mit Hilfe der DTA wichtige Temperaturpunkte festgestellt, die als Nukleations- und Rekristallisationstemperaturen bei der Herstellung aus den glasförmigen Zwischenprodukten bekannt sein müssen. Abbildung 15 zeigt als Beispiel einige DTA-Kurven der Reihe VC-15 und Modifikationen davon.

Untersuchungen der thermischen Eigenschaften und Zersetzungstemperaturen von Formiaten der Seltenen Erden, die bei der Denitrierung mit Ameisensäure entstehen können, wurden in Luft und unter Stickstoff durchgeführt. In Kombination mit Mikroaufnahmen im Elektronenrastermikroskop, Röntgen-Analyse und Elementaranalysen wurde versucht, das Verhalten dieser Formiate bei der thermischen Behandlung näher aufzuklären.

Wertvoll ist die Differential-Thermoanalyse bei der Untersuchung von Gläsern und Glasprodukten, bei denen eine schnelle spontane Rekristallisation unerwünscht ist. Obwohl die titandioxidhaltigen Gläser ihrer Natur nach zur Rekristallisation neigen sollten, ließ sich dies bei den Grundgläsern der Serien VG 38 und VG 98 nicht beobachten. Mit Hilfe der DTA wurden ferner die Trockenrückstände aus HAW-Modellösungen (denitriert, nicht denitriert, filtriert und ausgewaschen) untersucht. Die Unterschiede auf den Diagrammen sind sehr deutlich und bezeugen anschaulich die Vereinfachungen aus chemischer Sicht, die durch die Denitrierung erreicht werden.

Dilatometrie

Die Verfolgung der thermischen Dehnung der Gläser und Glasprodukte liefert wichtige Informationen über die Eigenschaften des Glases, für die thermische Nachbehandlung der Glasprodukte und über das Verhalten des Glases in den Stahlkokillen nach der Abkühlung.

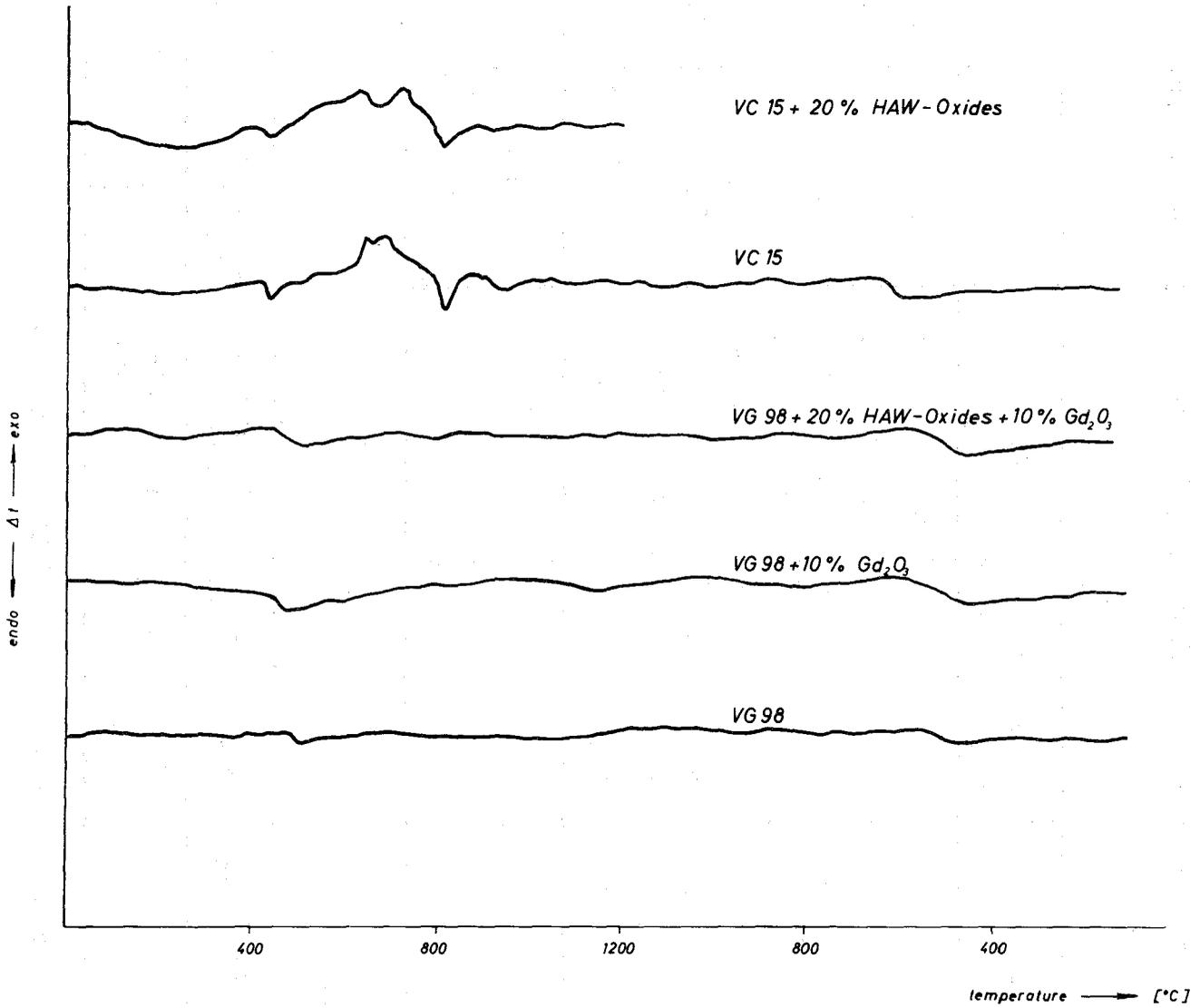


Abb. 15 DTA-Diagramm einiger Versuchsgläser

Tabelle 7 Zusammensetzung und Eigenschaften von Grundgläsern (VG) und Glasprodukten (GP)

W: Gew.o/o; M: Mol o/o

	VG 32		VG 36		VG 38		VG 39		GP 38	GP 39
	W	M	W	M	W	M	W	M	W	W
SiO ₂	50	54	55	59	52,5	55,4	54,3	54,5	42,0	44,0
TiO ₂	10	8,1	10	8	10	7,9	10	7,5	8,0	8,1
Al ₂ O ₃	10	6,4	7,5	4,8	2,5	1,6	6,9	3,9	2,0	5,4
B ₂ O ₃	5	4,7	7,5	7	10	9,1	9	7,8	8,0	7,3
CaO	5	5,8	5	5,7	5	5,6	-	-	4,0	-
Na ₂ O	20	21	15	15,5	20	20,4	13,3	13,2	16,0	10,8
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	6,7	13,1	-	5,4
HAW-Oxide (SNR/1)	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	19,0
Dichte (g/cm ³)	2,62		2,62		2,55		2,55		2,77	2,59
mikrosk. Erweichungspunkt (°C)	657		700		612				575	

Auswaschrates nach DIN 12111 (mg/g Probe)

Ausgewaschene Substanz	VG 38	VG 38 mit 20 Gew.o/o SNR/1 *)	VG 39 mit 19 Gew.o/o SNR/1 *)	VG 38 mit 20 Gew.o/o LWR/1b *)	VG 39 mit 20 Gew.o/o LWR/1b *)
SiO ₂	0,563	0,119	0,206	0,340	0,514
Na ₂ O	0,586	0,269	0,337	0,223	0,217

*) 1 WW Simulate: SNR/1, LWR 1b, Zusammensetzung siehe KFK 2000, S. 37, 38

Eine dilatometrische Kurve (Abb. 16) liefert folgende charakteristische Temperaturpunkte des Glases:

- Transformationspunkt (T_g)
- obere (T_f) und untere (T_e) Grenze des Transformationsbereichs (Tempertemperatur),
- Deformationstemperatur (M_g),
- dilatometrischer Erweichungspunkt (T_p).

Die Unterschiede zwischen den Richtungslinien der dilatometrischen Kurve sind direkt abhängig von der Alkalität und damit ein Maß für die hydrolytische Beständigkeit des Glases: je kleiner die Unterschiede, um so höher ist die Beständigkeit. Die Karlsruher Gläser (Tabelle 7) sind von mittlerer hydrolytischer Beständigkeit.

Viskosimetrie

Messungen der Viskosität in der Glasschmelze zwischen 10^5 und 10^1 Poise zeigen (Abb. 17), daß die Viskosität von der Temperatur bei Grundglas, Glasprodukt + HAW-Oxiden und Glasprodukt + HAW-Oxiden + Gd_2O_3 nur geringe Unterschiede aufweist. Das ist besonders im Bereich 10 bis 100 Poise sehr wichtig, weil es die leichte Entleerung des Schmelztiegels und eine gewisse Flexibilität in der Glaszusammensetzung garantiert.

Chemische Analysen

Wegen der sehr komplexen Zusammensetzung und der hohen Aktivität des 1 WW müssen einige Bestimmungsmethoden an die speziellen Verhältnisse angepaßt werden.

Für die genaue Bestimmung des Nitrat- (und Nitrit-) Gehaltes in den Eingangslösungen, während und nach der Denitrierung und im Kondensat wurden mehrere Methoden untersucht. Die ionenselektive Nitrat-Elektrode "Orion" funktioniert nur in sehr verdünnten Lösungen; andere Ionen stören und lassen sich auch nicht maskieren. Da auch die Regenerierung der Elektrode recht kompli-

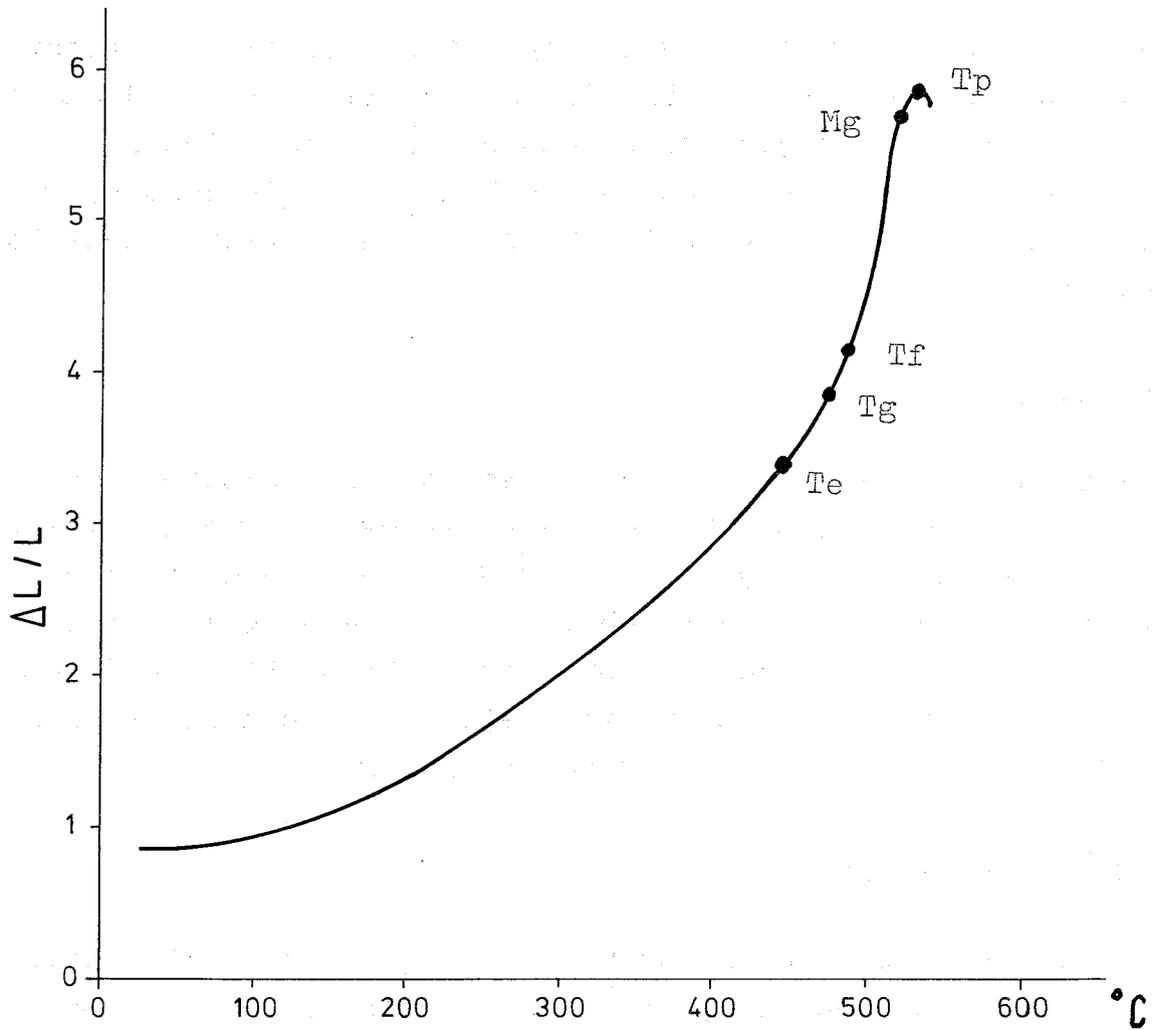


Abb. 16 Dilatometrische Kurve (VG 80)

Viskosität der Schmelzen

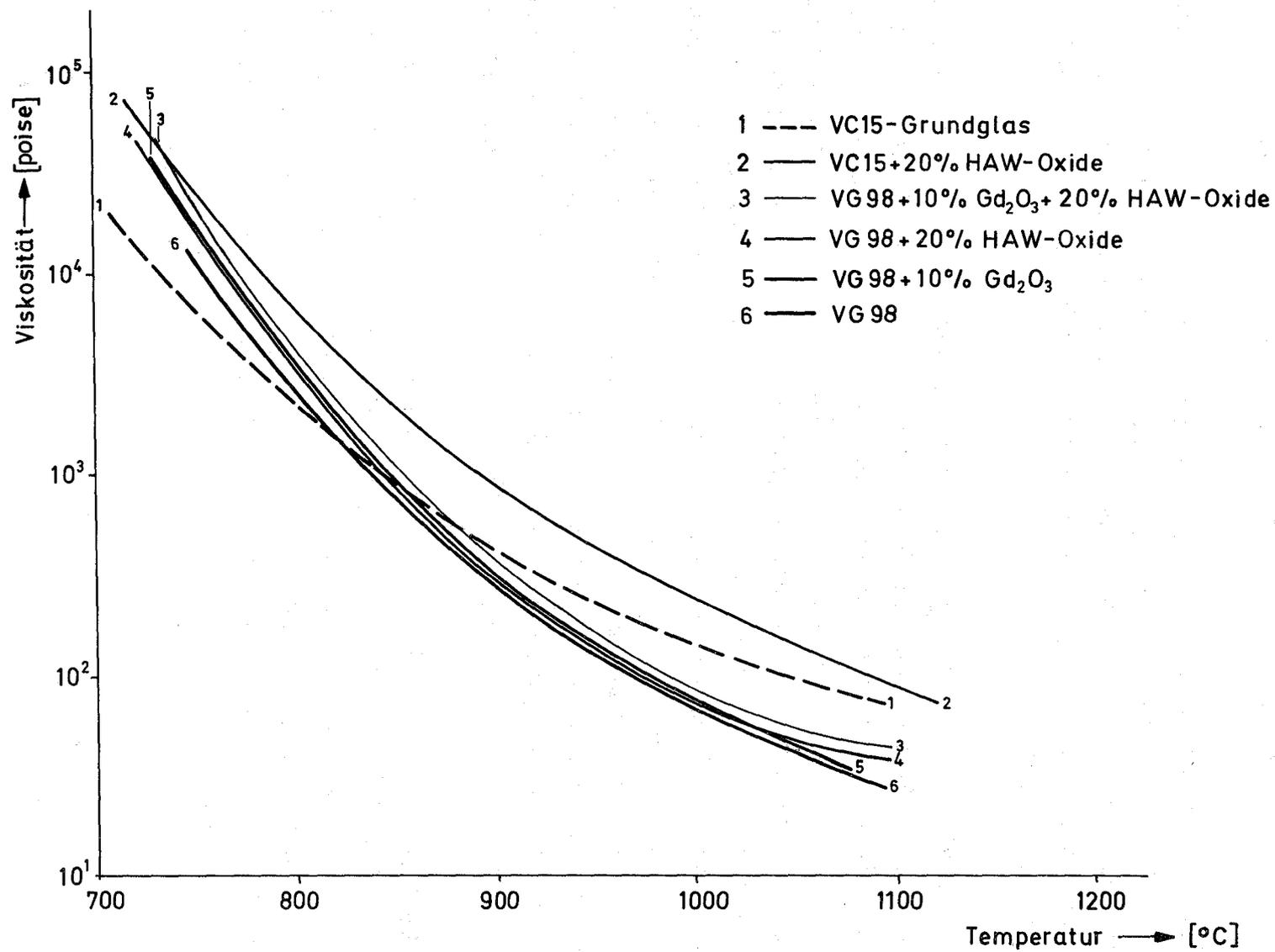


Abb. 17

ziert ist, wurde diese Bestimmungsmethode verlassen. Die Bestimmung nach Kjeldahl ist wesentlich zuverlässiger; sie ist, auch in der Heißen Zelle, routinemäßig einsatzfähig.

Für die Bestimmung von Silicium im Wasser von Auslaugversuchen und im Kondensat des Sprühkalzinators wurde eine Methode entwickelt, die auf der spektrophotometrischen Bestimmung des reduzierten Silikomolybdat-Komplexes beruht und sehr empfindlich und genau ist.

Zur Bestimmung von Bor im Kondensatwasser nach dem Sprühkalzinator, im Kondensat der Bituminierung und bei Versuchen zur Unterdrückung der Borsäure-Flüchtigkeit im Wasserdampf wurde das acidimetrische Verfahren in Gegenwart von Mannit modifiziert. Es gestattet optimale Bestimmungen zwischen 50 und 500 ppm; freie Basen und Säuren sowie größere Mengen Carbonat und Fluorid stören. Eine zweite Methode beruht auf der Komplexbildung von Orthoborsäure mit HF und der spektrophotometrischen Bestimmung von $[\text{BF}_4]^-$. Für die Borbestimmung in Bitumenprodukten bei Gegenwart von Aminen wurde ein modifiziertes Verfahren entwickelt, das auf der Bildung eines Komplexes mit Carminsäure ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$) in Anwesenheit von H_2SO_4 beruht, der spektrophotometrisch bestimmt wird.

Fluorid in Glasprodukten, Feed-Lösungen und Kondensaten wird nach einer Methode bestimmt, die auf der Pyrohydrolyse in einem auf 900 bis 1000°C erhitzten Quarzrohr beruht. Das hydrolysierte F^- wird mit Hilfe einer ionensensitiven Fluoridelektrode bestimmt. Eine andere Aufschlußmethode verwendet wasserfreies Na_2CO_3 bei 1000°C.

2. Halbtechnische Versuche

W. Guber, H. Koschorke, W. Hild

Im ersten Halbjahr 1974 wurden in der aus Sprühkalzinator, Filter, Glasschmelzstufe und Abgasreinigung bestehenden Pilotanlage verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Diese Versuche zielten in erster Linie auf die Ermittlung von Daten, welche für Prozeß- und Komponenteoptimierung beim Projektieren der hochaktiven Anlage VERA II und zugleich für den entsprechenden Umbau der Pilotanlage auf einen erhöhten Durchsatz notwendig waren. Hierbei wurde die Anlage, wegen der zu klein ausgelegten Filterfläche, nur bei einem reduzierten Durchsatz von rund 10 l simulierter, denitrierter 1 WW-Lösung pro Stunde betrieben. Insgesamt wurden rund 500 l Lösung verarbeitet und daraus etwa 25 kg Kalzinat gewonnen (reine Sprühversuche) und ca. 50 kg Borosilikatglas (ca. 20 l) hergestellt (kompletter Prozeßablauf).

2.1 Zugabe und Dosierung der glasbildenden Substanzen

Als Alternativlösung zur direkten Zugabe der Glasbildner in die 1 WW-Lösung wird auch die Zudosierung von Glasfritte in den Schmelztiegel untersucht. Dabei werden die Glasbildner in Form von trockener, granulierter oder pulverisierter Grundglasfritte mit einer Trockendosiereinheit in den Austragkonus des Filtergehäuses eingeführt. Die ursprünglich entwickelte Dosiereinheit [8] hat sich nicht bewährt und wurde durch eine Dosierschnecke (Abb. 18) ersetzt. Zur Vermeidung von Dampfkondensation in der Glasfritteneinheit und einer zusätzlichen Luftleckrate in das Prozeßsystem muß die Förderschnecke und das Frittensilo abgeschlossen sein und auf eine Temperatur gleich der Temperatur der Filtereinheit (ca. 350°C) gehalten werden. Die Fördermenge der Glasfritte für einen Feed-Durchsatz von 30 l/h beträgt 6,8 kg/h oder 113 g/min.

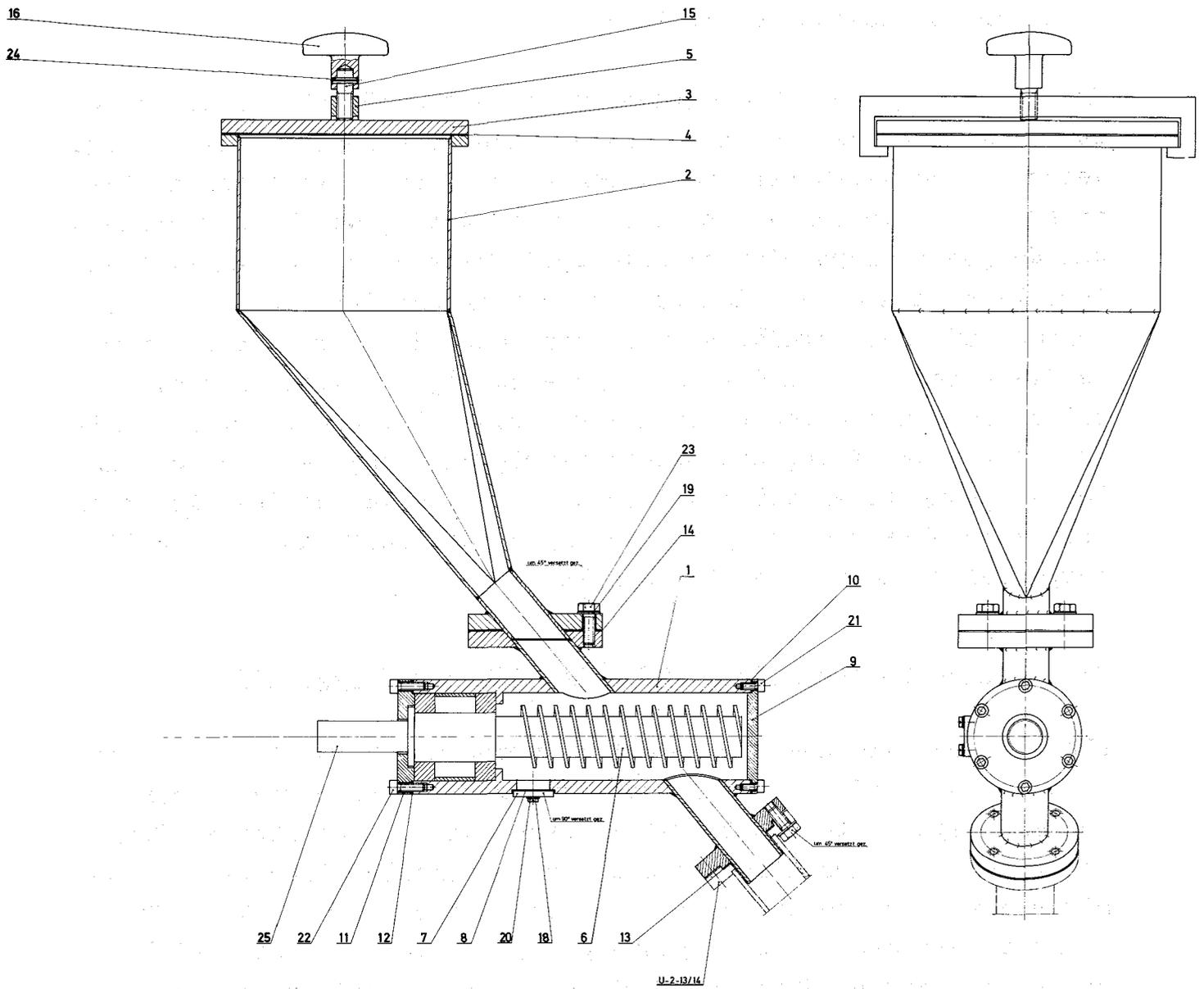


Abb. 18 Dosierschnecke zur Einspeisung der Glasfritte

2.2 Kalzinateigenschaften, Kalzinatorturm- und Filterprobleme

2.2.1 Sprühversuche

Kalzinat aus reiner, denitrierter 1 WW-Lösung ist sehr schwer und bildet bei der Abscheidung an den Filterkerzen eine feste Schicht, die sich kaum durch Rückblasen entfernen läßt. Die Folge davon ist ein unzulässig hoher Anstieg des Druckverlustes am Filter und ein damit verbundener Druckanstieg im Kalzinatorturm (Abb. 19). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, zur denitrierten Lösung vor dem Sprühvorgang ein Auflockerungsmittel beizumengen. Es lag nahe, dazu SiO_2 zu verwenden. Als SiO_2 -Materialien wurden Aerosil - hochreines, feindisperses SiO_2 (Teilchengröße $< 1 \mu$) - bzw. Sikron F 600 - feingemahlene Quarzmehl (Teilchengröße $< 5 \mu$) - verwendet. Tabelle 8 zeigt den Vergleich der Schüttdichten von verschiedenen SiO_2 -Materialien und der dabei entstandenen Kalzinate. Das lockerste Kalzinat entsteht demnach durch die Beimengung von Aerosil. Dieses Kalzinat läßt sich gut von der Oberfläche der Filterkerzen rückblasen. Als die geeignete Menge an Aerosil wurden 30 o/o der Gesamt- SiO_2 -Menge im Glas, d.h. ca. 50 g/l 1 WW ermittelt.

Abbildungen 20 und 21 zeigen das Kalzinat aus 1 WW-Lösung mit Beimengungen von Aerosil bzw. Sikron (54,5 o/o SiO_2 , bezogen auf die Kalzinatmenge). Man sieht die agglomerierten Aerosilteilchen, ($< 130 \mu$), die mit Kalzinat umhüllt sind. Dagegen hat das Kalzinat mit Sikron eine kleinere Teilchengröße ($\sim 50 \mu$) und daneben eine große Anzahl von sehr kleinen Sikronteilchen ($\sim 16 \mu$), die nicht mit 1 WW-Kalzinat umhüllt sind.

2.2.2 Kalzinatverteilung in der Anlage

Tabelle 9 zeigt die Kalzinatverteilung (1 WW + Aerosil) in der Gesamtanlage bei einer Betriebstemperatur des Kalzinators von ca. 470°C (ohne Abscheider). Die aufgeführten Werte bekräftigen die Aussage, daß in einem mit überhitzten Dampf (Eintrittstemperatur 650°C) beheizten Kalzinatorturm nur geringe Ablagerungen zu erwarten sind. Da dabei das Kalzinat sehr locker und leicht ist, wird es durch den Dampfstrom im Turm leicht abgeblasen.

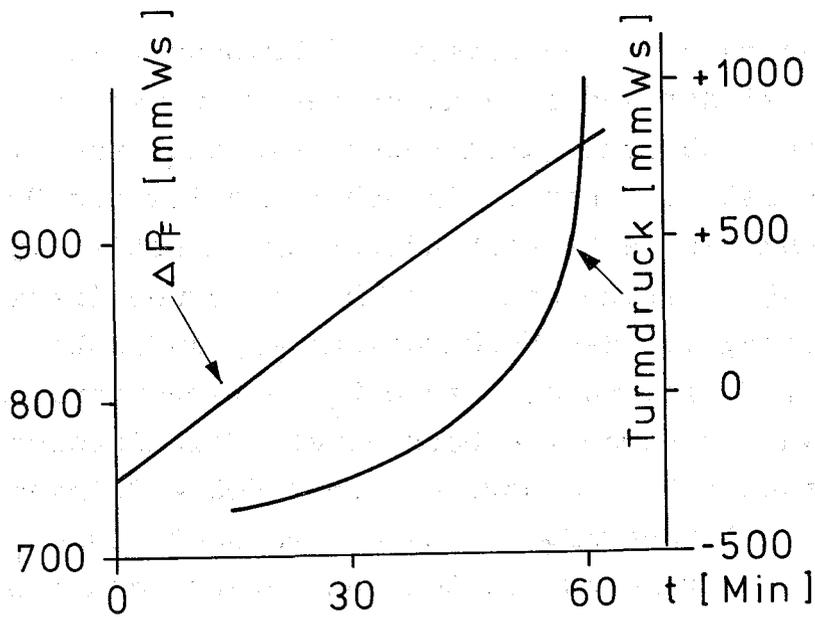


Abb. 19 Zusammenhang zwischen dem Druckabfall ΔP am Filter (zunehmende Belegung) und dem Turmdruck im Kalzinator.

Tabelle 8 Schüttdichten des Kalzinats ohne und mit Zusatz von SiO_2

SiO_2 -Form	Schüttdichte des SiO_2 [g/cm ³]	Schüttdichte des SiO_2 - Kalzinat-Gemisches [g/cm ³]
-		0,644
Aerosil	0,011	0,566
Sikron	0,816	0,825

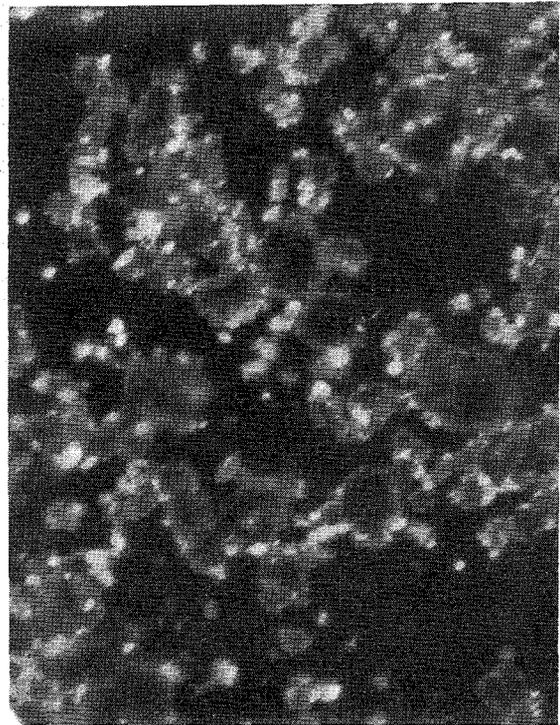
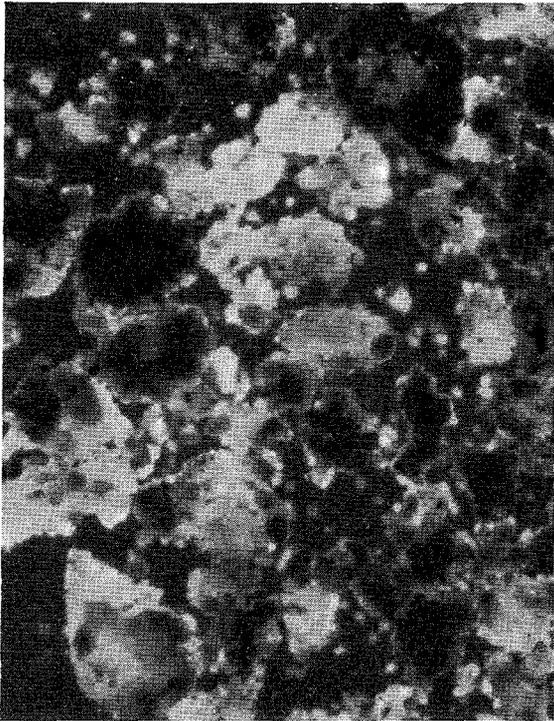


Abb. 20 Kalzinat aus simuliertem 1 WW und Aerosil
200

Abb. 21 Kalzinat aus simuliertem 1 WW und Sikron
F 600

(Mikroskopaufnahme im polarisierten Licht und gekreuzten Nicolischen Prismen; Vergrößerung 125:1)

Tabelle 9 Verteilung des Kalzinats

Anlageteil	Kalzinatmenge (Gew.o/o)
Kalzinatorturm (Wand)	1,8
Filterkerzen	3,6
Zyklon (Wand)	5,4
Tiegel	89,2

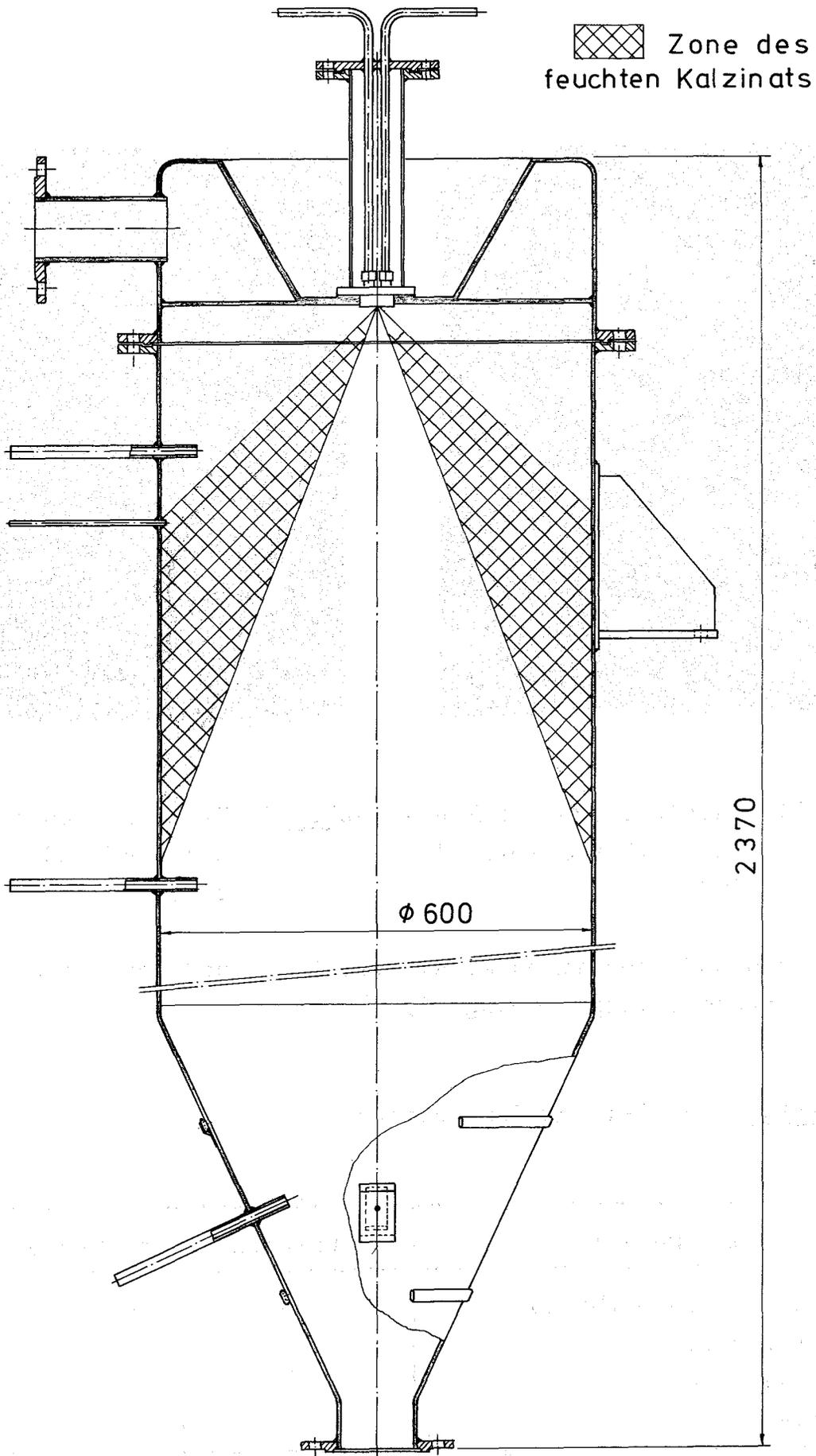


Abb. 22

Kalzinatorturm

2.2.3 Ermittlung der Betriebstemperatur im Kalzinator

Die Betriebstemperatur im Kalzinatorturm (gemessen axial auf halber Turmhöhe) ist ein wichtiger Faktor, der die Kalzinateigenschaften und vor allem die Abscheidung an der Turmwand bestimmt. Ist diese Temperatur zu niedrig, so trocknet die versprühte Feedlösung nicht aus und Flüssigkeitstropfen regnen an die Kalzinatorwand.

Das zunächst feuchte Kalzinat scheidet sich an der Turmwand ab, und da die Wandtemperatur ca. 200°C beträgt, trocknet es und bakt zusammen. Die entstehende Kruste ist sehr hart und kaum löslich. Sie kann praktisch nur mechanisch entfernt werden. Dagegen ist bei Betriebstemperaturen oberhalb 450°C das Kalzinat sehr trocken (Wassergehalt 2 bis 4 o/o Kristallwasser!) und bildet einen sehr feinen, dünnen Wandbelag, der sich abblasen oder mit Wasser abspülen läßt. Damit hat man wenig Schwierigkeiten bei einer eventuellen Dekontamination des Sprühturmes. Eine hohe Betriebstemperatur im Kalzinator erfordert eine Temperatur des Kreislaufdampfes $> 650^{\circ}\text{C}$ und einen höheren Dampfdurchsatz (bei 30 l Lösung/h mehr als $90 \text{ kg/h} = 390 \text{ m}^3/\text{h}$). Der Dampfdurchsatz im Kalzinatorturm kann dem Dampfdiagramm der Anlage [9] entnommen werden und beträgt 220 kg/h oder $760 \text{ m}^3/\text{h}$. Bei gegebener Turmgeometrie ($\varnothing 600 \text{ mm}$, $l = 2116 \text{ mm}$) ist die Geschwindigkeit der Kalzinatteilchen ca. $0,75 \text{ m/s}$, d.h. die maximale Verweilzeit der schwebenden Teilchen beträgt ca. $2,7 \text{ sec}$. Abbildung 22 zeigt die Turmzonen, in denen Kalzinat feucht bzw. naß bleibt, wenn die Temperatur in der Mitte des Kalzinatorturms 280°C beträgt. Die Verteilung der Zonen wurde experimentell ermittelt. Abbildung 23 zeigt die Kalzinatablagerung an den Wänden und im Konus des Kalzinatorturms bei normaler Betriebstemperatur (450°C in der Mitte des Kalzinatorturms).

2.2.4 Sprühdüse

Wichtig für einen ungestörten Dauerbetrieb des Kalzinators ist die Vermeidung von Verstopfungen der Düse, da der Wechsel einer verstopften Düse unter Fernbedienung zeitraubend ist. Eine der Ursachen der Düsenverstopfung ist das Austrocknen der Lösung in der Düsenleitung kurz vor dem Ende des Düsenkopfes. Diese Stelle hat, da sie in den Kalzinator hineinragt, trotz der vorhandenen Wasserkühlung eine hohe Temperatur (ca. 300°C). Ist die Strömung der Lösung durch die Düse kurzzeitig unterbrochen, z.B. durch eine Luftblase in der Leitung, so trocknet sie ein. Um diese Verstopfung zu beseitigen, wurde eine ferngesteuerte Nadel, die als Bohrer ausgebildet ist, konstruiert und als ein Aufsatz auf die eigentliche Zerstäubungsdüse aufgesetzt. Die Konstruktion ist in Abbildung 24 wiedergegeben. Die Nadel wird pneumatisch in der Förderleitung der Düse bewegt und zugleich durch einen Luftmotor in Rotation versetzt.

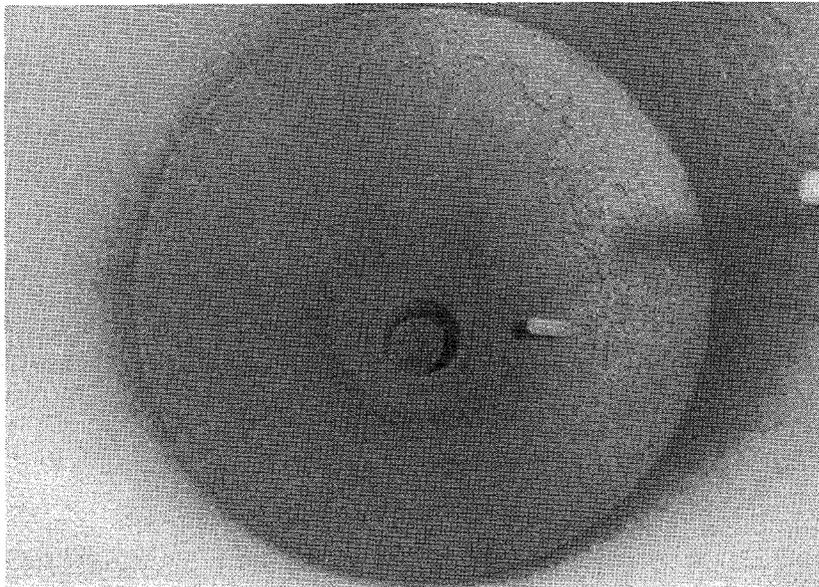


Abb. 23 Kalzinatablagerungen im Turmkonus und an der Wand
Betriebstemperatur 450°C
Schichtdicke ≤ 1 mm

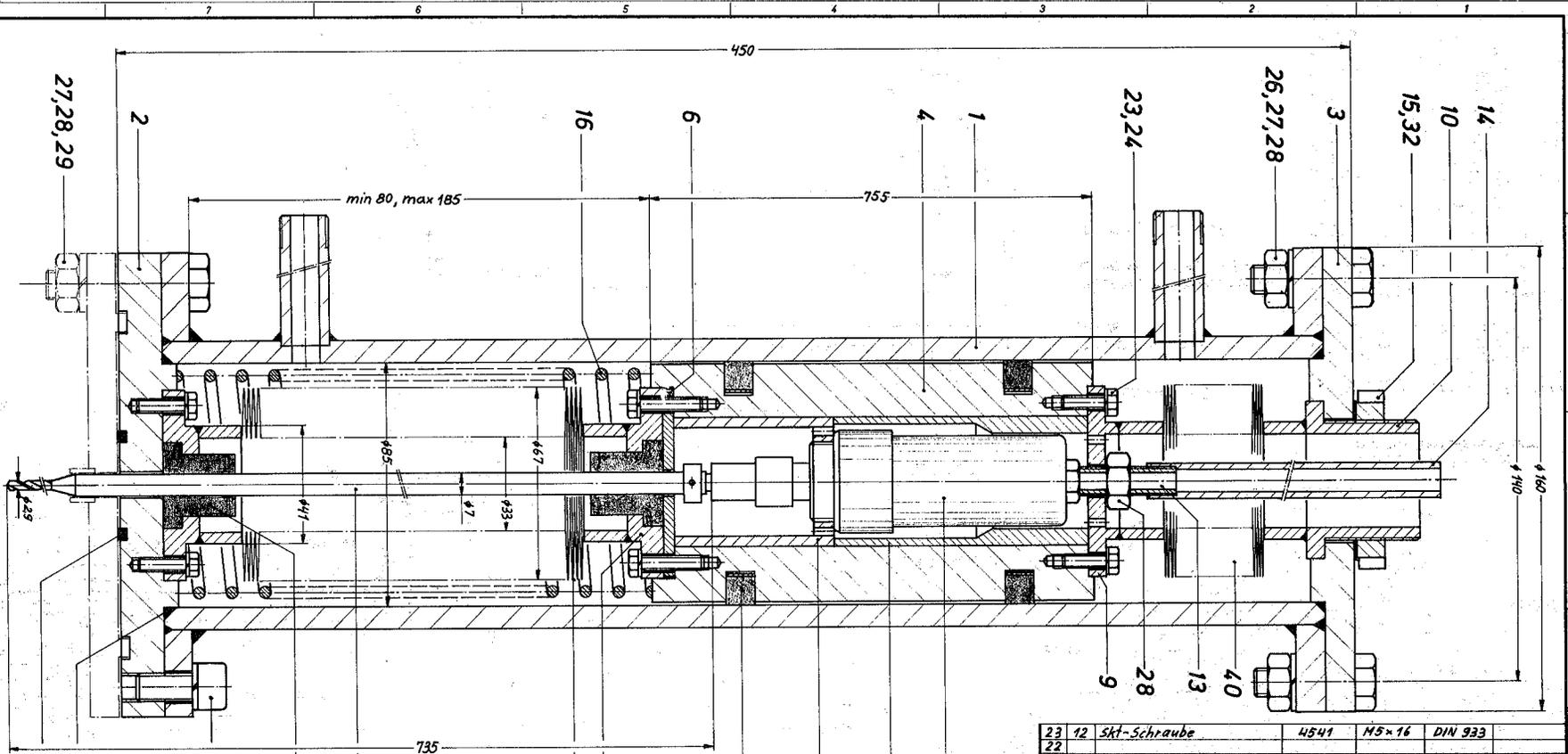
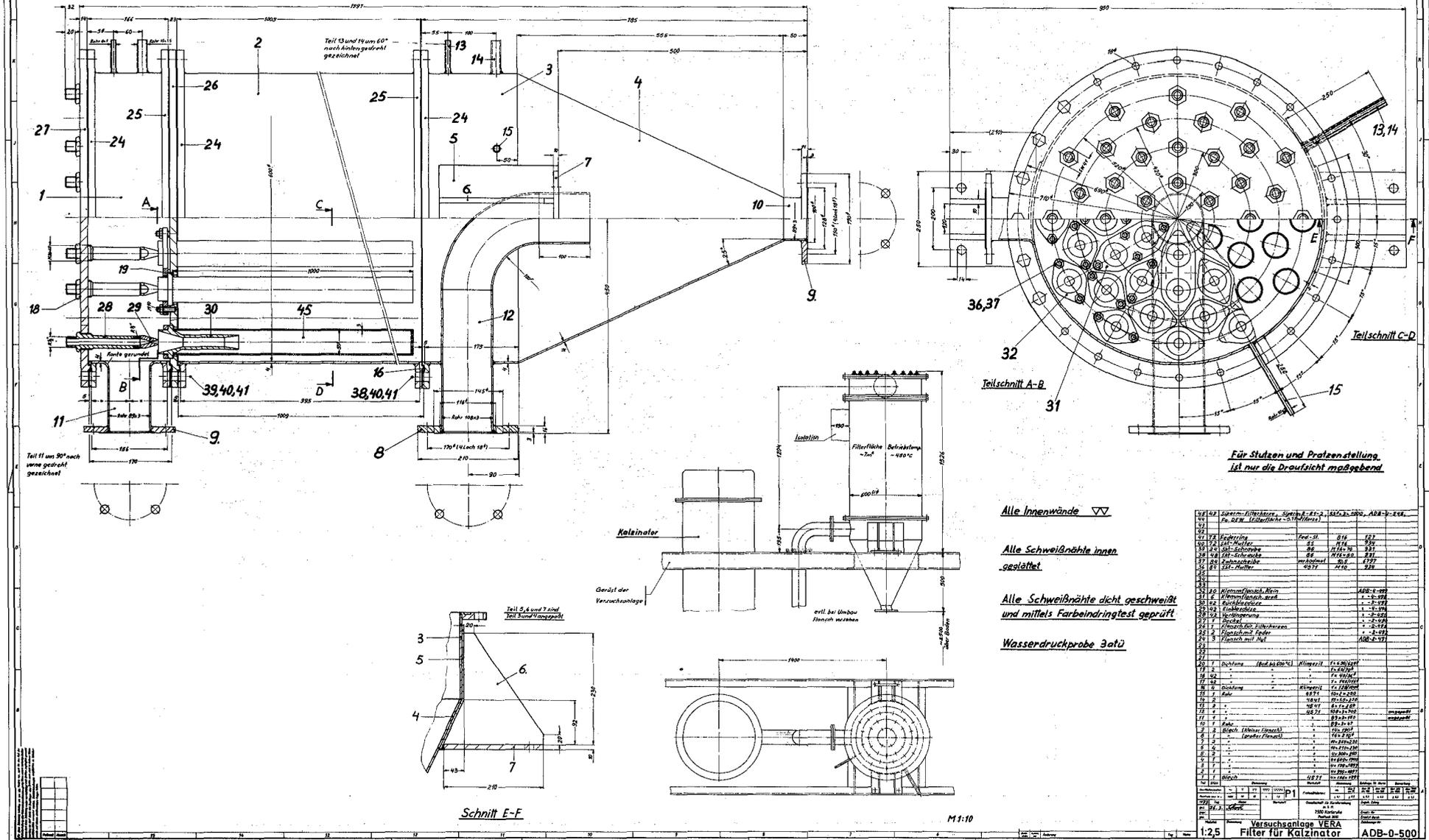


Abb. 24 Reinigungsvorrichtung für die Sprühdüse
(wird auf dem oberen Flansch der Düse befestigt)

44	1	Preßluftmotor, Modell D-1 Grinder (35000 U/min)				
43		Fa: Metall Removal Company (DE-STA-CO)		beigestellt		
42						
41	2	Membranbalg $\phi 67/33$ mit Anschweißenden, 3,5 Membrangaare,				
39		Typ: wm 33 115, Metallschlauchfabrik Pforzheim (Hydra), beigestellt				
38						
37	1	O-Ring	Simrit $\phi 30 \times 5$	Fa. Freudenberg, beigestellt		
36	2	O-Ring	83 FKN/1835 $\phi 85 \times 3$	" " " "		
35						
34						
33						
32	1	Nutmutter	M42x1,5	DIN 1804	ADB-4-978	
31						
30						
29	4	Skt-Schraube	45 71	M10x50	" 933	
28	9	Skt-Mutter	45 71	M10	" 934	
27	12	Federring	Fed-St.	A10	" 127	
26	4	Skt-Schraube	45 71	M10x30	" 933	
25	4	Zylinderschraube	45 71	M10x25	" 932	
24	12	Federring	Fed-St.	A5	DIN 127	
Teil	Stück	Benennung	Werkstoff	Abmessung	Norm	Bemerkung

23	12	Skt-Schraube	45 41	M5x16	DIN 933	
22						
21						
20						
19	2	Kolbenring (Fa. Ringsdorf-Kunststoffe) je 3 Segmente			ADB-4-957	beigestellt
18						
17	2	Spannfeder			" - 4-979	
16	1	Druckfeder			" - 4-976	
15	1	Dichtung			" - 4-975	
14	1	Verlängerung			" - 4-974	
13	1	Schlauchanschluß			" - 4-973	
12	2	Kunststofflager			" - 4-972	beigestellt
11						
10	1	Gewindehülse			" - 4-970	
9	1	Anschlußflansch			" - 4-969	
8	1	Abstandshülse			" - 4-968	
7	1	Gewindehülse			" - 4-967	
6	1	Scheibe			" - 4-966	
5	1	Anschlußstück			" - 4-965	
4	1	Kolben			" - 3-964	
3	1	Deckel oben			" - 3-963	
2	1	Deckel unten			" - 3-962	
1	1	Zylinder			ADB-2-961	
Teil	Stück	Benennung	Werkstoff	Abmessung	Zeichn.-Nr.	Bemerkung
Oberflächenrauhheit		~	v	vv	vvv	vvvv
Rauheitsmax. in μ		1000	60	10	1	0,1
19741 Top		Name		Werkstoff		
spez. 27.70		Sonder		Gesellschaft für Kernforschung		Zugk. Zeichn.
spez.				m. B. H.		Ersatz für
				1500 Karlsruhe		Ersetzt durch
				Postfach 9640		Zeichnung Nr.
Maßstab		Benennung		Versuchsanlage „VERA“		
1:1		Bohrgerät (für Zweistoffdüse)		ADB-2-960		

Abb. 25 Filtereinheit der Pilot-Anlage



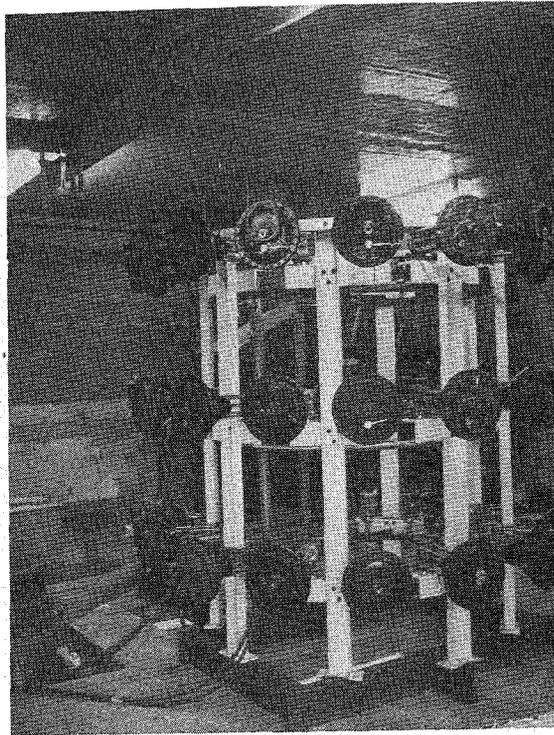
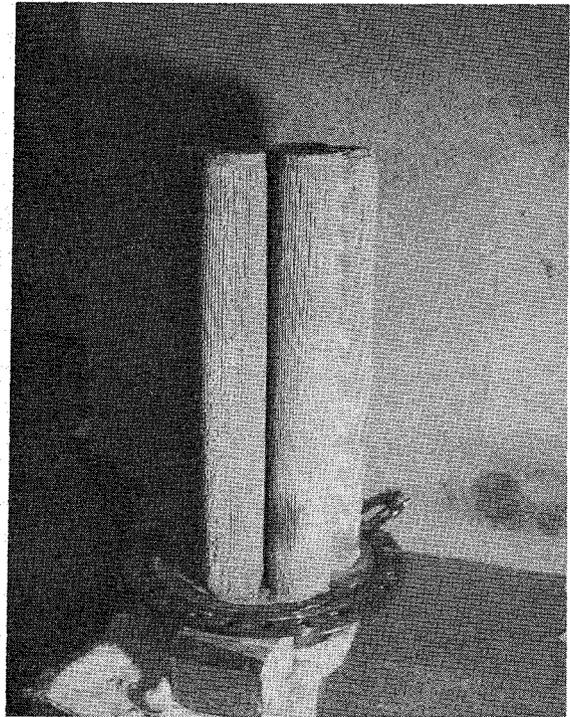
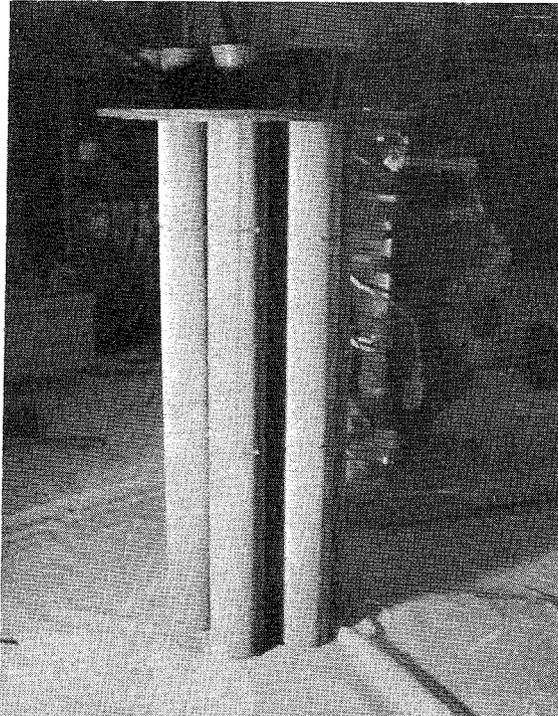


Abb. 26 Ventilstation für Rückblasdampfverteilung am Großfilter

2.2.5 Filterereinheit

Der Dampfdurchsatz durch die Filter soll bei einer Filtertemperatur von 300°C $650\text{ m}^3/\text{h}$ betragen, was einer Mindestoberfläche von $6,4$ bis 7 m^2 - je nach zulässigem Druckabfall am Filter (ca. 250 mm WS) - entsprechen würde. Demgemäß wurde ein neuer Filter mit 42 Filterkerzen (Abb. 25) konstruiert und gebaut und eine neue Dampfverteilungsstation für das Rückblasen der Filter erstellt (Abb.26).



Sintermetall-Kerzen
SIPERM R 1-2 (DEW)

Gefaltete Metallfilz-Kerzen
SIKA-FIL 8 (Krebsöge)

Abb. 27 Vergleich der mit Kalzinat belegten Filterkerzen

Es lag nahe zu versuchen, durch Erhöhung der spezifischen Oberflächen der Kerzen die Anzahl der Filterkerzen zu verringern. Dazu wurden Versuche mit Filterkerzen aus gefaltetem (plissiertem) Metallfilzstoff SIKA-FIL 8 der Firma Krebsöge (spezifische Durchströmbarkeit $\alpha = 2,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ und $\beta = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, Porosität ca. 52 o/o, maximale Porenweite $10 \mu\text{m}$) unternommen. Darin werden Staubteilchen von $3 \mu\text{m}$ Größe noch sicher zurückgehalten. Bei gleichen äußeren Abmessungen der Filterkerze ist

die Oberfläche um den Faktor 2,8 vergrößert. Leider wurden diese Filter durch Kalzinatablagerung in den Filterfalten, die durch Rückblasen der Kerzen nicht zu entfernen war, in kurzer Zeit verstopft. Versuche mit einer verbesserten Ausführung der Kerzen sind geplant. Abbildung 27 zeigt einen Vergleich der beiden mit Kalzinat belegten Filter. Beim Rückblasen der Filterkerze wird der Rückblasdampf (Druck 6 kp/cm^2) durch eine Laval-Düse (Abb.28) in das Innere der Filterkerze eingeblasen. Die Dauer des Rückblaspulses beträgt 3 sec. Die während der Pulszeit eingeblasene Dampfmenge kann nach der Formel

$$m_{\text{max.}} [\text{kg/h}] = F \psi_{\text{max.}} \cdot 1,594 \cdot 10^3 \frac{P_1}{V}$$

mit

F - Düsenquerschnitt [$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$]

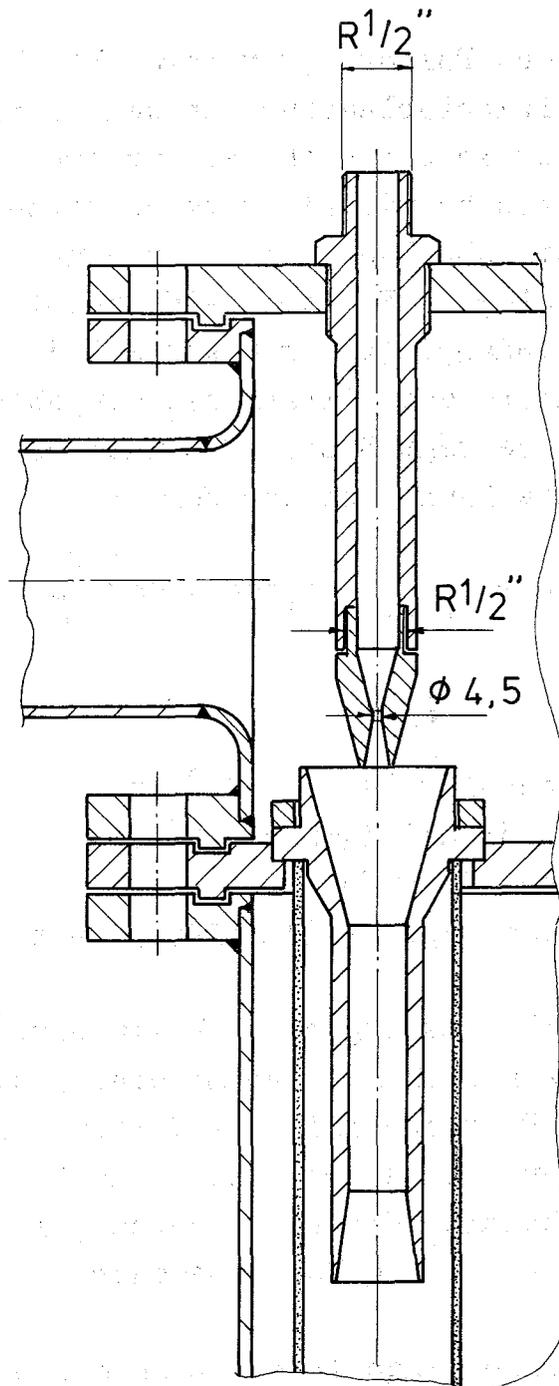
ψ - Konstante für Heißdampf (0,478)

P_1 - Einblasdruck [7 kp/m^2]

V - spez. Volumen des Heißdampfes [$0,4 \text{ m}^3/\text{kg}$ bei 350°C]

berechnet werden [10]. Es ergibt sich ein Wert von $4,25 \cdot 10^{-2}$ kg/Rückblasdauer. Zugleich mit dem Einblasen wird eine gewisse Dampfmenge aus dem Raum oberhalb der Filterkerze durch die Dampfstrahler-Wirkung angesaugt. Diese Dampfmenge ist schwer abzuschätzen. Aus bekannten Strahler-Charakteristiken ergibt sich ein Wert von ca. $8 \cdot 10^{-2}$ kg/Rückblasdauer.

Die in die Filterkerze eingeblasene Dampfmenge entweicht durch die porösen Kerzenwände und durch die Öffnung am oberen Ende der Kerze. Der während der Rückblasung in der Kerze entstehende Druckanstieg ist für das Abblasen der Kalzinatschicht von der äußeren Oberfläche der Kerze maßgebend. Dieser Druckanstieg wurde für Kerzen aus SIPERM R1-2 und SIKAFIL 8 gemessen. Abbildung 29 zeigt die Druckverhältnisse entlang der Kerzenlänge mit dem Kerzenwiderstand als Parameter. Die Werte um $0,2 \text{ kg/cm}^2$ waren für das Rückblasen des Kalzinats ausreichend.

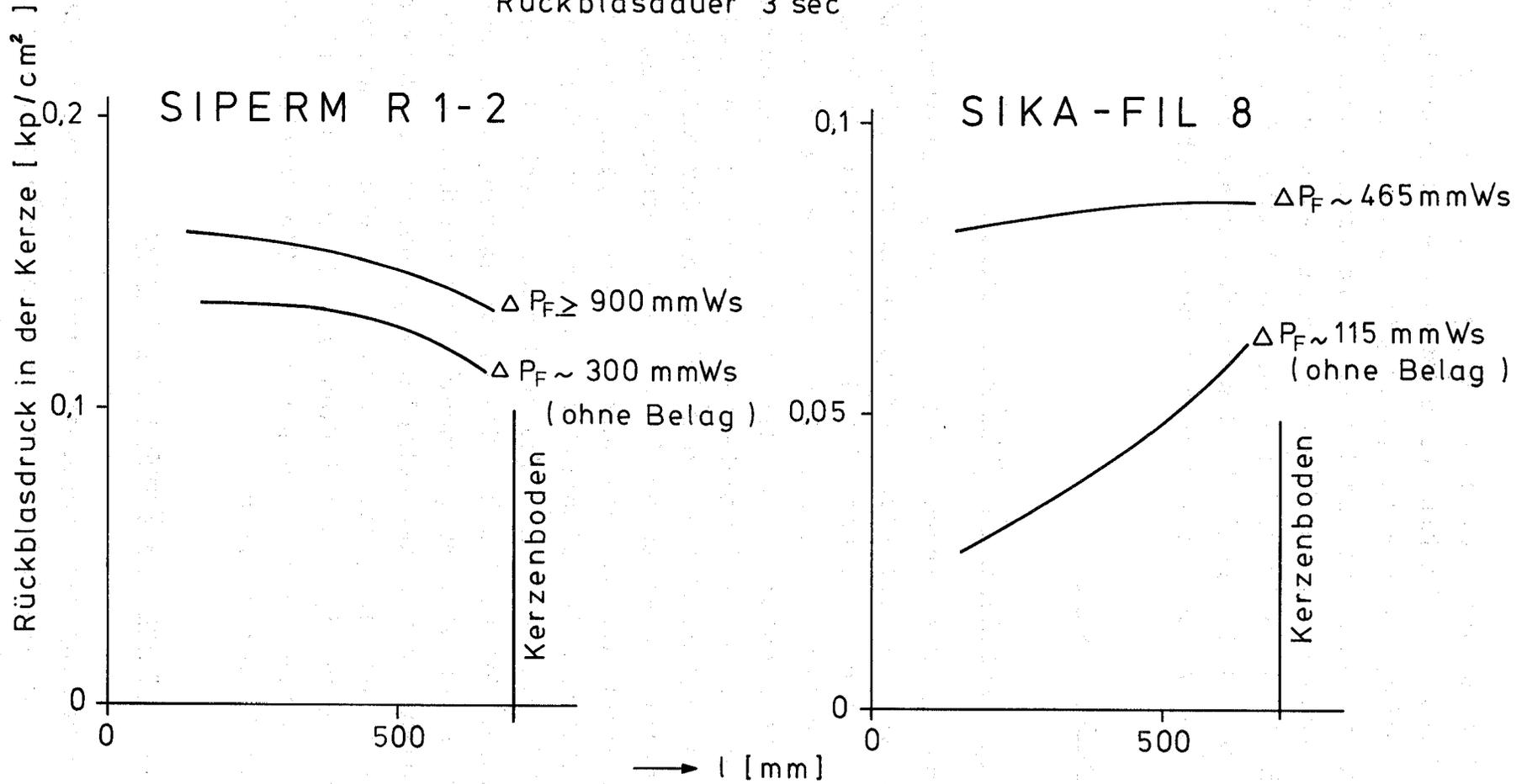


Anordnung der Laval-Einblasdüse zur
Reinigung der Filterkerze .

Abb. 28

Rückblasdruckverteilung in der Filterkerze

Einblasdruck 6 atü
Rückblasdauer 3 sec



→ l [mm]

Abb. 29

Die zunehmende Kalzinatablagerung auf der Oberfläche der Filterkerzen führt zur Abnahme der spezifischen Durchströmbarkeit (α - und β -Werte) des Filters. Es bildet sich eine Kalzinatschicht, die sich zunehmend verdichtet und daraufhin schwer durch Rückblasen entfernen läßt. Abbildung 30 zeigt den Schnitt durch die Kalzinatschicht am Filter. Man sieht die Zunahme der Dichte im Innern der Kalzinatschicht, die durch Zusammenpressen der Schicht mit der Zunahme des Filterwiderstandes entsteht.

2.2.6 Schmelzstufe

Zugabe der Glasfritte in den Schmelztiegel

Die Pump- und Dosierschwierigkeiten der mit Glaskomponenten angereicherten denitrierten 1 WW-Lösung zu der Kalzinatdüse zwingen zur getrennten Zugabe der Glaskomponenten in Form einer vorgefabrizierten Glasfritte. Der erste Schmelzversuch in der Anlage mit getrennter Zugabe der Glasfritte in den Schmelztiegel mittels einer Dosierschnecke verlief zunächst zufriedenstellend. Die Dosiergeschwindigkeit der Fritte war dem Kalzinatanfall genau angepaßt. Im weiteren Verlauf des Versuches hat sich aber die selbstgebaute Dosierschnecke festgefressen, so daß die weitere Einführung der Glasfritte schubweise per Hand erfolgen mußte. Trotzdem war die Homogenität des erschmolzenen Glases gut. Daraus folgt, daß die Glasfrittenzugabe nicht unbedingt kontinuierlich sein muß, sondern auch schubweise erfolgen kann. Die Homogenisierung der Schmelze wird durch die Verwendung der MF-Induktionsheizung und die dabei entstehende Badbewegung der Schmelze begünstigt. Die Verwendung einer industriell gefertigten Dosierschnecke zur Einführung der Glasfritte in die Schmelzstufe ist in Vorbereitung.

Abfüllvorgang und das Tempern des Glases

Zur Untersuchung der Temperaturverhältnisse in der Glaskokille beim und nach dem Abfüllen des Glases wurde eine Kokille mit mehreren radial verteilten Thermoelementen hergestellt und mit

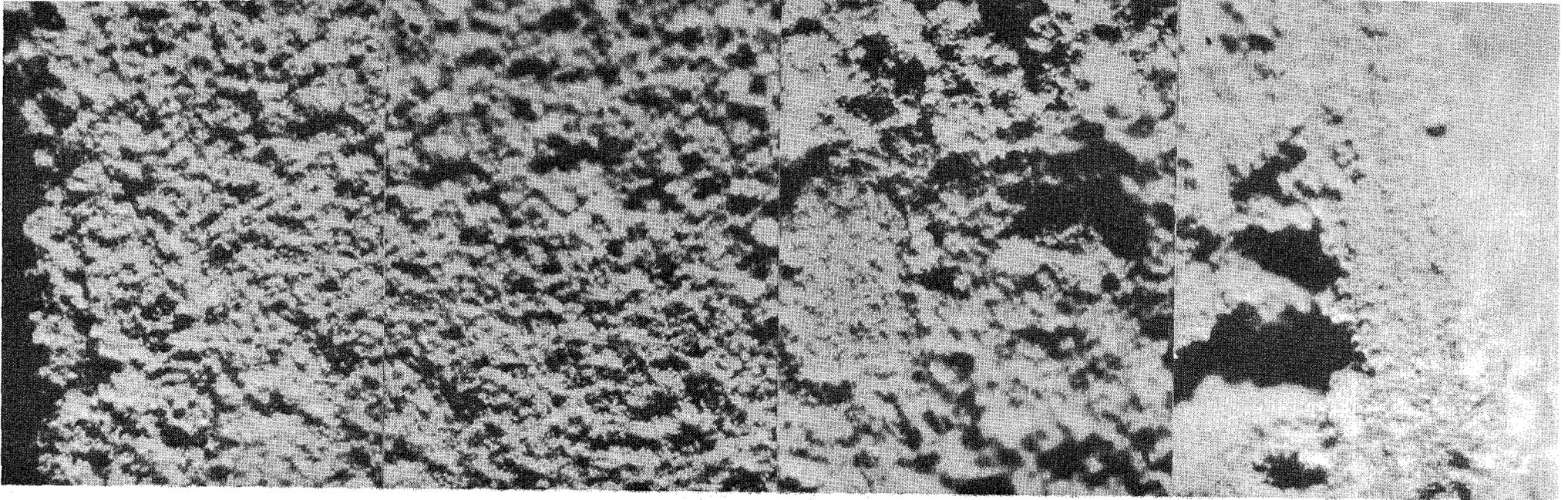
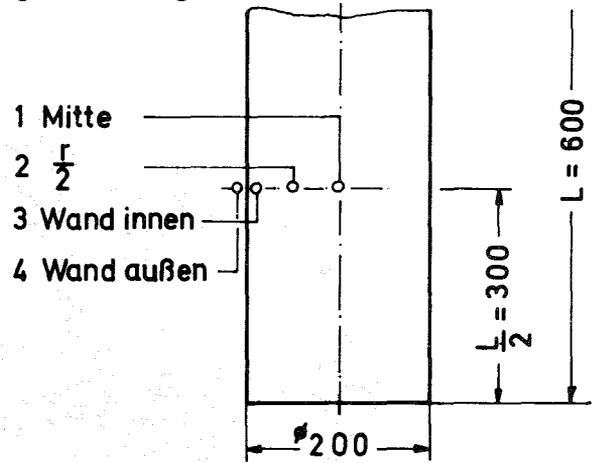


Abb. 30 Querschnitt durch die Kalzinatschicht an der
Filterkerze.
Rechts befindet sich die Außenseite.
(Vergrößerung ca. 45:1).

Füllmenge 34,5 kg Glas

Füllhöhe 390 mm

Füllgeschwindigkeit ca. 1 kg/min



Lage der Thermoelemente

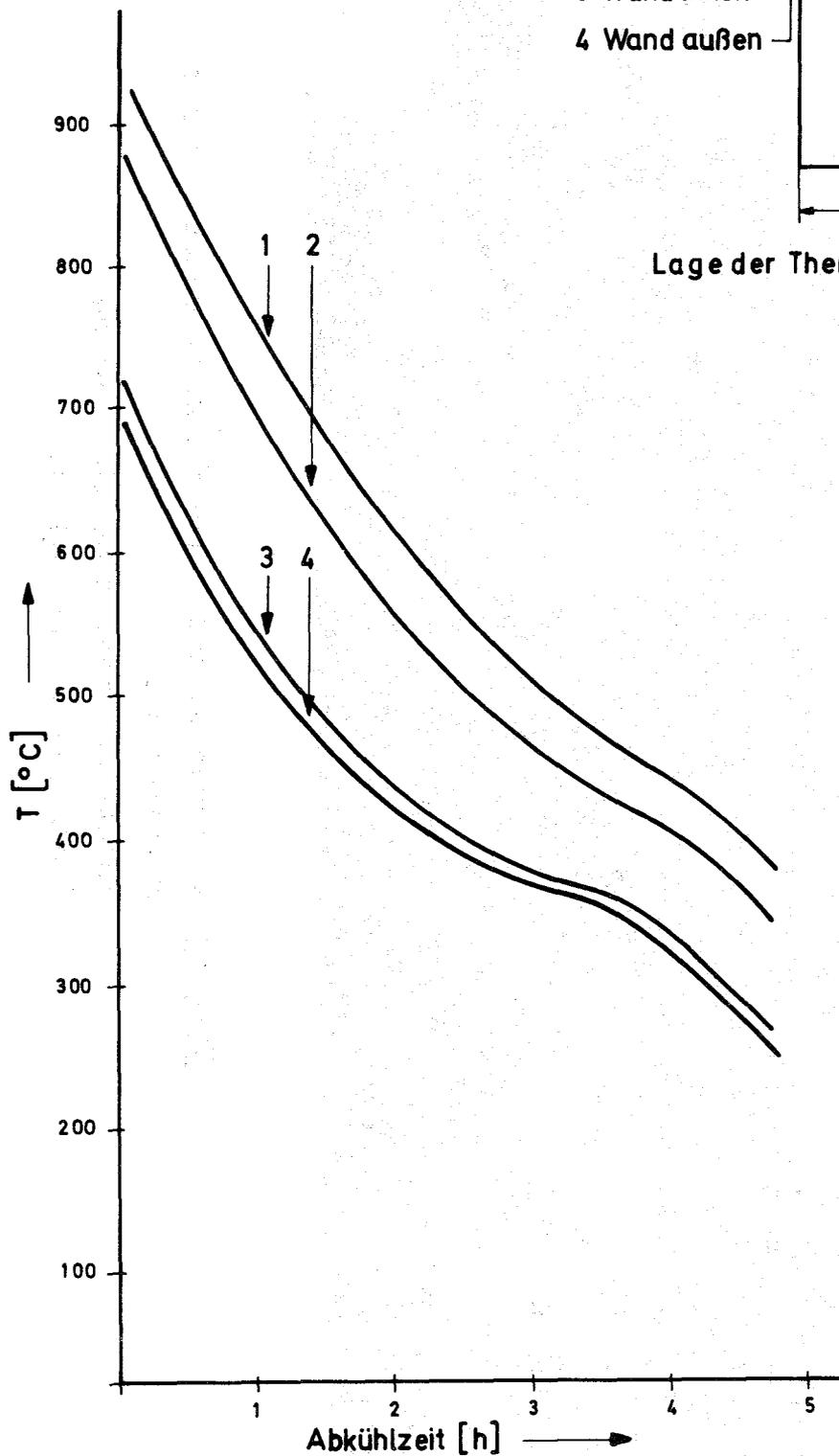


Abb. 31

Abkühlvorgang der gefüllten und auf 900°C aufgeheizten Kokille ohne Zwangskühlung.

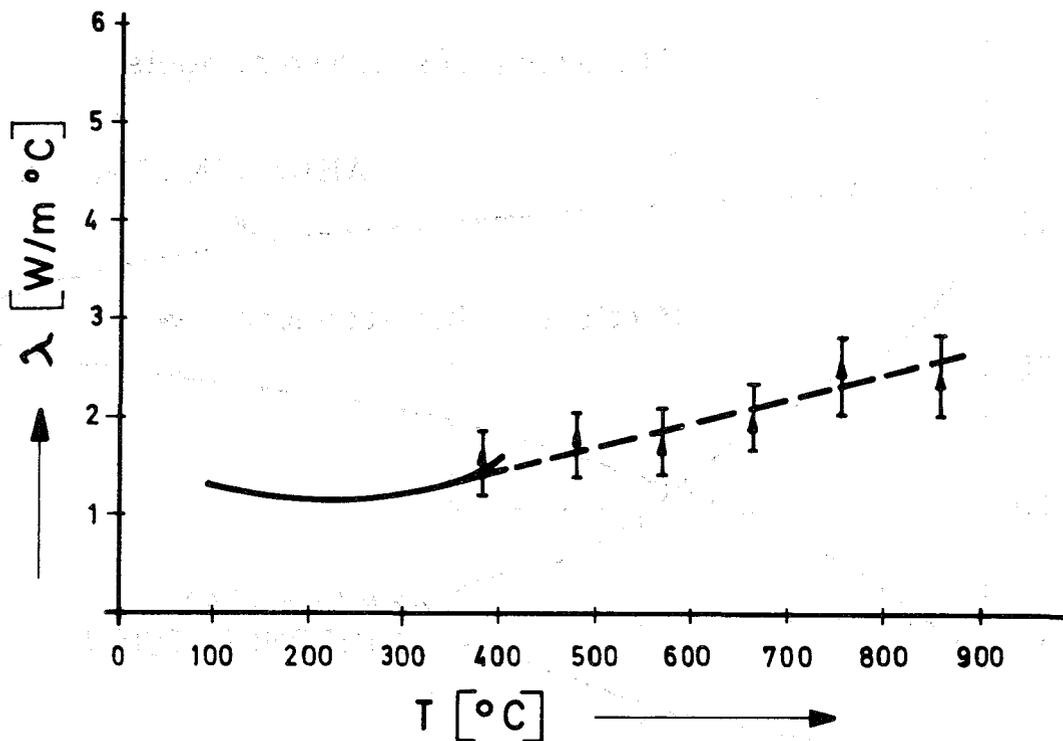


Abb. 32 Wärmeleitfähigkeit des Glases als Funktion der Temperatur

Glas gefüllt. Abbildung 31 zeigt den Temperaturverlauf in der Kokille nach Beendigung des Füllvorganges und Abschalten des Temperofens. Aus dem Abkühlversuch konnte ermittelt werden, daß eine Abkühlung mit dem Temperaturgradient von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ im ersten Stadium des Abkühlvorgangs zu keinerlei Sprüngen im Glasblock geführt hat. Zugleich ließ sich daraus die Wärmeleitfähigkeit des Glases bei höheren Temperaturen ermitteln.

Abbildung 32 zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Sie stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den früher ermittelten Werten überein.

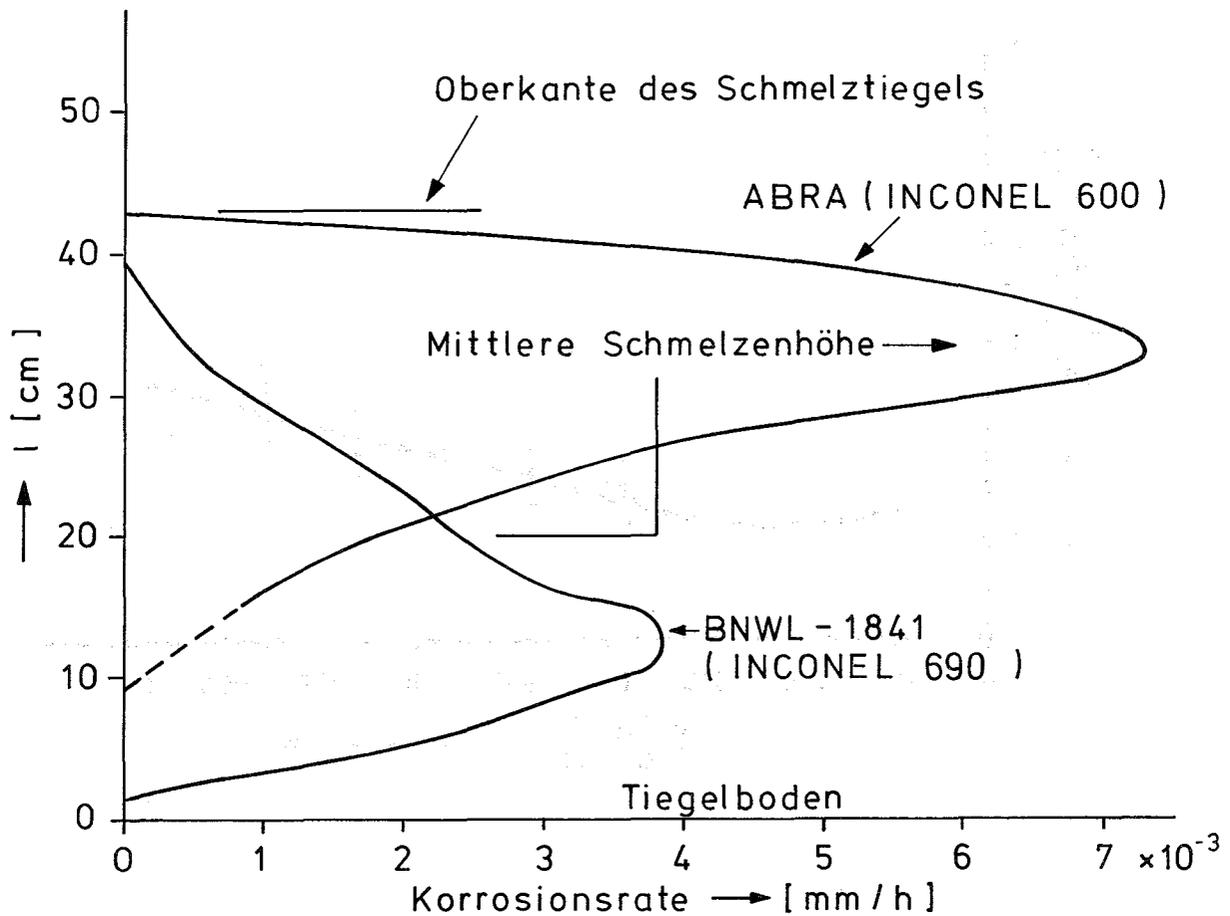


Abb. 33 Korrosionsverlauf entlang der Länge von Schmelztiegeln aus Inconel-600 (ABRA) und INCONEL-690 (BNWL). Temperatur der Schmelze 1150°C.

Korrosionsvorgänge im Schmelztiegel

Die korrosive Einwirkung der Borosilikatglasschmelze auf das Tiegelmaterial ist im Vergleich zu anderen Glasschmelzen (z.B. Phosphatglasschmelzen) gering, aber auch hier sind die Standzeiten der Schmelztiegel (z.B. INCONEL 600) auf ca. 1000 Betriebsstunden begrenzt.

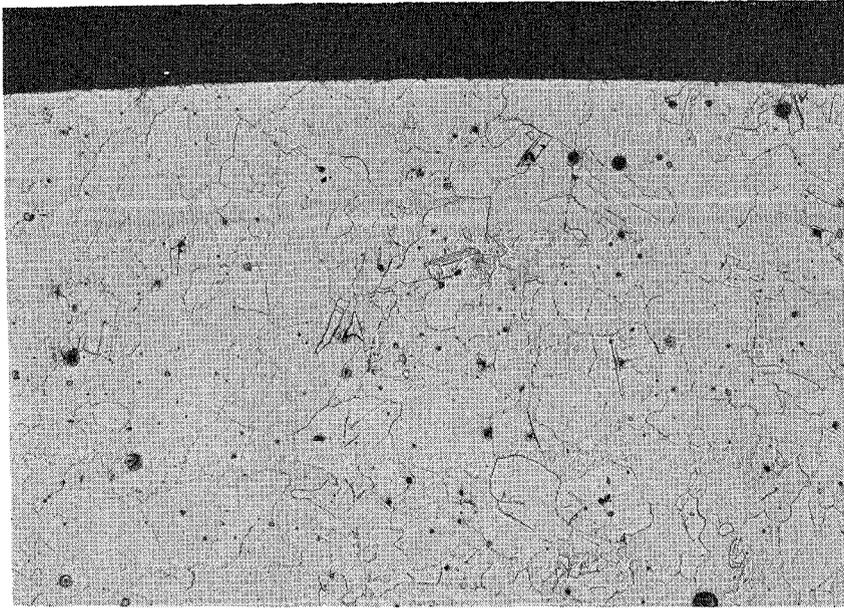
Besonders starke Korrosion tritt an der Phasengrenze (flüssig-gasförmig) der Schmelze auf. Korrosionsuntersuchungen mit Boro-silikatschmelzen in USA [11] haben gezeigt, daß die Korrosionsrate von INCONEL 690 um einiges kleiner als die von INCONEL 600 ist.

Durch den häufigen Temperaturwechsel der Tiegelwand (An- und Ab-fahrtvorgang der Schmelzstufe) wird besonders die interkristalli-ne Korrosion stark gefördert. Auch die Anwesenheit von Fremd-ionen in der Schmelze (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-) beeinträchtigt die Korro-sionsbeständigkeit des Tiegelmaterials. Hier sei insbesondere auf die Entstehung des Lochfraßes durch Bildung von NiS hingewie-sen [6]. Abbildung 33 zeigt den Verlauf der Korrosionsrate ent-lang eines Längsschnitts des Schmelztiegels aus INCONEL-600 nach 600 Betriebsstunden. Zum Vergleich ist die Korrosionsrate des BNWL-Tiegels [12] aus INCONEL-690 aufgetragen. Der Vergleich bestätigt, daß die Korrosionsrate von INCONEL-690 um einen Faktor von etwa 2 besser ist. Bei diesen Versuchen wurde die Schmelze von einem Kalzinat gebildet, das eine Mischung von HAW-Oxiden und einzelnen Glaskomponenten war, während sie beim BNWL-Versuch aus einer Mischung von Kalzinat mit HAW-Oxiden und einer vorgefabrizier-ten Glasfritte bestand.

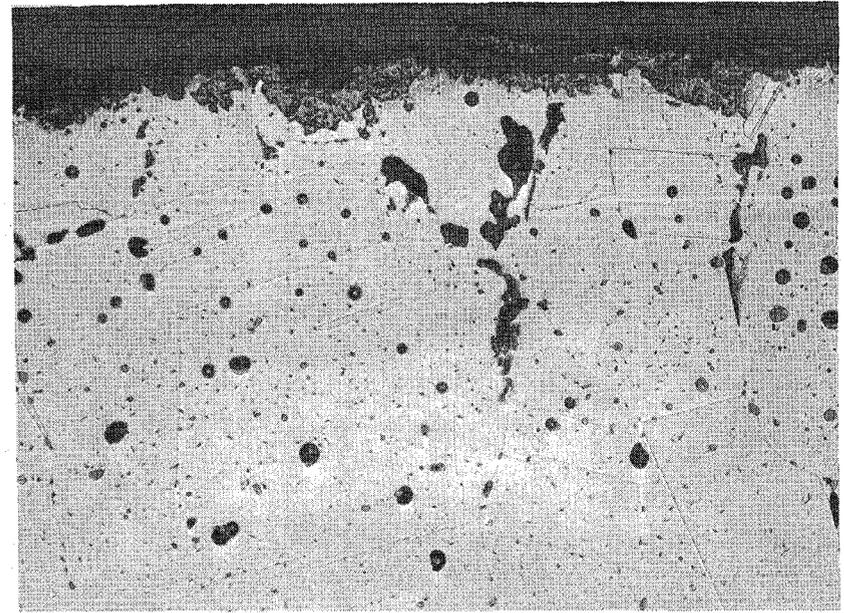
Zum weiteren Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von INCONEL-600 und 690 wurden die Materialproben in Aluminiumoxidtiegeln 165 Stunden lang bei 1150°C in die Glasschmelze getaucht. Die Proben wurden mikroskopisch und gravimetrisch ausgewertet, wobei das anhaftende Glas, das schwer zu entfernen war, stark störte. Auch hier wurden die BNWL-Werte [11] zum Vergleich herangezogen. In beiden Fällen bestand die Schmelze aus HAW-Kalzinat und einzel-nen Glaskomponenten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusam-mengestellt.

Die Abbildungen 34 und 35 zeigen den Vergleich von korrodierten INCONEL 600- und 690-Proben. Man sieht deutlich, daß die stärkste Korrosion an der Phasengrenze der Schmelze auftritt. Im Gasraum ist der Aufbau einer Oxidschicht zu beobachten. Alle Proben zei-

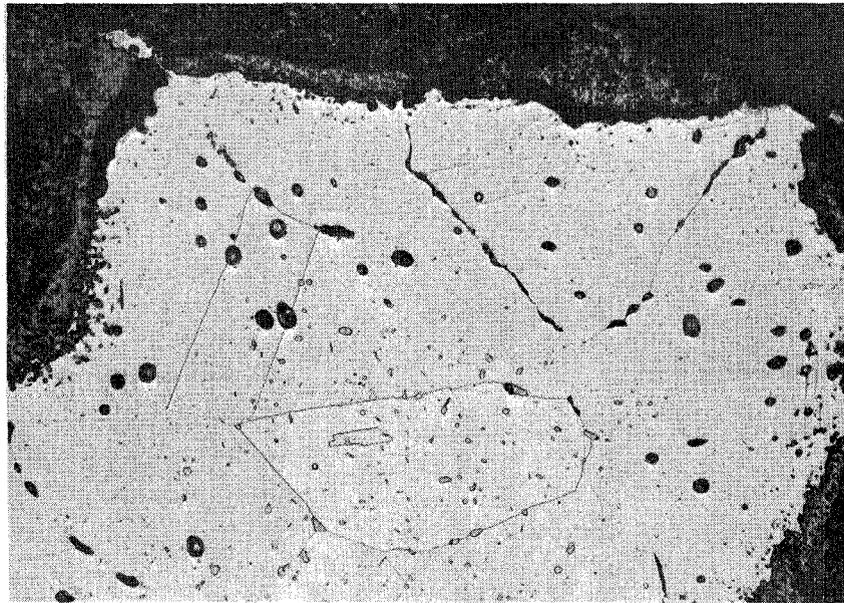
Abb. 34 Korrosion von INCONEL-600 nach 165 Std. bei 1150°C
(Vergrößerung 200:1)



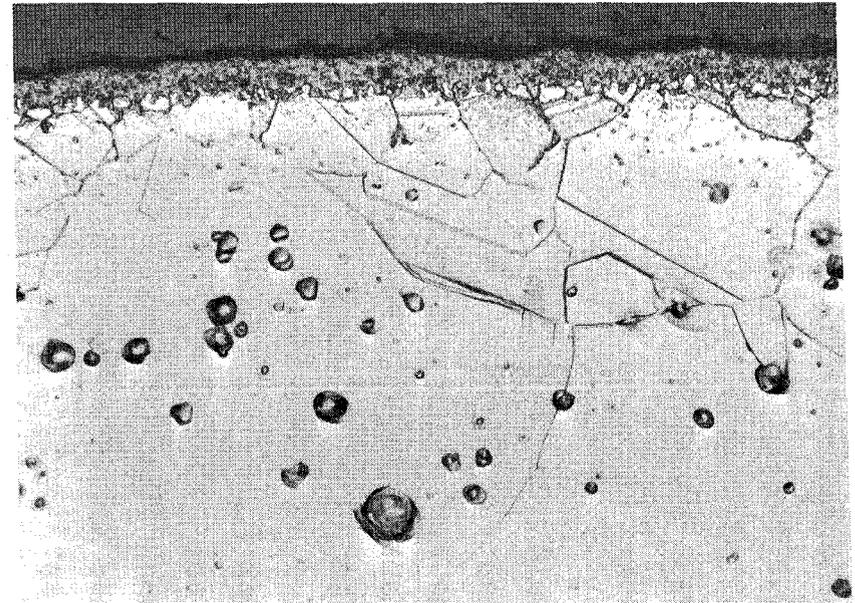
Anlieferzustand



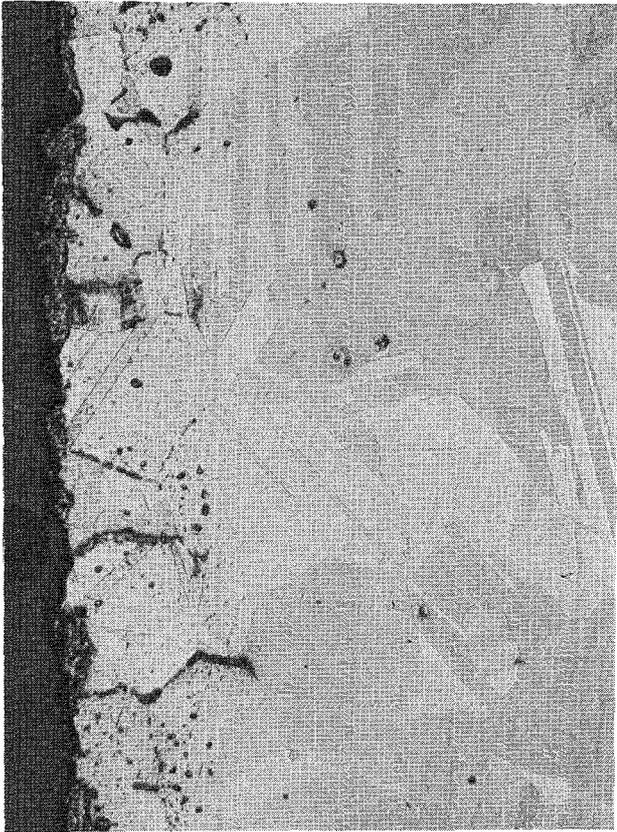
Innerhalb der Borosilikatglasschmelze



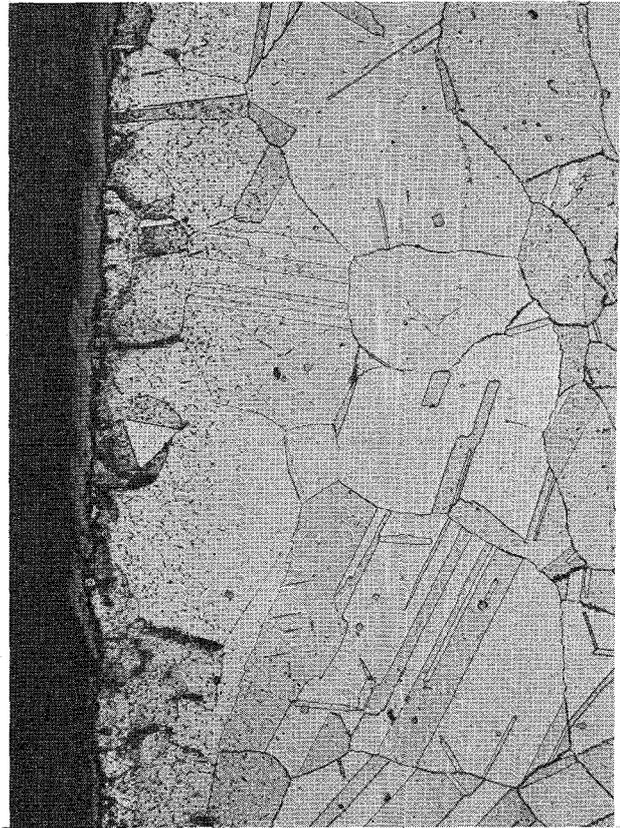
Phasengrenze Schmelze-Dampfraum



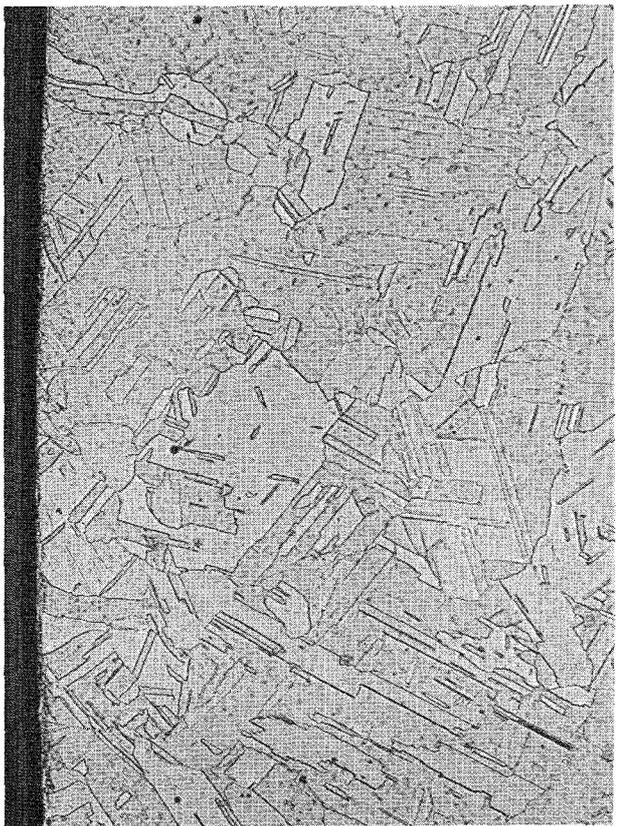
Dampfraum



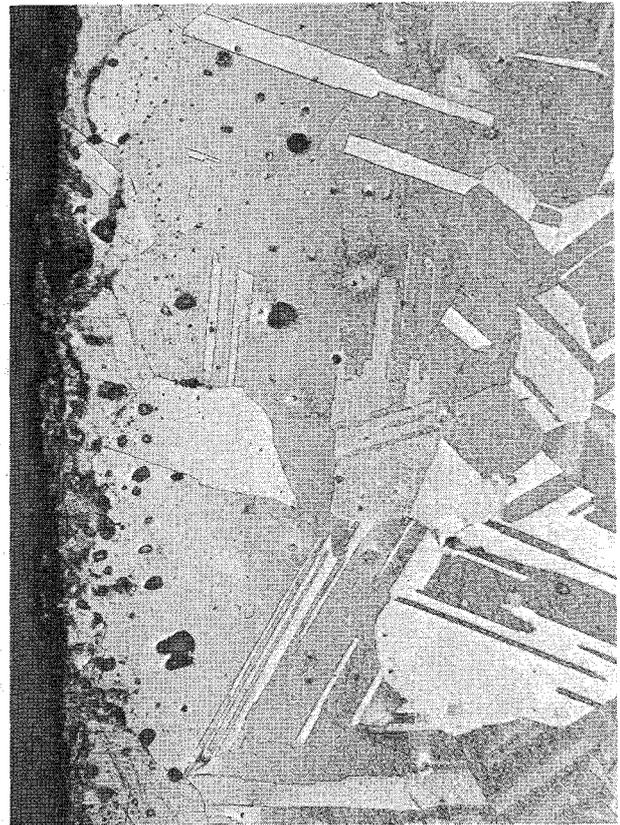
Innerhalb der Borosilikatglasschmelze



Dampfraum



Anlieferungszustand



Phasengrenze Schmelze-Dampfraum

Abb. 35 Korrosion von INCONEL-690 nach 165 Std. bei 1150°C
(Vergrößerung 200:1)

Tabelle 10 Korrosionsrate [mm/h] von INCONEL-Legierungen in Berührung mit Borosilikatschmelzen bei 1150°C

	L a b o r v e r s u c h e				Messungen am Schmelztiegel	
	Eigene Messungen ^{*)}		Messungen von BNWL ^{*)}		Eigene Messungen	Messungen von BNWL ^{**}
	600	690	600	690	600	690
Schmelze	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$			
Phasengrenze	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$ ^{***)}
Abgasraum	$10,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	

*) Korrosionsversuche mit INCONEL-Proben in der Borosilikatschmelze

**) Korrosion von Tiegeln aus der Versuchsanlage

***) Bildung einer Oxidschicht (Gewichtszunahme)

gen interkristalline Korrosion. Dies kann bei häufigem Temperaturwechsel (An- und Abfahren der Anlage) zur Spannungsrißkorrosion führen. Die Tiefe der interkristallinen Korrosionsschicht ist in allen Fällen (Schmelze, Phasengrenze, Dampfraum) ungefähr gleich und beträgt nach 165 Stunden bei INCONEL-600 0,2 bis 0,3 mm und bei INCONEL-690 0,08 bis 0,12 mm. Der Vergleich der Korrosionsraten zeigt auch hier, daß INCONEL-690 beständiger als INCONEL-600 gegenüber den Borosilikat-Glasschmelzen ist.

2.3 Kondensatuntersuchungen

Während des Betriebes der Pilotanlage wurden aus dem Kondensator, der dem Filter nachgeschaltet ist, mehrere Kondensatproben entnommen.

Die Proben wurden auf Gesamtfeststoffgehalt, SiO_2 und Na analysiert. Außerdem wurde im IRCH eine spektralanalytische Gesamtanalyse durchgeführt. Aus den gewonnenen Werten kann in erster Näherung der Abscheidegrad der Filter ermittelt werden (Tabelle 11).

Tabelle 11 Kondensatanalyse

Bestandteil	Konzentration [mg/l]	Abscheidegrad
SiO_2	0,43	$1,1 \cdot 10^4$
NaNO_3	0,92	$2,1 \cdot 10^3$
Gesamtfeststoff	0,9	$3,2 \cdot 10^4$
HNO_3	600	-

Der Abscheidegrad des Filters der Firma Krebsöge liegt bei $8 \cdot 10^3$. Aus diesen Werten und den bekannten Verlusten an ^{106}Ru , ^{137}Cs und ^{144}Ce im Schmelzprozeß für denitrierte 1 WW-Lösung läßt sich abschätzen, daß im Kondensat Aktivitätskonzentrationen von einigen $\mu\text{Ci/l}$ bis mCi/l für einzelne Nuklide und von

< 100 mCi/l für die Summe aller Nuklide zu erwarten sind. Somit erscheint das Rezyklieren des aufkonzentrierten Kondensats in die 1. WW-Lösung als notwendig.

Verfestigung hochaktiver Abfälle durch Thermitverfahren

G. Rudolph, W. Hild

Als Alternative zur Verfestigung von Spaltproduktlösungen in Borosilikatgläsern wird seit einigen Jahren auch die Umsetzung von Spaltprodukten zu keramischen Materialien mit Hilfe einer Thermitreaktion untersucht. Die bisherigen Untersuchungen haben zu einem Produkt geführt, das unter den vielen bisher erhaltenen Reaktionsprodukten ein gewisses Optimum darstellt. Es entsteht aus der Reaktion von Aluminium mit Mangandioxid in Gegenwart von Sand sowie simulierten kalzinierten Spaltprodukt-oxiden und bildet eine kristalline keramische Masse. Daneben entstehen bei der Reaktion eine metallische Phase (hauptsächlich Mn und Si) und ein Rauch, der sich infolge intermediärer Bildung von flüchtigen Suboxiden (AlO und SiO) und durch Sublimation (Oxide von Mn, den Alkalien und anderen leichtflüchtigen Elementen) bildet. Die Arbeiten des Jahres 1974 waren der Optimierung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung sowie eingehenden physikalischen und chemischen Untersuchungen des Reaktionsproduktes gewidmet.

Thermitversuche

Um die Variation der Bestandteile der Thermitmischung, d.h. Aluminium, Mangandioxid, Siliciumdioxid und simulierte Spaltproduktoxide, systematisch darzustellen, wurde ein Dreiecksdiagramm verwendet (Abb. 36). Das interessierende Gebiet wurde mit einem Netzwerk von Punkten überzogen, deren jeder ein bestimmtes Verhältnis von Al, MnO_2 und SiO_2 zueinander darstellt. Der Anteil der Spaltprodukte wurde so gewählt, daß er 30 o/o der keramischen Phase ausmacht, wobei unter grober Vereinfachung angenommen wurde, daß diese aus der Summe der theoretischen Mengen von SiO_2 und Al_2O_3 besteht. Die Summe der Bestandteile wurde auf 2000 g berechnet. Als Beispiel diene der Punkt der Zusammensetzung 50 o/o MnO_2 , 30 o/o Al, 20 o/o Si, aus dem

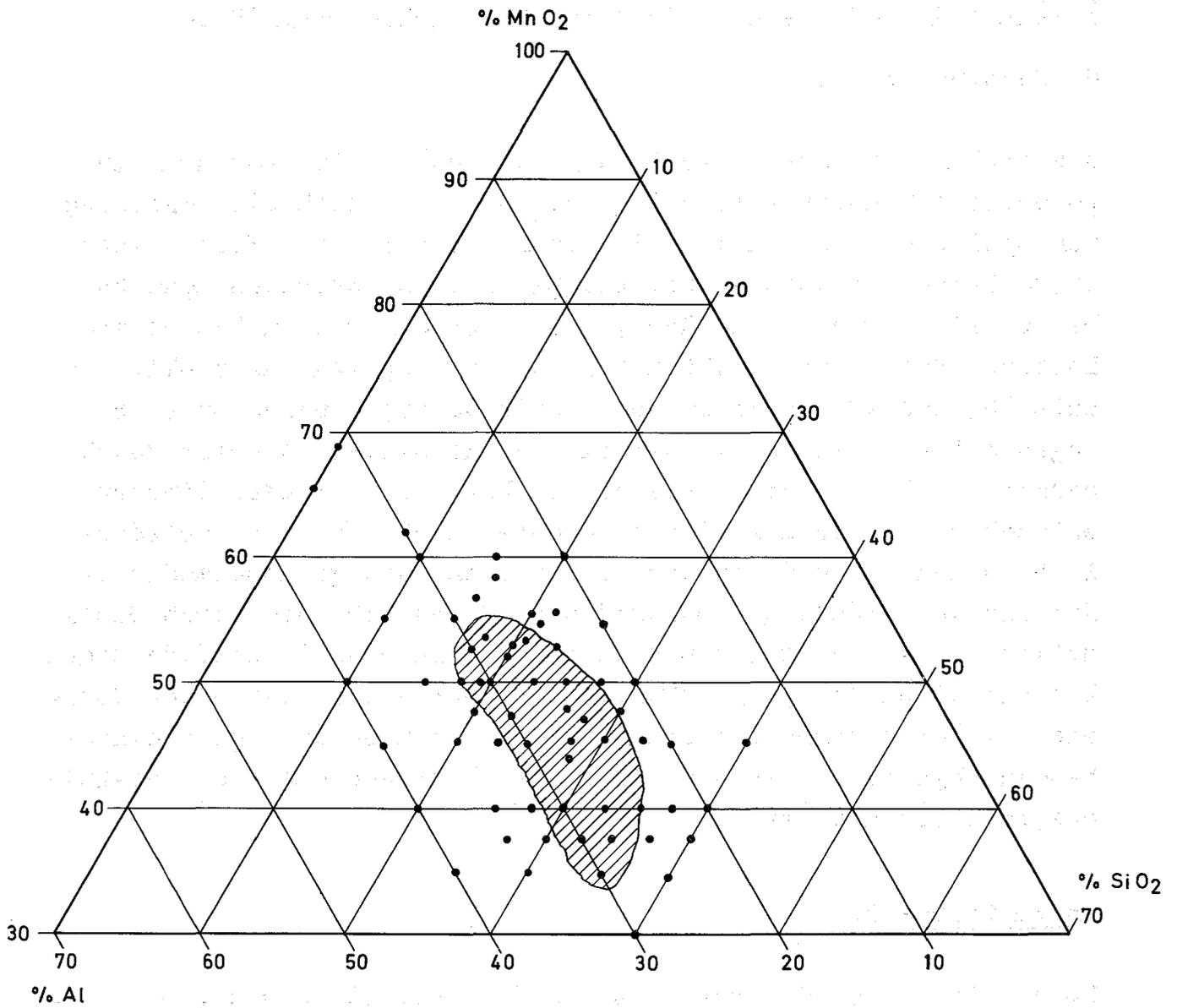


Abb. 36 Die untersuchten Mengenverhältnisse von MnO₂, Al und SiO₂ bei der Mangandioxid-Thermitreaktion

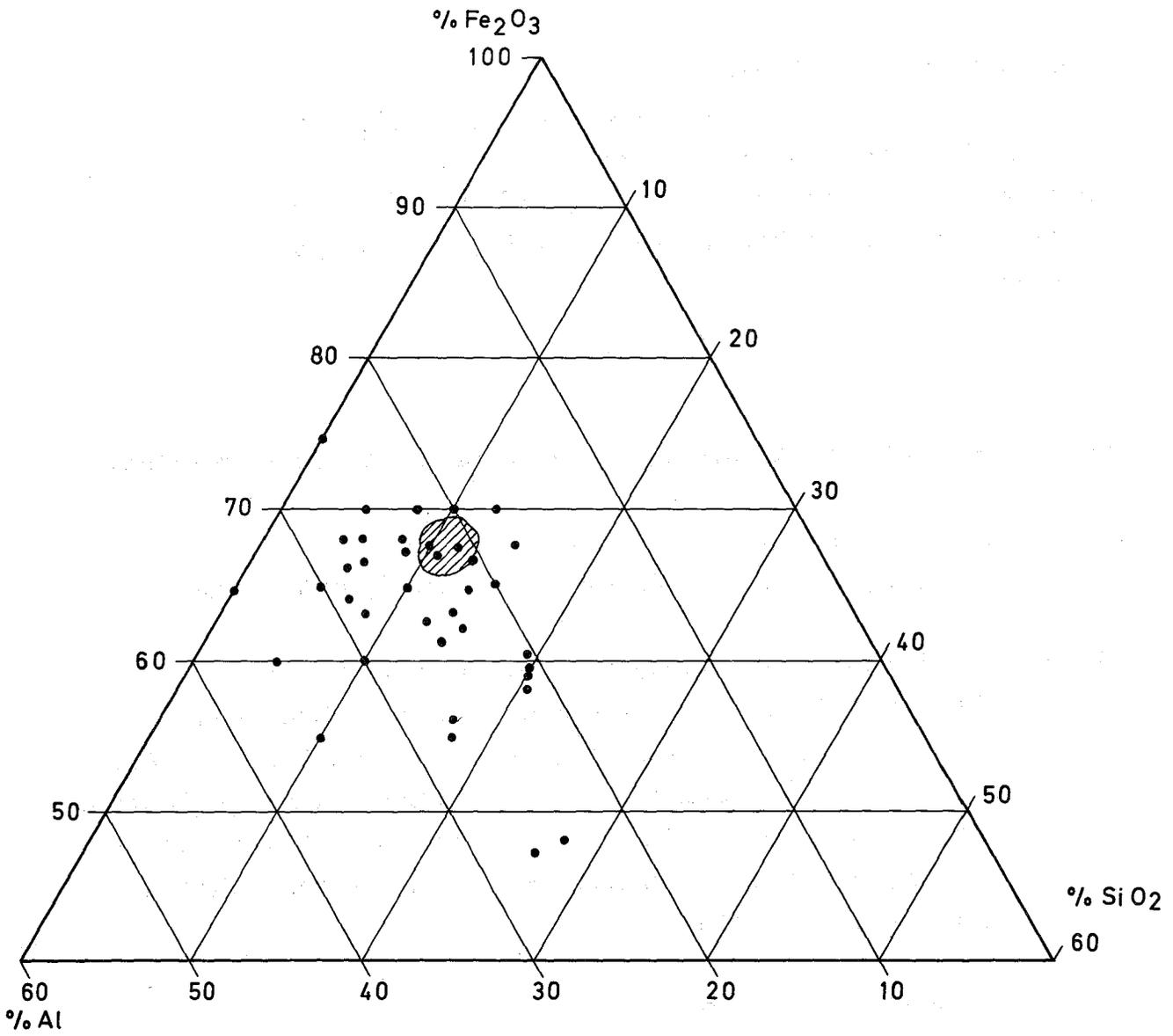


Abb. 37 Die untersuchten Mengenverhältnisse von Fe_2O_3 , Al und SiO_2 bei der Eisenoxid-Thermitreaktion

sich folgende Thermitmischung errechnet:

Thermitmischung		keramische Phase
752 g MnO_2 (= 50 o/o)		
452 g Al (= 30 o/o)	→	854 g Al_2O_3
301 g SiO_2 (= 20 o/o)	→	301 g SiO_2
(1505 g = 100 o/o)		(1155 g = 70 o/o)
495 g Spaltproduktoxide	→	495 g (= 30 o/o)
<hr/>		
2000 g		

Bei diesen Versuchen wurden folgende Chemikalien verwendet:

MnO_2 : natürlicher Pyrolusit mit 92 o/o MnO_2
(Bezugsquelle: A. Johnson + Co, GmbH, 401 Hilden)

Al : Aluminium-Grieß, Korngröße 0,3 bis 1 mm
(Bezugsquelle: Riedel-de Haen AG, 3016 Seelze).
Eine feinere als die angegebene Körnung führt zu einer verstärkten Rauchentwicklung. Dadurch kann die Zusammensetzung der zurückbleibenden Phase derart verschoben werden, daß sie nicht mehr kristallisationsfähig ist und glasig bleibt.

SiO_2 : Seesand, gereinigt.
(Bezugsquelle: E. Merck, 61 Darmstadt).

Die Zusammensetzung der simulierten Spaltproduktoxide hat sich gegenüber früher [13] nicht geändert. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie üblich, indem in einen vorerhitzten Tontiegel 50 g einer Zündmischung aus Si + MnO₂ eingeführt und nach deren Entzündung die eigentliche Thermitmischung zudosiert wurde. Bei jedem Versuch wurden bestimmt: Reaktionszeit, Gewicht der keramischen und der metallischen Phase und der verflüchtigten Bestandteile (Filterinhalt) sowie Auswaschrates des keramischen Produktes nach DIN 12111.

Das Ergebnis dieser Versuchsserie ist das in Abbildung 36 eingezeichnete Gebiet. Es umschließt diejenigen Thermitmischungen, die zu "guten" Produkten führen. Als Kriterium für gut oder schlecht genügt dabei der visuelle Eindruck. Demnach können alle Produkte ausgeschieden werden, die inhomogen, porös oder glasig sind. Andere Merkmale "schlechter" Mischungen sind zu langsame oder zu heftige Reaktion, starke Rauchentwicklung oder hohe Auslaugrate des Produktes.

Als Alternative für Mangandioxid wurde eine ähnliche Versuchsserie mit Eisenoxid durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 37. Die Versuche wurden durchgeführt wie eben beschrieben; als Eisenoxid wurde brasilianisches Itabira-Feinerz mit 92 o/o Fe₂O₃ (bezogen von Rohstoff Handel GmbH, 4 Düsseldorf) verwendet. Als augenfälliges Resultat entnimmt man der Abbildung daß der Bereich der "guten" Mischungen hier wesentlich kleiner ist als beim Mangandioxid. Darüber hinaus zeigt ein direkter Vergleich der Produkte, daß die mit Mangandioxid gewonnenen im Hinblick auf Kompaktheit deutlich überlegen sind.

Produktuntersuchungen

Das Produkt aus der Mangandioxidreaktion wurde in verschiedener Hinsicht ausführlich untersucht.

1. Struktur

Abb. 38 a bis 38 d zeigt in 500facher Vergrößerung Aufnahmen des Produktes, die unter einem Rasterelektronenmikroskop im Institut für Angewandte Mikroskopie, Photographie und Kinematographie der Fraunhofer-Gesellschaft, Karlsruhe, hergestellt wurden. Abb. 38 zeigt das Gesamtbild, Abb. 38 b bis 38 d die Verteilung von Al, Si und Mn an derselben Stelle. Man sieht, daß das Produkt im wesentlichen aus zwei Phasen zusammengesetzt ist, von denen eine das Aluminium, die andere Mangan und Sili- cium als Hauptbestandteile enthält. Ferner ist ein winziger Einschluß von metallischem Mangan zu erkennen.

Röntgenographische Aufnahmen des Produktes mit einer GUINIER-Kamera ergaben eine Vielzahl von Reflexen, unter denen ledig- lich die des β -Aluminiumoxids, einer mit Natrium stabilisier- ten Modifikation der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$, identifiziert werden konnten. Es ist sicher nicht verfehlt, die nadelförmigen, Al-haltigen Kristalle, die auf Abb. 38 zu erken- nen sind, mit diesen Reflexen in Zusammenhang zu bringen.

2. Temperatur-und Strahlenbeständigkeit [14]

Das keramische Produkt überzieht sich beim Erhitzen oberfläch- lich mit einer bräunlichen Schicht, die vielleicht durch Bil- dung von vierwertigem Mangan unter Einwirkung des Luftsauer- stoffs entsteht. Die Bildung dieser Schicht kommt nach kurzer Zeit zum Stillstand und schreitet nicht in das Innere des Mate- rials fort.

Röntgen-Untersuchungen vor und nach dem Erhitzen zeigen, daß unter der Wärmeeinwirkung der Kristallisationsprozeß fort- schreitet. Es treten einige neue Reflexe auf, die sich be- stimmten Gittertypen zuordnen lassen. Oberhalb 800°C bildet sich Nephelin (NaAlSiO_4). Nach mindestens 75 Stunden bei 1000°C läßt sich eine Substanz vom Flußspattyp nachweisen, vielleicht eine Mischphase aus CeO_2 , ZrO_2 und anderen Oxiden. Bei 800°C nach einer Woche und bei 1000°C etwas schneller findet sich

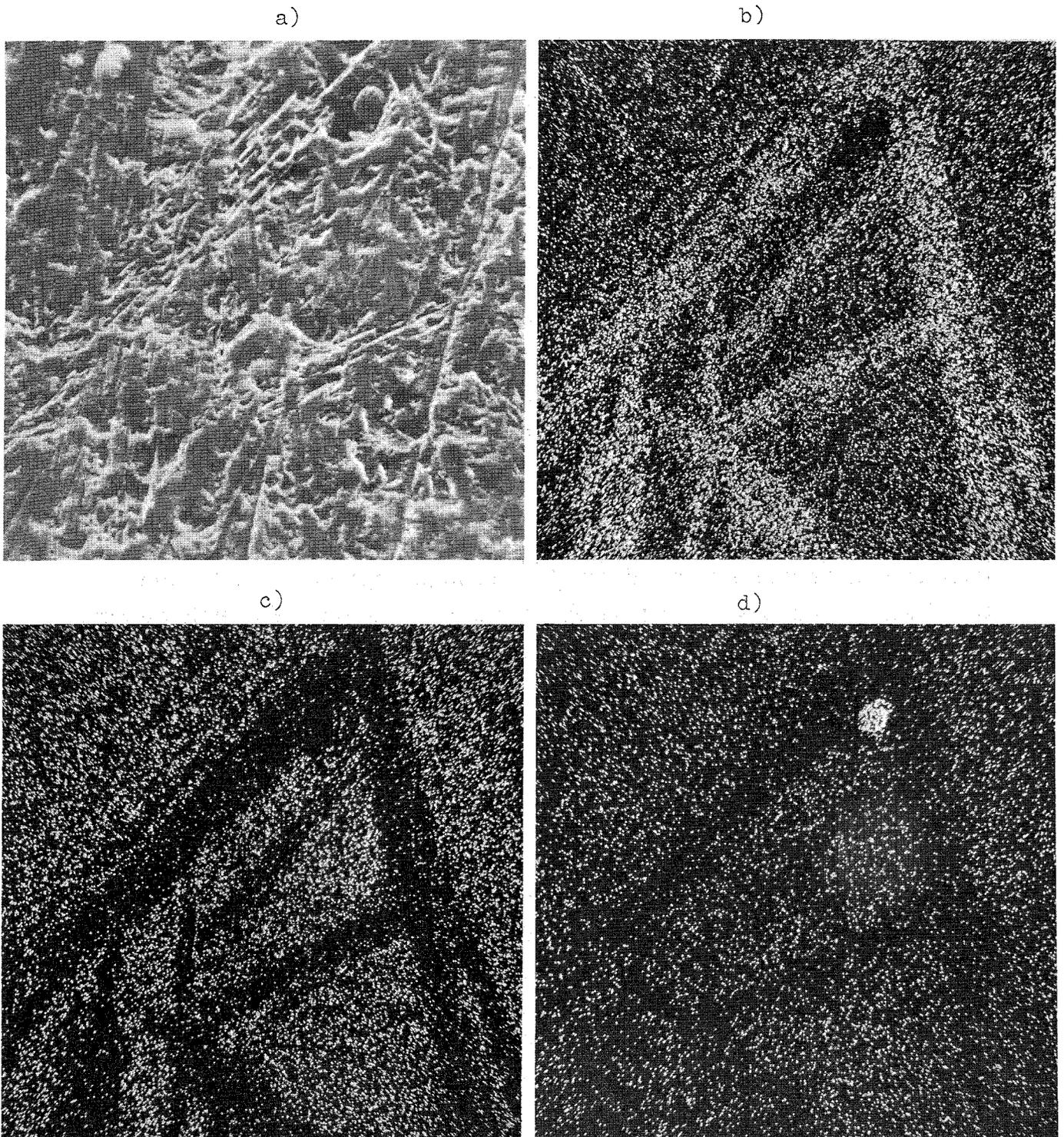


Abb. 38 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Mangandioxid-Thermitreaktion (Vergrößerung 500:1)

a) Gesamtbild

b) Verteilung von Al

c) Verteilung von Si

d) Verteilung von Mn

eine Substanz mit Spinellstruktur, die als Kation Fe, Al, möglicherweise auch Cr oder Erdalkalien enthalten könnte. Veränderungen des Aussehens oder der mechanischen Festigkeit ließen sich nicht beobachten. Eine geringfügige Erhöhung der Auslaugbarkeit wurde im Jahresbericht 1973 erwähnt [15].

Eine Bestrahlung der Substanz mit Elektronen (5 und 10 MeV) in einem Linearbeschleuniger bis auf 10^{11} rad führt ebenfalls zu einer weiteren Kristallisation. Insbesondere bildete sich eine Aluminiumoxid-Phase, die dem oben erwähnten β - Al_2O_3 entspricht, jedoch mit Strontium statt mit Natrium stabilisiert ist.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Wärme und Strahlung, auch gleichzeitig, sind noch nicht abgeschlossen. In allen Fällen zeigt sich jedoch, daß die Effekte der Wärmebehandlung die der Strahleneinwirkung weit überwiegen.

3. Auswaschversuche

Im Januar 1974 wurden Versuche über das Langzeit-Auswaschverhalten des keramischen Produktes aus der Mangandioxid-Thermittreaktion begonnen. Dazu werden Proben (Grieß oder rechteckige Blöcke) in einer Soxhlet-Apparatur der ständigen Einwirkung von warmem destilliertem Wasser ausgesetzt ($\sim 80^\circ\text{C}$). In zunächst täglichen, später wöchentlichen Abständen wird der laufende Gewichtsverlust bestimmt.

Abbildung 39 zeigt den bisherigen Verlauf der Auslaugung einer grießförmigen Probe (Korngröße 0,315 bis 0,5 mm). Die eingezeichnete Kurve, die den Verlauf der Punkte recht gut wiedergibt, entspricht der Gleichung

$$F = - 0,0292 + 0,0225 \sqrt{t},$$

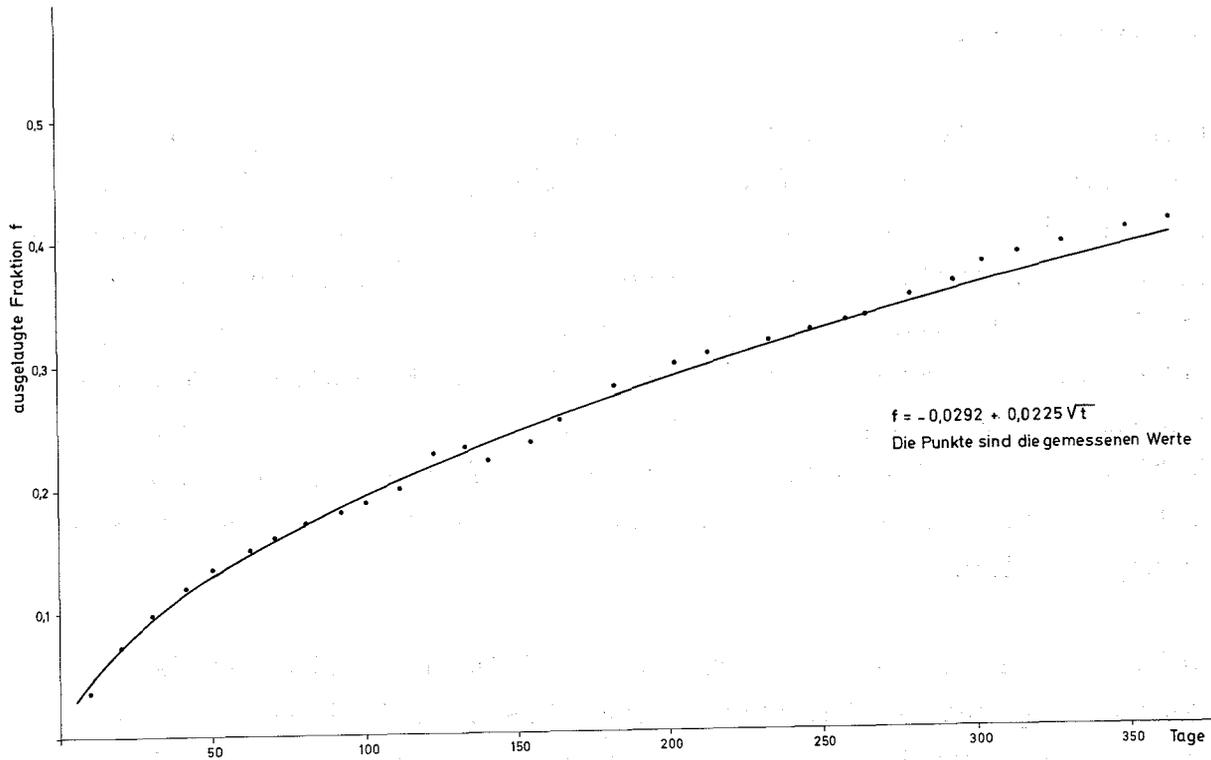


Abb. 39 Auslaugung des Thermit-Produktes im Soxhlet-Apparat.

wobei $f = \frac{A_t}{A_0}$

den nach der Zeit t (in Tagen) ausgelaugten Bruchteil der Gesamtmenge darstellt. Die Auslaugung verläuft also, wie das meistens der Fall ist, nach einem Diffusionsmechnismus.

Die Auslaugung wird laufend fortgesetzt mit dem Ziel, das Auslaugverhalten der Proben über längere Zeiträume möglichst gut beschreiben zu können.

Pilot-Anlage

Der Bau der für 15 kg-Ansätze vorgesehenen Pilot-Anlage kam soweit voran, daß in der zweiten Jahreshälfte mit der Montage am Ort der Aufstellung begonnen werden konnte. Die erster Versuche können im Frühjahr 1975 durchgeführt werden.

Versuche zur Naßverbrennung von α -haltigen Festabfällen

H. Wieczorek, W. Hild

Ein für brennbare α -Abfälle geeigneter Behandlungsprozeß, der eine weitgehende Volumenreduktion, die Überführung in eine nicht brennbare Form und die Wiedergewinnung von Spaltstoff gestattet, ist die Naßverbrennung. Gegenüber anderen in der Entwicklung oder Erprobung befindlichen Behandlungskonzeptionen werden die Vorteile dieses Prozesses in der einfachen Abgasreinigung, der Möglichkeit einer nahezu quantitativen Wiedergewinnung von Spaltstoffen und im Einsatz für alle brennbaren Abfälle, unabhängig von deren Zusammensetzung, gesehen.

Unter Naßverbrennung versteht man allgemein eine oxidative Behandlung der Abfälle in einem flüssigen Medium, das im günstigsten Fall die Eigenschaften hat, ohne externe Erwärmung die Abfälle zu zerkleinern, chemisch zu zersetzen, zu gasförmigen Produkten zu oxidieren und die Metall-Ionen als unlöslichen Rückstand abzuscheiden. Bei Abfällen aus Kernkraftwerken und bestimmten Abfällen aus der Brennstoffwiederaufbereitung, in denen der Anteil an wertvollem Brennstoff relativ klein ist und die praktisch nur radioaktive Spaltprodukte enthalten, interessiert weniger die Wiedergewinnung, sondern die Überführung des Rückstandes in eine endlagerfähige Form. Deshalb sollte das Medium, in dem die Abfälle behandelt werden, zu Konzentraten führen, die sich leicht in eine zur Endlagerung geeignete feste Form überführen lassen.

Mineralsäuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure erfüllen teilweise diese Anforderungen. Bei beiden ist jedoch eine hohe Badtemperatur und die Zugabe von Oxidationsmitteln für die Behandlung notwendig [16, 17, 18].

Formal gesehen stellt die Naßverbrennung in Schwefel- oder Phosphorsäure einen chemischen Behandlungsprozeß dar, der sich zumindest aus zwei Reaktionsschritten zusammensetzt.

Der erste ist eine Dehydratisierungsreaktion durch heiße konzentrierte Schwefelsäure und, weniger stark, auch Phosphorsäure [19,20], vornehmlich gegenüber Kohlehydraten. Der zweite ist die Reaktion, die zur vollständigen Oxidation der Abfälle führt und weitgehend durch das Oxidans getragen wird. Über andere während der Behandlung ablaufenden Reaktionen liegen, was brennbare Abfälle aus der Kerntechnik betrifft, bisher keinerlei Ergebnisse vor.

Bei heterogenen Reaktionen flüssig-fest, wie sie bei der Naßverbrennung vorliegen, ist deren zeitlicher Ablauf zumeist von der Größe der Oberfläche der festen Phase abhängig. Im folgenden soll anhand einiger für die Kerntechnik typischer brennbarer Materialien über Änderungen der Oberflächengröße und dabei auftretende Veränderung in der chemischen Zusammensetzung bei der direkten Einwirkung der Säuren während der thermischen Behandlung berichtet werden.

Versuchsbeschreibung und Art der α -Abfälle

Die vorzerkleinerten und ausgesiebten Abfallstoffe wurden bei konstanter Temperatur von 200°C 30 Min. in der gerührten Säure erwärmt. Nach dieser Behandlung und Erkalten der Suspension wurde die Säure durch Dekantieren abgetrennt und der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Suspension neutral war.

Siebanalyse: Zur Erfassung des unteren Korngrößenbereiches wurde fraktioniert getrennt durch Membranfilter $0,45$ und $8\ \mu$. Der Rückstand über $8\ \mu$ wurde bei milden Bedingungen (30°C) getrocknet und dann über die Siebanordnung $1, 0,5, 0,25, 0,125\ \text{mm } \varnothing$ aufgetrennt.

Tabelle 12 und Abb. 40 Reihe A geben eine Übersicht der behandelten Stoffe. Es wurde davon ausgegangen, daß die in der Kerntechnik anfallenden α -Abfälle durchschnittlich etwa zu je einem

Drittel aus den Kunststoffen Polyäthylen und Polyvinylchlorid, aus Zellstoff und gummihaltigen Materialien bestehen und der zu entwickelnde Behandlungsprozeß alle Abfälle einschließen soll. Deshalb wurde besonderer Wert auf das Verhalten der resistenten Stoffe wie PVC und Polyäthylen gelegt.

Tabelle 12 Untersuchte brennbare Stoffe, ihre Herkunft und Vorbehandlung

	Herkunft	Vorbehandlung
Zellstoff	Zellwolle, Papier, Kartonage	zerkleinert in Schneidmühle mit Windsichtung durch Sieb \varnothing 5 mm
Neopren-Gummi	Glove-Box Handschuhe, schwarz	behandelt wie oben, Siebfraction 0,8 - 2,5 mm \varnothing
PVC-Mischung	weich- und hart, gefärbt und farblos (Folien, Überschuhe, Platten)	behandelt wie Neopren
PE-Mischung	Folien, Behälter	behandelt wie Neopren
Ionenaustauscherharz, Mischbett	nicht beladen, trocken, Lewatit E 955/74	keine Vorbehandlung

Analyse der Korngrößenverteilung

In Abb. 40 sind die untersuchten Materialien vor und nach der Behandlung in Schwefel- oder Phosphorsäure dargestellt. Die vor der Behandlung eng begrenzte Siebfraction 0,8 bis 2,5 mm erfährt durch die Säureeinwirkung eine unterschiedliche Veränderung der Korngrößenverteilung (Aufnahme 2, 3, 4 in den Reihen A, B, C). Während durch Schwefelsäure die Korngrößenverteilung sich nach unten verschiebt und zwischen 0,45 und

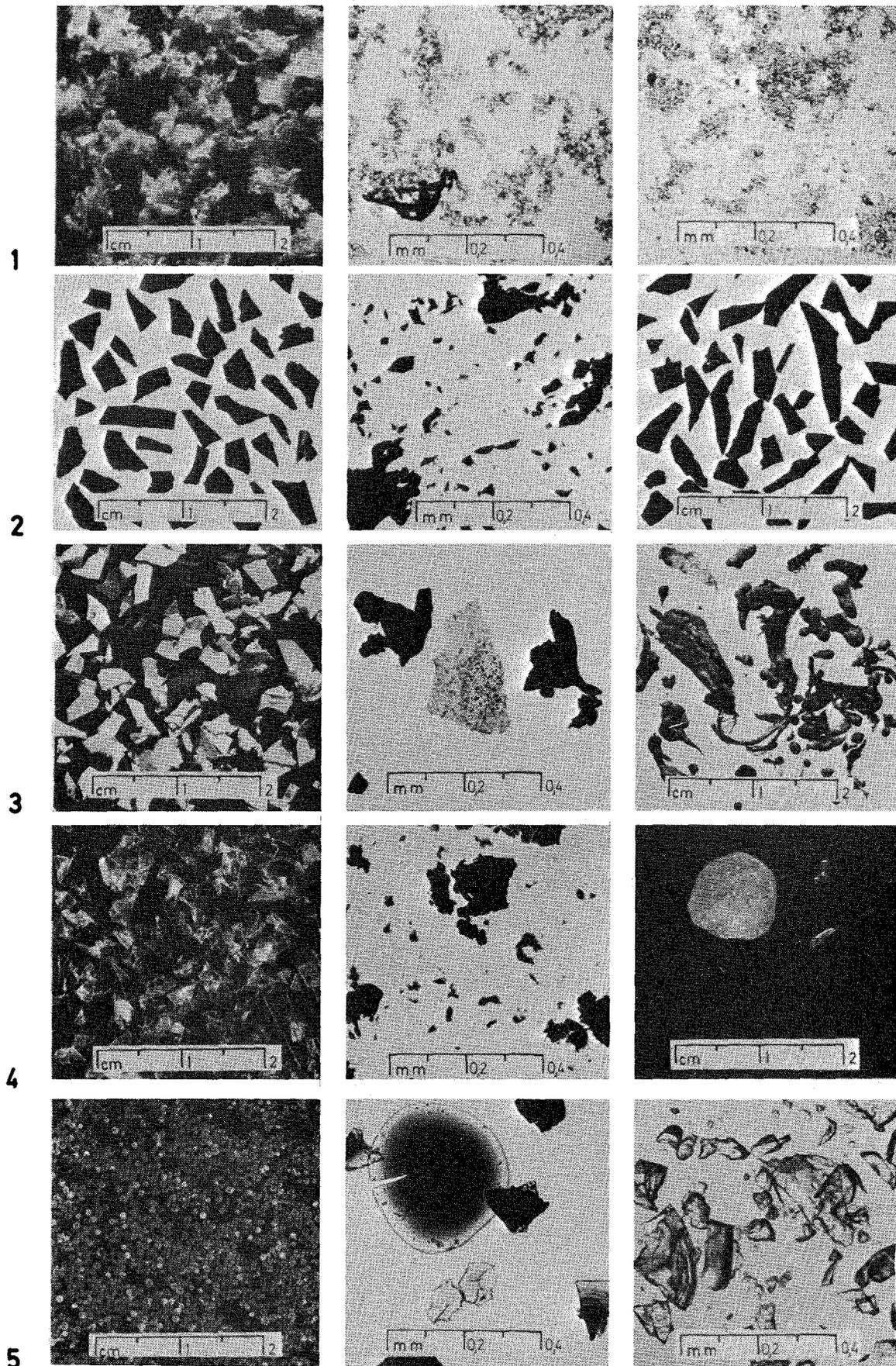


Abb. 40

A

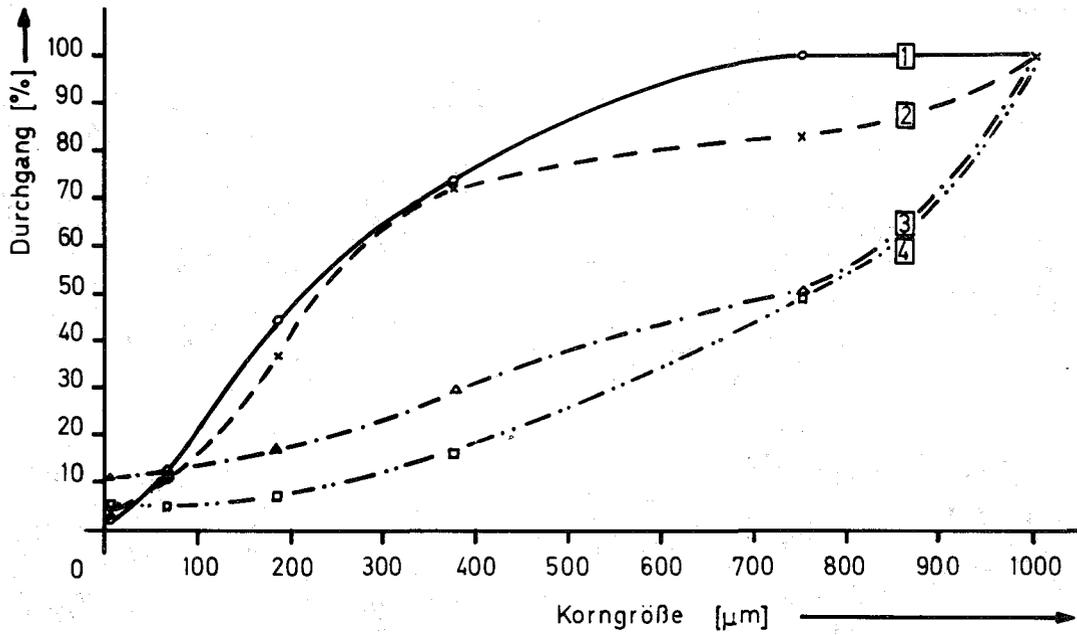
B

C

Unbehandelter (Reihe A) und thermisch behandelter (Reihe B in H_2SO_4 , Reihe C in H_3PO_4)
brennbarer Abfall. Behandlungsdauer: 30 min bei $200^\circ C$

1 Zellstoff, 2 Neopren-Gummi, 3 PVC - Mischung, 4 PE - Mischung, 5 Ionentauscher-
harz LEWATIT E 955/74 unbeladen

- a) 1 Zellstoff
2 PE-Mischung
3 Neopren-Gummi
4 PVC-Mischung



- b) 1 erwärmt in H_3PO_4
2 erwärmt in H_2SO_4
3 unbehandelt

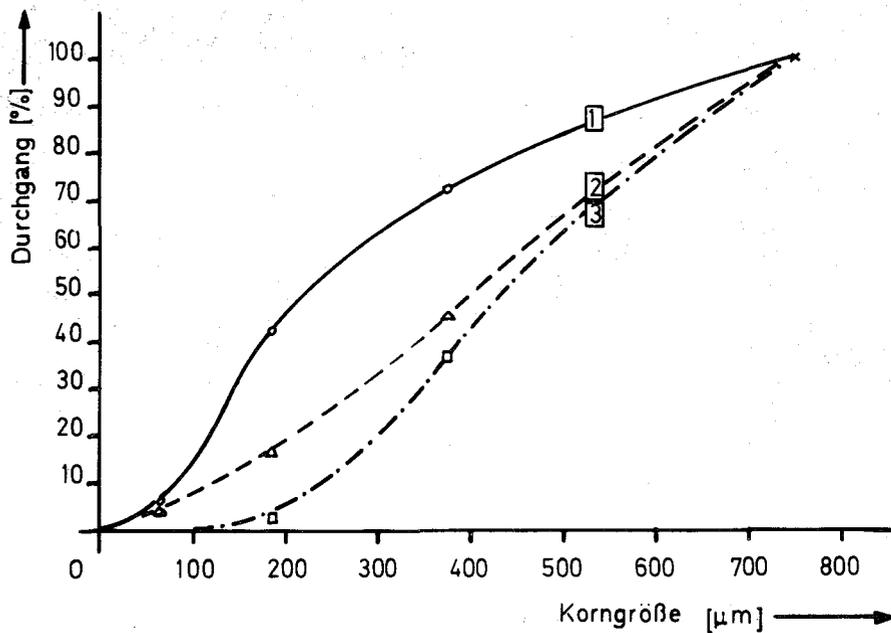


Abb. 41

Verteilungssummenkurve nach 30 min thermischer Behandlung bei Temp. = 200°C von
a) brennbare Abfälle in H_2SO_4 , b) Ionenaustauscherharz LEWATIT E955/74 unbeladen

1000 μ liegt, erfolgt in der Phosphorsäure mit Ausnahme des Zellstoffs und Ionenaustauscherharzes ein Zusammenschmelzen der Teilchen zu cm-Größe (Aufnahme 3C, 4C) oder das Material wird überhaupt nicht verändert (Aufnahme 2C).

Aber auch untereinander verhalten sich die Materialien unterschiedlich. Nach Behandlung in Schwefelsäure stellt bei Zellstoff und Polyäthylen-Mischung die Korngrößenfraktion bis 250 μ die Hälfte, während bei Neopren-Gummi und PVC-Mischung diese Fraktion ein Fünftel des Gesamtgewichtes beträgt (Abb. 41 a). Abweichend von den anderen, wird durch Phosphorsäure beim Ionenaustauscherharz Lewatit E 955/74 die Korngrößenverteilung zugunsten kleiner Teilchen stärker verschoben als durch Schwefelsäure (Abb. 41 b).

Auf Aufnahme 5B (Abb. 40) ist zu erkennen, daß die Teilchen des behandelten Ionenaustauscherharzes scharfe (ähnlich Quarzbruchstücken) Ränder haben, was darauf schließen läßt, daß sie während der Behandlung gebrochen werden. Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei der Einbettung in Bitumen beobachtet (siehe S.27).

Änderung der chemischen Zusammensetzung und des Gewichts

Die Behandlung in Schwefelsäure führt bei allen Materialien zur erheblichen Änderung in der chemischen Zusammensetzung. Neben Gewichtsverlusten an Kohlenstoff zwischen 60 o/o für Zellstoff und 6 o/o für Neopren-Gummi verringert sich der Wasserstoffgehalt durchschnittlich um 90 o/o. In Phosphorsäure dagegen bleiben mit Ausnahme von Zellstoff und Ionenaustauscherharz die Materialien in der Zusammensetzung unverändert und ohne Gewichtsverlust.

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Chlorbestimmung von PVC, das in H_2SO_4 behandelt wurde. Während der Kohlenstoffgehalt auf die Hälfte und der Wasserstoff auf ein Zehntel zurückgehen, bleibt der Chlorgehalt in der PVC-Matrix unverändert (Tabelle 13).

Tabelle 13 Gewichtsverluste von brennbaren α -Abfällen nach Behandlung in Schwefel- oder Phosphorsäure

Temperatur: 200°C, Behandlungsdauer: 30 min

	unbehandeltes Material				Gewichtsverluste (o/o) nach Behandlung in									
	Gewichtsanteile o/o				H_2SO_4					H_3PO_4				
	C	H	N	A*	C	H	N	A*	B*	C	H	N	A*	B*
Zellstoff	42,5	5,5	-	10	59	91	-	60	63,5	37	64	-	**	35
Neopren-Gummi	47,5	5,0	-	10	6	66	-	**	0	0	0	-	0	0
PVC-Mischung Chlor o/o	47,0 30	6,0	-	10	50 0	92	-	90	58	0 0	0	-	0	0
PE-Mischung	84,2	14,0	-	2,3	38	89	-	57	0	0	0	-	0	0
Ionenaustauscherharz	46,5	5,7	2,8	11,0	20	35	50	100	21	10	12	5	28	14

*A = anorganischer Rückstand, B = Gesamtgewichtsverlust (o/o),

** = Zunahme des anorganischen Rückstandes um 100 o/o

Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, daß die materialzerkleinernde und dehydratisierende Wirkung von Phosphorsäure im Vergleich zu Schwefelsäure mit Ausnahme von Ionenaustauscherharz und Zellstoff sehr klein ist. Bereits bei 200° C schmelzen die Thermoplaste Polyäthylen und Polyvinylchlorid zu größeren Gebilden zusammen, ohne jegliche sonstige Änderung. In Schwefelsäure dagegen erfolgt bei allen eingesetzten Stoffen eine weitgehende Zerkleinerung und teilweise eine Änderung der chemischen Zusammensetzung und Abnahme des Gewichts. Letzteres ist vermutlich auf die oxidierende Wirkung dieser Säure zurückzuführen.

Der für die Behandlung notwendige zweite Reaktionsschritt - die vollständige Oxidation - kann vom Standpunkt der Kinetik aus als eine heterogene Reaktion zwischen einer festen und einer flüssigen Phase im Sinne z.B. eines Auflösungs Vorgangs behandelt werden. Bei dieser Art von chemischer Reaktion ist die Geschwindigkeit proportional zur Oberfläche des festen Reaktionspartners [21]. Unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse kann deshalb erwartet werden, daß die Stoffauflösung in dem Medium Phosphorsäure, unabhängig vom zugesetzten Oxidationsmittel, auf jeden Fall langsamer ablaufen wird als in der Schwefelsäure.

FlieBsschemastudie für die Abfallbehandlung und -beseitigung
aus einer großen Wiederaufarbeitungsanlage

W. Bähr, K. Scheffler

Als Beitrag zur Erstellung eines Konzeptes für die Abfallbehandlung der 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage der KEWA und zur Erstellung von F+E-Programmen beim Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) wurden für alle Abfallkategorien aus einer Wiederaufarbeitungsanlage mit einem Durchsatz von 1500 jato LWR-Brennstoff und aus einer Brennelementfertigung mit einem Jahresdurchsatz von 15 to Plutonium die Mengen, Aktivitäten und die chemische Zusammensetzung abgeschätzt. Dabei wurden Erfahrungswerte aus bereits in Betrieb befindlichen Anlage zugrunde gelegt. Für die Behandlung, Verfestigung und Beseitigung dieser Abfälle wurde der Stand der Technik diskutiert mit dem Ziel, bereits bestehende Verfahren für die Anpassung an die gegebenen Bedingungen vorzuschlagen bzw. notwendige Entwicklungsarbeiten aufzuzeigen und Vorschläge hierfür zu erarbeiten.

Die nachstehende Zusammenfassung gibt einen kurzen Überblick über die Ergebnisse (Randbedingungen: Abbrand LWR-Brennstoff: 33.000 MWd/t, Kühlzeit bis zur Wiederaufarbeitung: 300 Tage):

1. Hochaktive Abfalllösungen

Die Abfalllösungen aus dem 1. Extraktionszyklus der Wiederaufarbeitung enthalten ca. 99 o/o der gesamten Spaltproduktaktivität des abgebrannten Kernbrennstoffs. Diese Lösungen werden auf ca. 700 l/to Brennstoff eingedampft:

Anfall	:	3,5 m ³ /d = 1050 m ³ /a
Aktivität	:	3600 Ci/l
Zerfallswärme:		17 W/l

chemische Zusammensetzung:

ca. 40,0 g/l Spaltprodukte
ca. 4 g/l Korrosionsprodukte (Fe, Cr, Ni)
21,0 g/l Gadolinium (Zusatz als Neutronengift)
ca. 1,4 g/l Uran
ca. 0,5 g/l Plutonium
ca. 0,8 g/l übrige Aktiniden

Summe ca. 70,0 g/l Metalloxide in ca. 5 M HNO_3

Die Verfestigung dieser hochaktiven Lösungen ist nach einer Zwischenlagerzeit von 5 Jahren vorgesehen. Die Lagerung ist notwendig in Hinblick auf die zur Diskussion stehenden Verfestigungsprodukte und deren voraussichtliche Endlagerung in Salzformationen. Durch weiteres Abkühlen wird sowohl die spezifische Aktivität als auch die spezifische Zerfallswärme soweit herabgesetzt, daß aus chemischer Sicht das Maximum der Spaltproduktkonzentration in einem endlagerfähigen Produkt inkorporiert werden kann. Bisher gibt es auf der Welt noch kein Verfahren, das im technischen Maßstab hochaktive Spaltproduktlösungen in ein endlagerfähiges Produkt überführt. In Idaho wurde ein Fließbettkalzinator entwickelt und erprobt, der bereits im industriellen Maßstab große Mengen an Kalzinat erzeugte. Ferner wurden im Labor- und halbtechnischen Maßstab seit mehreren Jahren verschiedene Verfahren untersucht und entwickelt, die zu unterschiedlichen Endprodukten führen. Für die erste 1500 tato-Wiederaufarbeitungsanlage in der BRD werden drei Konzepte verfolgt:

1. Sprühkalzinierung des HAW und Verfestigung in Borosilikatglas, gegebenenfalls Umwandlung des Glases durch einen Temperprozeß in Glaskeramik. Eine Pilotanlage wird inaktiv bei der ABRA/GfK betrieben als Vorstufe zu einer aktiven Versuchsanlage, die voraussichtlich 1982/83 bei der WAK in Betrieb genommen wird. Parallel dazu werden Produkteigenschaften und Endlagerbedingungen untersucht.
2. Verfestigung des HAW zu einem Phosphatglas und Einbettung in eine Metallmatrix (Gelsenberg-Verfahren).

3. Trocknen des HAW auf einem Walzentrockner und Schmelzen des Produktes zu Borosilikatglas.

Prinzipiell sind alle drei Verfahren geeignet, hochaktive Spaltproduktlösungen zu verfestigen. Während Phosphatgläser für eine Endlagerung nur unter bestimmten Bedingungen geeignet sind, werden Borosilikatgläser allgemein als gut lagerfähig angesehen.

Vom Entwicklungsstand her hat die Sprühkalzination gegenüber den anderen Verfahren einen gewissen Vorsprung und wird auch in den USA als aussichtsreiches Verfestigungsverfahren weiter verfolgt.

Tatsache ist, daß auf dem Gebiet der Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen noch sehr viel getan werden muß, um die bisher bekannten Verfahren soweit weiter zu entwickeln, daß sie Anfang der 90er Jahre in einer Großanlage einsatzbereit sind.

2. Tritiumhaltige Abfallösungen

Aus dem 1. Extraktionszyklus fallen nach der Salpetersäurerückgewinnung tritiumhaltige Überschuwässer an:

Menge	:	14 m ³ /d
		4000 m ³ /a
Aktivität:		0,1 Ci/l ³ H
		4 x 10 ⁵ Ci/a ³ H

Es werden Überlegungen durchgeführt, die die möglichst vollständige Rezyklisierung des ³H₂O zum Ziel haben.

Für die Beseitigung werden folgende Alternativen untersucht:

1. Versenkung in Tiefbrunnen (Aquiferspeicherung)
2. Versenkung in die Tiefsee
3. Ableitung ins Meer

3. Mittel- und schwachaktive Abfallösungen

3.1 Schwachaktive Abfallösungen

Die schwachaktiven Lösungen (Aktivität $\leq 10^{-4}$ Ci/l), Tabelle 14, werden durch Verdampfung aufbereitet. Die erzielbaren Dekontaminationsfaktoren (ca. 10^5) erlauben die Abgabe der Destillate an den Vorfluter, während die Konzentrate wie die mittelaktiven Abfallösungen behandelt werden (siehe unten).

Tabelle 14 Schwachaktive Abfallösungen aus einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage

Art	m ³ /a	Ci/l	chem. Zusammensetzung
Laborwässer	2000	10^{-4}	1 o/o Salz
Waschwässer	5000	10^{-5}	Papan, RBS, Waschmittel
MAW-Destillat	10000	10^{-5}	-
Summe	17000		

3.2 Mittelaktive Abfallösungen

Bei den mittelaktiven Abfallösungen (Aktivität 10^{-4} bis 1 Ci/l) wird nach ihrer Herkunft zwischen Prozeßwässern aus dem Wiederaufarbeitungsprozeß, Dekontaminationswässern und sonstigen Abwässern unterschieden (Tabelle 15).

Bei der Betrachtung der oben genannten Prozeßwässer zeigt sich, daß die Hauptmenge an Salzen durch die alkalische Lösungsmittelwäsche eingebracht wird. Ein wesentliches Ziel von F+E-Arbeiten sollte daher die Entwicklung von Alternativverfahren sein, die keine zusätzlichen Fremdsalze in den Prozeß einbringen. Auf diese Weise könnte eine erhebliche Reduzierung der Abfallvolumina erreicht werden.

Tabelle 15 Mittelaktive Abfalllösungen aus einer 1500 jato-
Wiederaufarbeitungsanlage

Prozeßwässer:

Art	m ³ /d	m ³ /a	Ci/l	Zusammensetzung			
				Pu g/l	U g/l	[H ⁺] M	[NaNO ₃] M ³
LAW-Konz. wenn nicht rezykliert	5	1500	2	ca. 0,01	-	7	-
1 SW 1	0,6	180	0,5	ca. 0,02	< 8	-	2
1 SW 2	0,6	180	0,5	ca. 0,01	-	0,5	-
1 SW 3	2	600	0,5	ca. 0,01	-	-	3
Solvent-Wä- sche aus 2. u.3. Uran-u. 2.u.3. Pu- Zyklus	2,4	720	0,1	-	-	-	2
Summe		3180					

Dekontaminationswässer:

Art	m ³ /a	Ci/l	chem. Zusammensetzung	
			vor Deko	nach Deko
Natronlauge	1500	10 ⁻¹	5-7 M	ca. 1 M
Salpeter- säure	1500	10 ⁻²	5-6 M	ca. 1 M
saure Lösungen von Oxalsäure und Weinsäure	750	10 ⁻²	0,5+1 M HNO ₃	ca. 0,3 M HNO ₃
alk. Lösungen von Oxalsäure und Weinsäure	750	10 ⁻²	5 M NaOH	ca. 1 M NaOH
Sonstige (NaF)	500	10 ⁻²	5 o/o	1 o/o
Summe	5000			

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Sonstige Abwässer

Art	m ³ /a	Ci/l	chem. Zusammensetzung			
			[HNO ₃] M	[NaOH] M	[NaNO ₃] M	[C ₂ O ₄ ²⁻] M
Abgasreinigung	1500 1500	10 ⁻² 10 ⁻²	2 -	- 2	-	-
Si-Gel-Regenerierung	100	10 ⁻²	1	-	-	0,2
Regenerierung von Harzen (BE-Lagerbecken)	500	10 ⁻¹	-	-	1	-
Brennelement-transportbehälter-Spülwasser	1500	10 ⁻²	-	-	-	-
Laborabwässer	3000	10 ⁻³	-	-	0,1	-
Summe	8100					

Vor der Verarbeitung der Abwässer sollte eine möglichst vollständige Abtrennung der organischen Phase erfolgen, um eine Mitdestillation organischer Verbindungen zu vermeiden, da sonst der Dekontaminationsfaktor der Verdampfung wesentlich verschlechtert wird. Die salpetersauren Abwässer sollten grundsätzlich durch eine Denitrierstufe denitriert werden. Neben der Abtrennung von Kerosin-TBP-Lösungen müssen auch leicht zersetzbare und explosible Substanzen (Dekontaminationsmittel, Hydrazin, Ammoniumnitrat, Zitronensäure, Kaliumpermanganat) ausgeschlossen bzw. unschädlich gemacht werden. Die so vorbehandelten, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen werden auf einen Salzgehalt von 20 bis 30 o/o eingedampft. Der dabei erzielbare Dekontaminationsfaktor beträgt ca. 10⁵. Das Destillat wird bei Bedarf über einen speziellen Austauscher geleitet

und so einer nachträglichen Feinreinigung unterzogen ($DF < 10^2$). Je nach Restaktivität können die Abwässer entweder im LAW-System nochmals gereinigt oder in den Vorfluter abgegeben werden. Das Konzentrat mit Aktivitätskonzentrationen bis zu 0,5 Ci/l wird einem Extruder-Verdampfer zugeführt und in Bitumen verfestigt [22]. Der Salzgehalt im Bitumenprodukt kann maximal 60 Gew.o/o betragen (in der Praxis meist 50 o/o), während die Aktivität z.Zt. auf 1 Ci/l limitiert ist.

Aufgrund neuerer Untersuchungsergebnisse und Berechnungen wird dieser Wert in der Zukunft noch etwas niedriger liegen. Das Destillat der Bitumenmaschine wird nach Abscheidung der öligen Teerdestillate an Ölfiltern in das MAW-System zurückgeführt. Wie die Verdampfung von wässrigen LAW- und MAW Lösungen im In- und Ausland gezeigt hat, ist dieses Verfahren universell, effektiv und relativ einfach durchzuführen. Bei großen Abwasservolumina, wie sie in einer großen Wiederaufarbeitungsanlage anfallen, wäre der Einsatz von modifizierten Brüdenkompressionsverdampfern zu prüfen.

Mögliche Alternativen

- Eindampfen der MAW-Abwässer bis zur Trocknung in Sprüh-Trocknern oder anderen Verdampfertypen (Wischblattverdampfer, Walzentrockner usw.) und Einbringen der trockenen Salze in Bitumen;
- Fixieren der Salzurückstände in anderen Matrixmaterialien, z.B. Glas, Keramik.

4. Organische flüssige Abfälle

Der größte Teil der organischen Abfalllösungen fällt aus der Kerosinwäsche im zweiten Pu-Zyklus an, ein kleinerer Teil besteht aus verbrauchtem Extraktionsmittel (Tabelle 16).

Tabelle 16 Organische Abfälle aus einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage

Art	m ³ /a	Ci/l	TBP-Gehalt [o/o]
Kerosinwäsche	900	0,1	5
Extraktionsmittel (Austausch)	60	0,1	30

Ein Konzept für die Behandlung mit dem Ziel einer Wiederverwendung bzw. umweltfreundlichen Beseitigung ist bisher in technischem Maßstab noch nicht realisiert. Verschiedene Verfahren wie direkte Verbrennung oder Destillation wurden nur in kleinem Maßstab getestet. Bei der direkten Verbrennung sind große Probleme aufgetreten, so daß dieses Verfahren als mögliche Alternative ausgeschlossen werden kann.

Bei ABRA wurden im halbtechnischen Maßstab Verfahren zur Reinigung und Beseitigung TBP-haltiger Lösungsmittel erprobt.

Es wurden folgende Verfahren untersucht:

- Trennung von Kerosin mit 5 o/o TBP durch Adduktbildung mit H_3PO_4 und anschließender Feinreinigung des Kerosins mit Festbettaustauschern zum Zwecke der Wiederverwendung. Das TBP- H_3PO_4 -Addukt wird durch Behandeln mit Wasser in TBP und verdünnte H_3PO_4 getrennt, das TBP mit PVC und die neutralisierte H_3PO_4 -Lösung in Bitumen verfestigt
- Verseifung von Kerosin mit 30 o/o TBP durch NaOH und Phasentrennung. Feinreinigung der Kerosinphase über Festbett, Verfestigung der wässrigen Verseifungsprodukte in Bitumen und Verbrennung des Butanol.

Alternativverfahren zur Behandlung und Beseitigung organischer Lösungsmittelabfälle sollten durch weitere F+E-Arbeiten untersucht werden.

5. Feste Abfälle

Tabelle 17 zeigt den Anfall fester Abfälle in einer Wiederaufarbeitungsanlage.

Tabelle 17 Feste Abfälle aus einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage

Hochaktive feste Abfälle:

Art	t/a	Ci/t	betoniert	
			m ³ /a	Ci/m ³
Hülsen und Strukturmaterial	600 (15 kg Pu)	3000	900	2000
Jodfilter	10 (kein Pu)	5 (J)	20	2,5 (J)
Zentrifugenrückstände	10 (30 kg Pu)	10000	20	5000
Summe	620	3000	940	2000

Mittelaktive feste Abfälle

Art des Abfalls	Mengen m ³ /a	Aktivität Ci/m ³	Anzahl betonierter Fässer/a	Aktivität Ci/Faß
Ionenaustauscher	40	10	250	1 - 10
Filter (Behälterabluft)	50	1	300	1
Silicagel	5	1	30	1
Apparateteile	100	1	500	1
Summe	200		1000	

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Schwachaktive feste Abfälle

Art des Abfalls	Mengen m ³ /a	Aktivität Ci/m ³	Anzahl be- tonierter Fässer/a	Aktivität Ci/Faß
Folien, Zellstoff sonstiger Dekoab- fall, Handschuhe (brennbar)	6000	10 ⁻¹	400	1
Raumluftfilter (brennbar)	100	10 ⁻¹	30	1
Laborabfall und sonstiger Abfall (paketierbar)	200	10 ⁻¹	350	10 ⁻¹

Das Hülsen- und Strukturmaterial wird durch Überbetonieren in den Fässern verfestigt und dadurch in eine für Transport und Endlagerung sichere Form gebracht. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte diese Methode die einfachste und wirtschaftlichste Form der Beseitigung sein. In ähnlicher Weise sollte auch die Beseitigung der anderen hochaktiven Festabfälle erfolgen. Durch Pressen könnte das Volumen der hochaktiven Festabfälle reduziert werden, doch müssen hohe Kosten für die Entwicklung einer fernbedienbaren Presse und den Bau einer heißen Zellenanlage gegen den möglichen Gewinn abewogen werden.

Bei den mittelaktiven Abfällen werden Filter und nicht dekontaminierbare Apparateteile, wenn notwendig, zerkleinert, in Fässer verpackt und überbetoniert. Dieses Verfahren wird seit Jahren bei der ADB angewendet. Neben der Zementierung von Ionenaustauschern und Silicagel wird deren Einbettung in Bitumen untersucht, die einen um den Faktor 2 höheren Volumenreduktionsfaktor erbringt.

Die großen Mengen Folien, Zellstoff usw. unter den schwachaktiven Abfällen werden in einer großen Verbrennungsanlage in ihrem Vo-

lumen um den Faktor 80 reduziert. Die resultierende Asche wird mit Zementbrei vermischt und in Fässer verpackt. Bei den niedrigen Pu-Gehalten von < 50 mg Pu pro Faß kann auf eine spezielle α -Technik verzichtet werden. Aus der Verbrennungsanlage der GfK liegen mehrjährige Erfahrungen vor.

6. α -Abfälle

Zu dieser Kategorie zählen alle Abfälle mit einer Gesamt- α -Aktivität entsprechend < 50 mg Pu/Faß (Tabelle 18). Vorzugsweise fallen darunter die Abfälle aus dem Pu-Tail-end und der Plutoniumverarbeitung (Brennelementherstellung).

Bei einem Jahresdurchsatz von 15 to Pu ist mit einem Verlust von 1,5 o/o, entsprechend 225 kg Pu, zu rechnen. (Die Angaben beziehen sich auf Erfahrungen aus dem Alkem-Betrieb, der z.Zt. ca. 2 to Pu/a verarbeitet).

Tabelle 18 α -Abfälle aus einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage

Art	m^3/a	g Pu/l	Abfallvolumen bei Be- seitigung m^3/a	Abfallvolumen bei Rück- gewinnung m^3/a
Boxen-Filter brennbar	50	0,5	0,6	-
Dekoabfälle Handschuhe Plastik u. Sonstiges brennbar	200	0,8	2,5	-
Boxen nicht brennbar	50	0,01	50	-
Apparateteile nicht Box-Inventar brennbar	20	0,5	50	50
Pu-Schrott nicht brennbar	2	20	10	-

7. Abfälle aus den Entsorgungsbetrieben einer großen Wiederaufarbeitungsanlage

Bei der Abfallbehandlung fallen in der Anlage zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen, in der Anlage zur Behandlung fester Abfälle (Verbrennungsanlage etc.), der Dekontaminationsanlage und der Anlage zur Behandlung von flüssigen LAW und MAW Sekundärabfälle an, deren Mengen in Tabelle 19 zusammengestellt sind. Tabelle 20 zeigt die insgesamt anfallenden Mengen an verfestigten Abfällen.

Tabelle 19 Sekundärabfälle aus der Abfallbehandlung in einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage

Mittelaktive Abwässer:

Art	m ³ /a	Ci/l	chem. Zusammensetzung
Abgasreinigungswässer	1000	10 ⁻¹	2 M NaNO ₃
Dekowässer	2000	10 ⁻²	80 g/l Salzgehalt
Summe	3000		

Schwachaktive Abwässer

Art	m ³ /a	Ci/l	chem. Zusammensetzung
Abgasreinigung	3000	10 ⁻⁴	80 g/l Salzgehalt
Dekowässer	3000	10 ⁻⁵	80 g/l Salzgehalt
Wasch-, Laborwässer	3000	10 ⁻⁶	salzarm (300 mg/l)
Summe	9000		

Tabelle 19 (Fortsetzung)

Festabfälle

Art	m ³ /a	Ci/l	Anzahl betonierter Fässer	Ci/Faß
Filter	50	10 ⁻¹	20	1
brennbarer Abfall	250	10 ⁻¹	20	1
sonstige nicht brennbare Abfälle und Anlagenteile	40	10 ⁻¹ -1	80	1
Summe	340			

Tabelle 20 Überblick über die jährlich anfallende Gesamtmenge an verfestigten Abfällen in einer 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage einschließlich Abfallbehandlungs-Betriebe

Hochaktive Abfälle

2500 Glasblöcke zu je 30 l Glas oder 75 m³ Glas
5000 200 l-Fässer betonierte Festabfälle

Mittelaktive Abfälle

10500 200 l-Fässer an bituminierten Konzentraten (MAW)
1000 200 l-Fässer betonierte Festabfälle

Schwachaktive Abfälle

3000 200 l-Fässer an bituminierten Konzentraten (LAW)
900 200 l-Fässer betonierte Festabfälle

Transportsystem für radioaktive Abfälle

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

1. Vorbemerkungen

In kerntechnischen Anlagen des Kernforschungszentrums Karlsruhe fallen radioaktive Abfälle an, die in Fässer verpackt zum Endlager ASSE II in Remlingen bei Wolfenbüttel zu transportieren sind. Nach den Bedingungen für die Einlagerung werden die Abfälle nach Aktivitätsklassen unterschieden:

schwachaktiv: Fässer mit einer Oberflächendosisleistung von unter 1 rem/h und einer Aktivität bis 5 Ci/Faß

mittelaktiv: Fässer mit einer Oberflächendosisleistung von über 1 rem/h und einer Aktivität von mehr als 5 Ci/Faß.

Bis Ende 1974 sind im Kernforschungszentrum Karlsruhe insgesamt 43 000 Abfall-Fässer angefallen, die sich wie folgt aufteilen:

schwachaktiv: 41 300 Fässer

	Oberflächendosisleistung		
mittelaktiv:	1 - 20 rem/h	20 - 140 rem/h	> 140 rem/h
	1700 Fässer	290 Fässer	400 Fässer

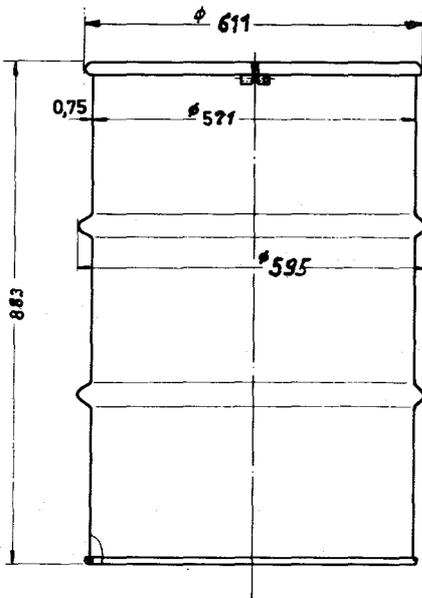
Da bis zu diesem Zeitpunkt nur Transportbehälter mit 145 mm Stahlabschirmung zur Verfügung standen, konnten Fässer mit einer Dosisleistung > 140 rem/h bisher nicht transportiert werden.

2. Transport- und Einlagerungsvoraussetzungen

Für den Transport und die Einlagerung der Abfälle ist eine kontaminationsdichte Umschließung in Fässer notwendig. In Abbildung 42 a-1 sind die zugelassenen Fässer dargestellt.

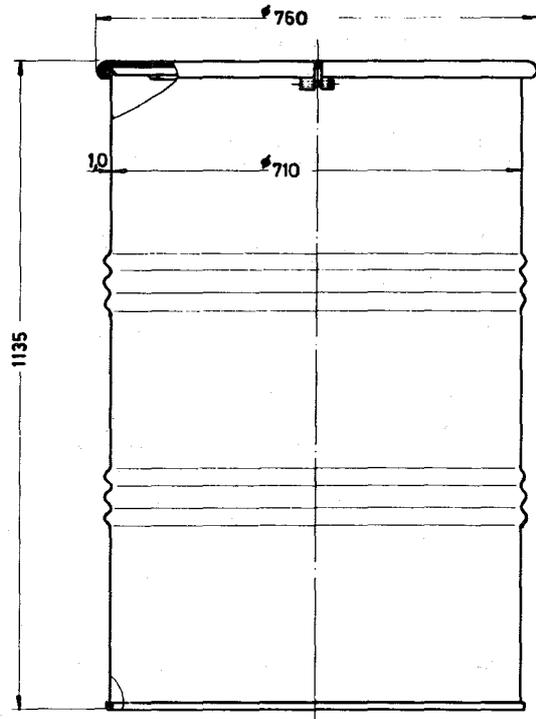
a

Rollsickenfaß 200 l
mit Spannring



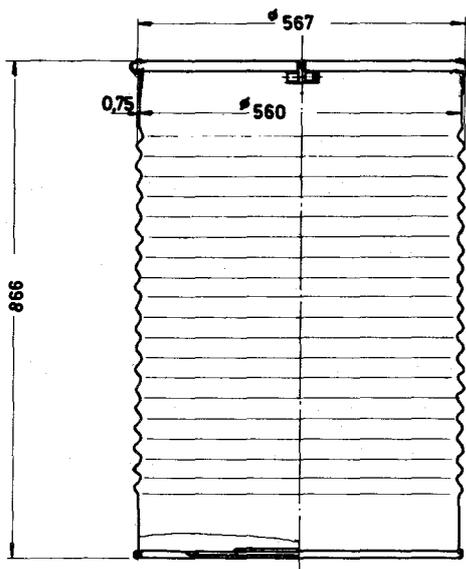
b

Rollsickenfaß 400 l
mit Spannring



c

Blechtrommel 200 l
mit Spannring



d

Blechtrommel 400 l
mit Spannring

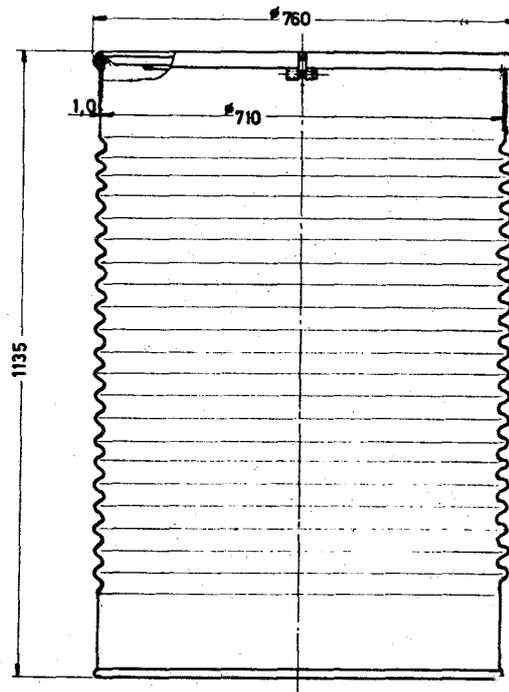
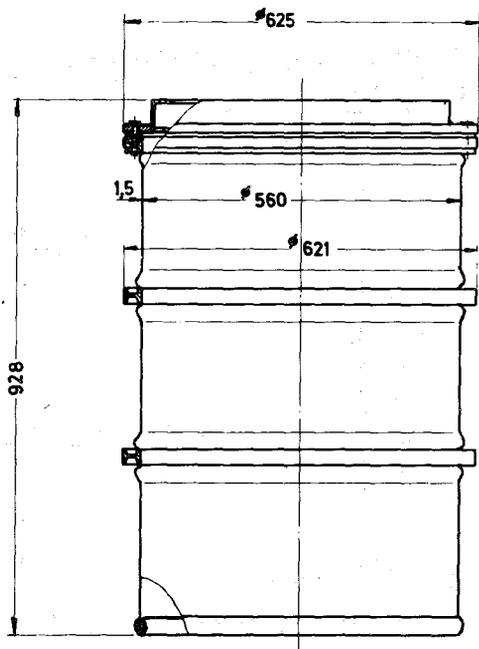
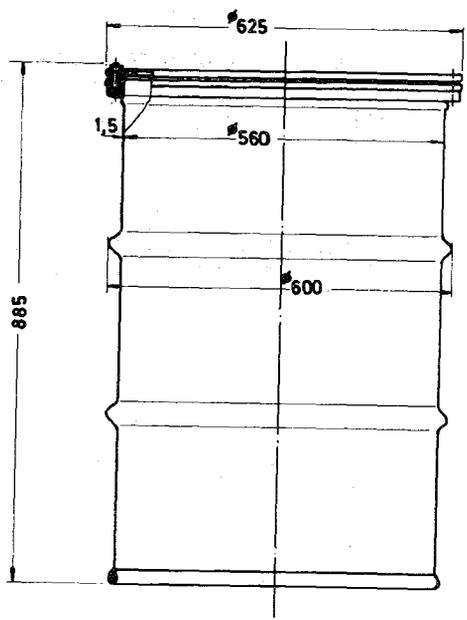


Abb. 42 Für den Transport radioaktiver Abfälle zugelassene Fässer

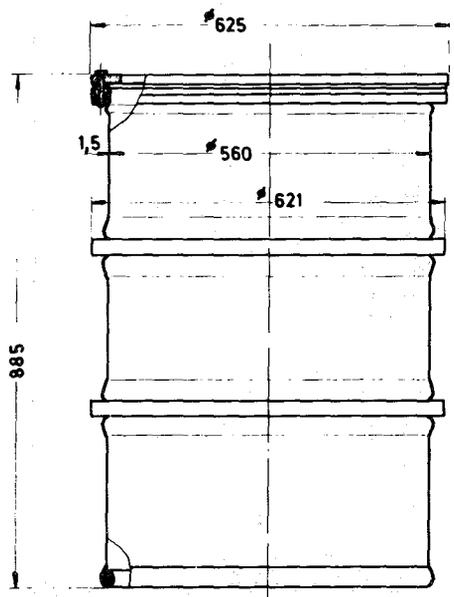
e
Rollreifenfaß 200 l
mit Flanschdeckel u. Winkelring



f
Rollsickenfaß 200 l
mit Flanschdeckel



g
Rollreifenfaß 200 l
mit Flanschdeckel



h
Blechtrommel od. Rollsickenfaß 200 l
mit allseitiger Betonauskleidung
mit Spannring

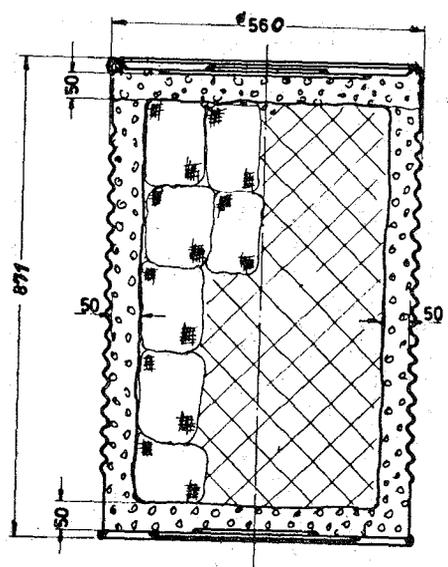
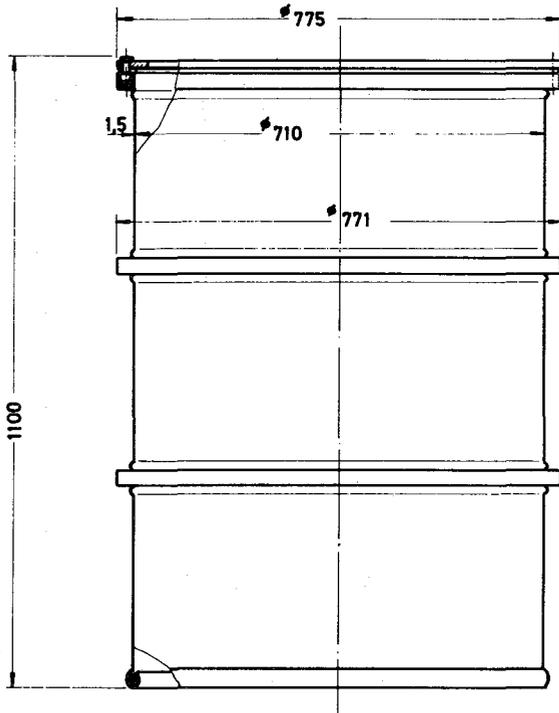


Abb. 42 (Fortsetzung)

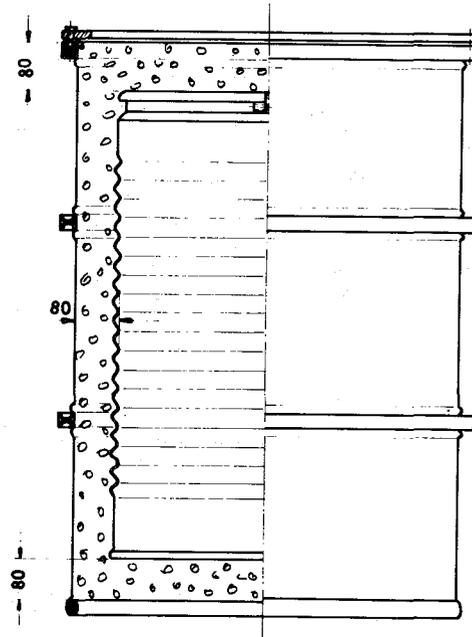
i

Rollreifen-od. Rollsickenfaß 400 l
mit Flanschdeckel



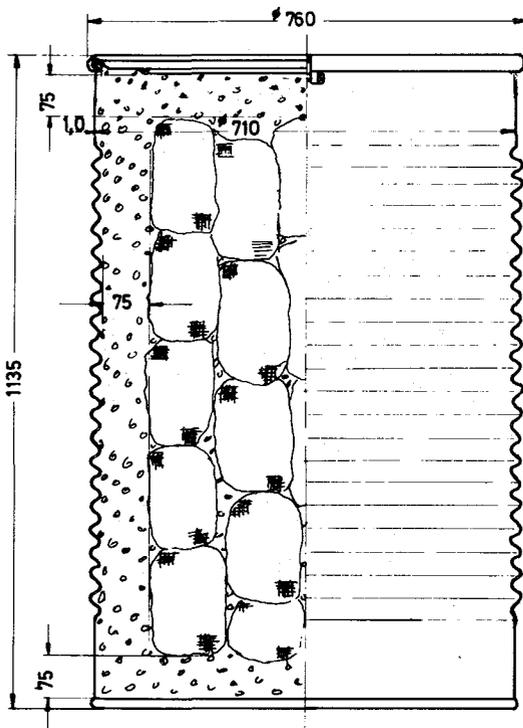
j

Blechtrommel 200 l/Rollreifenfaß 400 l
mit Schraubdeckel



k

Blechtrommel od. Rollsickenfaß 400 l
mit allseitiger Betonauskleidung
mit Spanning



l

Blechtrommel 200 l/Rollsickenfaß 400 l
mit Spanning

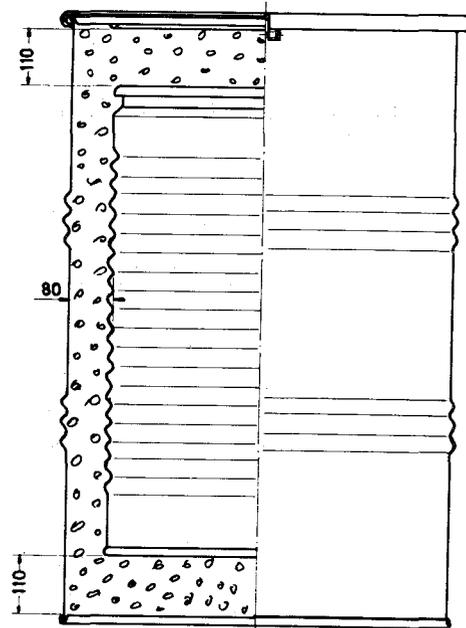


Abb. 42 (Fortsetzung)

2.1 Schwachaktive Abfälle

Die schwachaktiven Abfallfässer werden im pa-System der Deutschen Bundesbahn in EOS-Bahncontainern transportiert, von denen jeder bis zu 14 Fässer oder 5,6 t aufnehmen kann. Sechs EOS-Container werden auf einem Waggon der Type Laabs 588 verladen. Die Oberflächendosisleistung darf an der Wagenkante 200 mrem/h und in einem Meter Abstand 10 mrem/h nicht überschreiten.

Die gleiche Dosisleistungsbegrenzung gilt für das Endlager ASSE. Die Einlagerungsbedingungen lassen jedoch zu, daß bei 10 o/o der Fässer die Oberflächendosisleistung bis zu 1 mrem/h und in einem Meter Abstand 50 mrem/h betragen darf.

2.2 Mittelaktive Abfälle

Mittelaktive Abfälle werden in Stahl- oder Bleibehältern abgeschirmt zum Endlager transportiert. Grundlagen für die Genehmigung von Behältern zum Transport von Abfällen sind die "IAEA Transport Regulations". Diese stellen u.a. an die Behälter die Forderung, daß die Dichtheit erhalten bleiben muß nach:

1. Fall aus 9 m Höhe auf ein Betonfundament;
2. 1/2-stündiges Schadensfeuer.
3. Die Auslaugrate darf nach einer Woche nur $0,8 \cdot 10^{-3}$ Ci/g betragen.

Da die Abfälle in Fässer verpackt sind, konnte für die Auslegung der Behälter folgendes Konzept aufgestellt werden:

1. Abfälle sind in einem kontaminationsdichten Innenbehälter (Faß, Abb. 42 e) eingeschlossen, der die Sicherheitsbestimmungen hinsichtlich Dichtheit (BAM verlangt: Leckrate maximal 10^{-3} [Torr.l.sec⁻¹] oder $0,3$ [N.l.m⁻².sec⁻¹]) und Auslaugbeständigkeit erfüllt.

2. Als γ -Abschirmung dient ein relativ einfacher Behälter mit Stahl- oder Bleiabschirmung, der die Sicherheitsbestimmung in Hinsicht auf Fall- und Feuertest erfüllt.

Um der Genehmigungsbehörde nachzuweisen, daß diese Konzeption und die darauf aufbauende Konstruktion die Forderungen erfüllt, wurden die Fässer eingehenden Dichtheitsprüfungen und Auslaugversuchen vor und nach einem 9 m-Fall auf ein Betonfundament unterzogen. Für die γ -Abschirmung als äußere Umhüllung wurde eine Attrappe aus Gußstahl hergestellt und ebenfalls einem Falltest unterzogen.

Aufgrund dieser Versuche und Tests wurde für den Einzelbehälter E 1 eine Sondergenehmigung vom Bundesminister für Verkehr erteilt. Aufbauend auf den Prüfungen für den E 1 und nach Erstellung rechnerischer Nachweise bzw. Versuchen mit Modellen in kleinerem Maßstab wurden für den Sammelbehälter S7V und den Einzelbehälter E 2 Bauartmuster einer Typ B-Verpackung nach den technischen Vorschriften der Klasse IV b "Radioaktive Stoffe" der Verkehrsträger für Bahn (RID, EVO) und Straße (ADR, GGVS) erteilt.

Von Seiten des Endlagers wurden weitere Anforderungen an die Konstruktion und Auslegung der Behälter gestellt. Wegen der Gegebenheiten bei der Schachtförderung auf der Asse können nur Einzelbehälter mit Nutzlasten bis zu 9,8 t und einer Breite von 1100 mm nach untertage transportiert werden.

In den Einzelbehältern E 1 konnten jedoch die zu erwartenden Abfallmengen nicht transportiert werden. Daher wurde ein Sammelbehälter (S7V) für 7 Fässer entwickelt. Die Auslegung des Sammelbehälters wurde so konzipiert, daß er im Kernforschungszentrum in der Be- und Entladezelle der "FERAB-Anlage" beladen werden kann. Da die ASSE keine Entladezelle besitzt, wurden die Einzelbehälter E 1 dazu verwandt, den Sammelbehälter dort zu entladen und die Abfallfässer nach untertage zum Einlagerungs-ort zu transportieren.

Nach einer genauen Analyse des Abfallaufkommens konnte in Hinblick auf Menge und Aktivität festgestellt werden, daß ca. 70 o/o der mittelaktiven Abfallfässer eine Oberflächendosisleistung von unter 20 rem/h besitzen. Für diese Abfallkategorie ist der Transport im E 1 nicht wirtschaftlich. Um für den Transport eine wirtschaftliche Lösung zu schaffen, wurde für diese Abfallkategorie ein billiger "Wegwerfbehälter" aus Beton, der sogenannte verlorene Betonbehälter, entwickelt.

Für höher mittelaktive Abfälle wurde, aufbauend auf die Erkenntnisse, die mit den Einzelbehältern E 1 gemacht wurden, der Einzelbehälter E 2 mit Bleiabschirmung konzipiert. Er ist jedoch in seinem Gewicht und Durchmesser begrenzt durch das Gewichts- und Maßlimit des Förderkorbs.

Um die Abschirmung den tatsächlichen Erfordernissen optimal anpassen zu können, wurden für den Sammelbehälter verschieden starke Zusatz-Abschirmungen beschafft. Mit diesen Behältern ist ein Transportsystem für mittelaktive Abfälle geschaffen worden, mit dem die für die Abfallfässer notwendige Abschirmung ausgewählt werden kann. Da die Oberflächendosis der Fässer mitunter durch die unterschiedliche Aktivität und Energie der Abfälle nicht exakt vorher bestimmbar ist, kann bei Überschreitung der Oberflächendosisleistung die nächst höhere Abschirmung bzw. Behältertype gewählt werden. So erlaubt dieses System immer unter Wahrung der zulässigen Dosisleistung die Transportkosten so gering wie möglich zu halten.

3. Darstellung des Transportsystems

3.1 Schwachaktive Abfälle

Abfallfässer und -trommeln

Schwachaktive Abfälle können in 200 l- oder 400 l-Blechtrommeln, Rollsicken- oder -reifenfässern eingelagert werden, wie in Abb. 42 zu sehen ist. Für höher schwachaktive Abfälle wurde die Möglichkeit geschaffen, 200 l-Fässer in 400 l-Fässer einzubetonieren. Die Abbildung 43 a bis i geben die Einsatzmöglichkeit der Behälter bei verschiedenen Aktivitäten und Energien sowie bei verschiedenen Fixierungsmaterialien an.

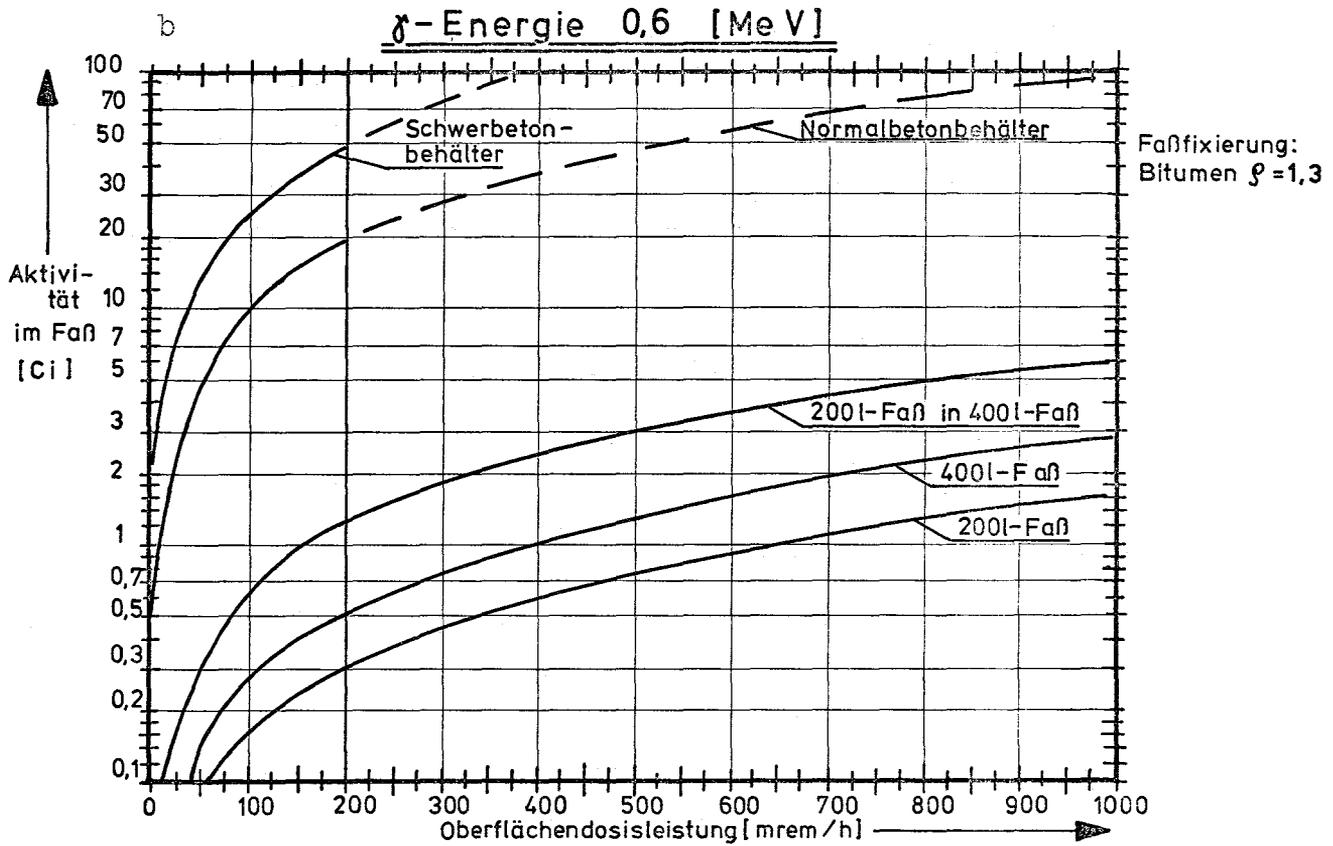
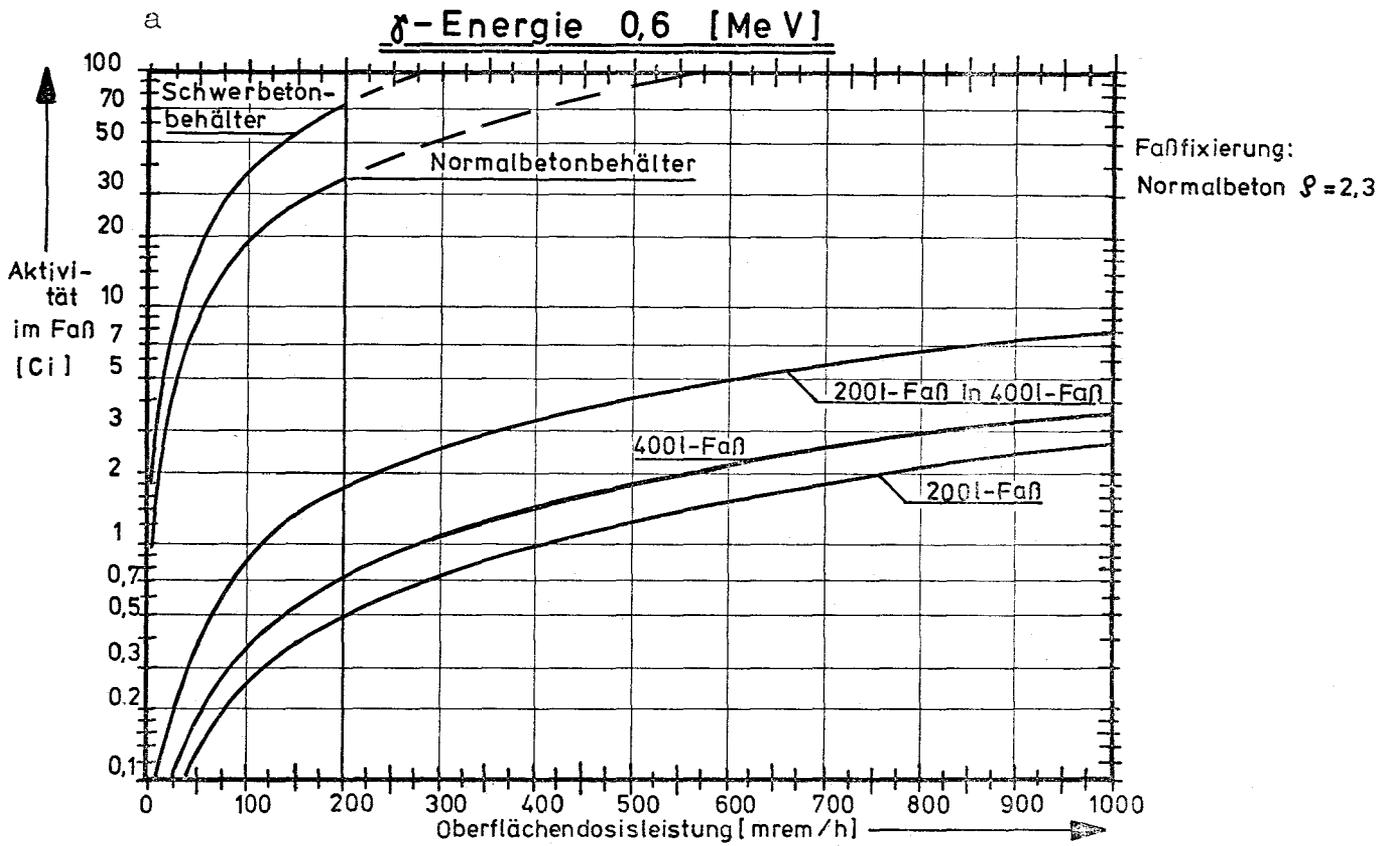


Abb. 43 Einsatzmöglichkeiten für Fässer und "Verlorene Betonbehälter".

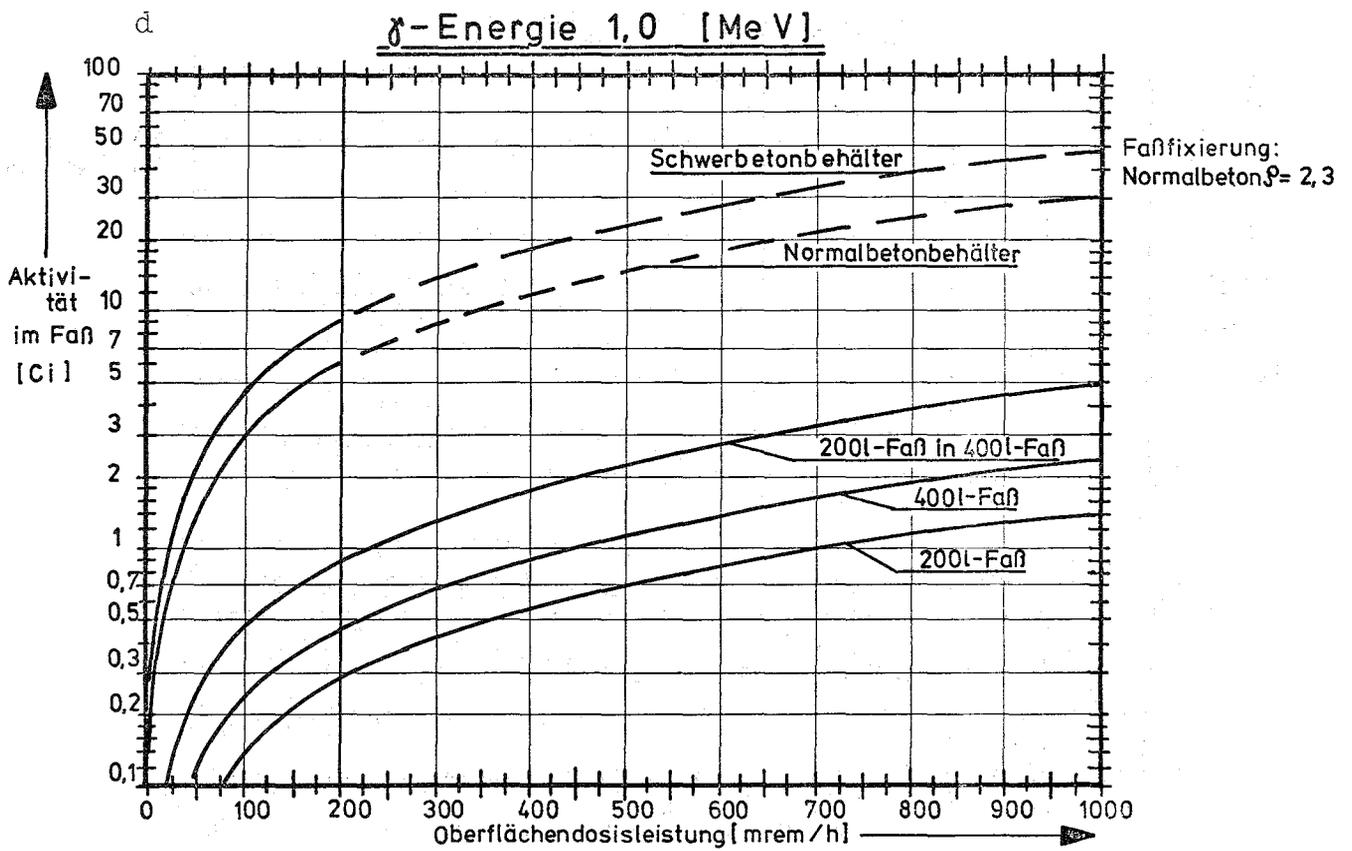
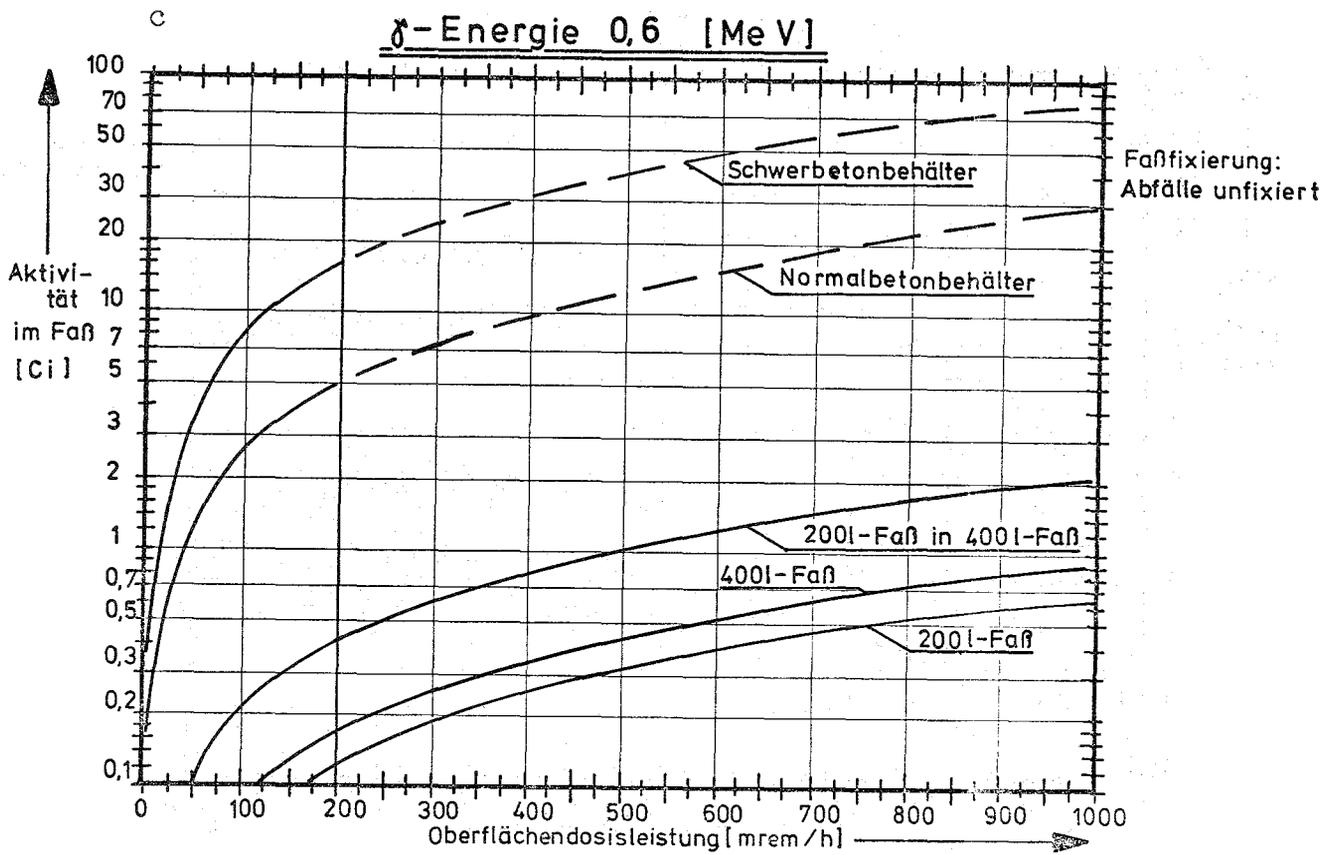


Abb. 43 (Fortsetzung)

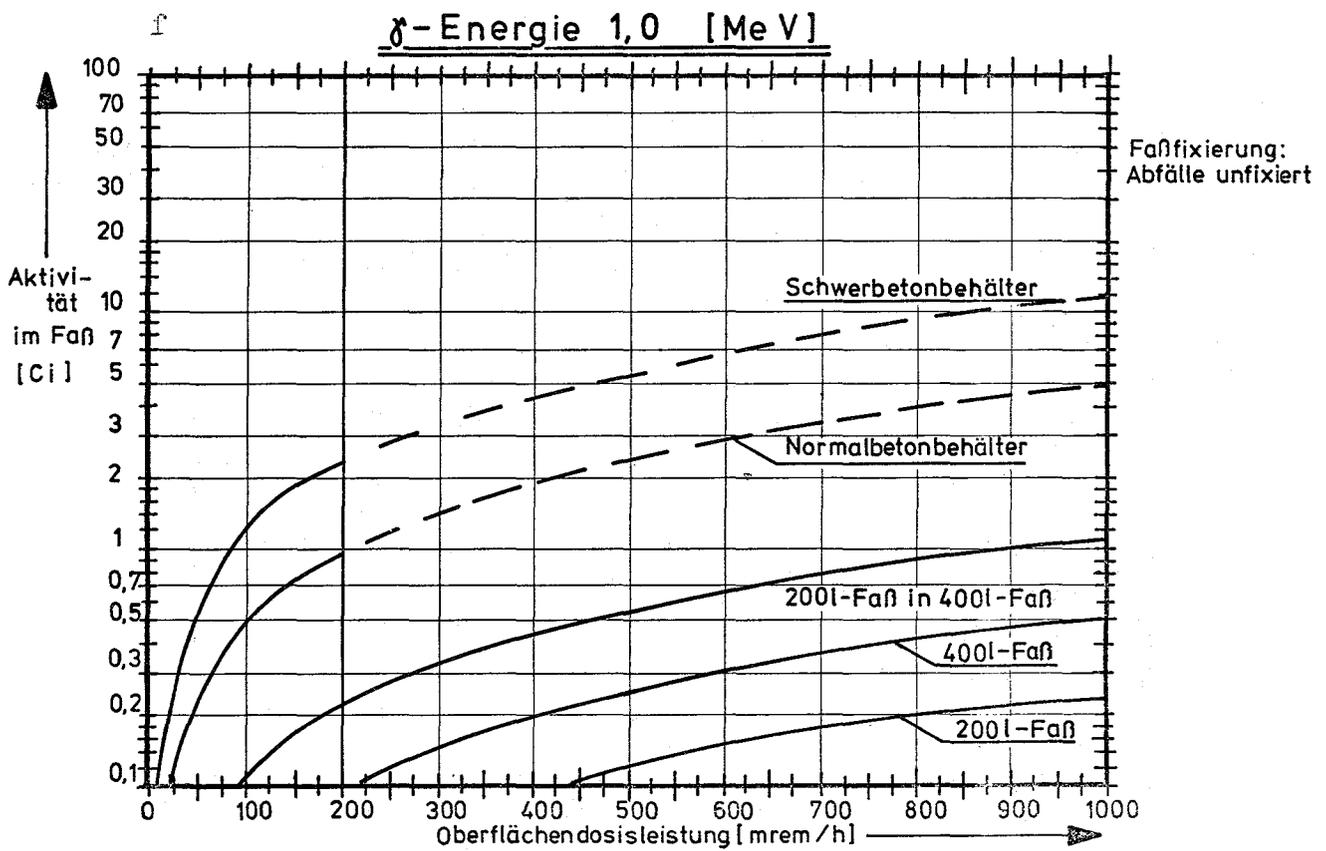
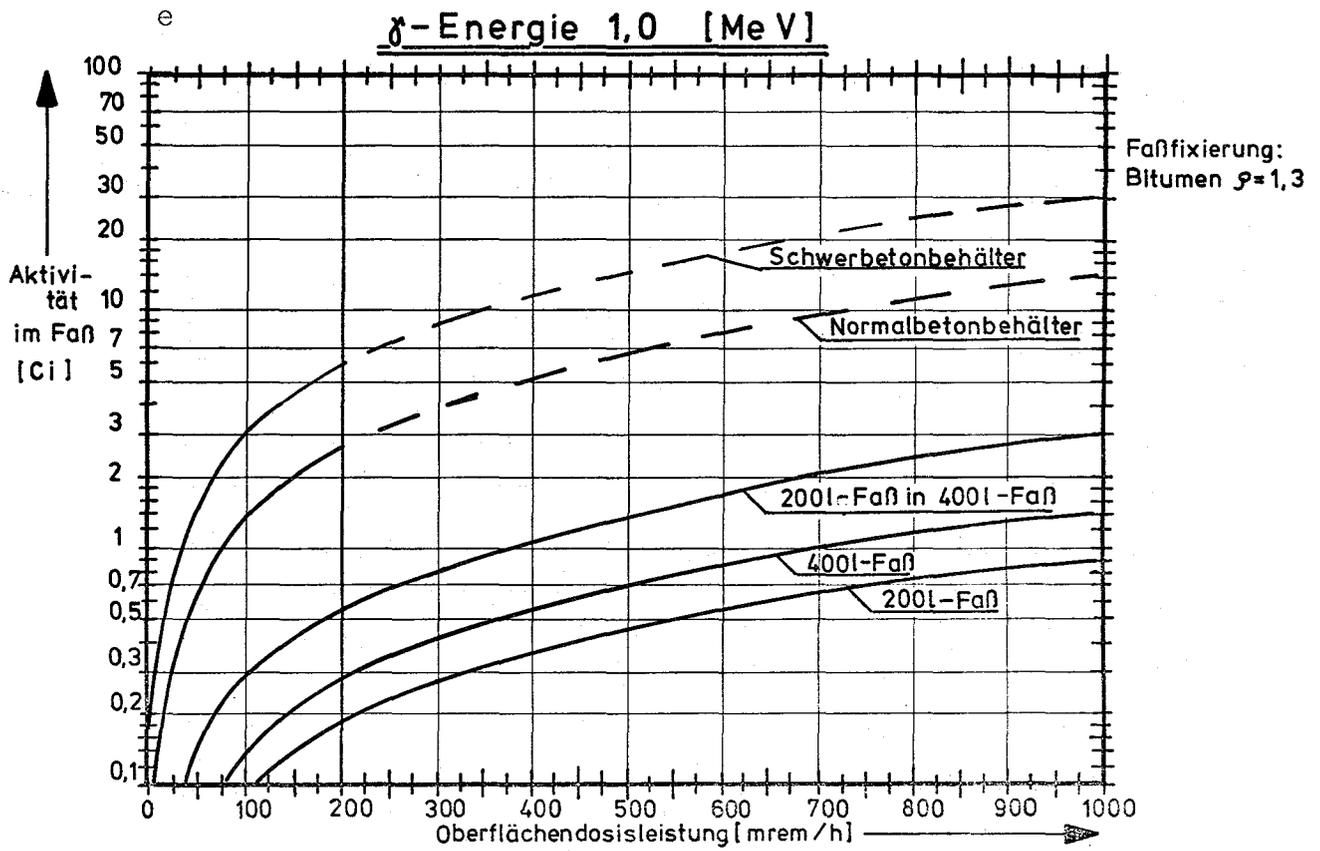


Abb. 43 (Fortsetzung)

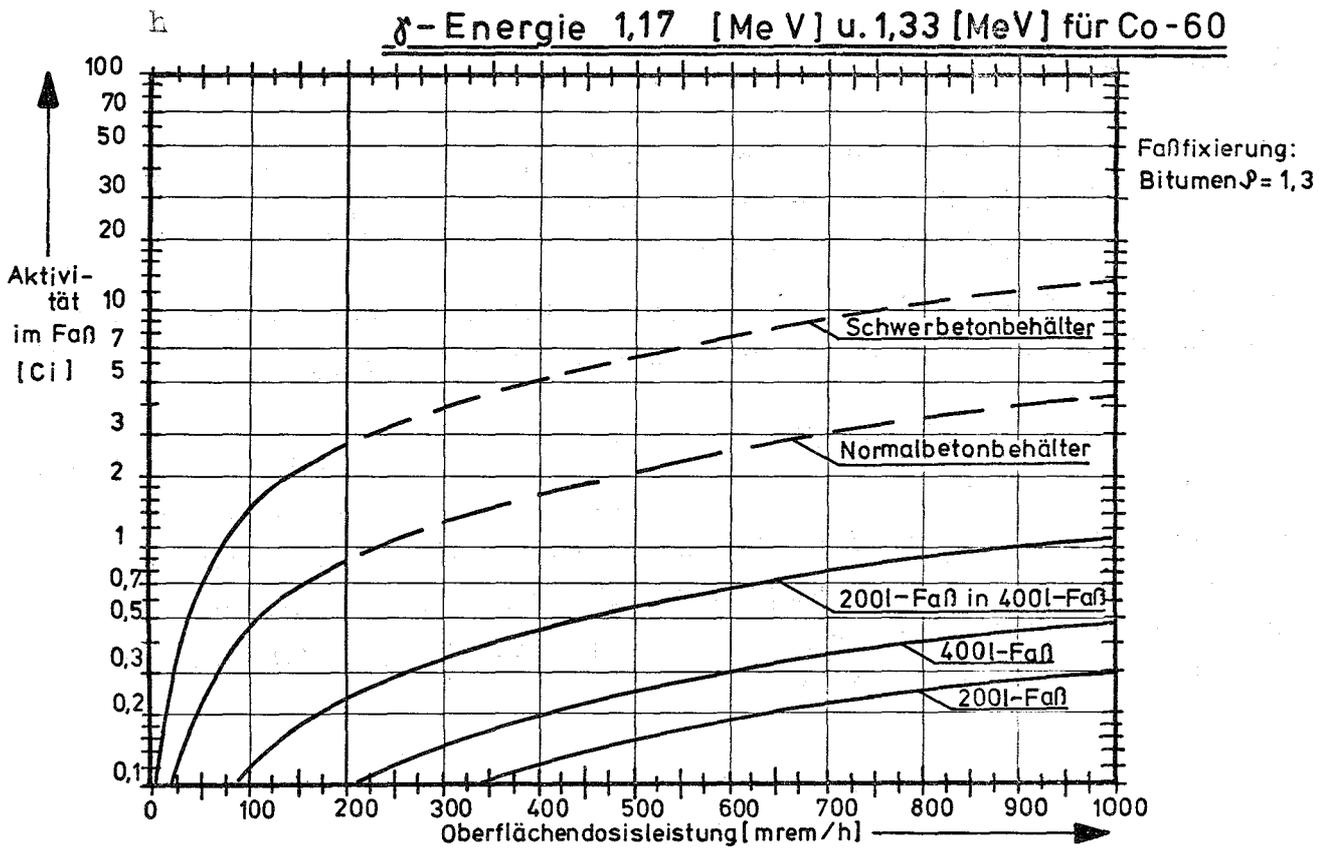
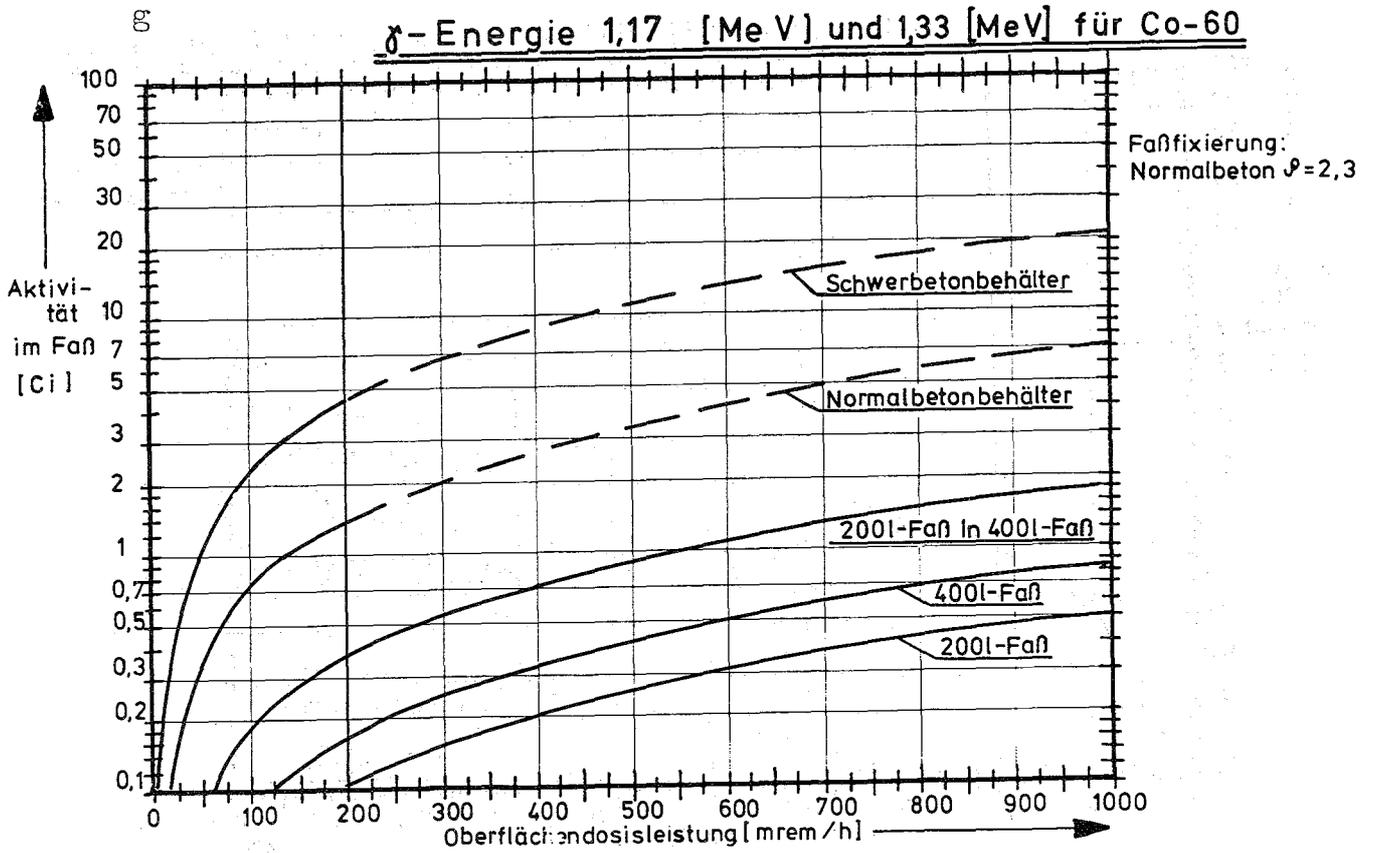


Abb. 43 (Fortsetzung)

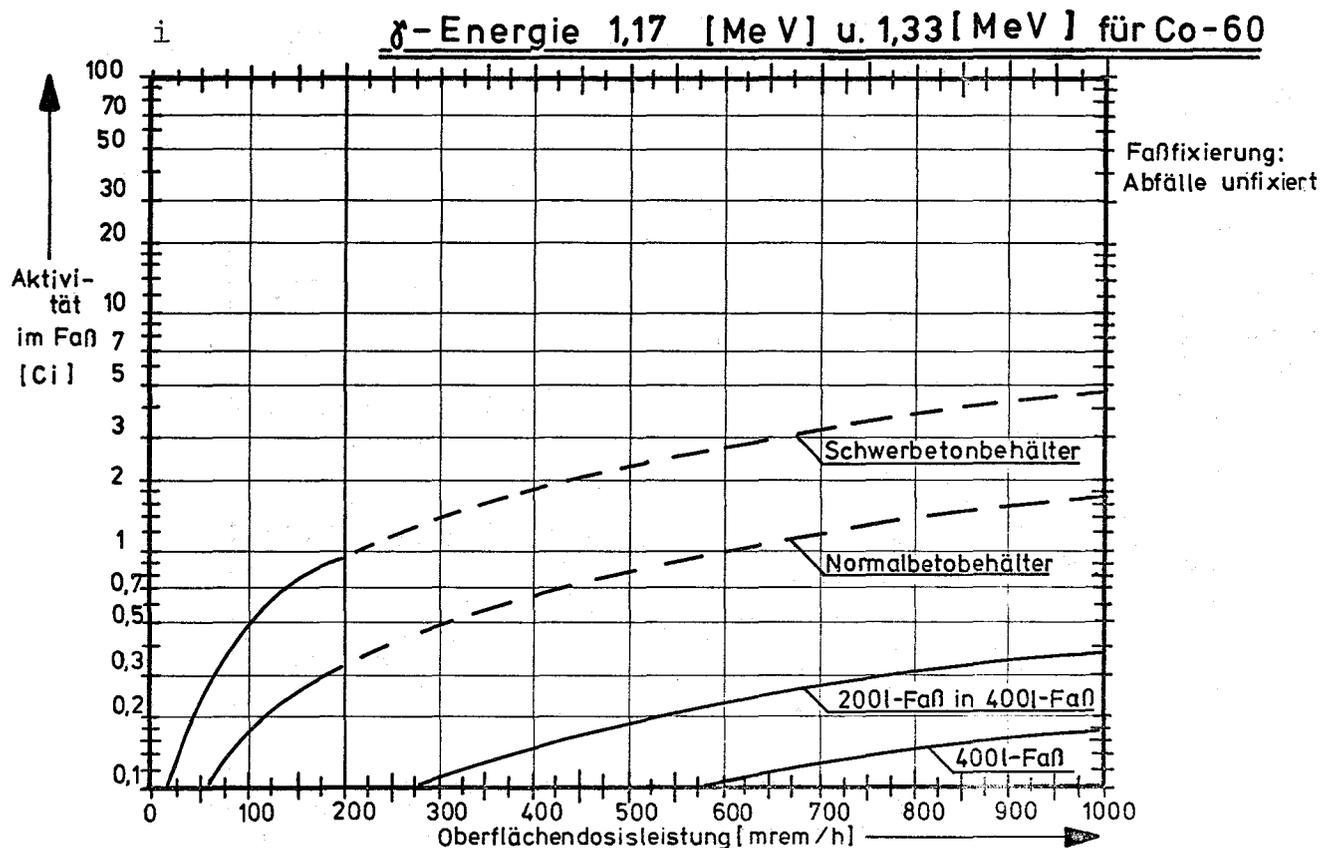


Abb. 43 (Fortsetzung)

Verlorene Betonbehälter

Der "Verlorene Betonbehälter", als Einwegbehälter konzipiert, hat eine Abschirmdicke von mindestens 203 mm Beton. Bei Variation der Betondicke kann auch entsprechend die Aktivität variiert werden. Die Kurven auf Abb. 43 geben die Einsatzmöglichkeiten für Normalbeton ($\gamma = 2,3$) und Barytbeton ($\gamma = 3,5$) an.

In die beim Hersteller vorgefertigten Behälter werden die Abfallfässer eingesetzt und der noch verbleibende Hohlraum mit entsprechendem Beton bis zur Oberkante ausgefüllt. Der Transport erfolgt, wie oben schon erwähnt, in EOS-Bahncontainern, die jeweils zwei Betonbehälter aufnehmen, wenn das Maximalgewicht der Zuladung 5,6 t nicht übersteigt.

3.2 Mittelaktive Abfälle

Einzelbehälter E 1 (Abb. 44)

Der Behälter besteht aus einem zylindrischen Stahlgußmantel (130 mm), einer 25 mm dicken Holzverkleidung als Stoßpuffer für die Fässer, einem Deckel mit darunterhängendem Faßgreifer und einem Bodenschieber (Abb. 45). Für die Handhabung der Behälter ist eine Lastanhängervorrichtung entwickelt worden, die es erlaubt, auf ein Krangeschirr zu verzichten. Dadurch wurde erreicht, daß sich bei Be-, Um- oder Entladevorgängen kein Bedienungspersonal in unmittelbarer Nähe der Behälter aufzuhalten braucht und die Strahlenbelastung des Personals verringert werden konnte.

Die Einsatzmöglichkeiten der Einzelbehälter E 1 geben die Kurven auf Abbildung 46 an.

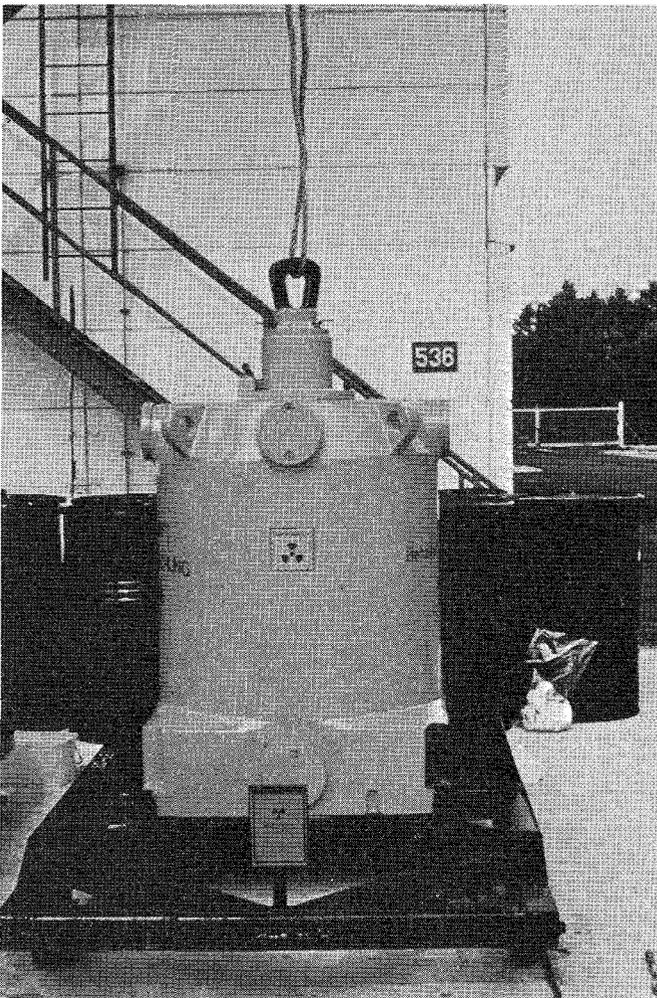


Abb. 44 Einzelbehälter E 1

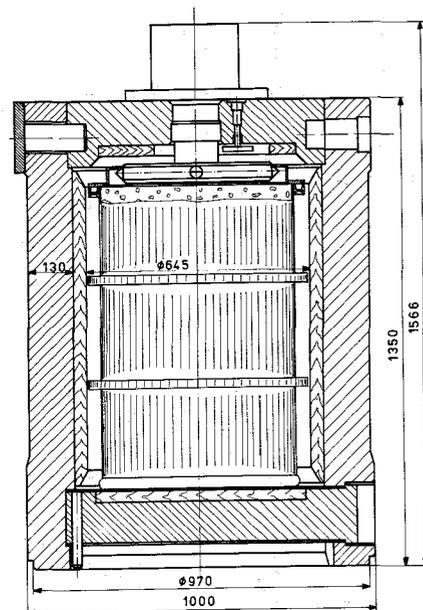


Abb. 45 Schema des Einzelbehälters E 1

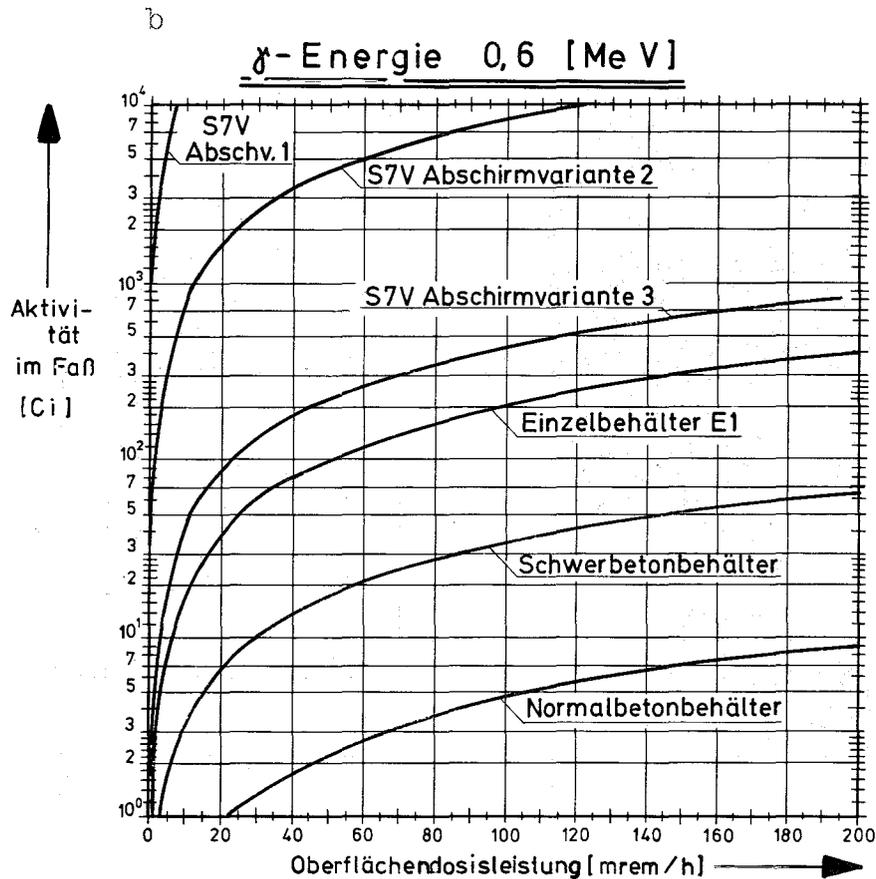
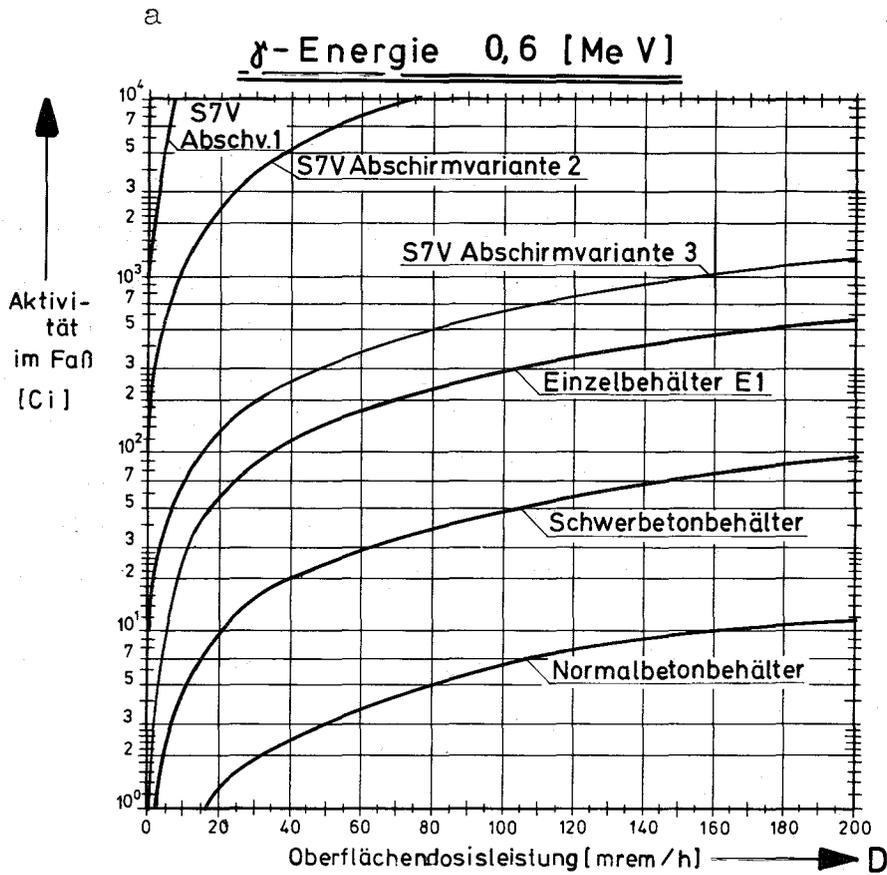
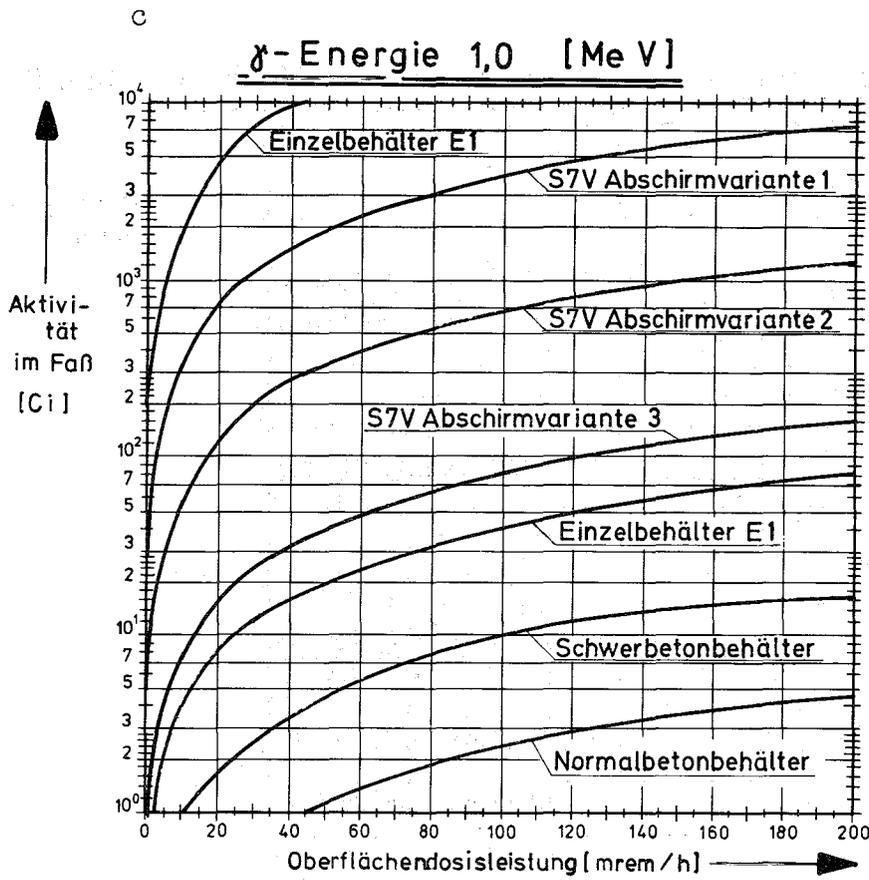
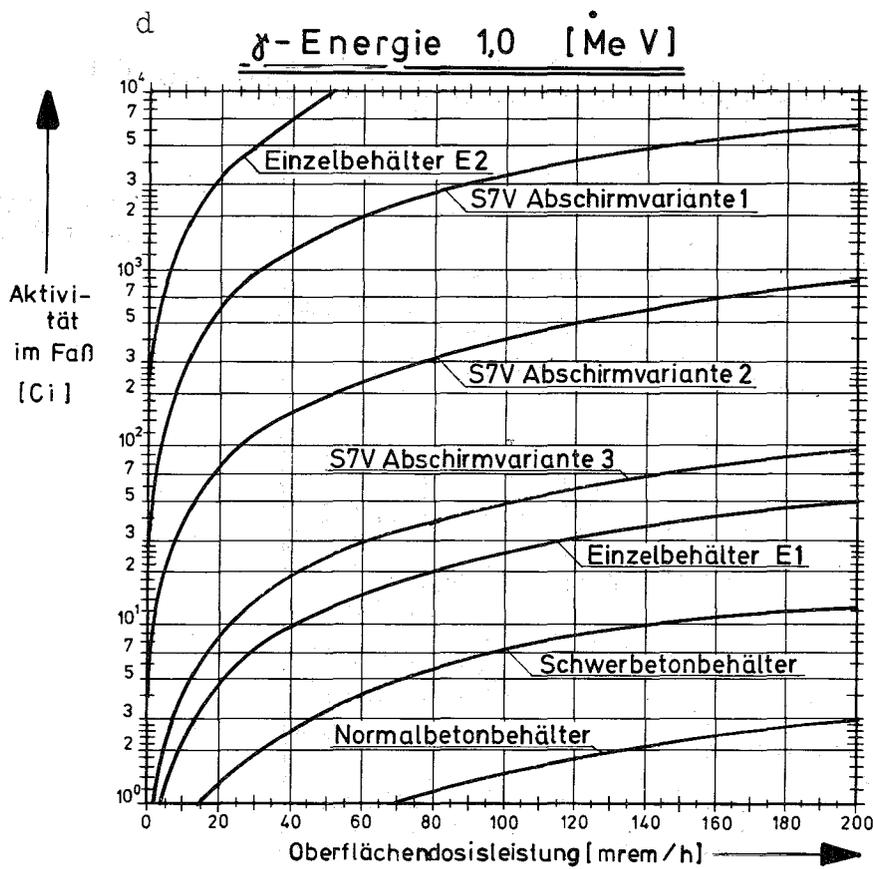


Abb. 46 Einsatzmöglichkeiten für Beton- und Stahl-Abschirm-Behälter



Faßfixierung:
Beton $\beta = 2,3$



Faßfixierung:
Bitumen $\beta = 1,3$

Abb. 46 (Fortsetzung)

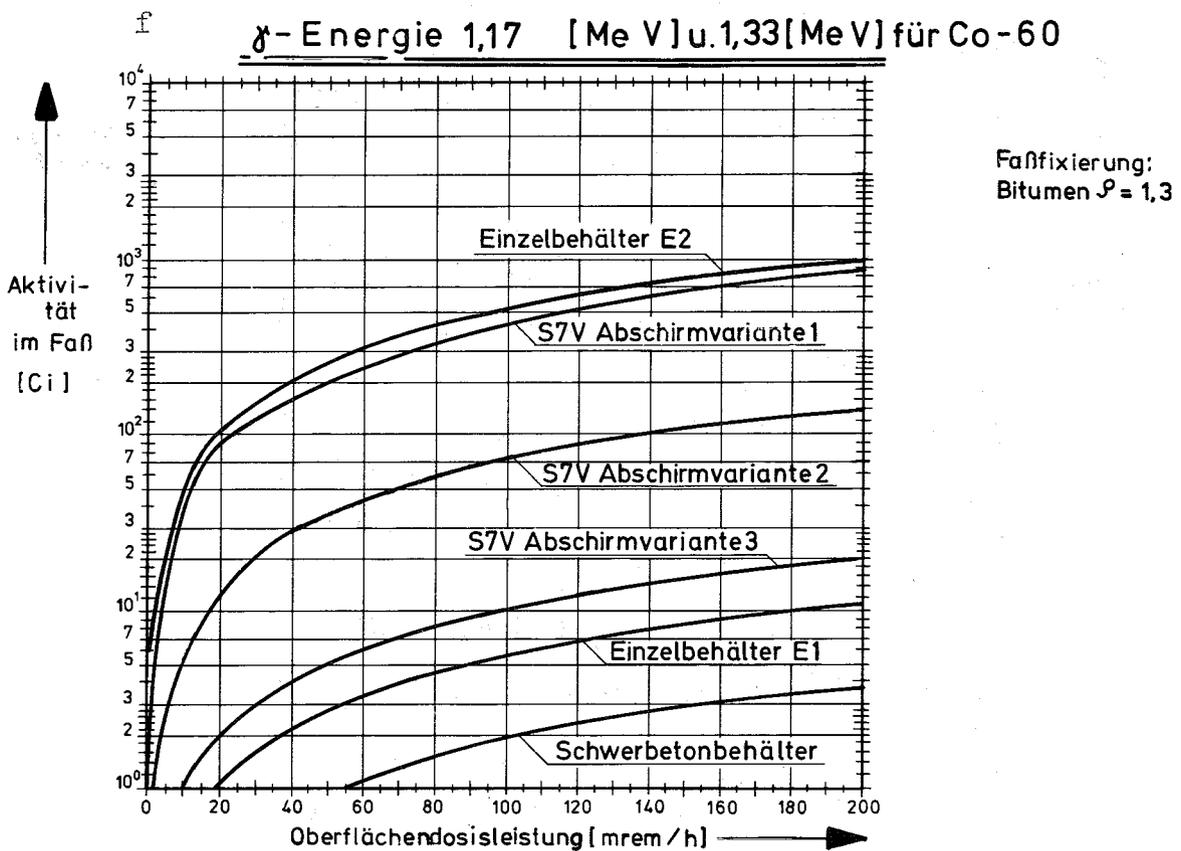
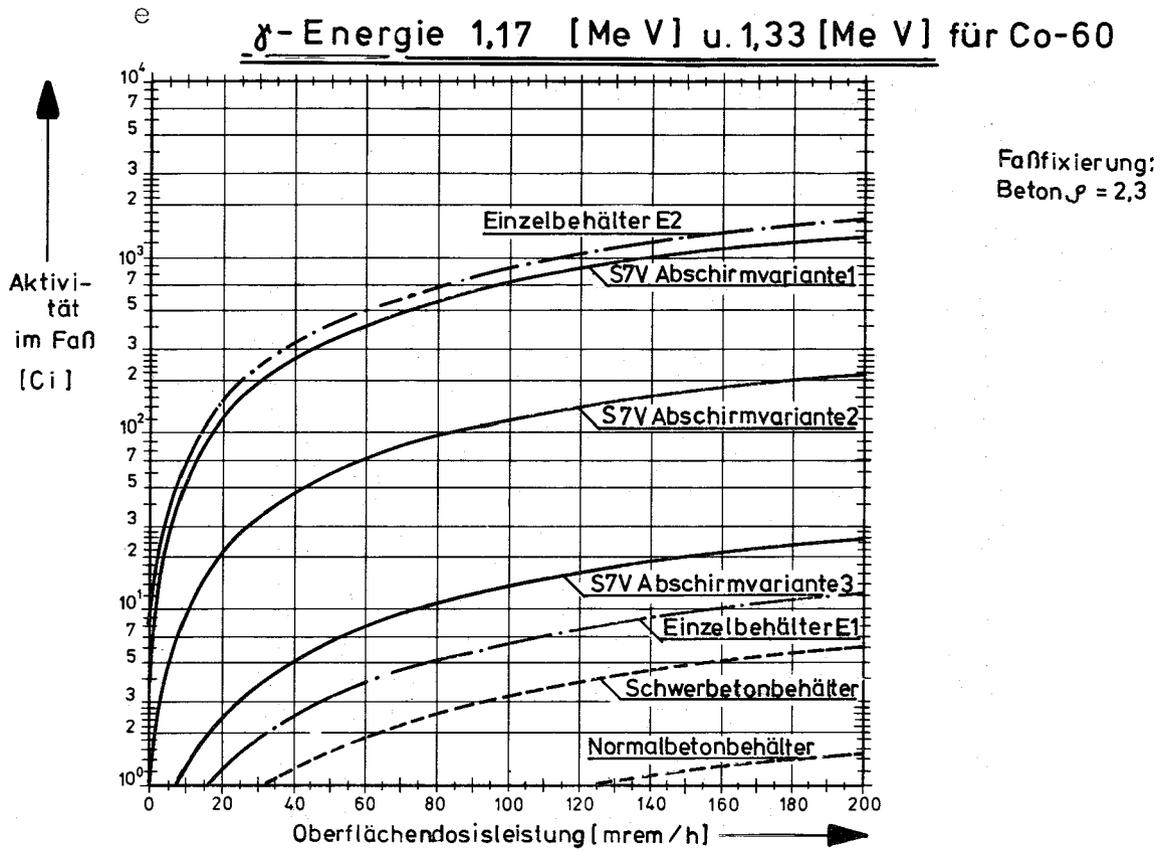


Abb. 46 (Fortsetzung)

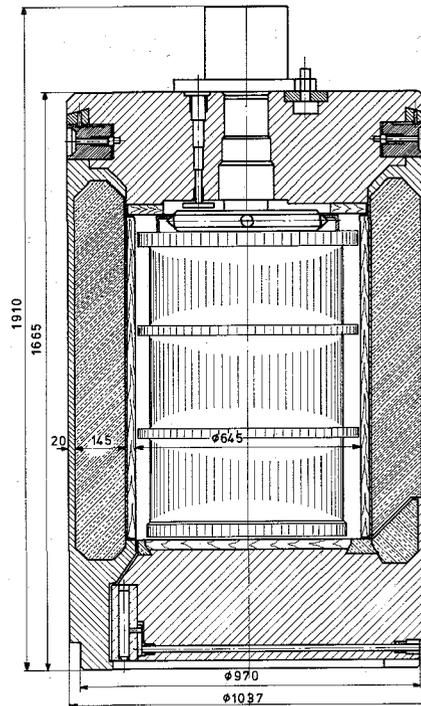
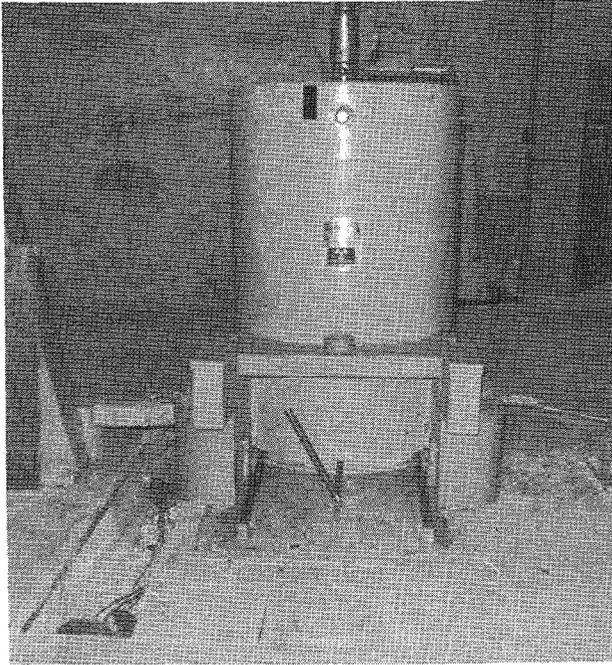


Abb. 47 Einzelbehälter E 2

Abb. 48 Schema des Einzelbehälters E 2

Einzelbehälter E 2 (Abb. 47)

Für höher mittelaktive Abfälle wurde der Einzelbehälter E 2 konzipiert. Der E 2, Eigengewicht 9,2 t, nutzt die maximale Nutzlast der Förderanlage des Schachtes auf der ASSE aus.

Als Abschirmung erhielt der Behälter zwischen einer inneren und äußeren Stahlwand eine Bleifüllung von 145 mm Dicke. Deckel und Schieber wurden aus 320 mm dickem Stahlguß gefertigt (Abb. 48).

Die Kurven auf Abbildung 46 zeigen bei verschiedenen Aktivitäten und Energien sowie Fixierungsmitteln den Einsatzbereich der Einzelbehälter E 2 an.

Sammelbehälter S7V (Abb. 49)

Der Sammelbehälter S7V mit variabler Abschirmung ist in der Lage, 7 Stück 200 l-Fässer in drei verschiedene Abschirmvarianten zu transportieren. Sechs Fässer sind in einem Karussell um ein Mittelfaß positioniert; das siebente in der Mittelposition. Die Handhabung der Fässer erfolgt mit Hilfe des Karussells und eines zweiteiligen Schiebers, der die Be- und Entladung der sechs Außen- bzw. der Innenposition erlaubt.

Das Kernstück des Behälters ist die Abschirmvariante 3 oder der Grundbehälter. Behältermantel und Behälterboden haben eine Wanddicke von 145 mm Stahlguß. Im Gegensatz dazu ist der Deckel für die höchstmögliche Abschirmung mit 240 mm Stahlguß ausgeführt.

Die Abschirmvariante 2 verstärkt den Behälter um 53 mm, so daß dann zusammen mit dem Grundbehälter 198 mm Stahlguß als Abschirmung zur Verfügung stehen. Die maximale Abschirmung des Sammelbehälters ist mit der Abschirmvariante 1 (Grundbehälter und Zusatzabschirmung) mit insgesamt 240 mm Stahlguß erreicht (Abb. 50).

Die einzelnen Abschirmvarianten können mittels eines Krans ineinandergesetzt werden, der Umbau kann in kürzester Zeit ohne besondere Hilfsmittel erfolgen.

Zur Beförderung des Behälters in der Grundform auf Fahrzeugen für den Containerverkehr dient eine 20"- Palette, gefertigt nach den technischen Richtlinien des UIC-Kodex. Der Transport des Behälters mit den zusätzlichen Abschirmungen erfolgt unter Verwendung einer 40"- Palette. Als Transportwaggon der Deutschen Bundesbahn dient die Wagentype Sgjs 716.



Abb. 49

Sammelbehälter S7V

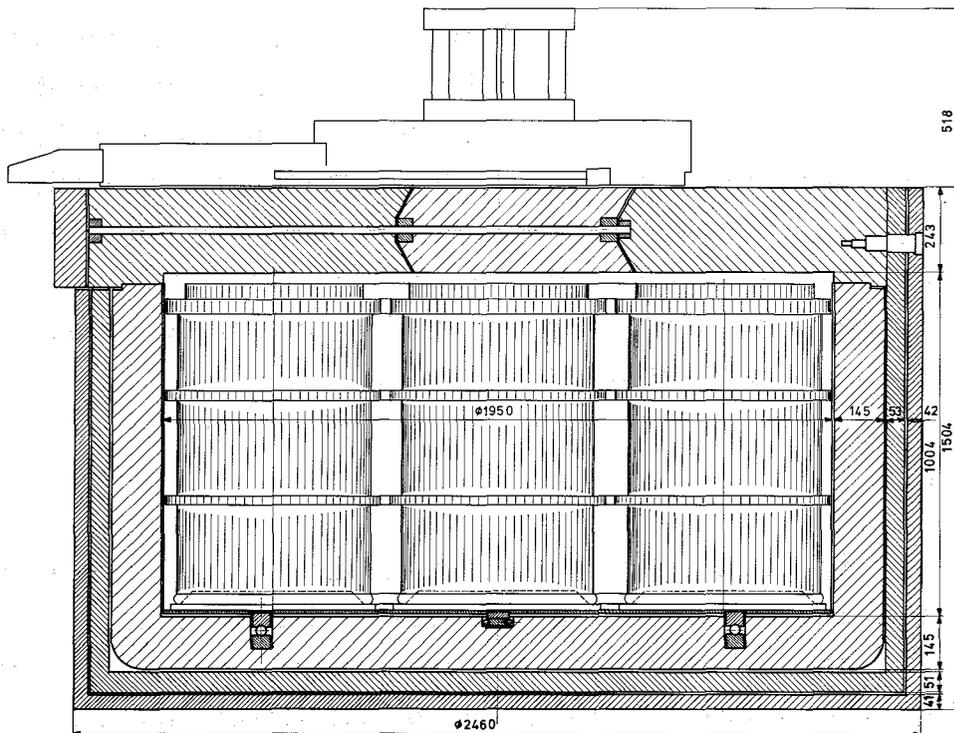


Abb. 50 Schema des Sammelbehälters S7V
(Abschirmvariante 1)

Aus den Kurven auf Abbildung 46 sind die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Abschirmvarianten 3, 2 und 1 zu ersehen.

4. Weiterentwicklung von Abschirmbehältern

4.1 Umladebehälter

Für die Entladung des Sammelbehälters S7V mit Zusatzabschirmung stehen auf der Asse zur Zeit nur die Einzelbehälter E 2 zur Verfügung. Da zur optimalen Ausnutzung der Förderlast der E 2 in seiner äußeren Kontur gegenüber dem E 1 verändert werden mußte, sind für den E 2 Zusatzgeräte beim Entladen notwendig. Der E 2 hat außerdem die Aufgabe, höher aktive Abfälle, für die die Abschirmung des S7V nicht mehr ausreicht, zu transportieren. So werden zur Zeit Umladebehälter konstruiert und gefertigt, die auf der Asse stationiert den S7V ohne Zusatzgeräte entladen und die Abfallfässer einlagern können (Abb. 51).

4.2 Hochaktivbehälter

Der Hochaktiv-Transportbehälter wird ein Prototypbehälter zum Transport von Abfällen, die bei der Aufarbeitung abgebrannter Brennelemente entstehen und in Glas gebunden sind, das in 20 cm Durchmesser dicken und ca. ein Meter langen Edelstahlbehältern dicht eingeschmolzen ist. Der prinzipielle Aufbau der Hochaktiv-Transportbehälter ist ähnlich dem der Einzelbehälter für mittelaktive Abfälle. Die nicht zu vernachlässigende Wärmefreisetzung aufgrund des radioaktiven Zerfalls und das Vorhandensein von Neutronenquellen im Abfall verlangen jedoch die Ergänzung durch Kühlrippen sowie eine Neutronenabschirmung.

5. Ausblick

Mit den beschriebenen Transporteinrichtungen können die im Kernforschungszentrum anfallenden schwach- und mittelaktiven Abfälle transportiert und eingelagert werden. Durch die Aufteilung der Genehmigungserfordernisse auf einen dichten Innenbehälter und einen stabilen abgeschirmten Außenbehälter konnten die Kosten der Transportbehälter in vertretbaren Grenzen gehalten werden.

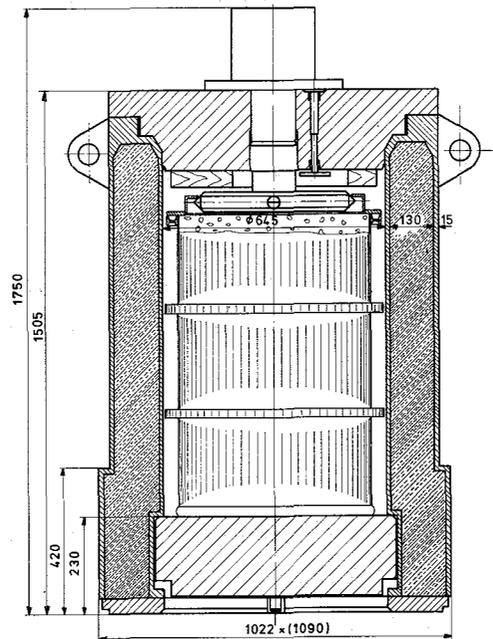


Abb. 51 Umladebehälter U 2

Die Möglichkeit, die Abfallfässer in verschiedene Abschirmbehälter wie verlorene Abschirmung, Einzelbehälter E 1, den Sammelbehälter S7V mit Zusatzabschirmung und den Einzelbehälter E 2 einzusetzen, bedeutet eine hohe Flexibilität bei der Auswahl der für die zugelassene Außendosisleistung notwendigen Abschirmbehälter.

Das System kann in seiner Kapazität so ausgedehnt werden, daß 1978 bei Inbetriebnahme der Kavernenanlage die Einlagerungskapazität bei Bedarf auf ein Vielfaches gesteigert werden kann.

Entwicklung einer Kavernenanlage für die Endlagerung mittelaktiver Abfälle in einer Salzformation

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

Einleitung

Im Jahr 1963 wurde die Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe vom Bundesminister für wissenschaftliche Forschung beauftragt, eine Kavernenanlage für die Einlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Salzformationen zu projektieren.

Als Vorbereitung zur Realisierung dieses Projektes wurden alle Parameter zusammengetragen, untersucht und ausgewertet, die für die Wahl eines geeigneten und sicheren Endlagerstandortes von Bedeutung sind.

Gleichzeitig wurde nach Konsultation verschiedener Bohr- und Bergbauunternehmen das erste technisch realisierbare Konzept einer Anlage zur Kavernenlagerung von schwachaktiven Abfällen entwickelt, und zwar abgestimmt auf einen Salzstock in unmittelbarer Nähe der deutschen Nordseeküste.

Wegen der später erfolgten Arbeitsteilung auf dem Gebiet der Endlagerung von radioaktiven Abfällen zwischen der GfK und der neu gegründeten Gesellschaft für Strahlenforschung mbH in München wurde die GSF Trägerin dieses Projektes. Von der GfK wurde die Projektierung der Prototyp-Kavernenanlage, und zwar zunächst für die Endlagerung von schwachaktiven Abfällen, bis zur Vergabereife fertiggestellt. Das Projekt in dieser Version scheiterte letztlich am Widerstand aus Kreisen der Bevölkerung.

Die Prototyp-Kavernenanlage als Erweiterungsanlage für das Salzbergwerk ASSE

Das Salzbergwerk ASSE dient seit 1957 als Endlager für die Unterbringung von radioaktiven Abfällen. Es wird von der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung betrieben. Die stetige Zunahme der einzulagernden Abfallmengen bei zunehmender Steigerung der spezifischen Aktivität der Abfälle führte zu einem verstärkten Ausbau dieser Betriebsanlage. Voraussetzungen der zukünftigen Abfallentwicklung führten zu dem Ergebnis, daß für das Endlager ASSE vor allem der Ausbau der Schachtförderkapazität vordringlich ist, um den Anforderungen in den kommenden Jahrzehnten gerecht werden zu können. Da eine Kapazitätssteigerung jedoch nur durch die Erstellung eines zweiten Schachtes möglich war, wurde das frühere Konzept einer Kavernenanlage als denkbare Lösung in die Überlegungen einbezogen.

Den Planungen lagen folgende Ziele zu Grunde:

1. Rettungsweg für die Grubenbelegschaft bei Blockierung des Hauptschachtes,
2. Einlagerung mittelaktiver Abfälle durch ein zeit- und personensparendes Verfahren.

Den gestellten Anforderungen wurde durch Umgestaltung der früheren Planungsunterlagen der Kavernenanlage und deren Anpassung an die örtlichen Gegebenheiten der Grube ASSE Rechnung getragen.

Nach Untersuchung der geologischen Verhältnisse und der Wahl eines geeigneten Standortes wurde das Projekt mit dem Niederbringen eines Bohrschachtes im Jahr 1974 begonnen.

Das Projekt wird von GSF und GfK gemeinsam durchgeführt. Die Federführung und die Bearbeitung der bergtechnischen und geowissenschaftlichen Fragen liegen beim Institut für Tieflagerung der GSF. Die kerntechnischen Anlagen und die damit verbundenen Sicherheitsfragen werden von der GfK bearbeitet.

Funktion und technisches Konzept der Kavernenanlage

Die Kavernenanlage (Abb.52) erfüllt sowohl die Funktion einer leistungsfähigen Anlage zur Produktförderung von mittelaktiven Abfällen als auch die der Behelfsförderung für Personen im Notfall. Die nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick über die Auslegung der Anlage:

Güterförderung

Fördergut	-	mittelaktive Abfälle in 200 l-Rollreifenfässern bis 10^5 rem/h Oberflächendosisleistung
Nutzlast	-	max. 1000 kg pro Fass
Förderzüge je Stunde	-	12,4
Schichtförderleistung	-	92 Fässer/Schicht (7,4 h)
Jahresförderleistung	-	ca. 20000 Fässer bei einschichtiger Schachtbelegung

Personenförderung

Stundenförderleistung	-	60 Personen von der 490 m-Sohle nach Übertage
	oder	- 45 Personen von der 750 m-Sohle nach Übertage.

Bei Ausfall der Kavernenanlage während der Benutzung zur Personenförderung steht zur Rettung der im Förderkorb befindlichen Personengruppe eine Notfahrtanlage, bestehend aus einer kompletten Eintrommelwinde mit Notfahrkorb, zur Verfügung.

Das technische Konzept dieser Kavernenanlage beruht auf den bisherigen Erfahrungen der Abfallagerung und berücksichtigt, soweit dies möglich war, die zukünftig zu erwartende Entwicklung. Bei der Auslegung der übertägigen Anlagen, vor allem bei der Technik der Abfallübernahme, wurde davon ausgegangen, daß die zum Antransport der mittelaktiven Abfälle zu verwendenden

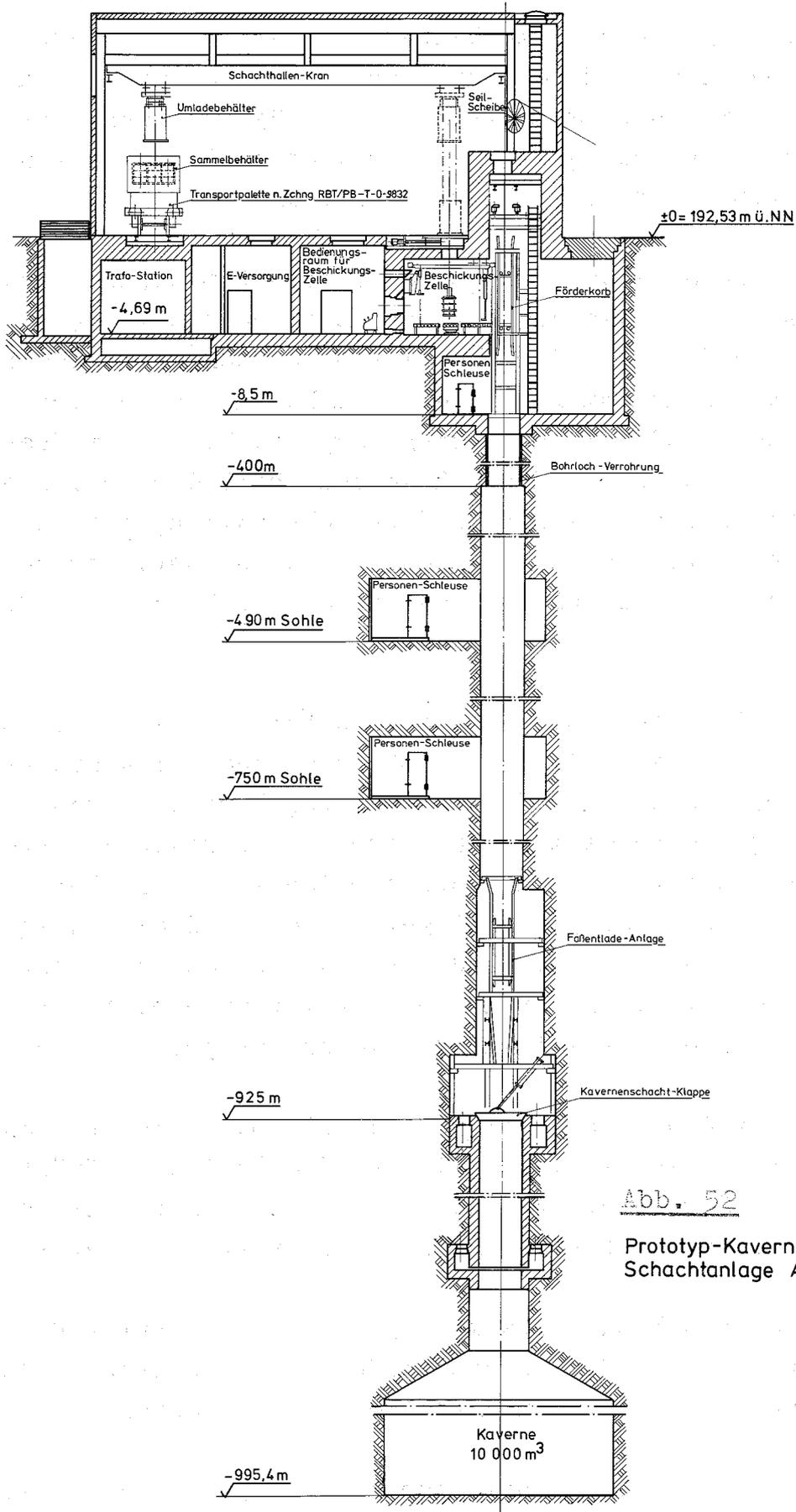


Abb. 52

Prototyp-Kavernenanlage
Schachtanlage ASSE 4

Einzel- bzw. Sammelabschirmbehälter den jetzt im Einsatz befindlichen Behältertypen entsprechen. Nur durch diese Standardisierung der Abschirmbehälter war es möglich, den Einlagerungsablauf, der weitgehend automatisch gesteuert abläuft, leistungsoptimal und wirtschaftlich auszulegen.

Die gesamten Abfälle der Kategorie mittelaktiv werden zukünftig auf dem Schienenweg dem Betrieb ASSE zugestellt, und zwar in typisierten Einzel- oder Sammeltransportbehältern. Während der Abfallübernahme innerhalb der Schachthalle verbleiben die Sammeltransportbehälter auf ihren Waggons. Mit einem Übernahmebehälter, der an einer Kranbrücke innerhalb der Schachthalle montiert ist, werden die Abfallfässer übernommen, bis zu einer Heißen Zelle verfahren und in diese eingeschleust. Der Übernahmebehälter ist für Abfälle von ca. 250 mm Wanddicke (Stahl) geeignet.

Die Heiße Zelle selbst befindet sich unterhalb der Schachthalle im Kellergeschoß bei - 4,68 m. Decke und Wände sind aus Beton von 1 m Stärke gefertigt. Ebenfalls unter Flur befinden sich die Räume für die Fördermaschine, für die elektrische Stromversorgung mit Schalt- und Transformatoreinheiten, die Lüfter- und Filterstation, das Leerfaßlager sowie der Bedienungsgang zur Überwachung, Steuerung und Handhabung derjenigen Anlagenteile in der Heißen Zelle, die nicht in das Automatikprogramm der Gesamtanlage wegen ihrer speziellen Funktionen integriert sind.

Für den Faßtransport innerhalb der Heißen Zelle ist ein System von Rollenbahnen installiert, mit dem die Rollreifenfässer unmittelbar zur Förderkorb-Beschickanlage, zu einer Faßaufschraubanlage oder zu einer Faßspeicherbahn transportiert werden können.

Mit Hilfe der Beschickanlage wird jeweils ein Abfallfaß bei anstehendem Förderkorb der Schachtförderanlage zugeführt. Während der Förderphase ist der Schachtfüllort verschlossen.

Rollreifenfässer, deren Inhalt separat in 175 l-Blechtrommeln verpackt ist, können durch eine Aufschraubautomatik geöffnet

und ein Einsatzbehälter aus dem Fass entnommen werden. Bei dieser Art der Abfallverpackung können Kosteneinsparungen durch die Rückgewinnung der nur für den Überlandtransport notwendigen Rollreifenfässer erzielt werden. Die für weitere Einsätze wiederverwendbaren Leerfässer werden außerhalb der Heißen Zelle auf mögliche Kontamination überprüft und in einem Leerfaßlager gestapelt.

Die Kavernenanlage ist des weiteren dafür ausgelegt, daß auch Abfälle, die in E1- oder E2-Einzelabschirmbehältern der ASSE angeliefert werden, eingelagert werden können. Mit Hilfe der Krananlage vom Schacht ASSE 2 können diese Behälter vom Waggon oder LKW abgehoben und auf den Zellenschieber aufgesetzt werden. Mit dem zu dieser Anlage gehörenden 1 t-Kran werden die Abfallfässer dann in die Zelle eingeschleust.

Im Ausnahmefall, jedoch mit erheblichem technischen Aufwand können auch Einzelabschirmbehälter mit Gewichten bis zu 10 t komplett in die Zelle eingebracht und dort unter Strahlenschutzbedingungen entleert werden. Dies wäre z.B. dann notwendig, wenn ein Abschirmbehälter durch Beschädigungen am Verschlusssystem des Bodenschiebers nur durch Herausnahme des Abfallfasses nach oben entleert werden kann.

Die Beschickung des Schachtförderkorbes erfolgt vollautomatisch innerhalb der Zelle. Nach diesem Vorgang wird der Förderkorb mit Fahrgeschwindigkeiten bis zu 8,4 m/sec zur Faßentladestation bei Tiefe 926 m (Niveau Kavernenabdeckklappe) abgesenkt und dort selbständig entladen. Die Abfallfässer stürzen im freien Fall durch einen 35 m langen Kavernenschacht bis in die darunterliegende Lagerkaverne.

Der Ansatzpunkt für den Kavernenschacht befindet sich ca. 50 m westlich des Schachtes ASSE 2. Er wurde durch die Deckgebirgsschichten bis zu 400 m als Großlochbohrung niedergebracht. Der darunterliegende Schachtteil sowie die Kaverne selbst werden bergmännisch aufgefahren.

Die Kaverne soll die Form eines gestreckten Rotationsellipsoiden mit aufgesetztem Kreiskegel erhalten und wird für ein Volumen von 10.000 m^3 ausgelegt. Ihre Sohle liegt nach Fertigstellung bei einer Teufe von etwa 995 m.

Die Kavernenanlage befindet sich zur Zeit in Bau. Nach der Zeitplanung kann mit ihrer Fertigstellung im Jahre 1978 gerechnet werden.

Sicherheitstechnische Maßnahmen

Die Kavernenanlage mit ihrem Schacht und der Lagerkaverne stellt ein in sich gegenüber der jetzigen Grube ASSE abgeschlossenes System dar und kann unabhängig von dieser betrieben werden.

Um sicherzustellen, daß keine radioaktiven Stäube unkontrolliert aus dem Lagerraum über die Schleusen der 750 bzw. 400 m-Sohlen in das Bewetterungssystem der Grube oder über den Schacht in die Atmosphäre gelangen können, ist die Installation eines ausreichend bemessenen Lüftungs- und Filtersystems mit Reserveeinheiten vorgesehen. Kontroll- und Überwachungsgeräte geben die Gewähr dafür, daß bei Fehlern in diesem Anlagenteil Warneinrichtungen ansprechen. Der eigentliche Kavernenraum, in dem die radioaktiven Abfälle lagern, ist nicht belüftet.

Mit Hilfe umfangreicher Meßeinrichtungen werden alle notwendigen Daten ermittelt, die zur laufenden Überwachung des eingelagerten Abfallgutes und dessen möglicher Folgeprodukte benötigt werden. Durch die Auswertung der Meßergebnisse ist es möglich, regulierenden Einfluß auf Menge, Abfallart, Aktivität usw. während der gesamten Befülldauer der Kaverne zu nehmen.

Untersuchungen zur Sicherheit bei der Endlagerung von spaltproduktthaltigen Bitumen- und Zementprodukten in der Prototyp-Kaverne

E. Smailos, W. Diefenbacher

Für die Versuchseinlagerung von mittelaktiven Abfällen wird in Zusammenarbeit zwischen der GSF und der GfK im Salzbergwerk ASSE II eine Prototyp-Kaverne gebaut.

Vor der Endlagerung von bituminierten und zementierten radioaktiven Abfällen in Salzkavernen sind Untersuchungen zur Sicherheit durchzuführen.

Auf Grund der radiolytischen Zersetzung von Bitumen und Zement können sich je nach spezifischer Aktivität und Alter der fixierten Radionuklide Gase (vorwiegend H_2 bzw. H_2 und O_2) bilden, die nach einigen Jahren Lagerzeit im Gemisch mit der Kavernenluft im Bereich der unteren Zündgrenze (4 Vol. o/o H_2 in Luft) liegen könnten, wenn ein Luftwechsel in der Kaverne nicht vorgesehen ist. Die Zerfallswärme der fixierten Radionuklide könnte zu einer Erwärmung der Bitumenprodukte führen, die das Erweichen von Bitumen und dadurch die Freisetzung leicht flüchtiger Bitumenbestandteile und eventuell eine Entmischung als Folge haben könnte.

Ziel dieser Untersuchung ist es, die Grenzwerte für die spezifische Aktivität in bituminierten und zementierten Abfällen zu bestimmen, bei denen unter den Bedingungen der Lagerung in der Prototyp-Kaverne sowohl die Bildung eines zündfähigen Radiolysegas/Luft - Gemisches als auch eine unzulässige Erwärmung der Abfallprodukte vermieden wird. Hier wird über die Ergebnisse von Berechnungen zur Bildung von Wasserstoff durch Radiolyse aus spaltproduktthaltigen bituminierten und zementierten Abfällen in der Prototyp-Kaverne berichtet.

Zur Berechnung der Menge des durch Radiolyse gebildeten Wasserstoffs aus Bitumen- und Zementprodukten wurde mit Hilfe eines Rechenprogramms (W. Comper/RBT) die von Bitumen/ NaNO_3 -Gemischen und Zement/Nitratlösung-Gemischen absorbierte Strahlendosis in Abhängigkeit von der Lagerzeit für verschiedene spezifische Aktivitäten der Produkte und verschiedenes Alter der fixierten Spaltprodukte bestimmt. Die Spaltproduktausbeuten bei der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen und die Zerfallsdaten der Spaltprodukte wurden der Literatur entnommen [23,24,25,26]. Mit den errechneten Werten für die absorbierte Strahlendosis und unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Untersuchungen von Kluger [27,28] zur Bildung von radiolytischem Wasserstoff bei der Bestrahlung von Bitumen/ NaNO_3 -Gemischen und Zement/alkalische Nitratlösung-Gemischen wurde die Wasserstoffbildung in einem 175 l - Faß während der Lagerzeit berechnet. Es wurden dabei folgende Parameter zugrunde gelegt:

Fixierte Abfälle aus LWR-Brennelementen (33.000 MWd/t, 30 MW/t)

Produktzusammensetzung:

Bitumen: Mexphalt 15/ NaNO_3 (50 Gew. o/o Salzgehalt)
Zement: Portlandzement PZ 275/alkalische Nitratlösung
(28,5 Gew. o/o Salzgehalt),

Produktdichte:

Bitumenprodukte: 1,5 kg/l

Zementprodukte: 2,0 kg/l

Alter der fixierten Spaltprodukte: 0,5; 1 und 2 Jahre

Spezifische Aktivität der Abfälle: 0,02 bis 1 Ci/l

Wasserstoffbildungsrate:

Bitumen: $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Mrad} \cdot \text{g}$ [27]

Zement: $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Mrad} \cdot \text{g}$ [28]

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, daß mit steigender spezifischer Aktivität sowie mit zunehmendem Alter der Spaltprodukte in den Abfällen (bei gleicher spezifischer Aktivität) die absorbierte Strahlendosis und infolgedessen die Wasserstoffbildung zunimmt. Die Ergebnisse der Berechnungen der integralen absorbierten Strahlendosis und der Wasserstoffbildung in einem mit Bitumen- bzw. Zementprodukten gefüllten 175 l-Faß in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei einer spezifischen Aktivität von 0,1 Ci/l für 0,5; 1 und 2 Jahre alte Spaltprodukte sind in Abb. 53 und 54 dargestellt. Aus Abb. 53 geht hervor, daß von den z.Zt. im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellten mittelaktiven Bitumenprodukten (mittlere spezifische Aktivität ca. 0,1 Ci/l, Alter der fixierten Spaltprodukte ca. 0,5 a) eine Dosis von etwa $3,3 \cdot 10^6$ rad bis zum totalen Abklingen der Radioaktivität der Spaltprodukte absorbiert wird, was zu einer integralen Wasserstoffbildung von etwa 2,3 l in einem 175 l-Faß führt. Bei der Fixierung der mittelaktiven Abfälle (0,1 Ci/l, 0,5 a) in Zement würde die von den Zementprodukten absorbierte Strahlendosis $2,5 \cdot 10^6$ rad und die Wasserstoffbildung in einem 175 l-Faß nur etwa 0,15 l betragen (Abb. 54). Die unerwartet geringen Mengen an radiolytisch gebildetem Wasserstoff aus den Zement/Nitratlösung-Gemischen lassen sich durch die Abbindung des größeren Teils des gebildeten Wasserstoffs durch die Nitratlösung erklären ("Wasserstoff-Rekombination").

Die Werte der absorbierten Strahlendosis und der Wasserstoffbildung in einem mit Bitumenprodukten von 1 Ci/l gefüllten 175 l-Faß während der Lagerzeit bei 0,5; 1 und 2 Jahre alten Spaltprodukten liegen etwas höher als die von Comper [29] angegebenen Werte. Dies liegt daran, daß hier für die Rechnung Abfälle aus LWR-Brennelementen (33.000 MWd/t, 30 MW/t) zugrundegelegt wurden, während sich die Rechnungen von Comper auf Abfälle aus einem Reaktor mit anderem Abbrand beziehen.

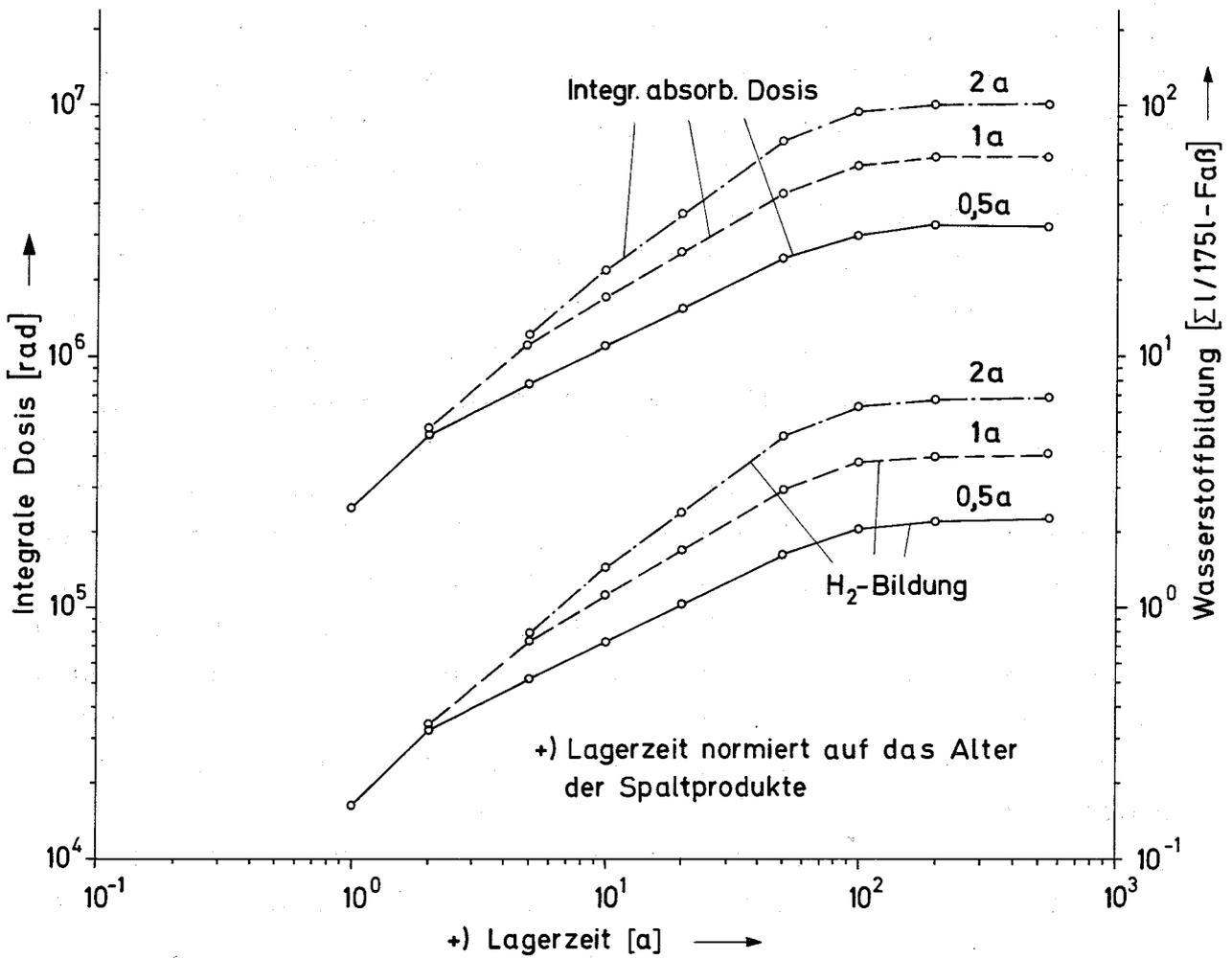


Abb.53 Integrale absorbierte Strahlendosis und Wasserstoffbildung in einem mit Bitumenprodukten (0,1 Ci/l, 0,5 1, 2 a) gefüllten 175 l-Faß während der Endlagerung

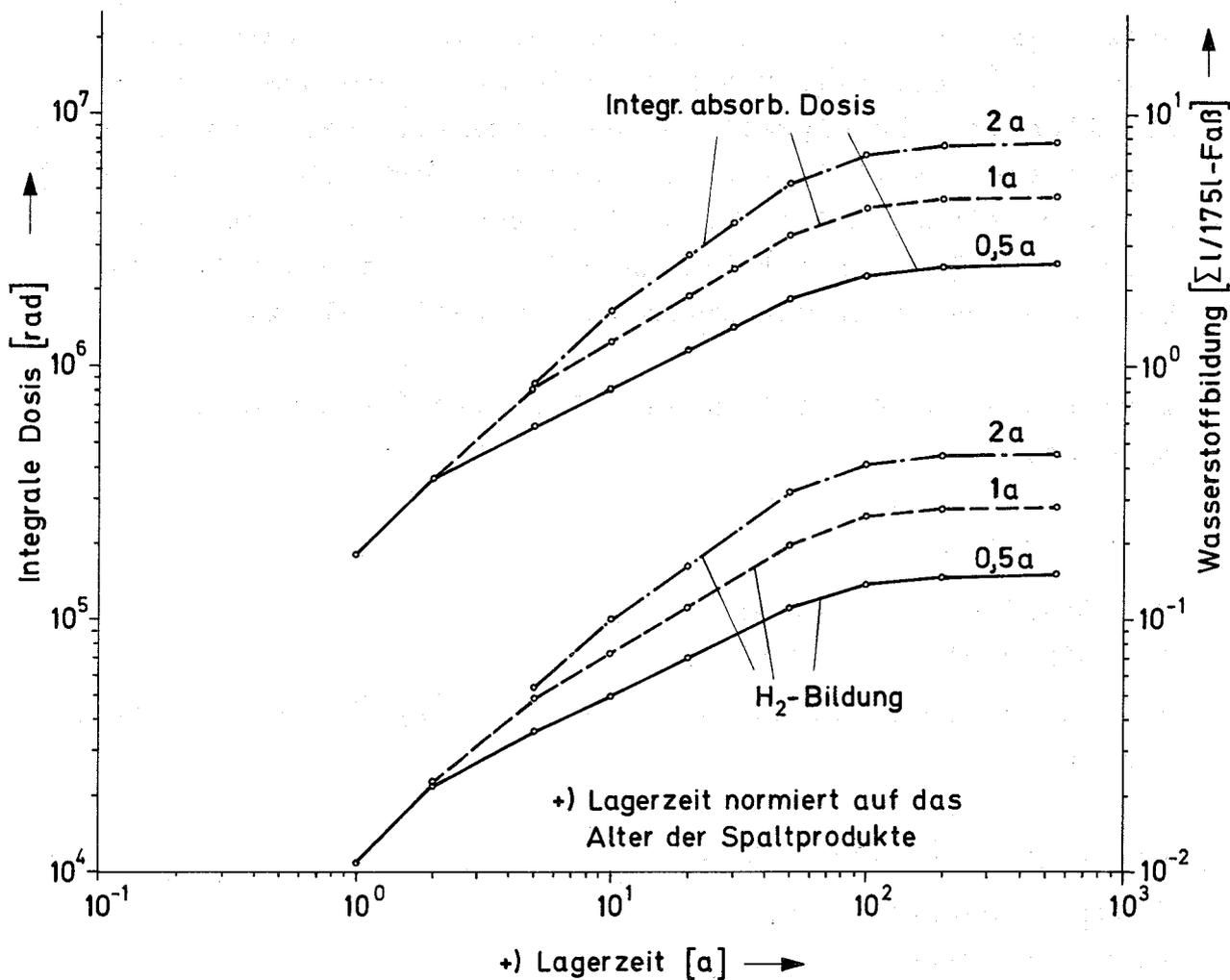


Abb. 54 Integrale absorbierte Strahlendosis und Wasserstoffbildung in einem mit Zementprodukten (0,1 Ci/l, 0,5, 1, 2 a) gefüllten 175 l-Faß während der Endlagerung

Zur Berechnung der kumulierten Mengen des radiolytisch gebildeten Wasserstoffs in der Prototyp-Kaverne (Volumen ca. 10.000 m^3) beim Lagern von bituminierten und zementierten Abfällen in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei verschiedenen spezifischen Aktivitäten der Abfallprodukte (0,02 bis 1 Ci/l) und verschiedenem Alter der fixierten Spaltprodukte (0,5; 1 und 2 a) für einen Füllungsgrad der Kaverne von 25 bzw. 50 o/o wurden folgende Parameter zugrunde gelegt:

Fixierte Abfälle aus LWR-Brennelementen (33.000 MWd/t , 30 MW/t)

Produktdichte:

Bitumenprodukte: $1,5 \text{ kg/l}$

Zementprodukte: $2,0 \text{ kg/l}$

Einlagerungsrate in der Kaverne: $500 \text{ m}^3/\text{a} \hat{=} 2857$ (175 l-Fässer)/a

Betrachtete Einlagerungszeiten:

Bitumenprodukte: 5 und 10 a

Zementprodukte: 10 a

Füllungsgrad der Kaverne nach 5 bzw. 10 a:

$2.500 \text{ m}^3 \hat{=} 25 \text{ o/o}$ bzw.

$5.000 \text{ m}^3 \hat{=} 50 \text{ o/o}$ des Kavernenvolumens

Für die Berechnung wurden folgende konservative Annahmen gemacht:

- Die Kaverne ist ein völlig geschlossenes System, d.h. es finden keinerlei Austausch- oder Verdünnungsvorgänge zwischen der Kaverne und ihrer Umgebung statt.
- Der durch Radiolyse des Bitumens bzw. Zements entstehende Wasserstoff wird vollständig von den Abfallprodukten in die Kavernenatmosphäre freigesetzt.

Die berechneten Werte für die kumulierten Wasserstoffmengen in der Prototyp-Kaverne beim Lagern von bituminierten Abfällen mit 1 Ci/l und 0,5 Jahre alten Spaltprodukten bei einem Füllungsgrad der Kaverne von 25 o/o liegen höher als die von Krause und Randl [30] angegebenen Werte (eigene Werte: 4,2 Vol.o/o H_2 in der Kavernenluft, Werte von Krause und Randl: 3 Vol.o/o H_2 in der Kavernenluft), was auf die verschiedenen zugrunde gelegten Abbrände zurückzuführen ist. Abb. 55 und 56 zeigen die kumulierten Wasserstoffmengen in der Prototyp-Kaverne beim Lagern von bituminierten und zementierten Abfällen in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei einem Füllungsgrad der Kaverne von 50 Vol.o/o (= 5.000 m^3) und einer spezifischen Aktivität der Produkte von 0,1 Ci/l für 0,5; 1 und 2 Jahre alte fixierte Spaltprodukte. Aus Abb. 55 und 56 kann man entnehmen, daß der radiolytisch gebildete Wasserstoff von Bitumen/ $NaNO_3$ -Gemischen und Zement/alkalische Nitratlösung-Gemischen mit einer spezifischen Aktivität der Abfälle von 0,1 Ci/l und bis zu 2 Jahren alten fixierten Spaltprodukten zu keinem zündfähigen Radiolysegas/Luft-Gemisch in der Prototyp-Kaverne führen wird. Die Lagerung der z.Zt. und in den nächsten 4 bis 5 Jahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe anfallenden in Bitumen fixierten mittelaktiven Abfälle (0,1 Ci/l, 0,5 Jahre alt) in der Prototyp-Kaverne würde nach Abb. 55 auch nach ca. 500 Jahren zu einer Wasserstoff-Konzentration in der Kavernenluft von nur etwa 1,3 Vol.o/o (= $63\text{ m}^3 H_2$) führen. Ein Vergleich von Abb. 55 und 56 zeigt, daß beim Lagern von zementierten Abfällen in der Kaverne die entstehenden kumulierten Wasserstoffmengen etwa um den Faktor 15 niedriger liegen als die Wasserstoffmengen beim Lagern von bituminierten Abfällen gleichen Alters und gleicher spezifischer Aktivität.

Die Grenzwerte für die spezifische Aktivität und die integrale absorbierte Strahlendosis bis zum totalen Abklingen des radioaktiven Abfalls in den Bitumen- und Zementprodukten, bei denen sich unter den gemachten Voraussetzungen während

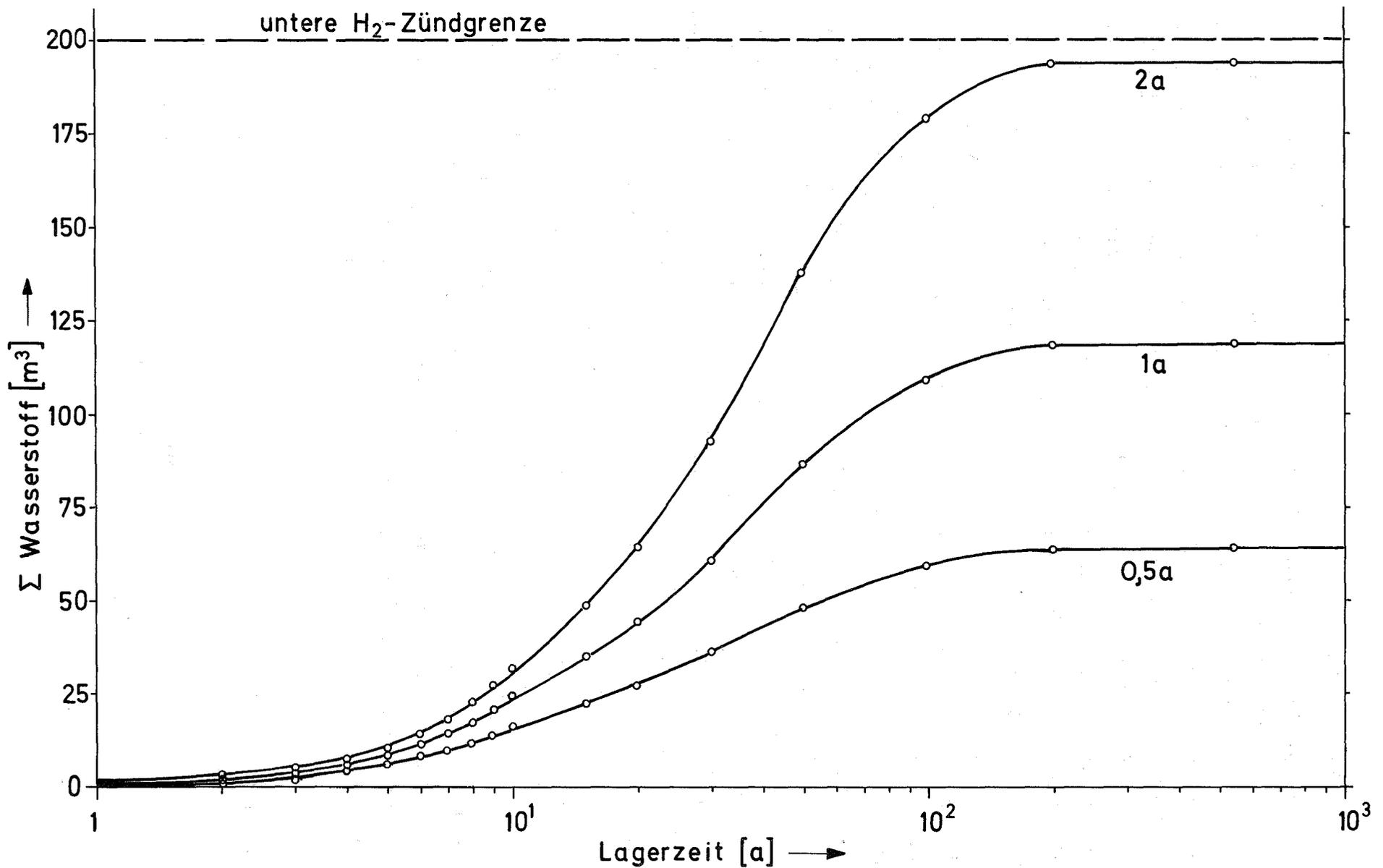


Abb.55 Radiolytisch gebildeter Wasserstoff (kumulierte Mengen) in der Prototyp-Kaverne beim Lagern von spaltprodukt-haltigen Bitumenprodukten (0,1 Ci/l, 0,5, 1, 2a)
LWR-Abfälle, Einlagerungsrate: 500 m³/a, Einlagerungszeit: 10 a, Füllungsgrad: 50 o/o

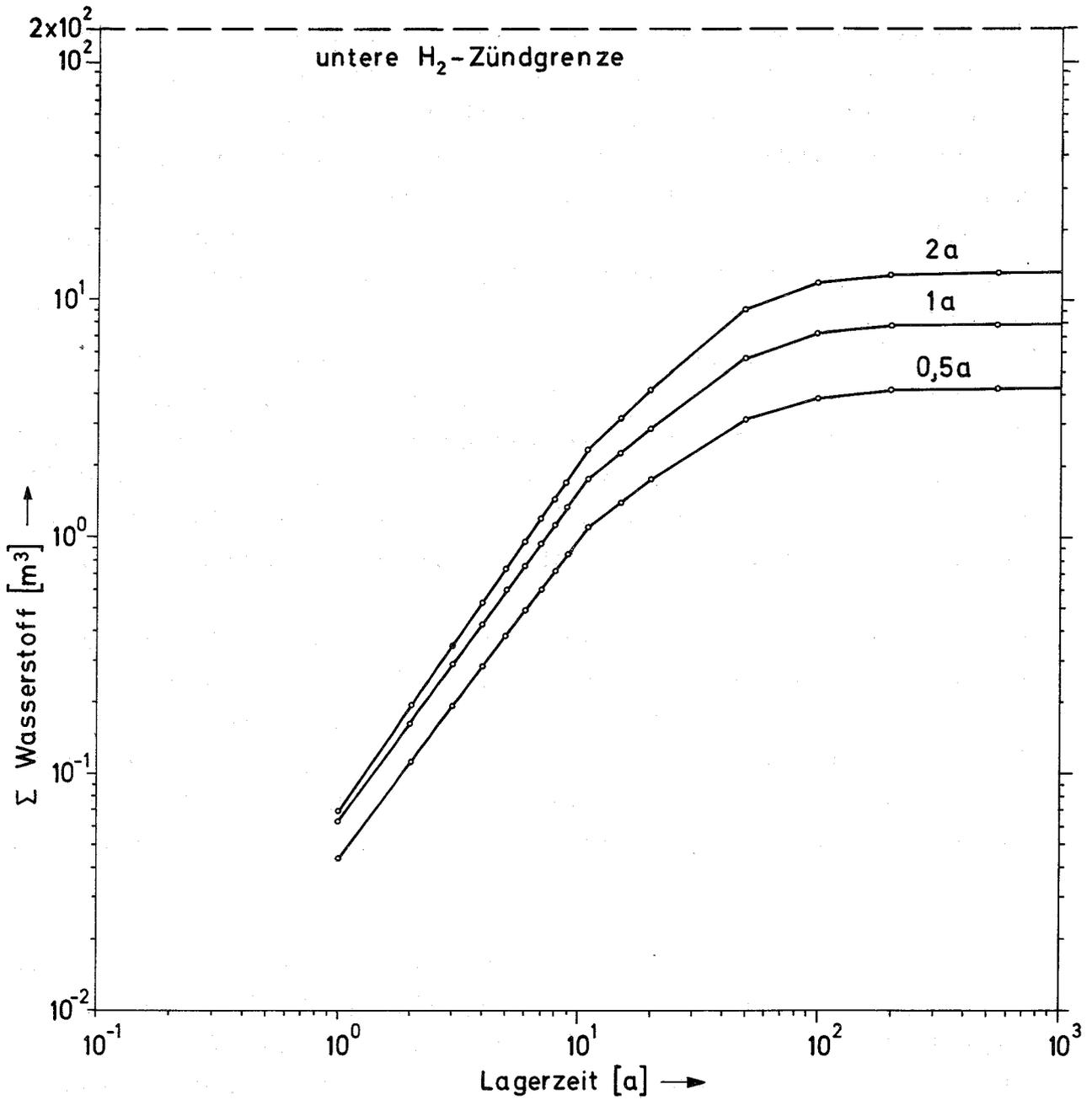


Abb.56

Radiolytisch gebildeter Wasserstoff (kumulierte Mengen) in der Prototyp-Kaverne beim Lagern von spaltproduktthaltigen Zement-Nitratlösung-Produkten (0,1 Ci/l, 0,5 1, 2 a).

der gesamten Lagerzeit in der Prototyp-Kaverne keine zündfähigen Gas/Luft-Gemische bilden, sind in Tab. 21 und 22 in Abhängigkeit vom Alter der Spaltprodukte in den Abfällen und dem Füllungsgrad der Kaverne angegeben. Ein Vergleich zeigt, daß die Grenzwerte der spezifischen Aktivität in den zementierten Abfällen viel höher liegen als in den bituminierten Abfällen. Die in den Tab. 21 und 22 angegebenen Grenzwerte für die spezifische Aktivität in den Abfällen gelten für den Fall, daß alle in der Prototyp-Kaverne eingelagerten Abfälle in derselben Matrix (Bitumen oder Zement) fixiert sind. Beim Einlagern von Abfällen, von denen ein Teil in Bitumen, ein anderer in Zement fixiert ist, hängen die Grenzwerte der spezifischen Aktivität sehr stark vom Volumenverhältnis der eingelagerten Zement- und Bitumenprodukte ab.

Die Grenzwerte für die spezifische Aktivität in den Bitumen- und Zementprodukten, bei denen sich während der gesamten Lagerzeit in der Prototyp-Kaverne keine zündfähigen Gas/Luft-Gemische bilden, sind in Tab. 23 in Abhängigkeit vom Verhältnis des Füllvolumens der Zement- und Bitumenprodukte für 0,5 Jahre alte fixierte Spaltprodukte und 50 o/o Füllungsgrad der Kaverne angegeben.

Tab. 23 zeigt, daß beim Lagern von bituminierten Abfällen mit einer spezifischen Aktivität höher als 0,3 Ci/l in der Prototyp-Kaverne darauf geachtet werden muß, daß das Volumenverhältnis der eingelagerten Zement- und Bitumenprodukte (bei gleicher spezifischer Aktivität) einen Mindestwert nicht unterschreitet. Das Verhältnis Zementprodukte zu Bitumenprodukten in der Prototyp-Kaverne nimmt mit steigender spezifischer Aktivität der eingelagerten Abfälle zu (Tab. 23).

Tabelle 21: Grenzwerte für die spezifische Aktivität und die integrale absorbierte Strahlendosis in den Bitumen- NaNO_3 -Gemischen unter den Lagerbedingungen in der Prototyp-Kaverne

Alter der fixierten Spaltprod. (a)	Füllungsgrad der Kaverne (Vol. o/o)	Grenzwerte der spez. Aktivität (Ci/l)	Grenzwerte der absorb. Dosis bis zum totalen Zerfall (rad)
0,5	25	0,9	$3 \cdot 10^7$
1	25	0,5	$3 \cdot 10^7$
2	25	0,3	$3 \cdot 10^7$
0,5	50	0,3	$1 \cdot 10^7$
1	50	0,16	$1 \cdot 10^7$
2	50	0,1	$1 \cdot 10^7$

Tabelle 22: Grenzwerte für die spezifische Aktivität und die integrale absorbierte Strahlendosis in den Zementalkalische-Nitratlösung-Gemischen unter den Lagerbedingungen in der Prototyp-Kaverne

Alter der fixierten Spaltprod. (a)	Füllungsgrad der Kaverne (Vol. o/o)	Grenzwerte der spez. Aktivität (Ci/l)	Grenzwerte der absorb. Dosis bis zum totalen Zerfall (rad)
0,5	50	4,6	$1,1 \cdot 10^8$
1	50	2,5	$1,1 \cdot 10^8$
2	50	1,5	$1,1 \cdot 10^8$

Tabelle 23 Abhängigkeit der Grenzwerte der spezifischen Aktivität in den Bitumen/ NaNO_3 -Produkten und Zement/alkalische Nitratlösung-Produkten vom Volumenverhältnis der eingelagerten Zement- und Bitumenprodukte in der Prototyp-Kaverne für 0,5 Jahre alte Spaltprodukte und 50 o/o Füllungsgrad der Kaverne.

Füllvolumenverhältnis Zement/Bitumen	Grenzwerte der spezi- fischen Aktivität [Ci/l]
0	0,30
1/3	0,40
2/3	0,50
1/1	0,60
3/2	0,71
2/1	0,83
5/2	0,92
3/1	1,00

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die zementierten Abfälle (Zement/Nitratlösung-Gemische) bezüglich der Bildung von Radiolysegasen im klaren Vorteil gegenüber den bituminierten Abfällen stehen. Dem stehen jedoch die Nachteile einer erheblich höheren Auslaugrate (100 bis 1000 mal höher als bei bituminierten Abfällen je nach spezifischer Aktivität der Abfälle) sowie des Anfalls von größeren Mengen an verfestigten radioaktiven Abfällen (um den Faktor 2 bis 5 höher als bei den bituminierten Abfällen je nach Salzgehalt in der Salzlösung und im Zementblock) entgegen.

Die Endlagerung der z. Zt. und in den nächsten 4 bis 5 Jahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe anfallenden mittelaktiven Abfälle mit einer mittleren spezifischen Aktivität von ca. 0,1 Ci/l (maximal 0,3 Ci/l) und einem Alter der Spaltprodukte in den Abfällen von ca. 0,5 Jahren würde in der Prototyp-Kaverne als Bitumen- oder Zementprodukte keine Radiolyseprobleme

verursachen. Die Untersuchungen werden mit den Berechnungen der aus den bituminierten und zementierten Abfällen freigesetzten Wärme und der hierdurch auftretenden maximalen Zentraltemperatur in der Prototyp-Kaverne fortgesetzt.

Untersuchungen zur langfristigen Sicherheit bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle

W. Bechthold, W. Diefenbacher

1. Einführung

Nach der Schließung eines Endlagers für radioaktive Abfälle ist eine Gefährdung von Menschen durch die in den Abfällen enthaltenen Radionuklide nur denkbar, wenn die Radionuklide nach Zwischenfällen am Endlager wieder in die Biosphäre gelangen und von Menschen inkorporiert werden.

Die Inhalation der Radionuklide wäre möglich, wenn die Abfälle als Aerosole oder Dämpfe aus dem Lager entweichen. Ein derartiger Vorgang kann jedoch bei dem in der Bundesrepublik existierenden Endlagerungs-Konzept ausgeschlossen werden, bzw. er wäre nur möglich im Zusammenhang mit Ereignissen, deren direkte Auswirkungen auf die Umgebung des Endlagers bereits vernichtende Folgen hätten.

Die Ingestion ist denkbar infolge des Trinkens von durch die Abfälle kontaminiertem Wasser, des Verzehrs von Nahrungsmitteln, in denen sich Radionuklide angereichert haben, oder der Verwendung von Kochsalz, das aus einem als Endlager dienenden Salzstock abgebaut worden ist. In allen diesen Fällen ist Wasser für den Transport der Radionuklide aus dem Endlager zu den Menschen mittelbar oder unmittelbar erforderlich.

Die verschiedenen Radionuklide haben nach der Inkorporation eine unterschiedliche biologische Wirksamkeit. Entsprechend ihrer Gefährlichkeit sind für die wichtigsten Isotope in der 1. SSVO die Werte für die maximal zulässigen Konzentrationen (MZK-Werte) in Luft und im Wasser angegeben. Diese Werte der 1. SSVO basieren weitgehend auf Empfehlungen der ICRP. Die unterschiedliche biologische Wirksamkeit der Radionuklide, dargestellt durch die MZK-Werte, dient bei den durchgeführten und hier beschriebenen Untersuchungen als Grundlage für vergleichende Analysen und Abschätzungen des Gefährdungspotentials.

Das Gefährdungspotential ist das biologische Risiko der Abfälle unter der hypothetischen Voraussetzung des völlig ungehinderten Kontaktes zur Biosphäre unter Wegfall aller durch Abfallbehandlung und Endlagerung geschaffenen Barrieren. Es wird quantitativ beschrieben durch die Wassermenge, die benötigt wird, um die in den Abfällen gebundenen Radionuklide so zu verteilen, daß in dem Wasser die für Trinkwasser zulässige spezifische Aktivität nicht überschritten wird. Je größer die benötigte Wassermenge ist, desto größer ist das Gefährdungspotential.

2. Schwach- und mittelaktive Abfälle

Schwach- und mittelaktive Abfälle werden in großräumigen Kammern innerhalb des Salzstocks gelagert. Für sehr lange Zeiträume können über den Zustand dieser Lagerkammern und der darin gelagerten Abfälle völlig gesicherte Aussagen nicht gemacht werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß die Abfälle über Zeiträume, während derer ihre Aktivität und ihr Gefährdungspotential überwiegend von den Spaltprodukten herühren (200 bis 400 Jahre), mit Sicherheit von der Biosphäre isoliert bleiben. Risiko-Untersuchungen für längere Zeiträume können daher eingegrenzt werden auf die Betrachtung des Gefährdungspotentials der Abfälle infolge ihres Gehaltes an den im allgemeinen sehr langlebigen α -strahlenden Aktiniden.

In der Natur existieren ausgedehnte Lager mit überdurchschnittlich hohen Gehalten an α -Strahlern in den Uranerz-Vorkommen. Abbauwürdige Uranerz-Lager haben einen Gehalt von 0,2 o/o Uran. Der Uran-Gehalt kann indessen auch örtlich bis zu 60 o/o ansteigen (Pechblende).

In den Uranerzen sind neben dem Mutternuklid Uran auch alle Tochternuklide der Zerfallsreihe in ihrem Aktivitäts-Gleichgewicht enthalten. Das von seiner MZK in Wasser her gefährlichste Radionuklid der Uran-Zerfallsreihe ist ^{226}Ra mit der MZK 10^{-8} Ci/m^3 .

In einem 3-prozentigen Uranerz (spezifische Aktivität von ^{238}U : $3,3 \cdot 10^{-7}$ Ci/g) sind 10^{-2} Ci/t ^{226}Ra enthalten. Wollte man diese Aktivität so mit Wasser verdünnen, daß das Wasser als Trinkwasser verwendet werden könnte, so würde man je Tonne Uranerz 10^6 m³ Wasser benötigen. Diese Wassermenge soll als Maß für das Gefährdungspotential von Uranerz angesehen werden.

Der größte Teil des z.Zt. verarbeiteten Erzes wird im Tagebau abgebaut; Untertage-Abbaue reichen nur in vergleichsweise geringe Tiefen. Aus den Erz-Bergwerken müssen pro Tag einige hundert bis einige tausend m³ Wasser abgepumpt werden, um den Abbau zu ermöglichen bzw. um ein Absaufen zu verhindern. In den Erz-Aufbereitungsanlagen wird das Uran in der Regel mit Schwefelsäure vom Abraum getrennt. Der Abraum, in dem die Tochter-Nuklide des Urans enthalten sind, wird entweder auf Halden gekippt oder in Klärteiche gepumpt. In den Klärteichen soll eine Stabilisierung des Schlammes durch Verdunsten des Wassers erreicht werden. Auch wenn künftig für diese Abraumhalden höhere Anforderungen erlassen würden, verbleibt die Tatsache, daß die Erzgruben selbst von Wasser berührt sind, das am Biozyklus teilnimmt.

Die meisten α -Strahler in den radioaktiven Abfällen, d.h. die Pu-, Am-, Cm-Isotope, haben in Wasser eine MZK von $5 \cdot 10^{-6}$, mithin eine um den Faktor 500 höhere MZK als ^{226}Ra . Radioaktive Abfälle mit einem Gehalt von 5 Ci α -Strahlern je Tonne haben somit das gleiche Gefährdungspotential wie 3-prozentige Uranerze.

Im Gegensatz zu den Abfällen aus der Erz-Aufbereitung werden die radioaktiven Abfälle jedoch in wasserunlöslichen Materialien fixiert, in Stahlfässer verpackt und in tiefen Schichten des geologischen Untergrundes, sehr gut getrennt von der Biosphäre, gelagert.

Die hier zu betrachtenden α -Strahler haben im Vergleich zu ihren unmittelbaren Tochter-Nukliden sehr kurze Halbwertszeiten. Das bedeutet, daß sich in ihren Zerfallsketten das Aktivitätsgleichgewicht erst nach diesen langlebigen Tochter-Nukliden aufbaut. Wegen der im Verhältnis zu den Mutter-Nukliden sehr viel geringeren spezifischen Aktivität der unmittelbaren Tochter-Nuklide liegen also die Nuklide in der Zerfalls-Kette, von denen wiederum ^{226}Ra als das gefährlichste anzusehen ist, ebenfalls in sehr viel geringerer Aktivität vor. Erst bei einem Gehalt von ca. 60 Ci Pu-Gemisch je Tonne Abfall wird in der Plutonium-Zerfallskette eine ^{226}Ra -Konzentration erreicht, wie sie in einem 3-prozentigen Uranerz vorliegt.

Aus diesem Vergleich kann geschlossen werden, daß bei einem Gehalt von 5 Ci langlebiger α -Strahler je Tonne schwach- oder mittelaktiven Abfalls das Gefährdungspotential der Abfälle auch unter den widrigsten Umständen, Absaufen des Lagers, Auslaugen der Abfälle, Rückkehr der kontaminierten Sole in die Biosphäre, nicht das Gefährdungspotential von natürlich vorkommenden Erz-Lagern übersteigt.

3. Hochaktive Abfälle

Es ist vorgesehen, hochaktive Abfälle in senkrechten Bohrungen im Salz zu lagern. Wegen der Wärmeentwicklung der Abfälle müssen der Höchstdurchmesser der Abfallbehälter (Glaszylinder) und der Mindestabstand zwischen den Bohrungen begrenzt werden. Die Lagerung wird mithin unter geometrisch sehr klaren Bedingungen erfolgen. Die Abfälle werden von der sie umgebenden großen Masse Steinsalz dicht eingeschlossen.

Die Rückkehr der in den Glaszylinder fixierten Radionuklide aus dem Endlager in die Biosphäre ist nur möglich, wenn sie zuvor durch in das Endlager vordringendes Wasser gelöst oder beim Abbau des Steinsalzes mit einer großen Menge Salz vermischt worden sind. Ein Transport der Abfallstoffe aus dem Endlager und zu den Menschen ohne das sie umgebende Salz ist nicht denkbar.

Da die Menschen auch in ferner Zukunft kein Salzwasser trinken werden und etwa auch den gleichen Bedarf an Salz haben werden wie die heute lebenden Menschen, müssen die aus dem Endlager austretende Sole und damit die in ihr eventuell enthaltenen Radionuklide verdünnt werden, bevor sie inkorporiert werden; andererseits werden die Menschen auch mit dem als Speisesalz verwendeten Salz nur begrenzte Mengen von Radionukliden aufnehmen.

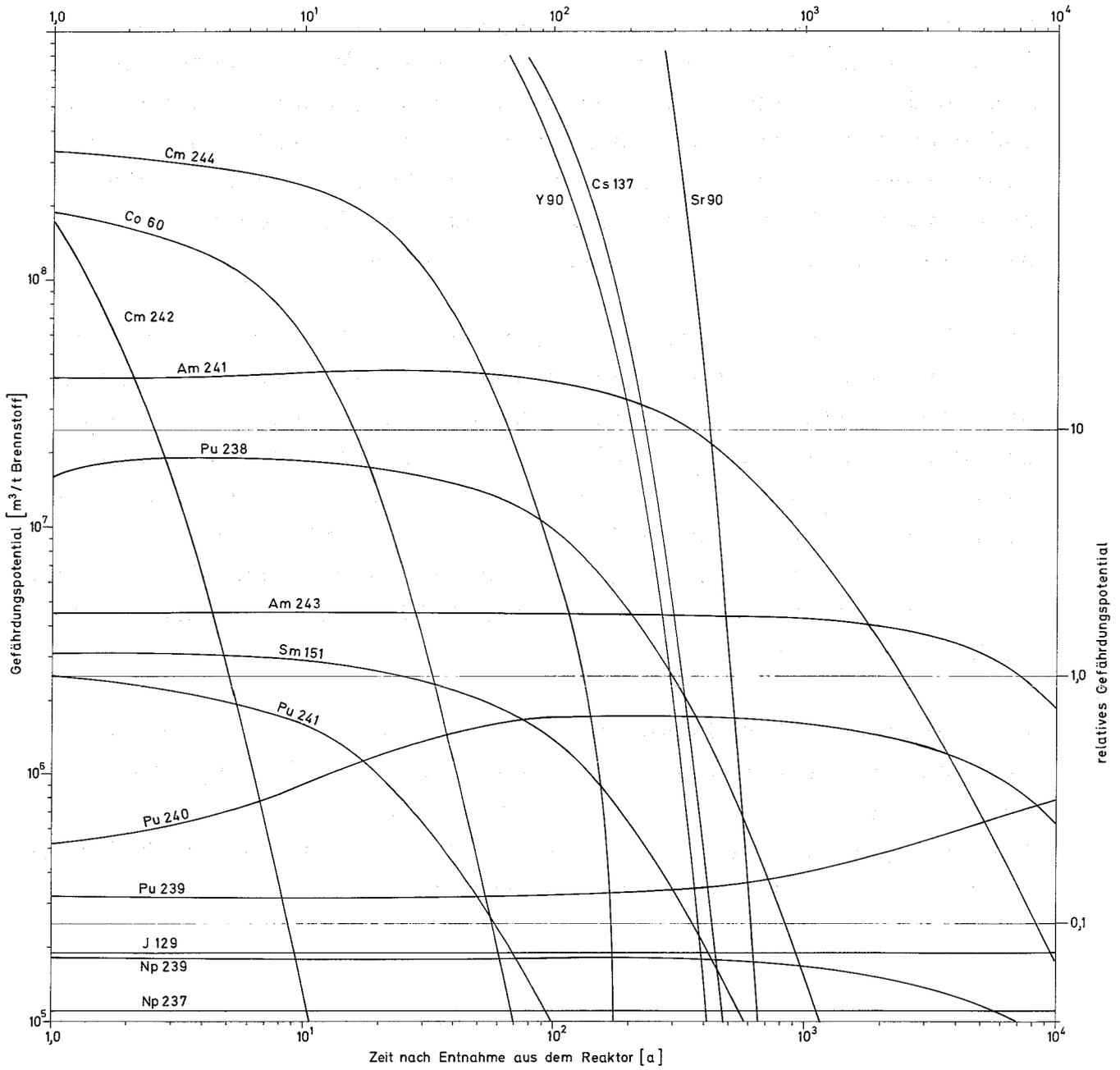
Geht man nun von der pessimistischen Annahme aus, daß alle im Glas fixierten hochaktiven Abfälle aus dem Endlager zusammen mit lediglich dem zwischen den Glaszylindersäulen stehenden Salz entfernt werden, was voraussetzt, daß die Abfälle ebenso leicht löslich sind wie Salz, so kann die Menge Wasser berechnet werden, die mindestens erforderlich ist, um das Salz zu lösen und soweit zu verdünnen, daß das Wasser als Trinkwasser verwendet werden kann und wie hoch die von den Abfällen herführende Aktivität im Trinkwasser höchstens sein kann.

Beispiel:

Die Zusammensetzung des Abfalls, bestehend aus den Spaltprodukten, 0,5 o/o der im abgebrannten Brennstoff vorhandenen U- und Pu-Isotope sowie der gesamten Menge der übrigen Aktiniden-Isotope wird [31] entnommen. Damit werden die in Abb.57 über der Zeit aufgetragenen Gefährdungspotentiale der einzelnen Radionuklide ermittelt, indem die je Tonne Brennstoff vorhandene Aktivität dividiert wird durch den in der 1. SSV0 festgelegten MZK-Wert für Trinkwasser.

Dank der exakten geometrischen und mengenmäßigen Bedingungen im Endlager läßt sich hieraus das relative Gefährdungspotential berechnen. Dazu wird von den folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

Durchmesser der Glaszylinder:	10 cm
Konzentration der Abfälle im Glas:	500 g Spaltprodukte pro Liter plus entsprechender Anteil von Aktiniden
Abstand zwischen den Bohrungen:	20 m bei hexagonaler Anordnung



Gefährdungspotential und relatives Gefährdungspotential bei der Lagerung von hochaktiven Abfällen

Abb. 57

In 1 t bestrahltem Brennstoff fallen 35,1 kg Spaltprodukte an [31]. Gemäß der obigen Lageranordnung sind die Abfälle aus 1 t Brennstoff von $1,27 \cdot 10^3$ t Salz umgeben, wenn das oberhalb und unterhalb der Glaszylindersäulen stehende Salz nicht berücksichtigt wird. Um diese Salzmenge so aufzulösen, daß das Wasser danach trinkbar ist (Salzgehalt 0,5 g/l), würde $2,55 \cdot 10^6$ m³ Wasser erfordern. In dieser Wassermenge müßten mithin die in einer Tonne bestrahlten Brennstoffs vorhandenen Radionuklide verteilt werden, bevor sie von Menschen inkorporiert werden. Damit wird das relative Gefährdungspotential errechnet, indem das Gefährdungspotential jedes Radionuklids dividiert wird durch die oben genannte Wassermenge.

In Abb. 57 ist zu erkennen, daß in den ersten 400 Jahre das Gefährdungspotential der hochaktiven Abfälle überwiegend durch das Spaltprodukt ⁹⁰Sr gebildet wird. Danach rührt der wesentlichste Beitrag zum Gefährdungspotential der Abfälle von den Americium-Isotopen ²⁴¹Am und ²⁴³Am her. Das infolge des Zerfalls von ²⁴³Am anwachsende Gefährdungspotential von ²³⁹Pu erreicht ein Maximum zwischen 10^4 und 10^5 Jahren und fällt danach wieder ab. Nach 10^5 Jahren ist das Gefährdungspotential nur noch $1,1 \cdot 10^5$ m³/t.

Das relative Gefährdungspotential des hochaktiven Abfalls liegt nach dem Abklingen des Strontiums unter 10 und nach 7000 Jahren unter 1. Auch durch das vorübergehende Ansteigen der Pu-Aktivität zwischen 10^4 und 10^5 Jahren wird das relative Gefährdungspotential 1 nicht wieder überschritten.

Berechnung der bei der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in Steinsalzlagerstätten zu erwartenden Temperaturen

E. Korthaus, P. Donath, W. Diefenbacher

Die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in Form von HAW-haltigen Glaszylindern, die in Salzlagerstätten in tiefen Bohrungen gestapelt werden, bringt gewisse Probleme durch die starke Wärmeentwicklung des Abfalls mit sich. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit von Steinsalz treten beträchtliche Temperaturerhöhungen in den HAW-Kokillen und dem umgebenden Salz auf. Zur Gewährleistung der Sicherheit des Lagers müssen die folgenden beiden Forderungen erfüllt werden:

1. Die Erwärmung der eingelagerten HAW-Kokillen muß auf Werte beschränkt bleiben, die eine Formbeständigkeit von Kokillen und Lagerbohrungen gewährleisten. Die maximal auftretenden Temperaturen dürfen nicht zu einem Schmelzen der Glaszylinder oder des angrenzenden Salzes führen.
2. Durch die Erwärmung und die damit verbundenen mechanischen Effekte darf die Standfestigkeit des Salzstockes bzw. des Endlagers nicht gefährdet werden. Insbesondere dürfen während der Betriebszeit des Endlagers keine noch benötigten Strecken oder Kammern durch Konvergenz oder PfeilerEinsturz in Mitleidenschaft gezogen werden. Derartige Vorgänge wären möglich aufgrund der auftretenden Wärmespannungen und durch die Fähigkeit des Salzes, unter hohem Druck plastisch zu fließen, insbesondere bei hohen Temperaturen.

Für die Berechnung der Temperaturen, die bei möglichen Lagerkonfigurationen zu erwarten sind, wurden am Institut für Elektrische Anlagen und Energiewirtschaft der TH Aachen (H. Schmidt, P. Ploumen) verschiedene Rechenprogramme entwickelt. Es sind dies die Programme VOLFELD, LINFELD und LINSCHI, die auf einer analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung für das homogene unendliche Medium basieren, sowie das Programm TEFELD (bzw. ASYTE, eine erweiterte Version), das die zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung in 2dimensionaler Geometrie durch ein spezielles

Differenzenverfahren numerisch löst.

Mit TEFELD kann die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte, insbesondere der Wärmeleitfähigkeit, berücksichtigt werden. Aufgrund der Begrenzung durch Kernspeicherkapazität und Rechenzeit kann allerdings nur eine einzelne Lagerbohrung mit einem gewissen Bereich des umgebenden Salzes erfaßt werden, nicht jedoch ein Lagerfeld mit mehreren Lagerbohrungen. Die restlichen Lagerbohrungen werden durch geeignete Wahl der Randbedingungen berücksichtigt, wobei angenommen wird, daß die Lagerbohrungen in einer regelmäßigen hexagonalen Struktur angeordnet sind und alle gleichzeitig mit HAW-Kokillen beschickt wurden.

Mit Hilfe der analytischen Programme können beliebige Lagerkonfigurationen und Einlagerungsfolgen untersucht werden. Diese Programme setzen allerdings konstante Stoffwerte voraus, was bei den auftretenden großen Temperaturunterschieden zu merklichen Ungenauigkeiten führen kann. Außerdem können mit diesen Programmen nur die Temperaturen im Salz, nicht jedoch innerhalb der Lagerbohrungen berechnet werden, und es können nur relativ einfache Randbedingungen für das betrachtete Gebiet vorgegeben werden.

Inzwischen wurde bei ABRA das Programm WAERMLEIT erstellt, das im wesentlichen einer Zusammenfassung der Programme VOLFELD, LINFELD und LINSCHI entspricht. Darüberhinaus bietet es zusätzliche Möglichkeiten hinsichtlich der Vorgabe von Randbedingungen.

Durch geeignete Kombination der Ergebnisse, die mit den genannten Programmen gewonnen werden können, lassen sich die Temperaturen innerhalb und außerhalb eines HAW-Lagerfeldes in recht guter Näherung berechnen.

Mit Hilfe dieser Programme, insbesondere mit TEFELD, wurden ausführliche Parameterstudien zur Ermittlung möglicher Lagerkonfigurationen bei unterschiedlichen Kenngrößen des einzulagernden Abfalls durchgeführt. Bei vorgegebenem Durchmesser der HAW-Kokillen von 210 mm und der Lagerbohrung von 260 mm

wurden folgende Größen variiert:

- HAW-Konzentration im Glas (Spaltproduktgemisch aus typischem LWR-Abfall)
- Alter der Spaltprodukte (Abkühlzeit nach Reaktorentnahme)
- Tiefe der Lagerbohrungen
- Abstand der Lagerbohrungen (in regelmäßiger hexagonaler Anordnung)
- Dicke der Deckschicht (Salz) über den eingelagerten HAW-Kokillen.

Als Kriterium für die zulässige Wärmebelastung wurden Maximaltemperaturen von 400°C im Salz und 800°C in den HAW-Kokillen gewählt.

Die wesentlichen Aussagen, die aus den bisherigen Untersuchungen gewonnen wurden, lassen sich am Beispiel einiger typischer Parameterkombinationen darstellen.

Für den Fall von 50 m tiefen Lagerbohrungen, einer Deckschichtdicke von 5 m, Spaltproduktkonzentrationen von 690 g/l bzw. 460 g/l und einem Alter der Spaltprodukte von 5 Jahren ergibt sich ein Mindestabstand von 17,5 m bzw. 13 m zwischen den Bohrungen. Eine weitere Verlängerung der Abkühlzeit z.B. auf 10 Jahre bringt keine wesentliche Verringerung des Mindestabstands mit sich (ca. 2 m). Dagegen kann durch eine Verkürzung der Lagerbohrungen auf 20 m unter Beibehaltung der übrigen Parameter der Bohrungsabstand auf etwa 11 m (690 g/l) bzw. 8 m (460 g/l) verringert werden.

Als kritische Größe erweist sich stets die auf 400°C begrenzte Salztemperatur. Bei Einhaltung dieser Bedingung bleibt die Temperatur in den Kokillen stets unter 700°C .

Die Untersuchungen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß die Sohle über den Lagerbohrungen durch eine Bewetterung gekühlt wird, so daß die Sohltemperatur 50°C nicht übersteigt. Hierfür würde eine Luftströmung von etwa $25 \text{ m}^3/\text{min}$ pro Bohrung benötigt.

Die Parameterstudien gingen außerdem davon aus, daß die verschiedenen Lagerbohrungen gleichzeitig mit HAW beschickt werden. Dies wird in der Praxis natürlich nicht der Fall sein. Durch spezielle Rechnungen wurde nachgewiesen, daß durch eine zeitliche Abstufung der Einlagerung in ungünstigen Fällen wesentlich höhere Temperaturen auftreten können. Dies bedeutet, daß die genannten Minimalabstände der Bohrungen nur bei einer geeigneten Einlagerungsstrategie ausreichend sind und unter Umständen vergrößert werden müssen.

Zur Ermittlung der großräumigen langzeitlichen Temperaturentwicklung in der Umgebung des Lagers wurden erste Berechnungen durchgeführt. Hierfür wurde angenommen, daß der wärmeerzeugende Abfall über das ganze Volumen des kastenförmig angenommenen Lagers homogen verteilt ist. Als Beispiel sei ein Lager von 800 m Länge und 600 m Breite betrachtet, dessen 50 m tiefe Bohrungen während 30 Jahren entsprechend obigen Spezifikationen mit dem HAW einer Wiederaufarbeitungsanlage mit 1500 t Jahresdurchsatz beschickt wurden. Hier findet man z.B., daß in einem Abstand von 75 m über dem Lager noch eine maximale Temperatur von 185°C auftritt (nach 150 Jahren). Selbst in 300 m Abstand werden nach 500 Jahren noch etwa 70°C erreicht (38°C Temperaturerhöhung). Diese Werte ergeben sich unter der Annahme, daß die Salzformation in allen Richtungen unendlich ausgedehnt ist. Durch eine endliche Ausdehnung könnten sich diese Werte noch erhöhen, da das umgebende Gestein im allgemeinen eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit besitzen wird als das Salz. In jedem Falle erfordern derartig beträchtliche Temperaturerhöhungen eine sorgfältige Überprüfung der möglichen Folgen.

Für die Weiterführung dieser Studien wird das Programm TEFELD (bzw. ASYTE) auf der Rechenanlage des KFZ eingesetzt werden. Dies wird wesentliche Vorteile hinsichtlich Rechenzeit und verfügbarer Speicherkapazität mit sich bringen, so daß eine ausführlichere Erfassung der wirklichen Geometrie oder größerer räumlicher Bereiche möglich sein wird. An der TH Aachen wird außerdem die Entwicklung eines neuen Programms auf der Grundlage eines nodalen Verfahrens, das mit weniger Speicherplatz und Rechenzeit auskommt und auch 3dimensionale Rechnungen ermöglichen soll, in Angriff genommen.

Berechnungen zur Wärmebelastung eines Lagers für hochradioaktive Abfälle

W. Bechthold, P. Donath, W. Diefenbacher

1. Näherungsgleichung

Bei Betrachtung von bisher durchgeführten numerischen Berechnungen der Wärmeentwicklung von radioaktiven Abfällen ist zu erkennen, daß in dem Zeitraum $1 \text{ a} < t < 200 \text{ a}$ nach Bestrahlungsende die durch den radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte erzeugte Wärme ungefähr proportional der Zeit ist:

$$q(t) = q_{1a} \cdot \frac{1}{t} \quad (1)$$

Mit $q_{1a} = 10,5 \text{ kW/t}$ Brennstoff errechnet sich die in Abb. 58 über der Zeit aufgetragene Wärmeleistung. Zum Vergleich sind in derselben Abbildung numerisch errechnete Wärmeleistungen eingetragen.

2. Wärmeleistung der gelagerten Abfälle

Mit Gleichung (1) wird die Wärmeleistung der in ein Lager eingebrachten hochaktiven Abfälle errechnet. Dabei wird davon ausgegangen, daß in gleichen Zeiträumen gleiche Abfallmengen mit jeweils der gleichen Zwischenlagerzeit eingelagert werden.

Die Wärmeleistung der Abfälle während der Zeit, in der das Lager gefüllt wird, kann damit berechnet werden nach

$$a(t) = \int_{t_A}^t M \cdot \frac{q_{1a}}{t} dt = M \cdot q_{1a} \int_{t_A}^t \frac{dt}{t} \quad (2)$$

$M \left[\frac{t_{\text{Brennst.}}}{a} \right] =$ Wiederaufarbeitungskapazität

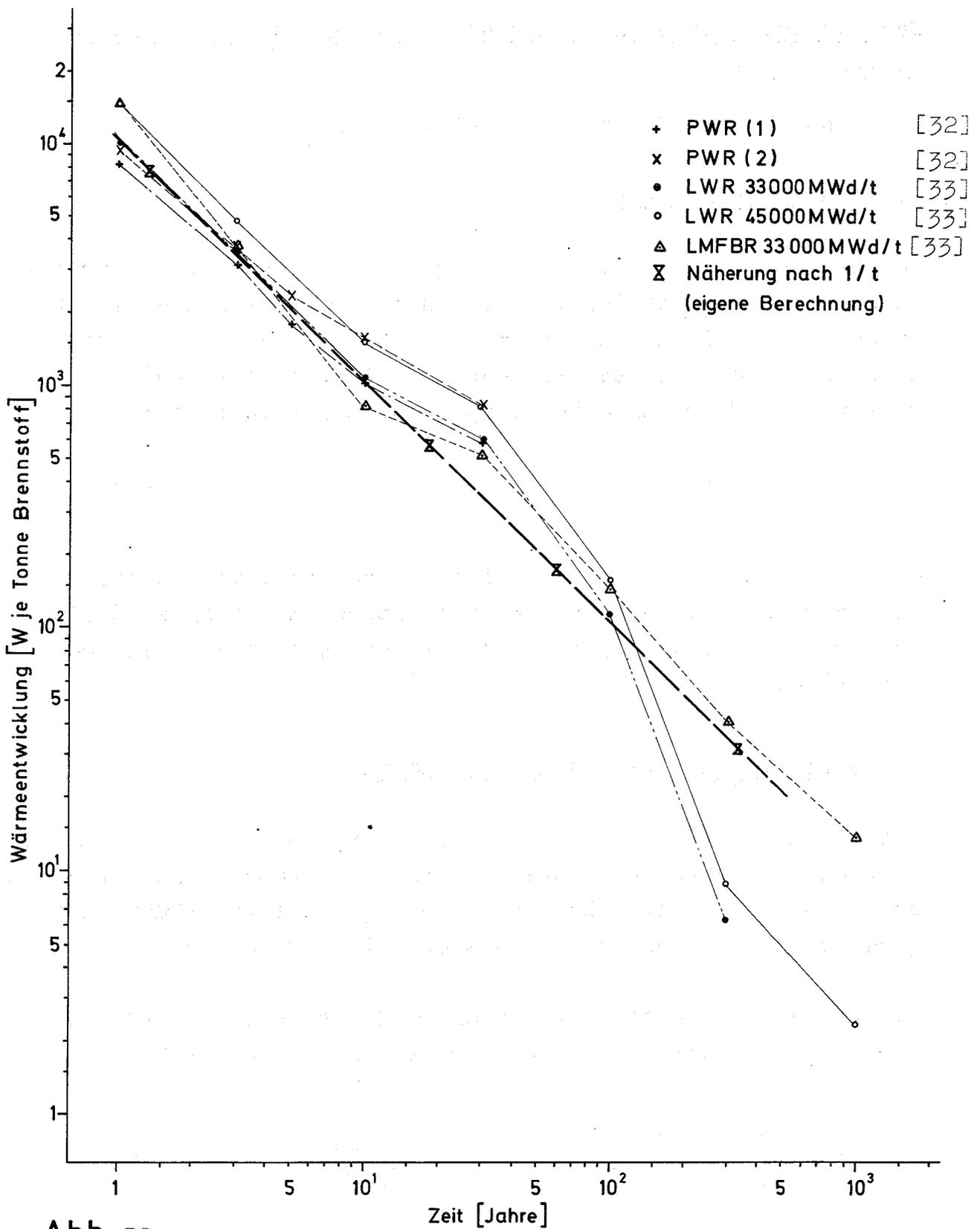


Abb. 58

Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit nach der Entnahme aus dem Reaktor [32,33]

$q_{1a} \left[\frac{W}{t_{\text{Brennst.}}} \right]$ = spezifische Wärmeleistung der Spaltprodukte
in 1 t Brennstoff 1 Jahr nach Bestrahlungs-
ende

t_A [a] = Zeit von Bestrahlungsende bis zur Einlagerung
(Zwischenlagerzeit).

Die Lösung von Gleichung (2) ist

$$q(t) = M \cdot q_{1a} (\ln t - \ln t_A) \quad (3)$$

Nach Beendigung der Einlagerung, d.h. wenn keine "frischen" Abfälle mehr hinzugefügt werden, kann die Wärmeleistung berechnet werden nach

$$q(t) = M \cdot q_{1a} (\ln t - \ln(t-t_E)) \quad (4)$$

t_E [a] = Dauer des Einlagerungsbetriebs

3. Kumulierte Wärmemenge

Die Wärmemenge, die von den Abfällen bis zur Zeit t abgegeben worden ist (kumulierte Wärmemenge), wird unter Zugrundelegung von Gleichung (1) berechnet durch Integration der Gleichungen (3) bzw. (4).

Für die Zeit des Einlagerungsbetriebs ist die kumulierte Wärmemenge

$$Q(t) = M \cdot q_{1a} [t \cdot (\ln t - \ln t_A - 1) + t_A] \quad (5)$$

Für die Zeit nach Beendigung der Einlagerung wird die kumulierte Wärmemenge berechnet durch Integration von Gleichung (4):

$$Q(t) = Q(t_A+t_E) + M \cdot q_{1a} [t \cdot \ln t - (t_A+t_E) - (t-t_E) \cdot \ln (t-t_E) + t_A \cdot \ln t_A] \quad (6)$$

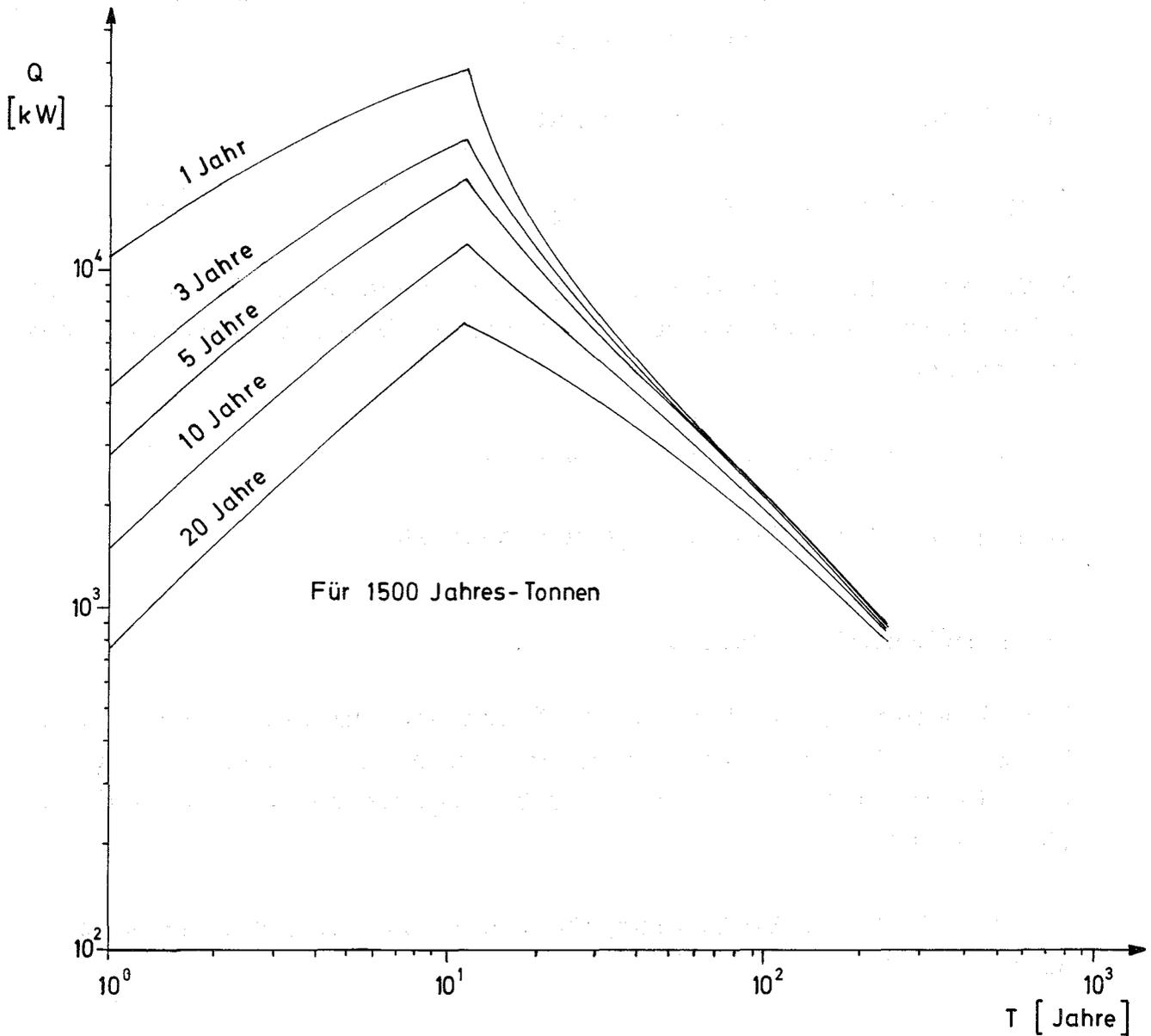


Abb. 59

Wärmeentwicklung

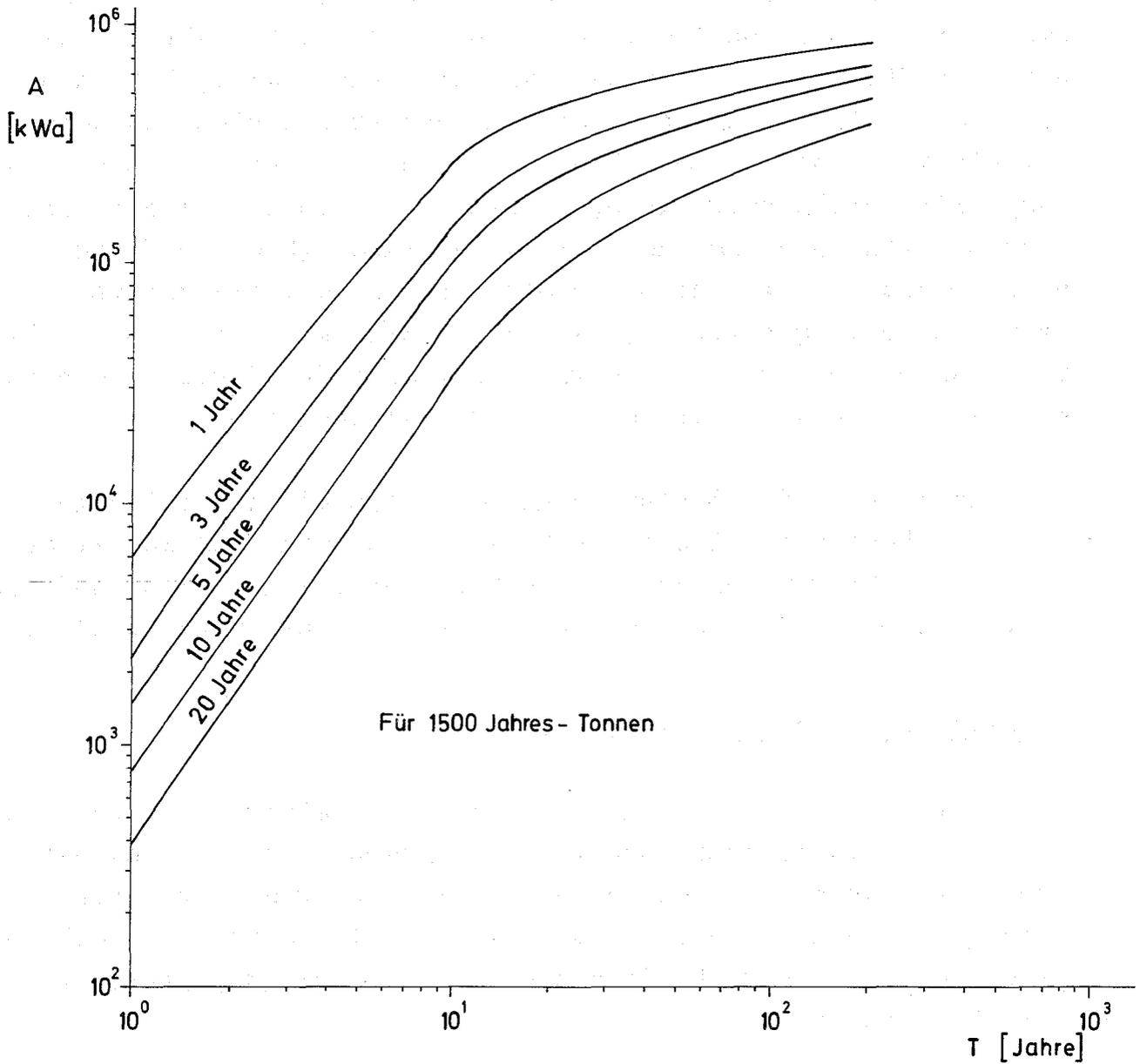


Abb. 60

Kumulierte Wärmemenge

4. Ergebnis

Wärmeentwicklung (Abb. 59)

Zu Beginn der Einlagerung ist die Wärmeentwicklung annähernd umgekehrt proportional der Zwischenlagerzeit. Der Abfall, der nach einjähriger Zwischenlagerung eingelagert wird, hat nach einem Jahr Einlagerungsbetrieb eine ungefähr achtmal so hohe Wärmeentwicklung wie der Abfall mit zehnjähriger Zwischenlagerung. Mit zunehmender Einlagerungszeit verringert sich jedoch dieses Verhältnis. Am Ende der Einlagerung (hier angenommen nach 10 Jahren), zu dem Zeitpunkt also, an dem die maximale Wärmeentwicklung auftritt, ist die Wärmeentwicklung des Abfalls mit einjähriger Zwischenlagerzeit nur ungefähr dreimal so hoch wie die des Abfalls mit zehnjähriger Zwischenlagerung.

Nach Beendigung des Einlagerungs-Betriebes nimmt der Einfluß der Zwischenlagerzeit auf die Wärmeentwicklung noch weiter ab. Nach ungefähr 200 Jahren ist die Wärmeentwicklung aller Abfälle trotz unterschiedlicher Zwischenlagerzeiten praktisch gleich.

Kumulierte Wärmemenge (Abb. 60)

Der Einfluß der Zwischenlagerzeit ist hier stärker als bei der Wärmeentwicklung, insbesondere bei längeren Lagerzeiten. Die kumulierte Wärmemenge des Abfalls mit einjähriger Zwischenlagerung ist nach 10 Jahren ungefähr viermal und nach 200 Jahren nahezu doppelt so hoch wie die des Abfalls mit zehnjähriger Zwischenlagerung.

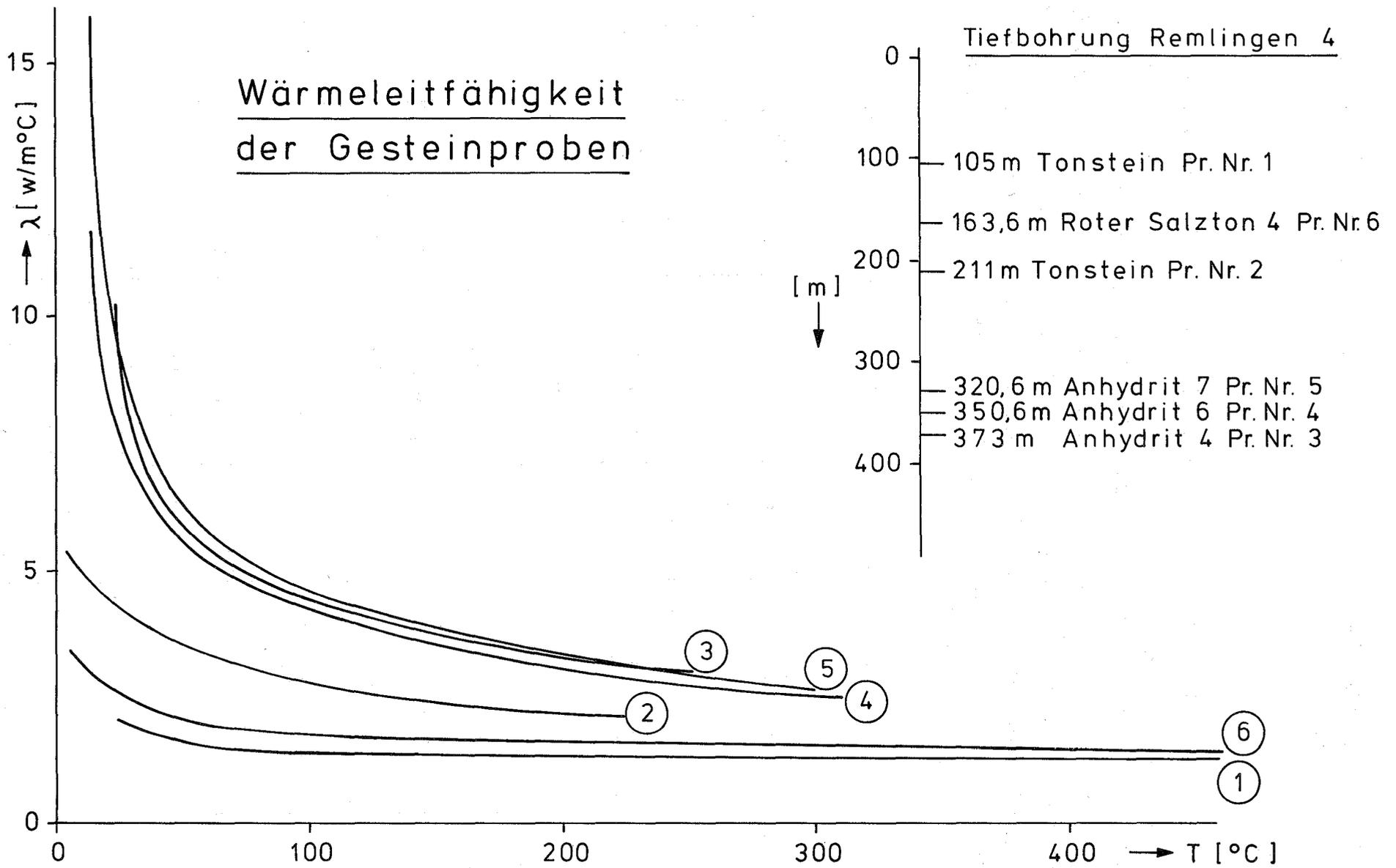
Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Gesteinsproben aus dem Salzbergwerk ASSE

W. Guber, P. Daruschy, W. Hild

Bei den Berechnungen der Wärmeverhältnisse im Salzbergwerk ASSE während der Einlagerung von großen Mengen an hochaktiven verfestigten Abfällen sind die Wärmeleitfähigkeitswerte des Steinsalzes und von Gesteinsproben aus der unmittelbaren Umgebung des Steinsalzes von Interesse. Tabelle 24 gibt eine Zusammenfassung der gemessenen Werte. Die Abbildungen 61 und 62 zeigen die Herkunft der Proben und den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur.

Tabelle 24 Wärmeleitfähigkeit der Gesteins- und Steinsalzproben

Probe-Nr.	Herkunft	Teufe [m]	Art	Wärmeleitfähigkeit [W/m °C]	
				20°C	200°C
1.	Tiefbohrung Remlingen 4	105	Tonstein	2,0 (25°C)	1,3
2.	- " -	211	Tonstein	2,7	1,6
3.	- " -	329,5	Anhydritm. 7	11,3	3,4
4.	- " -	350,6	Anhydritm. 6	9,3	3,4
5.	- " -	373,0	Anhydritm. 4	10,0 (25°C)	3,3
6.	Horizontalbohrung A 4	173,6	Roter Salzton T 4	4,3	2,1
7.	Hydrol.Unters.-Bohrung 11	61,0	Gips	2,53	1,3 (135°C)
8.	" 5	144,0	Anhydrit	11,0	3,5
9.	" 3	45,0	Rogenstein	4,1	2,1
10.	" 3	92,1	Sandstein	2,7	1,5
11.	" 3	94,0	Feinsandstein	2,0	1,3
12.	ASSE	490	Steinsalz	5,7	3,5



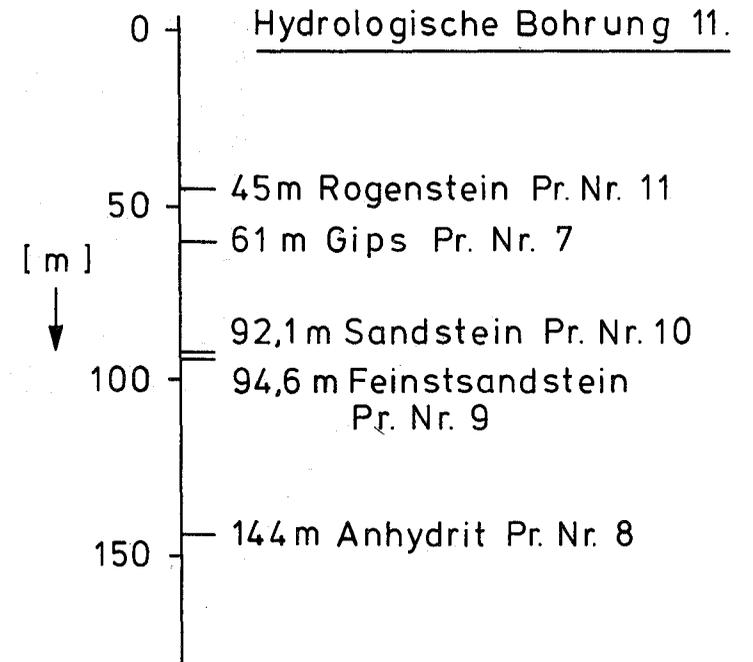
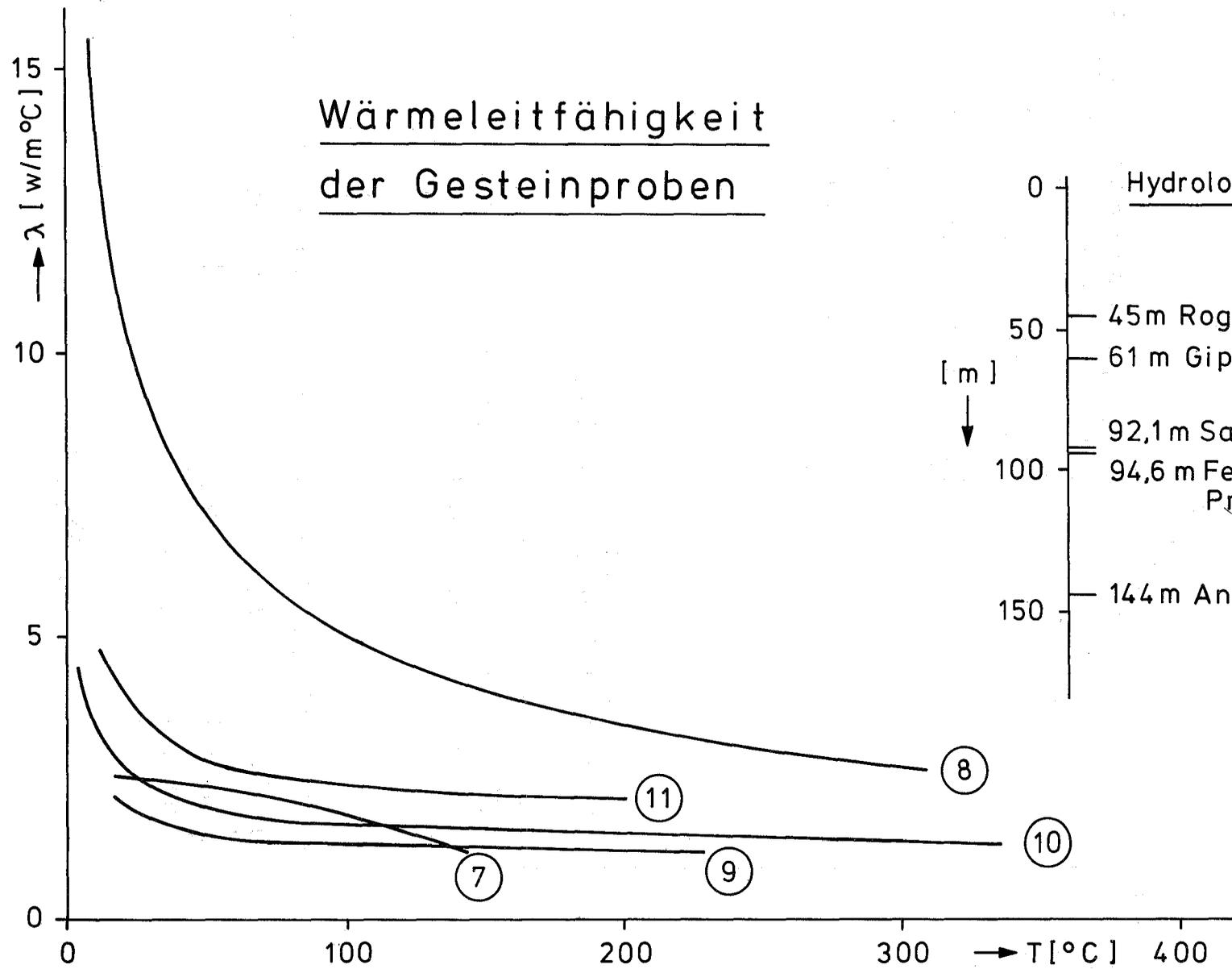
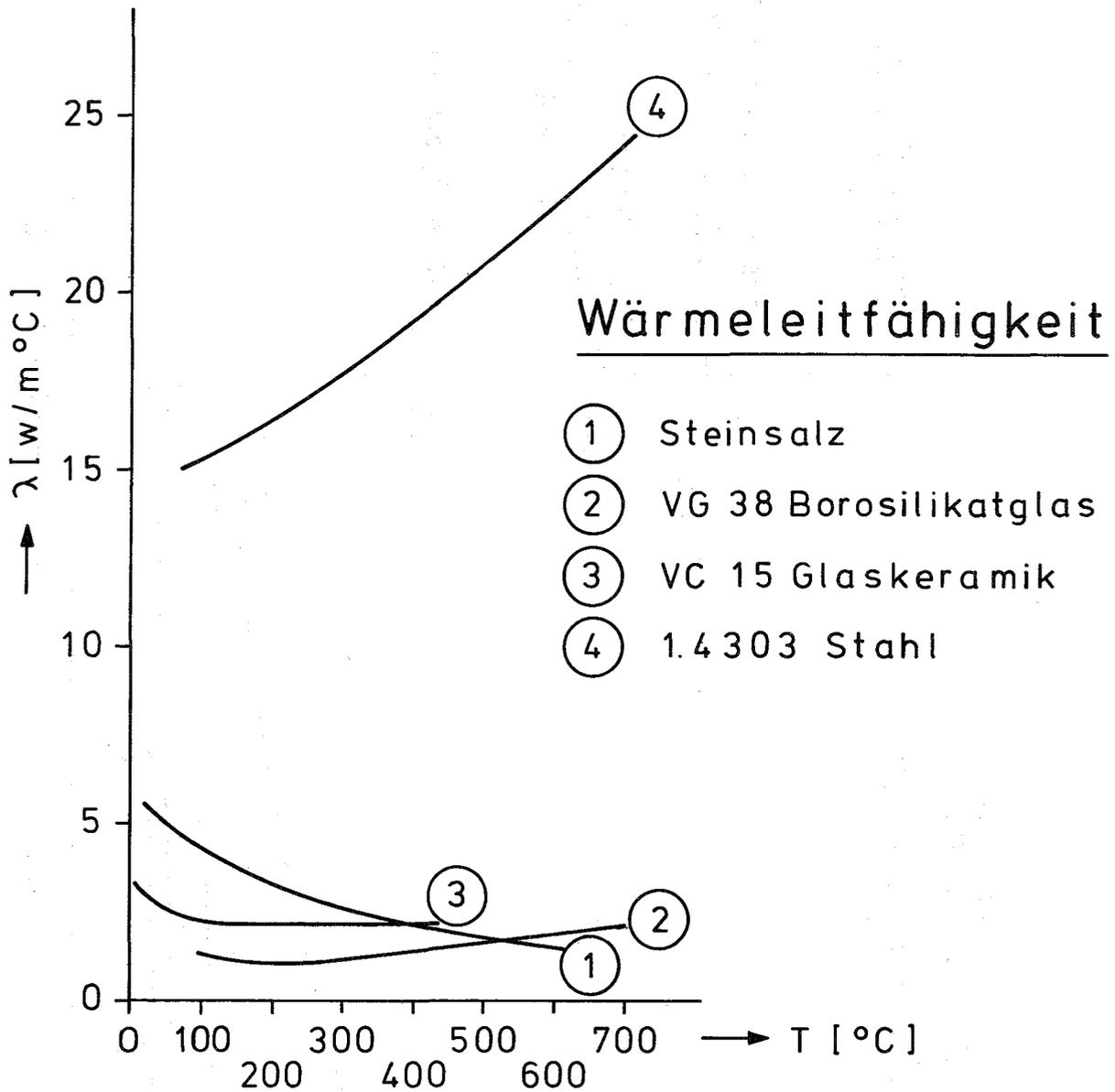


Abb. 62



Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatglas VG 38 , Glaskeramik VC 15 , Steinsalz aus dem Bergwerk ASSE und 1.4303 Stahl (Kokillenmaterial).

Abb. 63

Zur Ergänzung des Gesamtbildes ist noch auf Abbildung 63 der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit des Steinsalzes und der beiden HAW-Verfestigungsprodukte Borosilikatglas VG 38 und Glaskeramik VC 15 (beide mit 20 Gew. o/o Spaltprodukt-oxiden) sowie des Hüllmaterials des Produktbehälters (Stahl 1.4303) angeführt.

Wahrscheinlichkeitsansatz zur Behandlung der Aktinidenfreisetzung aus einem Endlager

A. Jakubick, Th. Dippel

Wegen der extrem langen Halbwertszeit einiger Aktiniden im radioaktiven Abfall und der zeitlich begrenzten Lebensdauer des Containments ist eine Kontamination der im direkten Kontakt mit dem radioaktiven Abfall stehenden geologischen Formation, z.B. Steinsalz, auf lange Sicht unvermeidbar.

Dies bedeutet jedoch noch keine Aktivitätsfreisetzung aus dem Endlager, da die tiefliegende Kontamination von der Biosphäre gut isoliert ist. Sofern nicht gleichzeitig auch eine Beschädigung der isolierenden Schichten erfolgt, kann die Kontaminationsausbreitung nur durch Diffusion in der festen Phase ablaufen. Die Diffusionskonstante liegt in der Größenordnung von 10^{-12} cm²/sec. Die Ausbreitung kommt damit erst nach 10^4 Jahren in dem cm-Bereich.

Lediglich ein Wassereinbruch in das Endlager mit gleichzeitiger Beschädigung der isolierenden Grenzsicht kann potentiell zu einer Kontaminationsfreisetzung führen. Zur Abschätzung der Möglichkeiten einer Störung der existierenden geologischen Lagerungsverhältnisse durch seltene Naturereignisse (z.B. durch Erdbeben in einem aseismischen Gebiet) kann ein Wahrscheinlichkeitsansatz benutzt werden, wenn man davon ausgeht, daß das Ereignis von zufälliger Natur ist.

Es sei p_0 die Erwartungswahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses innerhalb eines Jahres und $p_{n,1}$ die Erwartungswahrscheinlichkeit innerhalb von n Jahren. Die Wahrscheinlichkeit des Nichteintretens innerhalb eines Jahres ist dann:

$$p_{1,0} = 1 - p_0 \quad (1)$$

und des Nichteintretens innerhalb von n Jahren:

$$p_{n,0} = (1 - p_0)^n \quad (2)$$

Der Wahrscheinlichkeit des Eintretens innerhalb von n Jahren entspricht also:

$$p_{n,1} = 1 - (1 - p_0)^n \quad (3)$$

Da es sich um ein seltenes Ereignis handelt, ist p_0 grundsätzlich klein. Die Gleichung (3) in eine binomische Reihe entwickelt ergibt:

$$p_{n,1} = 1 - [1 - \binom{n}{1}p_0 + \binom{n}{2}p_0^2 - \binom{n}{3}p_0^3 \dots] \quad (4)$$

n in der Gleichung (4) ist groß, da es sich bereits um eine geologische meßbare Zeitdauer handeln soll. Man darf daher aus der Gleichung (4) ableiten:

$$p_{n,1} = np_0 - \frac{1}{2}(np_0)^2 + \frac{1}{6}(np_0)^3 - \frac{1}{24}(np_0)^4 \dots \quad (5)$$

was wiederum

$$p_{n,1} = 1 - e^{-np_0} \quad (6)$$

gleichkommt.

Die abgeleitete Beziehung ist nichts anderes als der bekannte Poisson-Grenzwert für den speziellen Fall der Binomialverteilung, wenn man nach der Wahrscheinlichkeit eines einzigen Ereignisses fragt. Aus Gleichung (6) kann man herlesen, daß bei Annahme einer jährlichen Erwartungswahrscheinlichkeit von $p_0 = 10^{-4}$ eine 95prozentige Eintrittswahrscheinlichkeit nach 30 000 Jahren folgt.

Faßt man jedoch p_0 nicht räumlich konstant auf, sondern als zeitlich variabel: $p_0 = f(x, y, t)$, so könnte man der Ansicht

sein, daß man über die Häufigkeit von Naturkatastrophen in einem Gebiet nur anhand der menschlichen Erfahrungen aussagen kann. Das würde bedeuten, daß als "selten" nur solche Ereignisse zu bezeichnen sind, die während der letzten 1000 bis 5000 Jahre in einem Gebiet nicht aufgetreten sind und gegen die keine schlüssigen geologischen Beweise erbracht werden können. In diesem Fall müßte man konservativ $p_0 = 10^{-3}$ annehmen. Die Erwartungswahrscheinlichkeit einer Naturkatastrophe würde bei dieser Betrachtungsweise 3000 Jahre betragen. Abschließend muß betont werden, daß die hier dargelegten Ableitungen keinen konkreten Fall der Endlagerung betrafen, lediglich die Demonstration eines möglicherweise nützlichen Ansatzes bei Sicherheitsbetrachtungen zur Endlagerung zum Ziele hatten.

Dekontaminierbarkeit von Polyvinylchlorid - und Gummi-Bodenbelägen

S. Kunze, Th. Dippel

Problemstellung

Wegen der Gefahr der Kontamination durch radioaktive Substanzen müssen an Fußbodenbelägen in kerntechnischen Anlagen in Bezug auf Chemikalienbeständigkeit höhere Anforderungen gestellt werden als an jene in nichtnuklearen Bereichen, weil auftretende Kontaminationen unverzüglich mit Hilfe von aggressiven Reinigungsmitteln mit oder ohne mechanische Unterstützung, wie z. B. Scheuern, entfernt werden müssen. Geringe Chemikalienbeständigkeit hat dabei Änderungen der Oberflächeneigenschaften der Beläge zur Folge und damit in der Regel eine Verschlechterung der Dekontaminierbarkeit.

In kontaminationsgefährdeten Räumen sollten daher nur Bodenbeläge eingesetzt werden, die auf Dekontaminierbarkeit - und damit indirekt auf Chemikalienbeständigkeit - hin geprüft sind oder sich auf Grund längeren Einsatzes in der Praxis bereits bewährt haben. Falls ungeeignete Belagstoffe verwendet werden oder geeignete unsachgemäß verarbeitet werden, ist im Kontaminationsfall mit erheblichen Kosten zu rechnen. Unter Beachtung besonderer Schutzmaßnahmen müssen dann radioaktiv verunreinigte Beläge, unter Umständen einschließlich des Unterbodens, entfernt und erneuert werden. Die betroffenen Räume sind dadurch zeitweise unbenutzbar. Die Beseitigung des entstandenen radioaktiven Abfalls geht von den Kosten her wesentlich in den gesamten Dekontaminationsaufwand ein.

Weiterhin dürfen aufgrund der zu erwartenden Beanspruchung nur Bodenbeläge verwendet werden, die außerordentlich verschleißfest, maßstabil und unempfindlich gegenüber Druck- und Scherbeanspruchung sind. Es ist einleuchtend, daß die Dekontaminierbarkeit der Belagstoffe allein für die Beurteilung eines Belages zum praktischen Einsatz nicht ausreichend ist, sondern daß den Möglichkeiten der Naht- und Anschlußdichtung eine ganz besondere Bedeutung beigemessen werden muß.

Da die Dekontaminierbarkeit zu den Kriterien gehört, nach denen Werkstoffe für den Einsatz in kerntechnischen Anlagen ausgewählt werden, sind mehrere Prüfmethode entwickelt worden [34]. Ihre laufende Anwendung hat ihre allgemeine Anwendbarkeit und die Qualität der Prüfungsergebnisse bestätigt [35], so daß sie zu einer allgemein verbindlichen Normung geeignet sind. Die Dekontaminationsprüfung dieser Bodenbeläge wurde einmal nach einem im Kernforschungszentrum entwickelten Verfahren, zum anderen nach dem zur Normung (E DIN 25415) vorgesehenen Verfahren durchgeführt. Die Prüfung nach zwei Verfahren erfolgte unter anderem aufgrund der Tatsache, daß das erstere in der Dekontaminationsphase durch Bürsten die Wirkung des Dekontaminationsmittels unterstützt, letzteres dagegen nur auf der chemischen Wirkung der Dekontaminationsmittel basiert. Wie im einzelnen noch erläutert wird, stimmen die Ergebnisse beider Prüfverfahren trotz der Unterschiede in der Durchführung gut überein. Die Anwendungspraxis hat jedoch gezeigt, daß diese Übereinstimmung selbst vom Grad der Dekontaminierbarkeit eines Werkstoffes abhängig ist. Dieser Sachverhalt ist bei der Interpretation der Prüfungsergebnisse zu berücksichtigen.

1. Polyvinylchlorid (PVC)

PVC-Beläge werden durch Mischen (Weichmachen) von PVC-Pulver, Weichmachungsmitteln, mineralischen und/oder organischen Füllstoffen etc. hergestellt. Es gibt homogene und mehrschichtige Beläge, solche mit Gewebe- und anderen Unterlagen (Filz, Kork, Schaumstoff). Wegen der schlechten Dekontaminierbarkeit der Unterschichten werden in Kontaminationsbereichen aber nur homogene Produkte eingesetzt. Aus den Dekontaminationsergebnissen von ca. 80 geprüften Kunststoff-Bodenbelägen hat sich ergeben, daß PVC-Beläge als Nutzbeläge in kontaminationsgefährdeten Räumen am besten geeignet sind. Sie werden deshalb am häufigsten eingesetzt. Aufgrund dessen wurden nachfolgende Untersuchungen vorgenommen. Bei den Vorversuchen (Tab. 25) haben sich zwischen den Dekontaminationsergebnissen und den verschiedenen Belägen - untergliedert nach Herstellungsverfahren, Aufbau und Rezeptur - kaum Zusammenhänge erkennen lassen. Deshalb wurden die

Proben der gleichen Belagstoffe über die in den Prüfmethode festgelegten Vorbehandlungen hinaus zunächst mit Leichtbenzin gereinigt. Bei den Belägen 2, 9 und 12 (Tab.26) wurden jeweils vier farblich verschiedene Fertigungen geprüft.

Tabelle 25 Dekontaminationsergebnisse von PVC-Belägen

Belag *)	Dekontaminationsergebnisse	
	Karlsruher Verfahren	Entwurf Deutsche Norm
1	sehr gut	sehr gut
2	gut	mittelmäßig
3	mittelmäßig-schlecht	gut
4	sehr gut	sehr gut
5	gut	mittelmäßig
6	gut-sehr gut	gut
7	gut	gut
8	gut	mittelmäßig
9	schlecht	schlecht
10	sehr gut-mittelmäßig	sehr gut
11	gut	gut

Auswertung der Dekontaminationsergebnisse

Die Dekontaminierbarkeit der Belagstoffe nach diesen Prüfverfahren (Tab. 26) kann weder vom Herstellungsverfahren noch von der Zusammensetzung her allein klassifiziert werden.

Richtungsgemusterte Kalandr- und Aumabeläge (Belag 1 bis 6) sowie Einschichtenbeläge (Belag 10), die bis zu einem Viertel mit amorpher Kreide gefüllt sind, ergaben sehr gute Dekontaminationsergebnisse.

Richtungslos gemusterte Auma- und Preßbeläge (Belag 7 bis 9) aus Granulat, mit ähnlichen Füllstoffanteilen nach einer verhältnismäßig "kalten Fertigung" hergestellt, sind wesentlich schlechter dekontaminierbar. Dies ist vermutlich darauf zurück-

*) Bezeichnung der Beläge siehe Tabelle 26

Tabelle 26 Dekontaminationsergebnisse von PVC-Belägen, die vor dem Prüfverfahren mit Leichtbenzin behandelt wurden

Belag	Herstellungsverfahren	Aufbau	Füllstoffe	Dekontaminationsergebnisse	
				Karlsruher Verfahren	Entwurf Deutsche Norm
1	Kalanderbelag	heterogen	24 o/o amorphe Kreide	sehr gut	sehr gut
2	Kalanderbelag I II III IV	homogenes Oberteil auf PVC-Schaum	24 o/o amorphe Kreide	sehr gut gut-sehr gut sehr gut sehr gut	sehr gut sehr gut sehr gut sehr gut
3	Kalanderbelag -antistatisch-	heterogen	24 o/o amorphe Kreide	sehr gut	sehr gut
4	Auma-Belag	homogen	kein Füllstoff nur Farbpigmente	sehr gut	sehr gut
5	Auma-Belag	homogen	23 o/o amorphe Kreide	sehr gut	sehr gut
6	Auma-Belag	homogen	34 o/o amorphe Kreide	gut-sehr gut	gut-sehr gut

Fortsetzung Tabelle 26 Dekontaminationsergebnisse von PVC-Belägen, die vor dem Prüfverfahren mit Leichtbenzin behandelt wurden

Belag	Herstellungsverfahren	Aufbau	Füllstoffe	Dekontaminationsergebnisse	
				Karlsruher Verfahren	Entwurf Deutsche Norm
7	Press-Belag aus Granulat	homogen	20 o/o amorphe Kreide	gut	gut
8	Press-Belag-leitfähig aus Granulat	homogen	20 o/o amorphe Kreide + Ruß	gut-sehr gut	gut-sehr gut
9	Auma-Belag I aus Granulat II III IV	homogen	24,5 o/o amorphe Kreide	gut gut-mittelmäßig gut-schlecht mittelmäßig	gut gut gut mittelmäßig
10	Einschichtenbelag	homogen (echt!)	53 o/o davon 2/3 krist. Kreide	sehr gut	sehr gut
11	Streichbelag	heterogen	7 o/o krist. Dolomit	sehr gut	gut
12	Walzwerke I Vinyl-Asbest II III IV	homogen	Asbest + mineralische Zuschlagstoffe 75 o/o	mittelmäßig mittelmäßig gut-schlecht mittelmäßig	mittelmäßig mittelmäßig gut mittelmäßig

zuführen, daß im Bereich des Farbübergangs kein dichter und inniger Verbund gesichert ist.

Hochgefüllte Vinyl-Asbest-Beläge (Belag 12), deren Zuschlagstoffe teilweise hydrophil und deren Oberflächen nicht völlig geschlossen sind, zeigen nur mittelmäßige Dekontaminationsergebnisse.

Niedrig gefüllte, aber mit unregelmäßigen Oberflächenvertiefungen versehene Streichbeläge (Belag 11) sind ebenfalls sehr gut dekontaminierbar. Die nach dem Normverfahren nur mit gut zu bezeichnenden Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, daß man bei dieser Prüfung auf eine mechanische Einwirkung verzichtet hat.

Eine Abhängigkeit der Dekontaminierbarkeit vom Farbton konnte bei den hier geprüften Belägen nicht festgestellt werden.

Chemikalienbeständigkeit

Umfangreiche Untersuchungen bestätigen, daß hohe Wasseraufnahme und geringe Säurebeständigkeit der Beläge die Dekontaminierbarkeit mindern. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, daß die Wasseraufnahme sowie Säurebeständigkeit von der Menge und Art des Füllstoffs bzw. der Homogenität und den Poren der Oberfläche abhängig sind. Es wäre falsch, von diesen wenig differenzierenden und nicht leicht interpretierbaren Ergebnissen Bewertungsstufen zu schaffen, mit denen man direkt auf die Dekontaminierbarkeit der Beläge schließen kann.

2. Gummi-Beläge

Ergebnisse der angefertigten Prüfberichte

Die nach dem Karlsruher Verfahren angefertigten 31 Gutachten über die Dekontaminierbarkeit von Gummibelägen sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27 Dekontaminationsergebnisse von Gummibelägen

Probentyp	Bewertung der Dekontaminierbarkeit					Gesamtzahl
	sehr gut	gut	mittelmäßig	schlecht	sehr schlecht	
Gummibeläge aus natürlichem und synthetischem Kautschuk	2	3	7	5	8	25
Gummibeläge aus natürlichem und synthetischem Kautschuk, zusätzlich stark gefüllt	-	-	-	-	6	6

Nimmt man für alle aus natürlichem oder synthetischem Kautschuk angefertigten Beläge eine zeitliche Aufgliederung der durchgeführten Prüfungen vor, so sind die in den 60er Jahren untersuchten Beläge für kontaminationsgefährdete Räume nicht zu empfehlen; hingegen haben unter den ab 1970 begutachteten Proben einige die Beurteilung "sehr gut dekontaminierbar" erhalten. Alle bisher geprüften stark gefüllten Beläge sind für die Kerntechnik jedoch ungeeignet.

Aufgrund der in den letzten Jahren verbesserten Dekontaminierbarkeit, die vermutlich auf eine Änderung der Zusammensetzung der Beläge zurückzuführen ist, erscheint es sinnvoll, gezielte Dekontaminationsprüfungen in Abhängigkeit vom Aufbau der Gummibeläge vorzunehmen.

Auswertung der entwickelten Gummibeläge

Gummibeläge werden durch chemische Reaktionen (Vernetzen) aus Polymeren, Vulkanisationsmitteln, Füllstoffen etc. als Grundsubstanzen hergestellt. Da die Dekontaminierbarkeit der Gummibeläge überwiegend von der Art der bei der Herstellung verwen-

deten Füllstoffe (siehe Tabelle 28) und weniger von den verwendeten Polymeren abhängig ist, soll kurz auf die Klassifizierung der Füllstoffe eingegangen werden:

1. aktive Füllstoffe (Korngröße 0,01 bis 0,03 μm), z.B. synthetische Ruße, Graphit, Kieselsäure (synth., gefällt)
- diese Substanzen tragen in erster Linie zu einer guten "chemischen Bindung" mit den Polymeren bei -
2. halbaktive Füllstoffe (Korngröße 0,03 bis 0,5 μm), z.B. Kaliumsilikate wie Hartkaolin, Tone
3. inaktive Füllstoffe (Korngröße 0,5 bis 5 μm), z.B. Jura-
kreide, Schwerspat, Titandioxid, Magnesiumoxid.

Dekontaminationsergebnisse

Die in Tabelle 28 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen nach beiden Prüfverfahren gute Übereinstimmung. Die Beläge wurden wegen vermutlicher Anreicherung von Mischkomponenten an der Oberfläche während des Herstellungsprozesses vor der im Prüfverfahren festgelegten Vorbehandlung hinaus mit Leichtbenzin oder Aceton gereinigt.

Abhängigkeit der Ergebnisse von den Füllstoffen

Wurden die Beläge mit Ruß oder/und Graphit, Hartkaolin, Bariumsulfat, Titandioxid gefüllt, so ist die Dekontaminierbarkeit selbst bis 67 o/o Füllstoffgehalt (Beläge 2,8 und 9) gut bis sehr gut.

Wurden zu diesen aufgeführten Füllstoffen nur sehr geringe Mengen an aktiver Kieselsäure (z.B. Ultrasil mit bis zu 4 o/o Wasser) zugesetzt, so ist die Dekontaminierbarkeit bei dem Belag 3 noch sehr gut, bei Belag 5 gut und bei Belag 4 mittelmäßig.

Wurden 20 o/o und mehr Ultrasil zugegeben, so ist die Dekontaminierbarkeit sehr schlecht (Beläge 1, 6, 11). - Ausgenommen ist Belag 12, der aus einer Chloropren/Butadien-Kautschukmischung aufgebaut wurde. Diese Beläge sind daher für die kerntechnische Praxis ungeeignet. -

Tabelle 28 Dekontaminationsergebnisse von homogenen Gummibelägen, die vor den Prüfverfahren mit Leichtbenzin oder Aceton behandelt wurden

Belag	Polymeres	Füllstoffgehalt		Pigment	Dekontaminationsergebnisse	
		Menge	Art		Karlsruher Verf.	E DIN 25415
1 beige	SBR	31 %	hygroskop.aktiver <u>Ultrasil</u>	keine	5	5
2 schwarz	SBR	43 %	aktiver <u>Ruß</u>	Ruß	1	1
3 anthrazit	SBR	44 %	aktiver + inaktiver <u>Graphit</u> , Ruß, Ultrasil, TiO ₂	Graphit	1	1
4 grün	SBR	52 %	hygroskop.aktiver + halbaktiver Ultrasil, <u>Hartkaolin</u>	organisch < 1 o/o	3	3
5 schwarz	SBR + PE	34 %	aktiver + halbaktiver Ultrasil, Ruß + <u>Hartkaolin</u>	Ruß	2	2
6 rot	SBR + PE	40 %	hygroskop.aktiver bis inaktiver 20o/o Ultrasil + 20o/o Hartkaolin + Kreide	organisch < 1 o/o	5	5
7 grau	SBR + NR + 10o/o Altgummi	61 %	aktiver bis inaktiver Ultrasil, Hartkaolin, <u>Kreide</u> , MgO	Metalloxide 3-4 o/o	5	5
8 grau	NR + SBR + CSM	30 %	halb- + inaktiver <u>Hartkaolin</u> + TiO ₂ , BaSO ₄	Metalloxide 3-4 o/o	1-2	1-2
9 hellgrau	CSM + NR	67 %	halb- + inaktiver Hartkaolin + <u>BaSO₄</u> , TiO ₂	keine	1	1
10 11 oliv + grün	EPDM EPDM + PE	52 %	hygroskop.aktiver + halbaktiver Ultrasil, <u>Hartkaolin</u>	Metalloxide 3-4 o/o	5 5	5 5
12 rubinrot	CR + BR	32 %	hygroskop.aktiver <u>Ultrasil</u>	organisch < 1 o/o	3-4	3-4

Erläuterung:

SBR = Styrol-Butadien-Kautschuk;
PE = Polyäthylen;
NR = Naturkautschuk;

CSM = Hypalon;
EPDM = Äthylen-Propylen-Kautschuk;
CR = Chloropren

unterstrichen bedeutet:
einzigste oder überwiegende
Komponente.

1
101
1

Wurden neben Hartkaolin (halbaktiver Füllstoff) nur hygroskopische Füllstoffe wie Ultrasil, Magnesiumoxid verwendet, so sind die Beläge (7, 10, 11) für kontaminationsgefährdete Räume ebenfalls unbrauchbar.

Abhängigkeit der Ergebnisse von den Polymeren

Obwohl hypalonhaltige, bis zu 67 o/o mit nichthygroskopischen Füllstoffen gefüllte Beläge die besten Dekontaminationswerte ergaben, kann aus den untersuchten Gummimischungen - außer denen, die Altgummi enthalten - gefolgert werden, daß alle mit derselben Füllstoffmischung versehenen Polymeren bzw. deren Mischungen ähnliche Ergebnisse liefern. Eine Abhängigkeit von den hier verwendeten sechs Polymeren ist unwahrscheinlich.

Chemikalienbeständigkeit

In den meisten Fällen sind chemikalienbeständige, insbesondere wasser- und säurebeständige Fußbodenbeläge (Tab. 29) gut zu dekontaminieren. Der Grund für die Ausnahmen geht hauptsächlich auf die Füllstoffzusammensetzung im Belag sowie auf die Homogenität und Porosität der Oberfläche zurück. So ist beispielsweise der in der Tabelle aufgeführte Belag Nr. 7 trotz guter Wasserbeständigkeit, aber geringer Säurebeständigkeit schlecht dekontaminierbar. Hingegen zeigt Belag Nr. 9 bei geringer Wasserbeständigkeit, aber hoher Säurebeständigkeit gute Dekontaminationsergebnisse.

Eine Abhängigkeit der Dekontaminierbarkeit vom spezifischen Gewicht und der Härte der Beläge konnte nicht festgestellt werden.

Aufgrund dieser teilweise gegenläufigen Ergebnisse kann man keine Bewertungsstufen schaffen, mit denen man direkt von der chemischen Beständigkeit auf die Dekontaminierbarkeit der Beläge schließen kann.

Tabelle 29 Zusammenhänge zwischen Dekontaminierbarkeit und physikalischen Daten der Bodenbeläge -Gewichtsänderung durch Wasser, spez. Gewicht, Härte-

Belag	Dekontaminierbarkeit	Gewichtsänderung durch Wasser (48 h bei 90°C) in o/o	spez. Gewicht	Härte in Shore A
1	5	+ 7,0	1,16	78
2	1	+ 1,8	1,18	78
3	1	+ 1,6	1,32	82
4	3	+ 1,1	1,50	97
5	2	+ 3,0	1,19	92
6	5	+ 4,0	1,33	85
7	5	+ 1,2	1,71	95
8	1-2	+ 3,9	1,72	90
9	1	+ 5,5	1,97	92
10	5	+ 2,7	1,45	81
11	5	+ 2,5	1,43	82
12	3-4	+ 6,5	1,33	75

Zusammenfassung der Ergebnisse

PVC-Beläge sind die seit Jahren in kontaminationsgefährdeten Räumen am häufigsten eingesetzten Beläge. Sie lassen sich durch Verschweißung ohne Zusatzstoffe flüssigkeitsdicht verbinden. Es hat sich gezeigt, daß zwischen Füllstoffanteilen und Dekontaminierbarkeit in bestimmten Bereichen kein Zusammenhang besteht. Bei korkgefüllten Belägen, deren Zuschlagstoffe auch hydrophile Anteile enthalten, ist die Dekontaminierbarkeit teilweise erheblich gemindert. Eine Abhängigkeit vom Grundfarbton konnte nicht festgestellt werden. Beläge mit überwiegend klar abgegrenzter, richtungsloser Musterung, die wegen der Oberflächenoptik verhältnismäßig "kalt" hergestellt werden, sind für Kontaminationsbereiche nicht ohne Vorbehalt zu empfehlen.

Die Dekontaminationsergebnisse von Gummibodenbelägen hingegen sind erst in letzter Zeit mehr zufallsbedingt verbessert worden. Ihr Einsatz in radiochemischen Laboratorien und Anlagen ist zur Zeit noch sehr minimal, obwohl sie gegenüber PVC-Belägen neben Nachteilen (z.B. höherer Preis, flüssigkeitsdichte Verbindung mittels Fugenmasse, Dekontaminierbarkeit etc.) auch einige Vorteile (besseres Brandverhalten, dadurch bedingt, daß keine Abgabe von reizenden und korrodierenden Salzsäuregasen erfolgt, höhere Chemikalienbeständigkeit, Rutsch- und Verschleißfestigkeit bei hohen Füllstoffanteilen) haben.

Viel wichtiger als bei den PVC-Belägen ist hier die richtige Auswahl der Füllstoffe bzw. deren Mischungen, die mit dem Polymeren eine gute "chemische Bindung" eingehen. Die Untersuchungen ergaben, daß gut dekontaminierbare dunkle Gummibodenbeläge durch Härten mit Ruß oder/und Graphit, helle Beläge durch Zusätze von Hartkaolin, Bariumsulfat, Titandioxid und nur sehr geringe Mengen an aktiver hygroskopischer Kieselsäure hergestellt werden können. Steigende Mengen an hygroskopischen Füllstoffen mindern im Gummibelag immer die Dekontaminierbarkeit.

Dekontamination von Stahloberflächen mit Salzschnmelzen

D. Hentschel, Th. Dippel

Einleitung

Zur Dekontamination von Stahloberflächen werden verschiedenartige Dekontaminationsmittel mit gutem Erfolg eingesetzt. Die Tatsache, daß diese in flüssigem Zustand auf die zu dekontaminierenden Oberflächen aufgebracht werden müssen, bedingt den Anfall größerer Mengen radioaktiver, salzhaltiger Lösungen. Dieser Nachteil ist nur dadurch auszuschalten, daß man Verfahren entwickelt, bei denen die Dekontaminationsmittel in konzentrierter Form in dünner Schicht auf die Oberflächen gebracht und nach einer bestimmten Einwirkzeit möglichst konzentriert wieder entfernt werden. Dazu eignen sich Salzschnmelzen. Dekontaminationsversuche damit sind vereinzelt in der Literatur beschrieben [36, 37, 38, 39]. Eine praktische Bedeutung haben sie jedoch nicht erlangt, da das Problem der Reduzierung der Abfallmengen bisher nicht gelöst werden konnte. Zur Erarbeitung eines Verfahrens, das diese Bedingungen erfüllt, ist es notwendig, neue Salzschnmelzen auf ihre Dekontaminationswirksamkeit zu prüfen und eine geeignete Auftrage- bzw. Abtragtechnik zu erarbeiten.

Auswahl der Salzschnmelzen

Die Salzschnmelzen für Dekontaminationszwecke müssen aus praxisnahen Gründen folgenden Bedingungen genügen:

- Die Schmelzpunkte sollen nicht über 400°C liegen, damit keine Strukturveränderungen an den Werkstoffen eintreten und der Energieaufwand nicht zu hoch ist.
- Die kontaminierte Oberflächenschicht muß bei geringer Korrosionswirkung gleichmäßig abgetragen werden.

- Es sind nur Salzschnmelzen einsetzbar, die keine unüberschaubaren Nebenreaktionen wie z.B. Zersetzung zeigen.
- Da die eingesetzten Substanzen ausnahmslos in den radioaktiven Abfall gelangen, dürfen sie bei den angewandten Behandlungs- und Fixiermethoden nicht störend wirken. Insbesondere müssen sie mit den Fixiermedien verträglich sein.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden Salzschnmelzen ausgewählt und zunächst ihre Dekontaminationswirkung in Tauchbädern untersucht. In der Tab. 30 sind die für Dekontaminationszwecke geeigneten Salzschnmelzen zusammengefaßt. Nicht aufgenommen sind die schlecht dekontaminierenden Schnmelzen. Auf sie wird bei der Diskussion der Ergebnisse eingegangen.

Experimentelle Einzelheiten

Kontamination

Als Versuchsmaterial dienten mit einer sauren Lösung gebeizte Edelstahlproben (Werkstoff-Nr. 1.4541, Größe 25 x 25 x 1,5 mm, Fläche 14 cm²). Zur Kontamination wurden diese in einem 2 l-Hochdruckautoklaven 500 Stunden bei 300°C und 88 atü (Bedingungen ähnlich wie in einem LWR) mit einer Nuklidlösung (Tabelle 31) behandelt, anschließend mit Wasser gespült und getrocknet. Die Proben sehen nach dieser Behandlung braun und fleckig aus. Die Autoradiographie zeigt eine ungleichmäßige Aktivitätsverteilung. ¹³⁷Cs haftet nicht auf den Proben, sondern wird bei der Wasserspülung entfernt.

Dekontamination

Vor der Dekontamination wurde die auf den Proben haftende β -Aktivität bzw. die Aktivität der Nuklide ⁶⁰Co, ¹⁰⁶Ru/Rh und ¹⁴⁴Ce gemessen und die Proben gewogen. Dann wurden sie 15 Minuten mit der auf ca. 10°C über den Schmelzpunkt erwärmten Schnmelze behandelt, 10 Minuten in Wasser bei Raumtemperatur gelegt, wieder gewogen und die verbliebene Aktivität gemessen. Dieser Arbeitsgang

Tabelle 30 Dekontaminationswirkung von Salzschnmelzen

Schmelze	Zusammensetzung	T [°C]	Restaktivität [o/o]				Abtrag $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2\text{h}}$	Dekontami- nations- vermögen
			Dx _B	Dx _{Co}	Dx _{Ru}	Dx _{Ce}		
NH ₄ H ₂ PO ₄ /KH ₂ PO ₄	51,75/6,8	240/280	< 0,1	0,7	0,4	< 0,1	27,7	sehr gut
NH ₄ H ₂ PO ₄	-	220	0,1	1,6	8,6	1,9	8,3	sehr gut
KH ₂ PO ₄	-	280	0,3	1,3	0,4	2,3	42,0	sehr gut
NH ₄ H ₂ PO ₄ /KCl	38,33/24,87	200	0,6	0,7	0,9	0,7	27,5	sehr gut
NaOH/KOH/Na ₂ O ₂	24,0/22,4/0,47	260/280	0,4	4,9	2,3	0,3	9,2	sehr gut
NaOH/KOH/Na ₂ CO ₃ /Na ₂ O ₂	24,0/30,0/5,5/0,5	260/280	11,1	2,4	7,5	3,0	-	gut
KCl/AlCl ₃	7,0/27,0	180	3,2	3,9	8,9	4,3	0,8	gut
NaCl/KCl/AlCl ₃	11,7/14,9/26,6	130	6,2	4,0	3,5	0,6	1,3	gut
NaOH/KOH	24,0/22,4	230/320	11,9	2,4	25,2	8,6	0,2	mäßig
NaOH/KOH/Na ₂ O ₂ /Al ₂ O ₃	24,0/22,4/0,5/3,0	260/280	-	5,0	38,2	11,5	-	mäßig
NaOH/KOH/Na ₂ CO ₃ /Na ₂ O ₂	24,0/22,4/5,0/0,5	260/280	-	15,6	18,6	13,2	-	mäßig
NaOH/Na ₂ CO ₃	36,0/10,6	320	17,5	3,9	44,1	12,9	0	mäßig
NaOH/Na ₂ CO ₃ /Na ₂ O ₂	21,4/24,2/22,8	310	25,2	4,3	59,2	24,1	0	mäßig
NaHSO ₄ /KHSO ₄ /Al ₂ O ₃	46,2/2,67	120/180	1,4	11,6	36,5	14,5	Zunah.	mäßig

wurde für jede Probe insgesamt viermal durchgeführt. Daran schloß sich eine fünfminütige Behandlung mit 2,5 n Salpetersäure bei 60°C zur Passivierung an. Nach jedem Dekontaminations-schritt wurde die Restaktivität - der Quotient aus Aktivität nach der Behandlung und Anfangsaktivität - und der Materialabtrag ermittelt.

Ergebnisse

In der Tabelle 30 sind die erzielten Restaktivitäten, die auf den Proben nach der Schmelzbehandlung verblieben waren, die Arbeitstemperaturen und die Abtragsraten zusammengestellt. Es handelt sich jeweils um Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen. Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde eine Benotungsskala für das Dekontaminationsvermögen der Schmelzen aufgestellt (Tabelle 32). Daraus ist ersichtlich, daß zwischen dem Dekontaminationsvermögen und dem chemischen Verhalten der Salzschnmelzen folgende Zusammenhänge bestehen:

- Die untersuchten sauren Schmelzen sind prinzipiell zu Dekontaminationszwecken geeignet. Sie dekontaminieren sehr gut (Phosphate), gut (Aluminiumchlorid/Alkalischloride) bis mäßig (saure Sulfate).
- Alkalische Schmelzen, die nur aus Hydroxiden bzw. Hydroxid-Carbonat-Gemischen bestehen, dekontaminieren mäßig. Eine Verbesserung wird durch den Zusatz geringer Mengen (ca. 1 o/o) an Na_2O_2 erzielt. Bei den carbonathaltigen Schmelzen muß außerdem noch der stärker basisch wirkende KOH-Anteil erhöht werden, damit die Dekontaminationswirkung verbessert wird. Diese carbonathaltigen Gemische haben den Vorteil, daß die hydroskopischen Eigenschaften der Hydroxide weitgehend unterdrückt werden. Andere inerte Zusätze wie Al_2O_3 oder Kaliumsulfat zur Unterdrückung der hydroskopischen Eigenschaften vermindern das Dekontaminationsvermögen erheblich.
- Oxidierende Schmelzen mit Chromaten oder Nitraten dekontaminieren schlecht bis sehr schlecht.

Tabelle 31 Zusammensetzung der Kontaminationslösung für Edelstahlproben

Nuklid	Chemische Form	Konzentration
^{60}Co	CoCl_2	ca. $2\mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$
^{45}Ca	CaCl_2	ca. $2\mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$
$^{106}\text{Ru/Rh}$	Chlorokomplex	ca. $2\mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$
^{137}Cs	CsCl	ca. $2\mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$
^{144}Ce	CeCl_3	ca. $2\mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$
Trägerkonzentration: $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1}$		
pH = 4; mit HCl oder HNO_3 eingestellt		

Tabelle 32 Bewertung des Dekontaminationsvermögens der Salzschmelzen

Restaktivität [o/o]				Benotung
Dx_{β}	Dx_{Co}	Dx_{Ru}	Dx_{Ce}	
< 1	< 5	< 10	< 2,5	sehr gut
< 10	< 10	< 10	< 5	gut
< 20	< 20	< 50	< 20	mäßig
> 20	> 20	> 50	> 20	schlecht

Die untersuchten organischen Schmelzen - Seignette-Salz, Benzoesäure, Salicylsäure - dekontaminieren sehr schlecht.

- Die chemisch verhältnismäßig inert wirkenden Substanzen wie Natriumacetat und Boroxid dekontaminieren schlecht.

Außerdem wurden folgende, allgemeine Beobachtungen gemacht:

- Beim ersten Dekontaminationsschritt wird mehr Aktivität entfernt als in den nachfolgenden. Bei den weiteren Dekontaminationsschritten ist der Erfolg geringer, und zwar streben dabei die gemessenen Restaktivitäten einem Grenzwert zu, der von der Wirksamkeit der Schmelze abhängig ist.
- In einigen Schmelzen erfolgte Rückkontamination. Dies wurde besonders bei alkalischen Schmelzen beobachtet. Teilweise hörte die Wirksamkeit vor Ende der sechzigminütigen Behandlung auf.
- Alle sehr gut, gut und mäßig dekontaminierenden Schmelzen dekontaminieren ^{60}Co gut.
- Alle sehr gut und gut dekontaminierenden Schmelzen dekontaminieren ^{144}Ce und $^{106}\text{Ru/Rh}$ gut. Schlecht wirkende Schmelzen zeigen dagegen keine ausreichende Wirkung auf diese Nuklide.
- Die Dekontaminationswirkung der Salpetersäure auf die Proben nach der Behandlung mit Schmelzen ist unterschiedlich. Teilweise wird keine Aktivität dabei entfernt. In den günstigsten Fällen nimmt die Aktivität um 60 o/o der nach der Schmelzenbehandlung verbliebenen ab. Ausnahmen sind die Schmelzen NaOH/KOH und $\text{NaOH/KOH/Na}_2\text{O}_2$, bei denen Restaktivitäten von 2,5 bis 0,7 o/o gemessen wurden.

Aus den Abtragsmessungen ist ersichtlich, daß zwischen dem Dekontaminationsvermögen der Schmelzen und dem Materialabtrag ein Zusammenhang besteht. Quantitative Aussagen darüber sind jedoch schwierig zu treffen, da die Werte schlecht reproduzierbar sind.

Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Alle sehr gut bis gut dekontaminierenden Schmelzen (Phosphate, Aluminiumchlorid/Alkalichlorid, NaOH/KOH/Na₂O₂) tragen größere Mengen Material von den Proben ab (0,8 bis 30 mg cm⁻² h⁻¹).
- Mäßig bis schlecht dekontaminierende Schmelzen tragen wenig, u.U. gar kein Material ab. Dies gilt besonders für die schlecht wirkenden Schmelzen (Abtrag < 0,3 mg cm⁻² h⁻¹). Vermutlich wird hier ein Teil der kontaminationstragenden Oberflächenschicht entfernt und über die verbleibende eine neue oxidhaltige Schicht aufgebaut.
- Nach der Behandlung der Proben mit Sulfaten wurde Gewichtszunahme beobachtet, was ebenfalls auf eine Umstrukturierung der Oberflächen hindeutet.

Aus den Ergebnissen der Abtragungsuntersuchungen läßt sich folgern, daß der Materialabtrag größer als 0,3 mg cm⁻² sein sollte. Dann wird im allgemeinen mehr als 90 o/o der Aktivität von den Proben entfernt.

Zusammenfassung

Aufgrund der Dekontaminationsversuche an Edelstahlproben mit Salzschnmelzen wurde gefunden, daß sich für Dekontaminationszwecke

- saure Phosphate
- alkalische Schmelzen
- Alkalichlorid/Aluminiumchlorid-Gemische und
- saure Sulfate

eignen.

Für eines bzw. mehrere dieser Salze soll ein Verfahren ausgearbeitet werden, das zur Verminderung der Abfallmengen das Auftragen in dünnen Schichten erlaubt. Für die Phosphate und carbonathaltigen alkalischen Schmelzen wurde eine Auftrage-technik erfolgreich erprobt. Diese Methode wird 1975 weiter entwickelt.

Literatur

- [1] W.KLUGER, W.HILD, Laboruntersuchungen zum Störfall am 30.3.1974 in der Bituminieranlage (unveröffentlicht).
- [2] E.BACKOF, W.DIEPOLD, Untersuchungen über die thermische und mechanische Empfindlichkeit von Bitumen/Sauerstoffsalzgemischen. Technische Mitteilung Nr. 9/70. Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, Berghausen/Karlsruhe (1970).
- [3] W.KLUGER, H.KRAUSE, O.NENTWICH, KFK-1037 (1969), S. 24.
- [4] H.SALMANG, Die Glasfabrikation. Springer-Verlag Berlin (1957).
- [5] W.HINZ, Silikate. VEB Verlag für Bauwesen Berlin, Bd. 1 (1970) und 2 (1971).
- [6] KFK-2000 (1974), S. 40
- [7] ebenda, S. 46.
- [8] KFK-2126 (1975), S. 49.
- [9] KFK-2000 (1974), S. 52.
- [10] F.W.WINTER, Technische Wärmelehre. Verlag Girardet, Essen (1970), S. 307
- [11] BNWL-1741 (1973), S. 10.
- [12] BNWL-1841 (1974), S. 13.
- [13] KFK-1830 (1973), S. 56.
- [14] S.R. HUSAIN, G.RUDOLPH, W.HILD, KFK-2162 (1975).
- [15] KFK-2126 (1975), S. 66.
- [16] H.WIECZOREK, KFK-Bericht (in Vorbereitung).
- [17] R.E.LERCH, C.R.COOLEY, HEDL-TME 73-22, UC-79c (1973).
- [18] Brit. Patent 1330527
- [19] Gmelins Handbuch d.anorg. Chemie, Bd. 9/B (1960), S. 773
- [20] Gmelins Handbuch d.anorg. Chemie, Bd.16/C (1965), S. 207
224.

- [21] E.A.MOELWYN-HUGHES, in "The Kinetics of Reactions in Solution", Clarendon Press, Oxford (1950), S. 374.
- [22] W.BÄHR, W.HILD, W.KLUGER, KFK-2119 (1975).
- [23] M.E.MEEK, B.F.RIDER, APED-5398-A (Rev.) (1968).
- [24] B.F.RIDER, C.P. RUIZ, J.P.PETERSON Jr., F.R.SMITH, GEAP-5356 (1967).
- [25] M.E.MEEK, R.S.GILBERT, NEDO-12037 (1970).
- [26] C.M.LEDERER, J.M.HOLLANDER, I.PERLMAN, Table of Isotopes, 6th Ed. John Wiley and Sons, New York (1968).
- [27] KFK-1830 (1973), S. 7.
- [28] KFK-2000 (1974), S. 7
- [29] W.COMPER, zitiert in KFK-2000, S. 10.
- [30] H.KRAUSE, R.RANDL, KFK-1741 (1972).
- [31] ORNL-4461 (1970).
- [32] P.E.MCGRATH, KFK-1992 (1974).
- [33] F.GERA, D.G.JACOBS, ORNL-4762 (1972).
- [34] M.KIENHÖFER, S.KUNZE, H.HEPP, KFK-1499 (1972).
- [35] S.KUNZE, Industrie-Lackier-Betrieb 2, 43 (1975).
- [36] K.L.ROHDE, R.R.HAMMER, J.R. BOWER, IDO-14661, (1965), S. 94.
- [37] S.MANN, E.L.YOUNGBLOOD, ORNL-3891 (1966).
- [38] T.YANAGIHARA, H.KIMURA, M.CHIBA, Nippon Kinzoku Gakkaishi 24, 413 (1961).
- [39] H.T.FULLAM, BNWL-B-277 (1973).