

KfK 2940  
März 1980

**Sammlung der Vorträge  
anlässlich des  
3. Statusberichtes des  
Projektes  
Wiederaufarbeitung und  
Abfallbehandlung  
am 8.11.1979**

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M   K A R L S R U H E

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2940

PWA 85/79

Sammlung der Vorträge anlässlich des  
3. Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung  
und Abfallbehandlung am 8.11.1979

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003



Inhaltsverzeichnis

	Seiten	
1. Begrüßung und Einführung H. Böhm, Vorstandsmitglied Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	1	- 6
2. Stand und Perspektiven des deutschen Entsorgungskonzeptes M. Popp, Bundesministerium für Forschung und Technologie	7	- 18
3. Stand der Projektarbeiten zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung R. Kroebel, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	19	- 33
4. Die Entsorgung von Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland unter technischen, politischen und terminlichen Gesichtspunkten C. Salander, Vorstandsmitglied der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Hannover	34	- 43
5. Der Beitrag des WAK-Betriebes zur Konzept- findung und Auslegung einer Produktions- anlage W. Heinz, K.L. Huppert, Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH Leopoldshafen	44	- 63
6. Überlegungen zu verschiedenen Entsorgungs- konzepten K.D. Closs, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	64	- 93

7. Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im KfK 94 - 117  
zur Behandlung radioaktiver Abfälle aus dem  
Brennstoffkreislauf  
H. Krause, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
8. Wechselwirkungen zwischen F+E-Arbeiten und der 118 - 143  
industriellen Planung für die deutsche Wieder-  
aufarbeitungsanlage  
G. Koch, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
9. Hafnium für die Kritikalitätssicherung bei der 144 - 161  
Kernbrennstoffverarbeitung  
H. Schmieder, W. Comper, H. Goldacker,  
S. Leistikow - Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH ;  
M. Pötschke, H.P. Sattler, Metallgesellschaft AG,  
Frankfurt
10. Vergleichende Untersuchungen von Verfahrens- 162 - 181  
varianten beim Brennstoffaufschluß und bei  
der Auflöserabgasbehandlung  
E. Henrich, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
11. Voloxidationsexperimente mit einem kontinuierlich 182 - 195  
arbeitenden Prototypofen  
Sameh, A. Ali, V. Prech, R. Maksic, J. Hoogveldt  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
12. Bemerkungen zur Wasserstoff-Freisetzung aus 196 - 215  
salpetersauren Spaltproduktlösungen  
S. Specht, Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung  
von Kernbrennstoffen mbH, Leopoldshafen

13. Reduktion des mittelaktiven Abfalles durch 216 - 234  
salzfreie Verfahrensschritte  
M. Heilgeist, H. Goldacker, H. Schmieder  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
G. Kreysa, G. Breidenbach, E. Heitz  
DECHEMA, Frankfurt/Main
14. Chemische Denitrirung von radioaktiven 235 - 250  
Abfallösungen mit Ameisensäure  
M. Kelm, B. Oser, S. Drobnik, W.D. Deckwer  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
15. Vorgänge auf der Schmelzbadoberfläche eines 251 - 256  
flüssiggespeisten HAW-Keramikschrnelzers  
W. Grünewald, S. Weisenburger  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
16. Borosilikatglas- und Glaskeramikprodukte mit 257 - 277  
verfestigten hochaktiven Abfallösungen von  
bestrahlten Kernbrennstoffen  
W. Guber, L. Kahl, H. Kment, M. Müller,  
U. Riege, J. Saidl, Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH  
K. Scheffler, Deutsche Gesellschaft zur  
Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH,  
Hannover
17. Sinterglas - Weiterentwicklung der Glastechno- 278 - 289  
logie zur Verfestigung hochaktiver Abfälle  
G. Ondracek, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Statusbericht 1979 des Projektes Wiederaufarbeitung  
und Abfallbehandlung am 8. November 1979.

### Begrüßung und Einführung

H. Böhm, Vorstandsmitglied der Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Zum dritten Statusbericht unseres Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung begrüße ich Sie sehr herzlich, insbesondere alle unsere Gäste aus dem Aus- und Inland. Sie werden Verständnis dafür haben, wenn ich bei der Vielzahl der anwesenden prominenten Vertreter aus Politik, von den Ministerien, Behörden, Industriefirmen, Forschungseinrichtungen und der Presse darauf verzichte, einzelne Gäste willkommen zu heißen. Ich freue mich sehr, daß auch dieses Mal eine so große Zahl von Teilnehmern erschienen ist und damit ihr Interesse an der Entsorgung allgemein und an unserer Arbeit im besonderen bekundet. In einer Zeit, in der bevorzugt die politischen und juristischen Probleme der Entsorgung im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses stehen, ist es erfreulich und für uns motivierend, daß auch die technischen Fragen, die den Schwerpunkt der heutigen Veranstaltung bilden, nach wie vor einen großen Interessentenkreis finden.

Der für den Statusbericht gewählte Rythmus von zwei Jahren führt zwangsläufig dazu, daß bei der Eröffnung auf eine ganze Reihe von Ereignissen hinzuweisen ist, die direkt oder indirekt das Projekt beeinflußt haben. Die enge Kopplung unseres Projektes an die politischen und industriellen Entscheidungen im Bereich der nuklearen Entsorgung macht es erforderlich, auf die wichtigsten Vorgänge der letzten Zeit kurz hinzuweisen, auch wenn die Herren Dr. Popp und Dr. Salander in ihren Vorträgen hierauf sicherlich ausführlich eingehen.

Als ich vor zwei Jahren an dieser Stelle den zweiten Statusbericht eröffnete, waren es primär weltpolitische Aspekte, die einen Schatten auf die Zukunft der Wiederaufarbeitung warfen, so die Erklärung von Präsident Carter, die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente

auf unbestimmte Zeit zu verschieben. Im Gegensatz dazu sind es heute ganz zweifellos innenpolitische Probleme, die die Unsicherheiten bezüglich der Zukunft der Entsorgung verursachen. Wenigstens im gleichen Maße, in dem im weltpolitischen Rahmen insbesondere durch die INFCE-Beratungen eine Entspannung bezüglich der Problematik der Wiederaufarbeitung eingetreten ist, wuchsen bei uns die innenpolitischen Probleme mit der Wiederaufarbeitung.

Herausragendes Ereignis der vergangenen Monate in diesem Zusammenhang war zweifellos die "Rede - Gegenrede"-Veranstaltung in Hannover, das sogenannten Gorleben-Hearing, auf dem eingehend über das Pro und Contra einer über die Wiederaufarbeitung laufenden Entsorgung diskutiert wurde. Die mehrere tausend Seiten umfassenden Unterlagen und Protokolle dieses Hearings stellen zweifellos eine wichtige Informationsquelle auch für die Zukunft dar.

Wir alle kennen die nach dem Hearing abgegebene Erklärung der niedersächsischen Landesregierung vom 16.5.1979, in der sie das integrierte Entsorgungszentrum für sicherheitstechnisch realisierbar hält, aber aus politischen Gründen empfiehlt, das Projekt der Wiederaufarbeitung nicht weiter zu verfolgen. In der unmittelbar darauf erfolgten Stellungnahme bekräftigte die Bundesregierung ihren Entschluß, am integrierten Entsorgungskonzept, dh. an der Wiederaufarbeitung festzuhalten, doch war klar, daß unter den Gegebenheiten zumindest eine zeitliche Verschiebung der Errichtung der Anlagen eines integrierten Entsorgungskonzeptes unvermeidlich war, was sich insbesondere auch in der nachdrücklichen Forderung nach Bau von Zwischenlagern und nach der Untersuchung alternativer Entsorgungskonzepte zeigte.

Deutlich wurde dies dann auch in dem Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern vom 28.9.1979. Dieser Beschluß sieht vor, die Arbeiten für das integrierte Entsorgungskonzept fortzusetzen und auf die "zügige Errichtung" einer Wiederaufarbeitungsanlage hinzuwirken, zugleich wird aber auch die Untersuchung alternativer Entsorgungstechnologien gefordert mit dem Ziel, Mitte der achtziger Jahre ein abschließendes Urteil abgeben zu können, ob sich entscheidende sicherheitsmäßige Vorteile für Entsorgungsalternativen er-

geben. Die wiederholte nachdrückliche Aussage der niedersächsischen Landesregierung, in Gorleben keine Wiederaufarbeitungsanlage zu bauen, bedeutete den Verzicht auf ein integriertes Entsorgungszentrum. Angesichts der allgemein anerkannten Vorteile eines durch räumliche Zusammenfassung aller Anlagen gekennzeichneten Entsorgungszentrums können wir es nur zutiefst bedauern, daß dieses Konzept auf dem Altar der politischen Kompromisse geopfert wurde, auch wenn der Beschluß der Regierungschefs ein weiteres Vorgehen auf dem Gebiet der Entsorgung ermöglicht. Wir werden sehen, ob und inwieweit die politischen Entscheidungen und Vorschläge der nächsten Zeit mit dem im Beschluß der Regierungschefs zum Ausdruck gebrachten Kompromiß kompatibel sind.

In dieser Phase war es für unser Projekt von großer Bedeutung, als uns die DWK ihre Entscheidung mitteilte, die Arbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung fortzuführen und damit auch den ausgehandelten Vertrag mit dem KfK über eine Kooperation auf dem F+E-Gebiet der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung zu unterzeichnen. Dies geschah im Juni 1979. Damit wurde eine angelaufene und faktisch seit mehreren Monaten bestehende Zusammenarbeit, die im Interesse beider Partner und insbesondere zum Nutzen der Sache ist, formalisiert. Ich hoffe, daß diese vertrauensvolle Zusammenarbeit, bei der die Identität der Partner voll gewahrt bleibt und von der die Funktion des KfK als Gutachter für Parlament und Regierung unberührt bleibt, sich in die Zukunft fortsetzen wird.

Wir hätten es gern gesehen, wenn neben dem F+E-Kooperationsvertrag auch der Vertrag zwischen KfK und GWK über die Nutzung der WAK hätte unterzeichnet werden können. Leider war dies aus verschiedenen Gründen bisher nicht möglich.

Auf dem heutigen Statusbericht dokumentiert sich diese Zusammenarbeit zwischen KfK und DWK an der aktiven Mitwirkung von Vertretern der DWK bzw. GWK am Programm. Im Rahmen unserer Zusammenarbeit beabsichtigen wir zukünftig uns in der Ausrichtung des Statusberichts über den Fortgang der F+E-Arbeiten beider Partner mit der DWK abzuwechseln.

Lassen Sie mich nun kurz auf einen Punkt zu sprechen kommen, der in der Erklärung der niedersächsischen Landesregierung wie auch in der Stellungnahme der Bundesregierung und dem Beschluß der Regierungschefs angesprochen wurde, nämlich die Untersuchung alternativer Entsorgungstechniken für LWR, dh. insbesondere die direkte Endlagerung von Brennelementen. Nach Absprache mit dem BMFT hat das KfK es im Sommer dieses Jahres übernommen, unter Mitarbeit zahlreicher anderer Einrichtungen innerhalb eines Jahres eine Studie über alternative Entsorgungstechnologien und ihre technische Realisierbarkeit zu erstellen. Sie soll zunächst auf der Basis der derzeit vorhandenen Kenntnisse unter Berücksichtigung technischer, sicherheitstechnischer, ökologischer, wirtschaftlicher und energiepolitischer Aspekte einen möglichst quantitativen Vergleich von Entsorgung über Wiederaufarbeitung und direkter Endlagerung ermöglichen. Zugleich soll sie die eventuell notwendigen Untersuchungen und Entwicklungen spezifizieren, die zum praktischen Einsatz dieser LWR-Entsorgungsalternative nötig erscheinen. Aus verschiedenen Gründen halten wir es für gerechtfertigt, auf diesem Statusbericht, der sich vom Thema her auf die Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung konzentriert, auch einen Überblick über den Aufbau und die Zielsetzung dieser Studie zu geben. Herr Dr. Cloß, dem die Koordinierung der entsprechenden Arbeiten obliegt, wird diesen Bericht geben.

Die geschilderte derzeitige Entsorgungspolicy, gekennzeichnet durch ein Festhalten an der Wiederaufarbeitung bei gleichzeitiger Untersuchung von Entsorgungsalternativen, bedingt, daß unsere PWA-Arbeiten im bisherigen Umfang fortgesetzt werden - wenn auch mit gewissen leichten Schwerpunktsveränderungen -

und daß darüberhinaus verstärkt Arbeiten zur Untersuchung von Entsorgungsalternativen aufzunehmen sind. Es existiert damit also kein Mangel an Aufgaben für die nächste Zeit.

Nun ist die Auslastung mit Arbeit und Aufgaben zweifellos eine wichtige, aber doch nur eine Voraussetzung für eine allseits befriedigende Tätigkeit, ein klares und akzeptiertes Ziel zu

haben, ist ein ebenso wichtiger Aspekt, der, was die Entsorgung anbetrifft, zur Zeit leider etwas in den Hintergrund tritt. Wir können nur hoffen und das Unsrige dazutun, daß nicht nur noch Optionen anstelle von klaren Zielen und Entscheidungen treten. Wir alle wissen, daß viele Gerichte sehr lange Zeit auf kleiner Flamme gekocht nur in wenigen Fällen ein gutes Menü ergeben.

Lassen Sie mich nun noch kurz auf einige wenige interne Aspekte hinweisen, ohne damit dem Bericht des Projektleiters vorgreifen zu wollen. Ich darf zunächst an dieser Stelle mit Dank und Anerkennung für unsere Mitarbeiter vermerken, daß sie sich in der vergangenen Zeit trotz der geschilderten Unsicherheit mit großem Engagement eingesetzt haben. Dies gilt nicht nur für die F+E-Arbeiten im Rahmen des PWA, sondern auch für die gerade in letzter Zeit häufig zu erledigenden ad-hoc-Aufgaben, sei es das Gorleben-Hearing, verschiedenste Stellungnahmen etc. Über die eigentlichen Ergebnisse unserer F+E-Arbeiten und die erfolgreiche technische Erprobung verschiedener Verfahrensentwicklungen werden Ihnen die Vorträge und das vorliegende Heft der KfK-Nachrichten Aufschluß geben.

Was nun die größeren Versuchsanlagen und -einrichtungen anbetrifft, so ist zu erwähnen, daß die Technikumshalle zur Komponentenerprobung in der Zwischenzeit fertiggestellt und nach Unterzeichnung eines Nutzungsvertrages mit der DWK von verschiedenen Gruppen des KfK und der DWK genutzt wird.

Nicht immer termingerecht gestaltete sich die Errichtung größerer aktiver Versuchsanlagen. So haben bei der von mir beim letzten Statusbericht erwähnten Anlage AZUR zur Abgasbehandlung an der WAK Probleme im Genehmigungsverfahren bereits vor Erteilung der ersten Teilerrichtungsgenehmigung, dh. vor Baubeginn, zu Verzögerungen von bisher über einem Jahr geführt.

Die zunehmenden Schwierigkeiten bei der Genehmigung und die damit verbundenen Verzögerungen bei der Errichtung selbst kleinerer aktiver Pilot- und Versuchsanlagen machen es erforderlich, früh-



zeitig für den Ersatz bzw. die Ergänzung solcher Einrichtungen zu sorgen, um die Leistungsfähigkeit des KfK für F+E-Arbeiten auf dem Gebiet der Entsorgung aufrechtzuerhalten. Dies erscheint in der jetzigen Situation, die durch die zeitliche Verschiebung bei der Errichtung größerer Anlagen gekennzeichnet ist, besonders wichtig, wenn wir nicht nur unser "Know-how" erhalten, sondern mit der Entwicklung auch Schritt halten wollen. So planen wir zur Zeit den Bau einer heißen Chemiezellenanlage, um die begrenzten Arbeitsmöglichkeiten für chemische und verfahrenstechnische Arbeiten unter aktiven Bedingungen zu verbessern.

Der vorgesehene Bau der Anlagen zur Verglasung hochaktiver Abfalllösungen an der WAK und an der Eurochemic-Anlage in Mol wird uns - so hoffen wir - in nicht allzu ferner Zukunft in die Lage versetzen, betriebliche Erfahrungen mit der HAW-Verglasung zu sammeln.

Gern verzichten würden wir dagegen auf den Bau von Abfallzwischenlager, die bedingt durch die ungeklärte Situation um das Versuchsendlager Asse notwendig sind, aber sich hoffentlich nicht im Laufe der Zeit zu einem betongewordenen Zeichen politischer und genehmigungstechnischer Schwierigkeiten deutscher Kerntechnik entwickeln.

Diese Auflistung bzw. Erwähnung einiger wichtiger Entscheidungen und Ereignisse der vergangenen zwei Jahre mag für eine Einführung genügen.

Lassen Sie mich abschließend meine Wünsche zum Ablauf und Zweck des Statusberichtes unseres Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung in das nur ganz leicht abgewandelte Vorwort eines fast zweihundert Jahre alten Chemiebuches kleiden: "Über das Programm des heutigen Statusberichtes habe ich nichts weiter hinzuzufügen, als daß ich hoffe, derselbe werde den Naturforschern als ein Beitrag zur Erweiterung ihrer Kenntnisse und dem wissenschaftlichen Wiederaufarbeiter und Abfallbehandler in Hinsicht der Vervollkommnung mancher Entsorgungsprozesse nicht unangenehm sein".

In dieser Hoffnung eröffne ich den heutigen Statusbericht.

## Stand und Perspektiven des deutschen Entsorgungskonzeptes

Dr. Manfred Popp  
Bundesministerium für Forschung  
und Technologie

In den letzten Jahren war es vergleichsweise einfach, einen Vortrag über das deutsche Entsorgungskonzept zu halten. Man konnte sich sozusagen den Vortrag vom vorigen Jahr nehmen und die jeweiligen Fortschritte einarbeiten: Zunächst die fortschreitende Konkretisierung des Projektes, dann die Zuständigkeitsaufteilung zwischen Industrie und Bund bei der Realisierung des integrierten Entsorgungskonzeptes, die zunehmende Klärung der industriellen Verantwortung, die Absage der chemischen Industrie und die schrittweise Übernahme der Verantwortung durch die deutsche Elektrizitätswirtschaft mit der Gründung zunächst der PWK und dann der DWK, die Vorauswahl des Standorts Gorleben und die Erörterung mit der niedersächsischen Landesregierung über das Genehmigungsverfahren und schließlich über die ersten Schritte zur Erkundung des Standortes.

In diesem Jahre ist das anders. Die Entscheidung der niedersächsischen Landesregierung vom 15.5.1979 hat diese stetige Entwicklung unterbrochen.

Ein neues, verändertes Entsorgungskonzept, das breite politische Zustimmung insbesondere der Regierungen von Bund und Ländern erhalten hat, gibt es erst wieder seit dem 28. September. Sie alle kennen diesen Beschluß der Regierungsschefs zur Entsorgung der Kernkraftwerke. Vielleicht ist es am Beginn dieser Veranstaltung heute hier in Karlsruhe sinnvoll, zunächst kurz zu umreißen, wie es zu diesem Beschluß gekommen ist.

Zwei Stationen sind für die Vorgeschichte wichtig:

- die Veranstaltung "Rede - Gegenrede" im März 1979 in Hannover und
- die Regierungserklärung der niedersächsischen Landesregierung vom 16. Mai 1979 und die dazu ergangene Stellungnahme der Bundesregierung vom gleichen Tage.

"Rede - Gegenrede" hatte zum Ziel, zur Meinungsbildung der niedersächsischen Landesregierung über die grundsätzliche sicherheitstechnische Machbarkeit des nuklearen Entsorgungszentrums beizutragen. Die Bundesregierung hatte sich zu dieser Frage ihr - grundsätzlich positives - Urteil bereits im Herbst 1977 auf der Grundlage einer Beratung des Entsorgungskonzeptes durch die Reaktorsicherheitskommission gebildet. Die Veranstaltung "Rede - Gegenrede" war dem eigentlichen atomrechtlichen Verfahren vorgeschaltet. Sie hat weit über unser Land hinaus Beachtung gefunden, da sie den Versuch wagte, in einer öffentlichen Erörterung unterschiedlicher Meinungen und Standpunkte zu einem Urteil über die Machbarkeit und Zumutbarkeit eines nuklearen Entsorgungszentrums zu gelangen. Niemand hatte von dieser Veranstaltung erwartet, daß die Kritiker und sogenannten "Gegenkritiker" in den zahlreichen behandelten Fragen zum Konsens gelangen würden. Zumindest in den Augen des Vorsitzenden der Veranstaltung, Karl Friedrich von Weizäcker, hat sie jedoch eine Reihe von Fragen einer Klärung wesentlich näher gebracht. Dazu zählen insbesondere die Feststellungen, daß Zwischenlagerung von abgebrannten Brennelementen für einen Zeitraum von mindestens 20 Jahren ohne nennenswerte sicherheitstechnische Probleme durchführbar ist, daß die Trockenlagerung in Transportbehältern eine möglicherweise vorteilhafte Alternative zu der herkömmlichen Naßlagerung bietet, daß die beste Lösung des Problems der sicheren Beseitigung radioaktiver Abfälle die nicht rückholbare Endlagerung in tiefen geologischen Formationen darstellt und daß große Salzstöcke hierfür grund-

sätzlich besonders gut geeignet sind. Umstritten blieben u.a. Fragen über die Dimensionierung der geplanten Anlagen, die Bewertung von Alternativen und die zeitliche Reihenfolge von Bau-maßnahmen und Standortuntersuchungen.

#### Die Regierungserklärung der niedersächsischen Landesregierung

Am 16. Mai 1979 gab die niedersächsische Landesregierung eine Regierungserklärung zum geplanten Nuklearen Entsorgungszentrum in Gorleben ab. Über weite Strecken brachte sie Aussagen, die ein umfassendes Ja zum Nuklearen Entsorgungszentrum erwarten ließen. Es ist nützlich, sich einige dieser Aussagen in Erinnerung zu rufen:

"Die Landesregierung hat sich davon überzeugt, daß die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem geeigneten Salzstock kein Risiko für die jetzt lebenden und unmittelbar darauf folgenden Generationen mit sich bringt. Auch für spätere Generationen ist das Risiko gering, wenn man es mit anderen Lebensrisiken vergleicht ... Durch eine ausreichende Abklingzeit der radioaktiven Abfälle und ihre weiträumige Lagerung kann sichergestellt werden, daß die Stabilität des Salzstockes durch die von den hochaktiven Abfallstoffen ausgehende Wärmeentwicklung nicht beeinträchtigt wird."

Zum Betrieb des Nuklearen Entsorgungszentrums wird ausgeführt:

"Die Landesregierung hat sich davon überzeugt, daß die gesetzlichen Höchstwerte der Gesamtdosis wesentlich unterschritten werden können. Die Landesregierung glaubt, garantieren zu können, daß auch aufgrund von Störfällen innerhalb der eigentlichen Wiederaufarbeitungsanlage die Strahlenbelastung der Bevölkerung die gesetzlich zugelassenen Höchstgrenzen nicht übersteigt" und "daß die

Betriebssicherheit im geplanten Nuklearen Entsorgungszentrum mindestens ebenso groß sein kann, wie in anderen industriellen Anlagen."

Dies alles sind sehr positive Aussagen der für die Genehmigung zuständigen Landesregierung. Die angekündigten noch zu bearbeitenden Aufgaben, wie z.B. die inhärent sichere Lagerung der Brennelemente oder die Verbringung der dispergierbaren Abfälle im Kriegsfall nach Untertage schränken die grundsätzliche Sicherheitstechnische Machbarkeit eines Nuklearen Entsorgungszentrum nicht ein. Dennoch hielt es die niedersächsische Landesregierung für richtig, der Bundesregierung zu empfehlen, den Bau einer Wiederaufarbeitungsanlage nicht weiter zu verfolgen, "solange es nicht gelungen ist, breite Schichten der Bevölkerung von der Notwendigkeit und Sicherheitstechnischen Vertretbarkeit der Anlage zu überzeugen".

Noch am gleichen Tag hat die Bundesregierung mit einer 1. Stellungnahme auf die Regierungserklärung von Ministerpräsident Albrecht geantwortet. Sie hat darin betont, daß sie aus gewichtigen Gründen am Konzept der integrierten Entsorgung festhält. Sie hat jedoch angeboten, bei der Verwirklichung des integrierten Entsorgungskonzepts schrittweise vorzugehen; d.h. jetzt die auf absehbare Zeit zur Sicherstellung der Entsorgung notwendigen Maßnahmen zu ergreifen, nämlich: Errichtung ausreichender Zwischenlagerungskapazität, geologische Untersuchung und bergmännische Erschließung des vorgesehenen Salzstocks. Dadurch werde ausreichend Zeit gewonnen für ergänzende Untersuchungen über die Gestaltung der Wiederaufarbeitung und über die Realisierbarkeit alternativer Entsorgungstechnologien.

Die Bundesregierung hat auch angekündigt, den im Gorleben-Symposium und in der Stellungnahme der Niedersächsischen Landesregierung aufgeworfenen Fragen zu Sicherheit, Technik und Ka-

pazität der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage wie jeder ernsthaften wissenschaftlich-technischen Frage und jedem Verbesserungsvorschlag im einzelnen nachzugehen, und zu prüfen, welche zusätzlichen Arbeiten in die bereits laufenden Forschungsprogramme zur Technik der Wiederaufarbeitung aufgenommen werden müssen. Außerdem sollen alternative Entsorgungstechnologien wie die Endlagerung abgebrannter Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung Gegenstand von Untersuchungen sein.

Es erscheint mir wichtig, darauf hinzuweisen, daß die aufschiebende Entscheidung der niedersächsischen Landesregierung in Bezug auf die Wiederaufarbeitung nicht nur mit politischen Problemen der Realisierung, sondern auch mit der geringeren zeitlichen Dringlichkeit für die Entscheidung über die Wiederaufarbeitung begründet wurde, die sich aus der einvernehmlichen Beurteilung in "Rede-Gegenrede" über die mögliche sichere Zwischenlagerzeit folgern ließ. Dieser Gedanke der zeitlichen Entspannung ist von der Bundesregierung mit dem Angebot des schrittweisen Vorgehens bei der Realisierung des Entsorgungskonzepts aufgegriffen worden. Dadurch sollte einerseits das - im Sinne des für Bau- und Betriebsgenehmigungen von Kernkraftwerken geforderten Entsorgungsnachweises - Notwendige eingeleitet werden, andererseits die gewonnene Zeit genutzt werden, um vor jedem Schritt weitere Verbesserungsmöglichkeiten der Technologien auszuloten und Alternativen zu untersuchen. Zur Einigung über die zur Erfüllung der Entsorgungsgrundsätze zunächst notwendigen Schritte wurde ein Bund-Länder-Staatssekretärsausschuß eingesetzt, der die Beschlußfassung der Regierungschefs von Bund und Ländern am 28.9. vorbereitete.

#### Der Beschluß der Regierungschefs

Der Beschluß der Regierungschefs vom 28.9.1979 geht von einem veränderten Nuklearen Entsorgungskonzept aus, das weniger konkret als das bisherige, aber zeitlich und inhaltlich flexibler ausgestaltet ist. Es beruht auf einem geschlossenen System für

die Zwischenlagerung der abgebrannten Brennelemente, ihre Wiederaufarbeitung oder Bearbeitung, die Konditionierung und Endlagerung der Abfälle. Feste Bausteine des Konzeptes sind:

- die Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente einschließlich der Lagerung in Kompaktlager
- die zügige Erkundung und bergmännische Erschließung des Salzstockes in Gorleben
- die sicherheitsmäßige Optimierung der Wiederaufarbeitungstechnik
- die gleichzeitige Untersuchung anderer Entsorgungstechniken mit dem Ziel, ausreichende Kenntnisse zu erarbeiten, damit Mitte der 80-er Jahre entschieden werden kann, ob sich hieraus entscheidende sicherheitstechnische Vorteile ergeben.

Zur Zwischenlagerung gibt es wenig zu sagen. Für den Standort Ahaus ist im Oktober 1979 ein Antrag auf die Lagerung von 1500 Tonnen in Form der Behälter-Trockenlagerung gestellt worden. Dieser Antrag soll mit Vorrang vor dem schon seit längerer Zeit laufenden Antrag für die Naßlagerung bearbeitet werden. Nach den Berechnungen des Staatssekretärsausschusses für Entsorgungsfragen werden die ersten Brennelemente 1987 in dieses Lager gebracht werden müssen.

Die Standortauswahl für ein weiteres Zwischenlager in Niedersachsen hat begonnen. Die ersten Brennelemente werden aber erst Mitte der 90-er Jahre in dieses Lager kommen, wenn zunächst das Lager in Ahaus aufgefüllt wird und der Kapazitätswachstum der Kernkraftwerke in etwa den Angaben folgt, die den Berechnungen des Staatssekretärsausschusses für Entsorgungsfragen zugrundeliegen, d.h. 1990 rd. 30 GW und 2000 rd. 53 GW.

Die Regierungschefs von Bund und Ländern haben am 28.9.1979 die zügige Erkundung und bergmännische Erschließung des Salzstockes in Gorleben verabredet. Bereits vor diesem Termin war grünes Licht für die Tiefbohrungen gegeben worden. Die Bohrungen selbst haben jedoch noch nicht begonnen. Denn leider hat es sich nicht vermeiden lassen, daß zunächst eine Art "Festungsbau" um die erste Bohrstelle errichtet werden mußte. Die präventiven Sicherungsmaßnahmen sind inzwischen zum termin- und kostenbestimmenden Element geworden. Dabei scheint mir gerade im Hinblick auf die Bohrungen der Hinweis notwendig zu sein, daß wir ein Endlager in jedem Fall brauchen, auch schon zur Entsorgung der heute anfallenden abgebrannten Brennelemente und nicht zuletzt auch für die radioaktiven Abfälle aus der Forschung und der medizinischen Diagnose und Therapie und daß Untersuchungen zur Eignung eines vorgeschlagenen Standorts deshalb im allgemeinen Interesse notwendig sind.

Die erste Tiefbohrung wird voraussichtlich Mitte Dezember beginnen. Insgesamt sind zunächst 5 Bohrungen geplant, die im Verlauf von 1 1/2 Jahren niedergebracht werden sollen. Falls diese Bohrungen hinreichend mächtige Partien des älteren Steinsalzes nachweisen, werden dann Schächte abgeteuft und Strecken aufgefahren, so daß in der 2. Hälfte der 80-er Jahre die notwendigen Erkenntnisse vorliegen, die für die Entscheidung über Einrichtung eines Endlagers in Gorleben benötigt werden.

Zur Frage der Wiederaufarbeitung erscheint es mir sinnvoll, den Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern wörtlich zu zitieren:

Die Regierungschefs von Bund und Ländern stimmen darin überein, daß die Wiederaufarbeitung der bestrahlten Brennelemente mit Rückführung der unverbrauchten Kernbrennstoffe und Endlagerung der Wiederaufarbeitungsabfälle nach dem heutigen Stand von Wissenschaft und Technik sicherheits-



technisch realisierbar ist und die notwendige Entsorgung der Kernkraftwerke unter den Gesichtspunkten der Ökologie wie auch der Wirtschaftlichkeit gewährleistet. Deshalb werden die Arbeiten zur Verwirklichung des integrierten Entsorgungskonzepts fortgesetzt.

Damit die notwendige und nach dem Bericht des Staatssekretärausschusses mögliche Zwischenlagerung bestrahlter Brennelemente auf einen möglichst kurzen Zeitraum begrenzt wird, muß darauf hingewirkt werden, daß eine Wiederaufarbeitungsanlage so zügig errichtet werden kann, wie dies unter Beachtung aller in Betracht kommender Gesichtspunkte möglich ist. Die Regierungschefs kommen deshalb überein, daß die Arbeiten für das integrierte Entsorgungskonzept auf der Grundlage der bereits erzielten Forschungs- und Entwicklungsergebnisse durch Untersuchungen, Gutachten von Sachverständigen sowie Forschungs- und Entwicklungsarbeiten - auch mit dem Ziel der sicherheitstechnischen Optimierung - unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Gorleben-Symposiums unter Federführung des Bundes fortgeführt werden; in diese Arbeiten sind Untersuchungen über Kapazitäten und Standortkriterien von Wiederaufarbeitungsanlagen einzubeziehen.

Gleichzeitig werden auch andere Entsorgungstechniken, wie zum Beispiel die direkte Endlagerung von abgebrannten Brennelementen ohne Wiederaufarbeitung, auf ihre Realisierbarkeit und sicherheitstechnische Bewertung untersucht; diese Untersuchungen werden so zügig durchgeführt, daß ein abschließendes Urteil darüber, ob sich hieraus entscheidende sicherheitsmäßige Vorteile ergeben können, in der Mitte der 80-er Jahre möglich wird.

Wenn der Beschluß sagt, daß eine Wiederaufarbeitungsanlage so zügig errichtet werden soll, wie dies unter Beachtung aller in Betracht kommenden Gesichtspunkte möglich ist, so heißt dies

insbesondere, daß ein Land bereit sein muß, einen Standort bereitzustellen und einen Antrag auf Errichtung einer Wiederaufarbeitungsanlage entgegenzunehmen. Wenn der Beschluß sagt, daß Untersuchungen unter Federführung des Bundes fortgeführt werden, so bedeutet das, daß der Bund selbst praktisch ein Quasi-Genehmigungsverfahren über den vorliegenden Antrag und seine möglichen Modifikationen durchführt. Die Vorbereitungen dazu sind im Gange.

Wenn der Beschluß davon spricht, daß alternative Entsorgungstechniken untersucht werden sollen, so geht es darum, zu untersuchen, ob diese anderen Entsorgungstechniken entgegen unserem heutigen Kenntnisstand evtl. sicherheitstechnische Vorteile haben. In der Bundesrepublik sind auf diesem Gebiet bisher keine Entwicklungsarbeiten durchgeführt worden.

Es ist müßig darüber zu streiten, ob dies ein Versäumnis war. Es gibt gute Gründe, die - auch ganz unabhängig von der Notwendigkeit der Wiederaufarbeitung bei der Nutzung von Brutreaktoren - für entscheidende Vorteile der Wiederaufarbeitung bei der Entsorgung von Leichtwasserreaktoren sprechen. Denn die Trennung von Spaltprodukten und spaltbaren Stoffen, die das Ziel der Wiederaufarbeitung ist, hat 3 Vorteile:

- die individuell-optimale Behandlung der Abfallstoffe entsprechend ihrer Gefährdungsklassen und Eigenschaften
- die sehr weitgehende Vernichtung der spaltbaren Materialien und damit vor allem das Vermeiden der Akkumulation großer Plutonium-Mengen und
- die Streckung der Brennstoffreserven durch die Recycling.

Technologien zur direkten Endlagerung von Brennelementen können diese Vorteile nicht haben. Ob und ggf. mit welchem Auf-

wand sie trotzdem akzeptabel gemacht werden können, ist heute nicht abschließend zu beurteilen. Seit einigen Jahren wird diese Frage im Zusammenhang mit der internationalen Diskussion über die Problematik der Nichtverbreitung von Atomwaffen behandelt. Einige Länder (USA, Schweden) haben sich mit den entsprechenden Fragen beschäftigt. Es liegt nahe, zunächst auf diesen Arbeiten aufzubauen. Durch Kooperationsabkommen im Entsorgungsbereich, nicht zuletzt aber durch den umfassenden Erfahrungsaustausch in der International Nuclear Fuel Cycle Evaluation (INFCE) sind wir über diese Arbeiten gut informiert. Für diese Bewertung der Arbeiten anderer Länder, die durchweg nicht über das Konzeptstadium hinausgegangen sind, ist beachtenswert, daß keines der über 50 an INFCE mitwirkenden Länder auf Wiederaufarbeitung verzichtet und sich für die direkte Endlagerung konditionierter Brennelemente als Entsorgungslösung entschieden hat. Wir werden deshalb in der Bundesrepublik zunächst eine sehr grundsätzliche Behandlung dieses Themas durchführen müssen. Wir müssen zunächst Kenntnisse und Wissenslücken zusammentragen; dann gezielte Untersuchungen zur Schließung der wesentlichen Kenntnislücken durchführen und ein Konditionierungskonzept entwickeln, das unter den Randbedingungen in der Bundesrepublik akzeptabel sein könnte; erst dann kann es sinnvoll sein, in größerem Umfang ingenieurmäßige Arbeiten aufzunehmen. Das BMFT hat das Kernforschungszentrum Karlsruhe mit der Durchführung einer Studie als ersten Schritt beauftragt. Herr Dr. Closs wird heute Vormittag über Ziele und erste Ergebnisse seiner Arbeiten berichten. Wir brauchen bald belastbare Ergebnisse als Beitrag zur Entscheidungsfindung im Rahmen des Entsorgungskonzepts. Auf dem Hintergrund der internationalen Diskussion ist die Gegenüberstellung von alternativen Entsorgungstechnologien eine politische Notwendigkeit. Ich möchte im Namen des BMFT alle hier versammelten Fachleute nachdrücklich bitten, diese Untersuchungen nach Kräften durch unvoreingenommene, solide wissenschaftliche Arbeit zu unterstützen.

Dabei wird es aus heutiger Sicht im Hinblick auf die direkte Endlagerung vor allem zwei Problembereiche geben, denen besondere Beachtung gebührt:

- die Entgasung des abgebrannten Brennstoffs und
- die Berücksichtigung des Spaltstoffgehalts im abgebrannten Brennstoff.

Ich habe diese technischen Aspekte erwähnt, um zu zeigen, daß es auch hier viel zu tun gibt. Für die Bearbeitung dieser Aufgabe sind in erster Linie die Zentren angesprochen. Aber auch der Sachverstand der Ingenieure der kerntechnischen Industrie wird benötigt, um die Realisierbarkeit anderer Entsorgungstechniken zu prüfen. In Verbindung mit dem Bedarf an Arbeiten zur Weiterentwicklung der Wiederaufarbeitung habe ich daher keine Sorge, daß die "Mannschaften" die angetreten sind, um das nukleare Entsorgungszentrum zu verwirklichen, in den nächsten Jahren nicht ausgelastet sind.

Auch im Bereich der Abfallbehandlung gibt es noch viel zu tun. Wir müssen technische Erfahrungen zur Behandlung und Konditionierung der hochaktiven Abfälle und bestimmter Kategorien der mittelaktiven Abfälle sammeln.

Die Bundesregierung sieht dieses Problem. Mit ihrer Unterstützung werden daher zur Zeit zwei Pilotprojekte zur Verfestigung hochaktiver Abfälle bearbeitet: das Projekt PAMELA und das Projekt HOVA.

Es ist nicht damit zu rechnen, daß diese Anlagen noch vor 1985 ihren Betrieb aufnehmen, da mit den Ingenieurarbeiten gerade erst begonnen wird. Die Verwirklichung dieser Projekte ist jedoch dringlich.

Mit den neuen Beschlüssen zum Entsorgungskonzept hat die Politik erneut in die technisch-industriellen Planungen eingegriffen: nach dem zunehmend scharfen Drängen auf eine möglichst rasche und vollständige Realisierung des Entsorgungszentrums in den letzten Jahren nun im Sinne eines zeitlich und inhaltlich flexiblen Vorgehens, das dennoch dem unmittelbaren Entsorgungsbedarf gerecht wird. Es führt nicht weiter, diese Einflüsse, wie man das manchmal hört, als sachfremd abzulehnen. Es gibt in unserer demokratischen Staatsordnung keine Alternative zu einer politischen Einflußnahme auch auf wichtige Bereiche der Technik; es gibt wegen der zukunftsgestaltenden Wirkung neuer Technologien sogar gute Gründe für diese Einflußnahme. Im Bereich der Kernenergie erleben wir diesen Prozeß erstmalig mit besonderer Intensität, was viel Geduld und oft auch Lehrgeld erfordert. Dies ist jedoch kein Grund für eine Verringerung der Motivation oder gar Resignation. Die Situation bedingt vielmehr ein noch stärkeres Engagement sowohl der Wissenschaftler als auch der Industrie, sowohl durch aktive Beteiligung an der Diskussion durch die Wissenschaft als auch eine weitere Stärkung der industriellen Verantwortung in der Entsorgungstechnik. Es ist nicht trotz, sondern gerade wegen dieser Situation notwendig, den in den letzten Jahren mit der Gründung der DWK eingeleiteten Schritt eines Engagements der Wirtschaft in der Entsorgung konsequent fortzusetzen und auszubauen und verstärkt auf die Bereiche Entwicklung, Erprobung und Erfahrungsgewinn auszudehnen. Nur so können die Chancen zur Weiterentwicklung, Optimierung und zur Abwägung alternativer Teilschritte, die das neue flexiblere Entsorgungskonzept bietet, auch genutzt werden.

Stand der Projektarbeiten zur Wiederaufarbeitung und  
Abfallbehandlung

R. Kroebel, Leiter des Projektes Wiederaufarbeitung und  
Abfallbehandlung, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

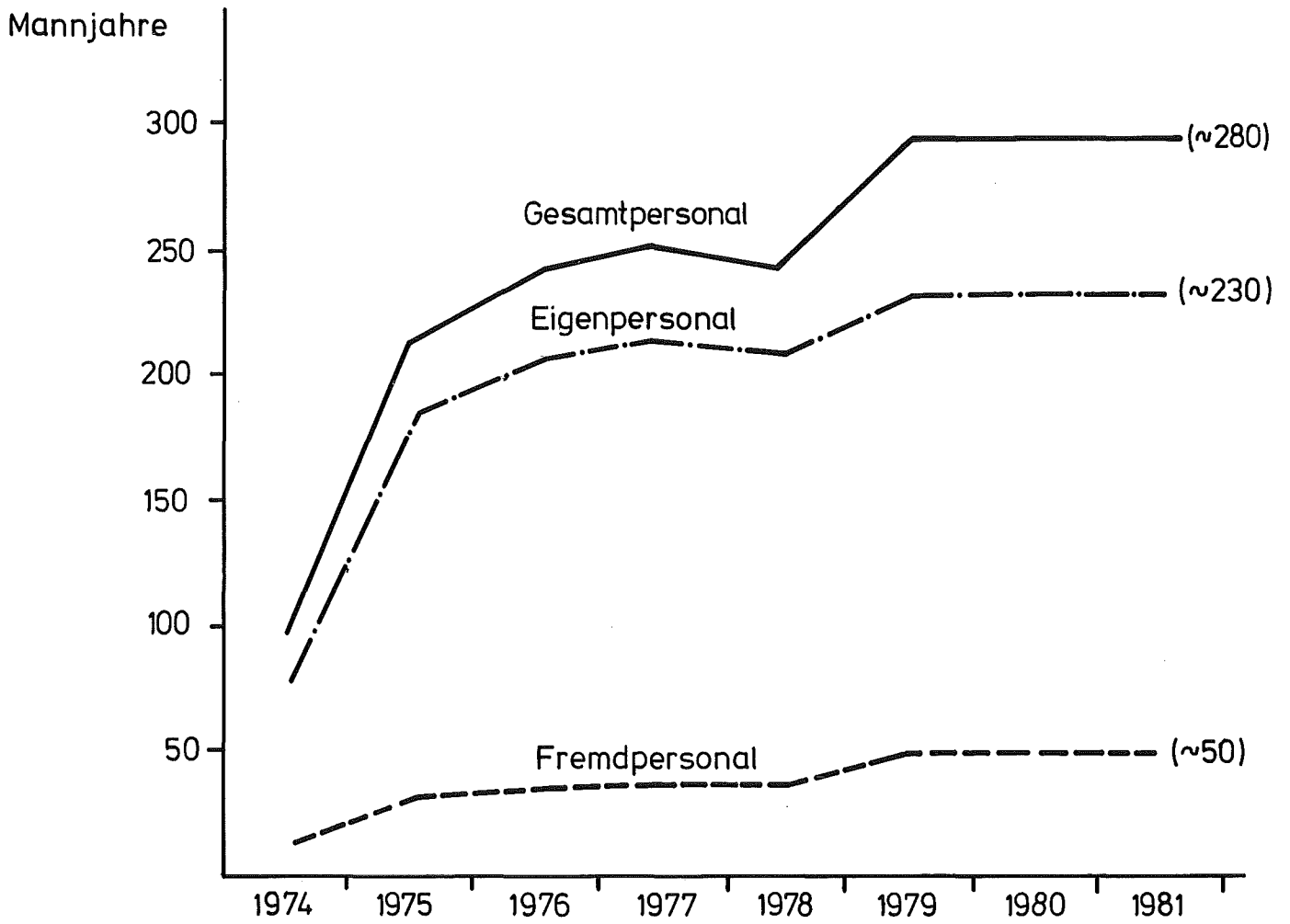
Der Projektleitung obliegt es, in regelmäßigem Turnus Rechenschaft zu geben. Wir tun dies heute mit besonderer Freude, weil unsere Institute bzw. deren Mitarbeiter nach nunmehr 6-jähriger Tätigkeit im Rahmen dieses Projektes die ersten Früchte ihrer ausdauernden Arbeit in Form der Weitergabe ihrer Entwicklungen an die Industrie verzeichnen dürfen. Das fachliche Urteil oder die Beratung durch unsere Experten werden seitens der Industrie mehr und mehr gesucht.

Darüber hinaus sind in den letzten zwei Jahren eine größere Anzahl von wichtigen Testanlagen und Bauten für den Experimentierbetrieb fertiggestellt worden. Einige davon liefern bereits Ergebnisse für die Industrieplanung, worauf wir im Verlauf des Vortrags noch eingehen werden.

Aus den Zahlenangaben in der Tabelle und Figur ersehen Sie auch, daß das Projekt seit 3 Jahren nach einem raschen Aufbau seine konsolidierte Form gefunden hat und planmäßig diesen Umfang über die nächsten Jahre hinweg behalten soll. Der relative Rückgang des Personals im Jahre 1978 wurde durch die Ausgliederung der Endlagerabteilung der ABRA (Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle), der Wiederanstieg 1979 durch Eingliederung der Abgasarbeiten des Projektes Nukleare Sicherheit hervorgerufen. Wir haben insgesamt seit dem 1. Januar 1974 rd. 1300 F+E-Mannjahre, davon 200 durch Fremdpersonal erbracht. Die Investitionen

Tabelle

Personalentwicklung im PWA



Eigenpersonal	85	185	207	218	207	233	236	236
Fremdpersonal	8	27	29	31	36	50	50	50
Gesamtpersonal	93	212	236	249	243	283	286	286

im F+E-Bereich liegen bei ca. 50 Mio DM des KfK, sowie weiteren 22,5 Mio DM für die Technikumshalle für Komponentenerprobung aus Sondermitteln des BMFT. Der Aufwand des Staates im Rahmen des Projektes summiert sich daher zu 250 Mio DM. Die Ergebnisse wurden in rd. 450 PWA-Berichten, davon 70 KfK-Berichte, dokumentiert.

Diesen "internen" Entwicklungen, die in der Summe sehr positiv bewertet werden dürfen, stehen wichtige "äußere" Ereignisse gegenüber, deren Sonnen- oder Schattenseiten das Gedeihen des Projekts beeinflußt haben. Das für unsere Arbeit wohl wichtigste Ereignis stellte die im Juni 1979 erfolgte Unterzeichnung des Kooperationsvertrages mit der DWK (Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen) dar. Dieser Vertrag verbrieft die Anerkennung der Leistungen der KfK und honoriert die Ergebnisse. Unsere Mitarbeiter wissen nun auch, welchen Stellenwert die KfK und damit sie selbst im Entsorgungsprogramm einnehmen. Nachdem wir zwar schon jahrelang in ähnlicher Weise tätig waren, ist die dokumentierte Einplanung unseres F+E-Programms in die Gesamt-F+E-Leistung für die Entsorgung ein Erfolg für die KfK.

Ereignisse außerhalb unseres Einflußbereichs mit Konsequenzen auf die F+E-Arbeiten müssen jedoch auch erwähnt und bewertet werden. Hierzu zählen in zeitlicher Abfolge die International Fuel Cycle Evaluation (INFCE), das Gorleben International Review (GIR) sowie die darauf folgende Entscheidung der niedersächsischen Landesregierung zu Gorleben im Mai 1979 und letztthin der Beschluß der Ministerpräsidenten der Länder und des Kanzlers zur Entsorgungsfrage im September 1979. Im vorhergehenden Referat von Dr. Popp wurde hierzu politisch Stellung genommen. Auf KfK hatte insbesondere der Beginn von INFCE Einfluß.

Zeitgleich mit dem Beginn von INFCE und unter Hinweis darauf lief die fruchtbare ca. 3 1/2-jährige Zusammenarbeit des PWA



mit dem französischen CEA (Commissariat a l'Energie Atomique) aus. Alle Bemühungen, mit BNFL (British Nuclear Fuels Ltd.) ebenfalls durch Austausch von Personal deren know-how sinnvoll und geldsparend zu nutzen, waren bisher erfolglos.

Eine mit dem CEA gewünschte erweiterte Zusammenarbeit zur Schnellbrüterwiederaufarbeitung kam bisher nicht zustande. Auch USA zeigte sich Besuchswünschen gegenüber weniger aufgeschlossen als vordem. Im Wiederaufarbeitungsbereich kam jeder offizielle Kontakt zum Erliegen, nur im Abfallbereich blieb die Zusammenarbeitsmöglichkeit bis heute erhalten. KfK bedauert diese Folgen ausdrücklich und beklagt den Wegfall im Ausland (F und GB) nutzbarer Einrichtungen, die nun selbst geschaffen werden müssen sowie das Fehlen des intellektuellen Austauschs von Erfahrungen und Ansichten.

Diese internationale Diskussionsmöglichkeit besteht heute nur noch über das Abfallprogramm der europäischen Gemeinschaften, auf welches noch gesondert eingegangen wird.

Die soeben aufgezählten anderen Ereignisse trafen besonders unseren Industriepartner DWK und haben keine sofortigen, dafür aber langfristige Änderungen im Projekt zur Folge. Welches diese Folgen sein werden, ist z.Z. nur Spekulation und gehört daher nicht in einen Statusbericht.

Denjenigen unter Ihnen, die die ganze Breite der Projektarbeit kennenlernen wollen, können wir neben der Nachmittagsveranstaltung mit Fachvorträgen auch eine Ausgabe der KfK-Nachrichten als PWA-Schwerpunktheft mit 16 Beiträgen anbieten.

Beides zusammen gestattet unseren Mitarbeitern, etwa die Hälfte ihrer Arbeiten darzustellen. Wir werden uns bemühen, die diesmal zu kurz gekommenen Arbeiten beim nächsten Statusbericht zu berücksichtigen.

Nach diesen einleitenden Worten sollten wir die wichtigsten Ereignisse im F+E-Bereich Revue passieren lassen.

Hierbei ist die Reihenfolge nach dem Prozeßablauf geordnet und stellt keine Bewertung dar.

Beginnen wir mit der Eingangsstufe der Wiederaufarbeitung, dem sogenannten Headend.

1974 wurde nach eingehender Beratung mit der Industrie die Konzeption der Auflöserabgasreinigung entwickelt und der Bau von Testanlagen geplant. Als erste Stufe wurde ein Auflöser-teststand (HET) gebaut, welcher seit 1976 kalte halbtechnische Versuche zum NOx- und besonders zum Jod-129-Verhalten ermöglicht.

Die guten Ergebnisse der Abgasreinigung stehen und fallen mit der Auslegung und dem Betrieb der Auflöser. Hier konnten inzwischen Betriebsbedingungen experimentell ermittelt werden, die bezüglich der Restjodwerte und der Reststickoxide wohl die untere erreichbare Grenze darstellen. Hierzu wird der Vortrag von Herrn Henrich weitere Einzelheiten vermitteln.

Die Entwicklung der Jod-129- und Kr-85-Abtrennung war - wie Sie wahrscheinlich wissen - schon im Projekt Nukleare Sicherheit in Arbeit, bevor unser Projekt seine Arbeit aufnahm. In den vergangenen Jahren haben die beauftragten Arbeitsgruppen beider Projekte reibungslos und erfolgreich zusammengearbeitet. - Zu Beginn dieses Jahres ist nun der PNS-Teil der Arbeiten dem PWA zugeordnet worden, um die Zulieferung der F+E-Ergebnisse zur Planung und Errichtung der Auflöserabgasreinigung einfacher koordinieren zu können. Eine vorrangige Bedeutung kommt derzeit dem Bau der Anlage AZUR (Anlage zur Abgasreinigung) an der WAK zu, denn beim Genehmigungsverfahren für AZUR sind schon jetzt vor der Erteilung der 1. TEG viele Detailfragen zu klären.

Die einzelnen Verfahrensteile der Anlage AZUR finden sich in folgenden kalten Versuchsanlagen wieder:

- Filteranlage PASSAT: Im Mittelpunkt des nunmehr einjährigen Versuchsbetriebs stand die Entwicklung eines Feinstopfenabscheiders, mit dem gelöste und feste radioaktive Stoffe möglichst effektiv zurückgehalten und in flüssiger Form in den Prozeß zurückgeführt werden. Für AZUR kann aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse mit dieser Komponente ein Abscheidegrad von 99% garantiert und das Filtergehäuse in der bis ins Detail erprobten Ausführung übernommen werden.
- Vorreinigungsanlage REDUKTION zur Stickoxid- und Sauerstoffentfernung: Bis zur Inbetriebnahme der technischen Versuchsanlage im nächsten Jahr wurden der Katalysatortyp mit den besten Eigenschaften auch unter Einwirkung zu erwartender Katalysatorgifte getestet und die Katalysatorbett-Geometrie optimiert.
- Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA zur Kr-85-Abtrennung und zugehöriger Molsiebanlage ADAMO zur H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Entfernung: Diese beiden Anlagen laufen seit 1977 im Verbund. Vom Verfahren her gesehen ist ein Dekofaktor (DF) von 1000 für Kr bei ungestörtem Betrieb erreichbar. Dieser Wert bezieht sich jedoch nur auf die Koadsorptionsverluste beim Regenerieren der Molsiebe und auf die Freisetzungen im abgetrennten Stickstoffstrom der 1. TTR-Kolonne. Für eine technische Anlage ist ein DF von 100 zu erwarten, der im praktischen Betrieb die Forderung der Genehmigungsbehörden von DF = 20 erfüllt. Betriebsstörungen treten durch Ausfrieren des Xenon in der 1. Kolonne auf. Gegen diese Verstopfungen hat sich die Erhöhung der Temperatur im Feedeintrittsbereich (durch entsprechende Verlagerung der Kr-Front) als wirksamste Maßnahme herausgestellt.

Für das AZUR-Genehmigungsverfahren kommt der Bildung und dem exothermen Zerfall von Ozon in der TTR besondere Bedeutung zu. Hierzu wurden Zündgrenzen und Druckanstieg im System  $O_3/Kr/Xe$  bestimmt.

- Kr-85-Lagerung

Zur Lagerung in Druckgasflaschen werden Korrosionsuntersuchungen mit Rb unter simulierten Endlagerungsbedingungen durchgeführt. Der Aufwand für das Endlager kann möglicherweise durch eine feste Endlagerform (Kr-Einpressung in Zeolith oder Einbettung in Metall) verringert werden.

Die gesamten F+E-Arbeiten zur Abgasreinigung wurden zusammen mit Fachleuten der Industrie während der Jahre 1978/79 eingehend beraten und mit kleinen Änderungen in den Versuchszielen für gut befunden.

Im Bereich alternativer Verfahren wurde die Voloxidation des Brennstoffs vor der Auflösung im heißen Experiment untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche trägt Herr Sameh am Nachmittag vor.

Eine sinnvolle Planung der Headend-Prozeßführung ist jetzt unter Einbeziehung der experimentellen Daten der letzten Jahre möglich. KfK betrachtet es als einen Erfolg, einen wesentlichen Beitrag zur Revision der industriellen Planung geleistet zu haben.

Im Bereich der Extraktion, d.h. dem der Auflösung folgenden Teil der Wiederaufarbeitung bis zu den Endprodukten sind die folgenden Ereignisse besonders bemerkenswert:

Mit der Übernahme von zwei elektrolytisch arbeitenden Extraktionsapparaten, nämlich EMMA (elektrolytischer Mehrstufenmischabsetzer) und der elektrolytischen Oxidationszelle ROXI in die

WAK und deren bisherigen erfolgreichen Betrieb wurde ein hochgestecktes Ziel des KfK erreicht. Dieser Erfolg wird Ansporn sein, weiterführende Entwicklungen auf der Basis der Elektrolyse und damit "salzfreie Verfahrenswege" ins NEZ zu bringen. Die Hydrazinwäsche anstelle der Sodawäsche vermeidet eine hohe Salzfracht in mittelaktivem Abfall; wir erwarten, daß dieses Verfahren in absehbarer Zeit in der WAK erprobt wird.

Unsere MILLI-Kampagnen der letzten zwei Jahre haben eine experimentelle Überarbeitung des Großanlagenfließschemas ermöglicht, die in die Revisionsplanungen eingearbeitet wurden. Darüber hinaus haben die Untersuchungen in der MILLI zum Recyclebrennstoff in Zusammenarbeit mit der ALKEM zu einer deutlichen Verbesserung des Brennstoffherstellungsverfahrens sowohl für Recyclebrennstoff als auch für höher plutoniumhaltige Brennstoffe geführt. Das Fließschema zur Wiederaufarbeitung solcher Brennstoffe konnte für den Extraktionsteil erarbeitet und experimentell bestätigt werden. In einer weiteren Schnellbrüterkampagne wurden mit Erfolg Brennstoffe bis 75.000 MWd/t Abbrand verarbeitet. Diese Kampagne brachte eine Reihe wesentlicher Erkenntnisse, vor allem die, daß auch oxidischer SBR-Brennstoff im Prinzip wie LWR-Brennstoff aufgearbeitet werden kann.

Eine sicherheitstechnisch sehr interessante Neuentwicklung des KfK ist der Nachweis der Brauchbarkeit von Hafnium nicht nur als Neutronengift, sondern gleichzeitig als Konstruktionsmaterial. Bisher bekannte Neutronengifte wie Bor und Cadmium sind zwar als Neutronengifte ausgezeichnet, aber leider nicht korrosionsbeständig. In Zusammenarbeit mit der einschlägigen Industrie wird das Vd-TÜV-Werkstoffblatt erarbeitet, mit dessen Erteilung wir in wenigen Monaten rechnen. Hierzu trägt Herr Schmieder am Nachmittag vor.

Als sicherheitsmäßig sehr wichtiges Ergebnis betrachten wir den Nachweis der wirklich entstehenden Wasserstoffkonzentration

über radioaktiven Lösungen. Einige Messungen, welche die Kraftwerkunion für uns ausführen soll, fehlen noch. Aber die vorliegenden eigenen und im Auftrag gefundenen Ergebnisse an echten Lösungen lassen erwarten, daß es im Bereich der Anlage, in dem hochaktive Lösungen gehandhabt werden, keine Probleme mit radiolytisch gebildetem Wasserstoff geben wird. Die Ergebnisse werden im Vortrag von Specht et. al. im einzelnen zusammen mit Messungen der GWK dargestellt.

Aus dem Bereich des Anlagenbaus ist die Fertigstellung und Übergabe der Technikumshalle für Komponentenerprobung TEKO an den Benutzer GWK zu erwähnen. Die Halle wurde termingerecht und mit den vorausgeschätzten Mitteln ( 22,5 Mio DM) erstellt. Die Aufbauarbeiten der GWK für den Uranextraktionszyklus im 1:1-Maßstab (4 t U/d-Durchsatz) haben begonnen.

Als Versuchsanlage zur Entwicklung verbesserter Reduktionsverfahren wurde der Plutoniumteststand (PUTE) (5 Mio DM) im IHCh fertiggestellt.

PUTE gestattet den elektrolytischen Pulskolonnenbetrieb mit Pu, der sich in der WAK leider nicht realisieren läßt. Der erfolgreiche Betrieb des Pu-Teststandes stellt somit die Entscheidungsgrundlage für die Anwendung elektrolytischer Pulskolonnen in Großanlagen dar. Dies ist auch von hoher Bedeutung für die SBR-Wiederaufarbeitung. Aber vor den Experimentierbetrieb wurde inzwischen der Objektschutz gesetzt, so daß die Aufnahme des Versuchsbetriebes leider verzögert wird.

Als besonders schönen Erfolg für die Mitarbeiter wertet die KfK die Ergebnisse der Revision des Teilprojekts-2 (TP-2) der DWK (chem. Headend und Extraktion), die unter der Führung und wesentlichen Beteiligung von KfK-Mitarbeitern zusammen mit der DWK im vergangenen Jahr erfolgte und an verschiedenen Stellen Verfahrensoptimierungen zur Folge hatte. Herr Kollege Koch wird mit seinem Übersichtsvortrag diesem Thema einen besonderen Beitrag widmen.

Die Arbeiten zur Abfallbehandlung können grob in solche Vorhaben unterteilt werden, die für bereits praktizierte Verfahren z.B. unserer Abteilung Dekobetriebe (ADB) zusätzliche Fragestellungen für die Entsorgungsanlagen beantwortet und solche, die im wesentlichen auf Produktverbesserungen oder -charakterisierungen hinzielen. Zusätzlich untersuchen wir neue Verfahren und Produkte, die auf längere Sicht aussichtsreich erscheinen, die die Sicherheit bzw. Endlagerfähigkeit verbessern und vermeidbare Verluste an Spaltstoffen, vor allem Plutonium durch Wiedergewinnung vermeiden.

Im Übersichtsreferat vom Kollegen Krause und einigen Fachvorträgen seiner Mitarbeiter am Nachmittag wird dies im einzelnen näher beleuchtet.

Als besonders bemerkenswert seien hier - beginnend mit dem hochaktiven Abfall - folgende Meilensteine erwähnt:

Unsere Karlsruher Glasentwicklung, nämlich das Borosilikatglas als Blockglas, welches seit 3 Jahren im Keramikschnmelzer hergestellt wird, ist die Grundlage für die geplante PAMELA-Anlage in Mol. Weitere Schwerpunkte der Arbeiten sind die bereits fertiggestellte Kokillenschweißanlage, die Abgasbehandlung und die fernbediente Wartung der hochaktiven Verschleißteile. Wir sind der wichtigste und auch zahlenmäßig größte F+E-Zulieferant der PAMELA-Planung im Rahmen des deutschen HAW-Programms, welches seit kurzem von GWK koordiniert wird. Von deutscher Seite arbeiten GWK selbst, das Hahn-Meitner-Institut, die Kernforschungsanlage Jülich und die Fa. NUKEM als weitere Partner mit, sowie als ausländische Partner EUROCHEMIC und das belgische Zentrum. Die Vorträge von den Herren Grünwald und Kahl liefern hierzu Einzelbeiträge. Als F+E-Alternative - zunächst noch ohne technische Bedeutung - trägt Herr Ondracek über Sinterglas vor. Erste technische Versuche zeigen eine sehr interessante Alternative zu den ausgereiften Verfahren auf.

Der als mittelaktiv - jedoch wärmeproduzierend - eingestufte Festabfall, nämlich Feedklärschlamm und Hülsen und Strukturteile, konnte in den letzten beiden Jahren weitgehend charakterisiert werden. Alternative Behandlungsverfahren wurden erarbeitet, die jedoch noch keine abschließende Wertung zulassen.

Brennbare  $\alpha$ -Abfälle können in siedender Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure (Naßverbrennung) verascht werden. Labormäßig ist nachgewiesen, daß über 95% des Plutoniums aus der Lösung zurückgewonnen werden können und wir hoffen sogar auf 98 - 99%. Das Verfahren steht ab Mitte nächsten Jahres für die Konditionierung von Abfällen aus der Eurochemic zur Verfügung. Die Kalttests der 1:1-Anlage in KfK (ILONA) verliefen erfolgreich.

Wir konnten eine vielversprechende Entwicklung von Keramik als Matrix für  $\alpha$ -Abfälle, Feedklärschlamm und die Rückstände aus der Naßverbrennung inzwischen aktiv erfolgreich testen (z.Z. im kg-Maßstab).

Die seit Jahren vom Labor bis zum 1:1-Technikumsmaßstab entwickelte Denitrierung von HAW und MAW mit Ameisensäure ist inzwischen reif für die Planung von Betriebsanlagen. Sie konnte F+E-mäßig abgeschlossen werden. Als Konkurrenzverfahren wird derzeit die elektrolytische Denitrierung ebenfalls eingehend untersucht. Beide Verfahren werden in den Vorträgen von den Herren Heilgeist und Kelm im einzelnen dargestellt. Schließlich wurde im Rahmen eines Vorhabens, für das außer KfK noch 2 Industriefirmen und 2 weitere öffentliche Forschungseinrichtungen mitarbeiten, eine feasibility-Studie über die behälterlose Einlagerung von zementiertem LAW und MAW bestimmter Kategorien erfolgreich abgeschlossen. In der anschließenden 2. Projektphase wird die kalte technische Erprobung von Komponenten und Verfahren seit einem Jahr bearbeitet.



Schließlich waren an der Planung des Teilprojekts-5 der DWK ebenfalls Mitarbeiter der KfK maßgeblich beteiligt.

Die Prozeßkontrollvorhaben können auch einige Erfolge verbuchen, gelang es doch inzwischen, die GWK für die Verwendbarkeit verschiedener Entwicklungen zu gewinnen und einige Geräte in die WAK einzubauen. Für weitere Geräte konnten Firmen als Lizenznehmer gefunden werden. Ein von KfK stammender Monitor, mit der Restspaltstoffgehalt in abgebrannten Brennelementen meßbar ist, konnte im Lagerbecken der WAK seine prinzipielle Brauchbarkeit zur Abbrandbestimmung beweisen. Er erfüllte damit eine wichtige Anforderung der DWK.

Mehrere Geräte aus der Laborautomatisierung sowie das Leseverfahren für Probenflaschen sind weit genug entwickelt, um in die WAK übernommen zu werden. Dasselbe gilt für ein Computersystem sowie Prozeßdatenerfassung mit EDV und der zugehörigen Software.

Nach ca. einjähriger Überarbeitung steht nunmehr ein aus dem ORIGEN-Code weiterentwickeltes Korigen-Programm zur Berechnung von Aktivitäts- und Wärmeinventaren von BE und Abfällen zur Verfügung, welches KfK und Industrie dringend benötigen für ihre Sicherheitsüberlegungen und Anlagenplanungen.

Die Entwicklungen der KfK zur Fernbedienung und Wartung auf Abstand (remote maintenance) finden steigendes Interesse der DWK. Sie bedeuten vor allem Sicherheitsgewinn in Form reduzierter Strahlenbelastung für das Bedienungspersonal künftiger Anlagen.

Das Projekt ist mit einigen Vorhaben bereits am Ziel; mit anderen haben wir wichtige Zwischenstationen erreicht. Die meisten Testanlagen sind fertiggestellt oder stehen kurz vor der Fertigstellung bzw. Inbetriebnahme. ABRA bekam einen Institutsneubau, in der die dringend erforderliche MAW-Boxenlinie errichtet wer-

den soll, die hoffentlich bis zum nächsten Statusbericht fertig sein wird.

Die meisten Arbeitsgruppen sind seit 3 Jahren konsolidiert, d.h. haben ihre Aufbauphase hinter sich und bringen zunehmend mehr Ergebnisse. Das Fachwissen unserer Mitarbeiter ist gefragt.

Es bleiben uns zwei wichtige Gebiete, die dringend verstärkt bearbeitet werden müssen. Einmal ist dies die Schnellbrüterwiederaufarbeitung. Für diese steht uns nur die MILLI zur Verfügung. Entweder hilft hier der Abschluß eines Zusammenarbeitsvertrages mit ausländischen Arbeitsgruppen sowie zusätzlich die politische Klärung über den Austausch von technischem Know-how mit CEA oder UKAEA oder aber - sollten diese Wege nicht beschreitbar sein - der Bau einer Versuchsanlage etwa so wie in Dounreay oder Marcoule. Diese 2. Lösung wäre langwierig und teuer, erscheint aber nur vermeidbar, wenn die 1. Lösungsalternative bald zum Zuge kommt.

Das zweite Manko betrifft die unzureichende Heißzellenkapazität für Projektarbeiten. Dieser Mangel führt dazu, daß die Arbeiten mit größeren Aktivitätsinventaren bei ABRA, IHCh und IRCh im Argen liegen. Wegen der gestiegenen Anforderungen an Heiße Zellen sind vorhandene ältere Zellenbauten in den Instituten nicht mehr oder nur bedingt nutzbar. Umbauten kämen teurer als Neubauten. Wir freuen uns, daß KfK einen Chemiezellenkomplex plant und hoffen, daß der Realisierung insbesondere keine finanziellen Hindernisse im Wege stehen mögen.

Betrachten wir zum Schluß noch die Zusammenarbeit mit inländischen und ausländischen Partnern.

Im Inland arbeitet das Projekt im Bereich der Großforschungszentren vor allem mit dem HMI auf dem Gebiet der HAW-Abfall-

produkte, mit der KFA auf dem Abgassektor und der Abfallkonditionierung und mit der GSF an der Nahtstelle Abfallprodukt/Endlager eng zusammen.

Eine enge Zusammenarbeit verbindet uns mit mehreren Industriefirmen.

Im Ausland arbeiten wir bilateral mit EUROCHEMIC und mit dem belgischen SCK (Studie Centrum voor Kernenergie) auf verschiedenen Gebieten zusammen.

Im Rahmen des Abfallbehandlungs- und Endlagerungsprogramms der Europäischen Gemeinschaft nehmen wir an 5 von 7 Programmen teil. Die Arbeitsergebnisse werden multilateral ausgetauscht. Wir begrüßen, daß sich durch diese Art internationaler Zusammenarbeit im Abfallsektor die Einbußen infolge des Einfrierens der URG-Beziehungen vermindern lassen.

Im Rahmen des BMFT-Vertrages mit den Vereinigten Staaten zur Abfallbehandlung und -endlagerung konnten wir zwar bisher nicht zum Austausch von Personal oder gemeinsamen Programmen kommen. Die gegenseitigen Kontakte und Diskussionen "vor Ort" sind jedoch sehr wertvoll, weil sie frühzeitig Trends, Erfolge aber auch Fehlschläge zu vergleichen gestatten und so aufwendige Fehlentwicklungen vermeiden helfen. Wegen ihres großen Abfallprogramms von derzeit ca. 600 Mio \$ pro Jahr bietet die USA eine Fülle von Vergleichsmaterial gegenüber einem Einsatz von vielleicht 60 Mio DM in der Bundesrepublik, d.h. ca. 5% der USA-Leistung.

Die Fachgruppe Nuklearchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker startete vor drei Jahren ein Programm für radiochemische Hochschulinstitute. Das BMFT gewährt finanzielle Hilfen für sorgungsbezogene Arbeiten, die mit dem Projekt abgestimmt sind und die Ergebnisse KfK oder der am NEZ interessierten Industrie

dienlich sind. Diese Arbeiten haben inzwischen zu einer wesentlichen Entlastung im Grundlagen- und sogar Anwendungsbereich des PWA geführt. Ein eigener Statusbericht findet am 22./23. November schon zum 2. Mal im KfK statt. Wir würden eine weitere Steigerung der Zusammenarbeit sehr begrüßen.

Ausblick:

Das Projekt hat sich in seinem Umfang bei ca. 20% der F+E-Leistungen des KfK eingespielt und kann darüber hinaus noch durch Aufträge oder Auftragsverwaltung für das BMFT weitere ca. 100 Mannjahre (10 - 12 Mio DM) an Arbeiten pro Jahr erbringen.

Die DWK-Gruppe hat die meisten 1:1-Prototypentwicklungen in die eigene Regie und insbesondere die von PWA hierfür erstellte TEKO zur Nutzung übernommen.

Arbeitsgruppen im PWA, die infolge des Abschlusses von Vorhaben freiwerden, finden aus der Fülle von Fragestellungen, die das bisherige Genehmigungsverfahren der DWK gebracht hat, lohnende Aufgaben vor allem mit Sicherheitscharakter. Dies gilt besonders für den Bereich der Abfallbehandlung und für endlagerfähige Abfallprodukte. Unsere Anstrengungen müssen vor allem auf die Abfallverringerung, die Prozeßkontrolle und Alternativverfahren zur Abfallkonditionierung gerichtet werden. Last not least drückt uns der Schuh bei der SBR-Wiederaufarbeitung.

Mit dem Dank für's Zuhören an Sie im Saale sowie mit dem Dank der Projektleitung an alle Mitarbeiter des Projektes wünsche ich Ihnen und uns einen guten weiteren Verlauf dieser Tagung.

Die Entsorgung von Kernkraftwerken in der Bundesrepublik  
Deutschland unter technischen, politischen und termin-  
lichen Gesichtspunkten-----

vorgetragen von

Dr. Carsten Salander, Mitglied des Vorstandes der  
Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von  
Kernbrennstoffen mbH, Hannover

anlässlich des

Statusberichtes 1979 des Projektes Wiederaufarbeitung  
und Abfallbehandlung des Kernforschungszentrums  
Karlsruhe, 8. November 1979

## I. Einleitung

Es ist keine leichte Aufgabe, im Rahmen des Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung über das deutsche Entsorgungskonzept als Repräsentant eines Unternehmens zu sprechen, welches auf der Basis des Atomgesetzes von der deutschen Elektrizitätswirtschaft zu dem satzungsgemäß festgelegten Zweck gegründet worden war, das von der Bundesregierung vorgelegte Konzept zur Entsorgung von Kernkraftwerken zu realisieren, und dem durch die politischen Entscheidungen der letzten Monate die Basis für eine zielstrebige, sorgfältige Arbeit an der Planung des Nuklearen Entsorgungszentrums entzogen zu sein scheint. Die Aufgabe fällt umso schwerer, wenn man nach wie vor davon überzeugt ist, daß das integrierte Entsorgungszentrum, so wie es erstmals von Schmidt-Küster anlässlich der Berliner Reaktortagung 1974 vorgeschlagen, und seither unter Berücksichtigung der zwischenzeitlichen Entwicklungen auf dem Gebiet der Kerntechnik, der Reaktorsicherheit und der chemischen Verfahrenstechnik durchgeplant worden ist, nicht nur eine unter vielen gleichwertigen Möglichkeiten zur Schließung des nuklearen Brennstoffkreislaufes darstellt, sondern die technisch und sicherheitstechnisch beste schlechthin. Alle anderen Lösungen, die jetzt möglicherweise durch die politischen Entwicklungen erzwungen werden, sind zwar auch sicher möglich, aber mit Sicherheit schlechter.

## II. Grundlagen

Es ist sicher richtig, sich kurz noch einmal die Grundlagen zu vergegenwärtigen, auf denen die deutsche Entsorgungskonzeption basiert. Zunächst ist die Bundesrepublik ein Land ohne wesentliche eigene Primärenergien: vom benötigten Öl und Erdgas werden allenfalls wenige Prozent im eigenen Land gewonnen, Uran gibt es vielleicht einige Tausend Tonnen, und nur die Kohle steht uns in größerer Menge zur Verfügung, allerdings in Tiefen, die teure und gefährliche Bergmannsarbeit erfordern und deren Gewinnung daher Grenzen gesetzt sind.

Gleichzeitig steigt der Primärenergieverbrauch in der Bundesrepublik stetig weiter : In den ersten 9 Monaten des Jahres 1979 sind im Vergleich zur entsprechenden Vorjahreszeit wiederum 6,3 % entsprechend 17,8 Mio t SKE mehr verbraucht worden.

In dieser Situation kann sich ein hochindustrialisiertes Land wie die Bundesrepublik langfristig - wahrscheinlich aber schon kurzfristig - nicht leisten, die Abhängigkeit von ausländischen Primärenergien noch zu vergrößern und ab 1985 jedes Jahr rund 20 Millionen t SKE wegzuschmeißen. Dieser Energieinhalt ruht nämlich in den rund 600 t abgebrannter Brennelemente, die dann jährlich in den Kernkraftwerken mit rund 20.000 MWe Leistung anfallen, und entspricht in etwa einem Viertel der gesamten heutigen deutschen Steinkohlenförderung.

Bedauerlicherweise führt aber das Wissen um diese Zusammenhänge bei den verantwortlichen Politikern in der Bundesrepublik nicht zu den erforderlichen Beschlüssen auf Bundes-, Landes- und Kommunalebene, die zur Vermeidung einer sich ab

1985 mit Sicherheit drastisch vergrößernden Energielücke erforderlich wären. Dieses trotz des Wissens darum, daß für 1985 bereits eine Unterdeckung unseres Energiebedarfes von rund 30 Mio t SKE gar nicht mehr zu verhindern ist, weil die entsprechenden Kraftwerke bis dahin gar nicht mehr gebaut werden können - trotz der Tatsache, daß eine auf Kernenergie verzichtende Volkswirtschaft binnen kurzer Zeit wegen überhöhter Energiepreise nicht mehr wirtschaftlich produzieren kann - und trotz der Erkenntnis über die Zusammenhänge zwischen unserer Möglichkeit, die Not in großen Teilen der Dritten Welt lindern zu helfen - und schließlich trotz der hervorragenden Erfahrungen, die wir in diesem Land mit der Kerntechnik in den Kraftwerken und den Anlagen des nuklearen Brennstoffkreislaufes haben.



### III. Die Erfahrungen

Es sind diese guten Erfahrungen, die - in geeigneter Weise untereinander verknüpft - zu den Ergebnissen der technischen Planung des Entsorgungszentrums geführt haben. Nicht nur die Arbeiten an und mit den Kernkraftwerken haben dazu beigetragen, sondern vor allem die sorgfältigen und konsequenten Arbeiten im Bereich der Wiederaufarbeitung, die - und das wird häufig übersehen - in der Bundesrepublik bereits 1957 begonnen wurden und über die Beteiligung an der Eurochemic-Anlage zur WAK führten. Aber auch für die Uran- und Plutoniumbehandlung sowie die Konditionierung der Abfälle gibt es erfolgreich arbeitende Prototypanlagen und in Bezug auf die Endlagerung der radioaktiven Abfälle im Salzstock waren wir in der Bundesrepublik - die Besucherlisten der ASSE mögen das beweisen - bis noch vor kurzem führend!

Einen besonderen Beitrag zu unserem Erfahrungsgewinn haben aber die zahlreichen Forschungsvorhaben geliefert, die seit langen Jahren, vom BMFT finanziell gefördert, vor allem im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wurden. In Erkenntnis ihrer Bedeutung für Planung, Errichtung und späteren Betrieb einer Wiederaufarbeitungsanlage haben KfK und DWK am 28. 6. 1979 die bisherige und zukünftige Entwicklungsarbeit und die gemeinsame Nutzung der dabei gewonnenen Erkenntnisse auf eine <sup>gemeinsame</sup> vertraglich geregelte Basis gestellt. Sie ermöglicht der DWK eine frühzeitige Berücksichtigung der Karlsruher Arbeitsergebnisse bei ihrer Planung und gibt gleichzeitig der KfK die Möglichkeit, ihre Forschungsarbeit am tatsächlichen Bedarf für das Entsorgungszentrum zu orientieren.

So gut war die Summe aller Erfahrungen, daß ein integriertes Entsorgungszentrum entwickelt werden konnte; ein Zentrum, welches als eine Anlage im Sinne des Atomgesetzes an einem

Standort anzusehen war, und auf welches dementsprechend in seiner Gesamtheit das in der Bundesrepublik gültige 30 mrem-Konzept angewendet werden konnte. Mit Sicherheit haben die Politiker bei ihren Entscheidungen der letzten Zeit übersehen, daß damit für die Bevölkerung ein sicherheitstechnischer Gewinn im Vergleich zu räumlich voneinander getrennten Anlagen verbunden gewesen wäre.

#### IV. Die politischen Beschlüsse

Für die Elektrizitätswirtschaft und die DWK haben die Beschlüsse der Ministerpräsidenten der Länder und des Bundeskanzlers vom 28. September 1979 - die ich hier als bekannt voraussetze - vier wesentliche Ergebnisse gebracht:

- erstens ist durch die einheitliche Stellungnahme die gemeinsame politische Verantwortung von Bund und Ländern verdeutlicht, unabhängig von politischen Bindungen. (Ich möchte hier anmerken, daß wir in der Kerntechnik und Energieversorgung Tätigen bereits seit längerem dafür plädieren, die Kernenergie nicht zu einem politischen Zankapfel werden zu lassen !)
- zweitens wird durch den Beschluss die Rechtssicherheit in der Entsorgungsfrage wiederhergestellt, was sowohl für Genehmigungsverfahren als auch Verwaltungsgerichtsprozesse von Wichtigkeit ist.
- drittens ist durch den Beschluss die weitere Bearbeitung des integrierten Entsorgungskonzeptes ermöglicht, mit einer Fortführung des Genehmigungsverfahrens auf Bundesebene unter Beteiligung der atomrechtlichen Genehmigungsbehörden der Länder.
- viertens sind die Termine für endgültige Entscheidungen über die Art der Entsorgung der Kernkraftwerke mit Wiederaufarbeitung oder durch direkte Endlagerung der ausgedienten Brennelemente auf Mitte der achtziger Jahre festgelegt worden, so daß die Planung mit nicht allzu großer Verzögerung in die Realisierung umgesetzt werden kann. Schließlich hat auch Herr Dr. Albrecht anlässlich des Bundestagsdebatte am 4. 7. 1979 sinngemäß erklärt, daß er glaubt, daß schlußendlich die Wiederaufarbeitung als die zu bevorzugende Entsorgungsmethode anzusehen ist.

## V. Die Konsequenzen

Für die praktische Planungsarbeit resultieren aus den erwähnten Beschlüssen insbesondere die folgenden Konsequenzen. Die Zwischenlagerung von Brennelementen auch über längere Zeiträume wird ein selbständiger Entsorgungsschritt, dementsprechend können Zwischenlager als singulare kerntechnische Einrichtungen geplant und errichtet werden. Allerdings müssen die Entsorgungsgrundsätze der Bundesregierung noch dieser Entwicklung angepaßt werden.

Durch die Entwicklung eines flexiblen und wirtschaftlich günstigen Transportbehälterlagers gemeinsam mit der Firma STEAG haben wir dieser Entwicklung Rechnung getragen. Für den Standort Ahaus in Nordrhein-Westfalen läuft das Genehmigungsverfahren bereits seit Anfang Oktober, für einen weiteren Standort in Niedersachsen sind wir bereit, einen Genehmigungsantrag zu stellen, wenn uns die Landesregierung einen Standort hierfür benennt.

Bezüglich der Planung einer Wiederaufarbeitungsanlage kleinerer Kapazität als ursprünglich in Gorleben vorgesehen, an einem anderen Standort in der Bundesrepublik, ergab sich aus dem Beschluß bei genauerer Betrachtung zu unserer eigenen Überraschung, daß die Notwendigkeit der atomrechtlichen Antragstellung zu einem strafferen Terminplan als für die Wiederaufarbeitungsanlage im Entsorgungszentrum führt. Der Grund hierfür liegt in der Abtrennung des früher für das integrierte Zentrum geplanten Eingangslagers, dessen Funktion jetzt die selbständigen Zwischenlager aufnehmen. Hier darf ich erwähnen, daß die Elektrizitätswirtschaft aus mehreren Gründen eine Anlage von 700 t/a als geeignete Größe für eine solche kleinere Anlage hält:

1. entspricht sie in ihren Komponenten der international üblichen und erprobten Größe (La Hague soll 800 t/a haben)
2. entspricht sie 20.000 MWe installierter Leistung, die nach der derzeitigen Planung 1985 erreicht ist.

## VI. Schluß

Wenn es uns trotz unserer Überzeugung bei der Kernenergie und der Entsorgung im besonderen für eine gute Sache einzutreten nicht gelingt, die Politiker und die Bevölkerung davon zu überzeugen, daß es nicht nur die wirtschaftlichen, sondern vor allem auch die ökologischen und sicherheitstechnischen Gründe sind, die uns die Kernenergie befürworten lassen, dann ist daran zum Teil die Komplexizität schuld, mit der wir uns darstellen. Wenn bei der überwiegend in der Presse geführten Diskussion um die Sicherheit kerntechnischer Anlagen der Eindruck vermittelt wird, als sei die Kerntechnik mit großer Unsicherheit behaftet (ständig gibt es Störfälle und immer ist die Bevölkerung der Umgebung "gerade noch mal davongekommen"!), liegt der Grund hier nicht nur in der Sensationslust, sondern auch in der leichten Verwechslungsmöglichkeit in der Kerntechnik verwendeter Begriffe.

Ein "kritischer Reaktor" ist für den Laien etwas gefährliches, für uns Techniker gerade der gewünschte Betriebszustand.

Ein "großes Gefährdungspotential" wird für den Laien zu einer großen Gefahr. Ein "geringes Risiko" hat für uns einen mathematischen Begriffsinhalt (Gefährdungspotential mal Eintrittswahrscheinlichkeit), für den Laien bleibt auch ein noch so kleines Risiko riskant! Deshalb müssen wir nicht nur absolute Zahlen bekanntgeben wie  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$  usw., sondern Vergleiche, bei denen letztlich immer wieder herauskommt, daß die Kernenergie auch bei Berücksichtigung ihrer Langzeiteffekte sicherer ist, als praktisch jede andere Art der Elektrizitätserzeugung. Der Herr Bundeskanzler hat das in seiner Regierungserklärung vor dem Bundestag am 4.7.1979 mit dem Hinweis auf die mehr als 15.000 Toten im Steinkohlenbergbau seit 1945 sehr deutlich gesagt.

Wir müssen erreichen klarzustellen, daß die gerade veröffentlichte apokalyptische Darstellung des Münchener Philosophen Robert Spaemann, wonach die schädigende Potenz der radioaktiven Abfälle über Jahrtausende erhalten bleibt, einfach nicht richtig ist und daß trotz des großen Gefährdungspotentials die radioaktiven Spaltprodukte bei genauerem Hinsehen aus technischen, physikalischen und chemischen Gründen einfach nicht so in die Umwelt gelangen können, wie das von interessierter Seite immer wieder veröffentlichte Horror-Szenarien mit 30 Millionen Toten gerne wahrhaben möchten. Wenn wir dieses erreichen, können wir die Aussagen wagen: Wir müssen nicht nur mit der Kernenergie und der Wiederaufarbeitung leben, wir können auch mit ihr leben, und vor allem: wir können es auch der Allgemeinheit gegenüber verantworten, mit ihr zu leben!

Der Beitrag des WAK-Betriebes zur Konzeptfindung und Auslegung einer Produktionsanlage.

W. Heinz, K.L. Huppert, Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

1. Einleitung

Über die Erfahrungen beim Betrieb der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe ist an vielen Stellen und im Detail berichtet worden.

Die meisten von Ihnen werden demnach noch in Erinnerung haben, wie der Betrieb sich von Jahr zu Jahr konsolidierte, der chemische Ablauf sich verbesserte, der Durchsatz sich mit der Verfügbarkeit der Anlage erhöhte und die Abschaltzeiten innerhalb der Kampagnen kürzer wurden.

Hand in Hand damit lernte die Bedienungsmannschaft ihre Anlage kennen und stellte sich zunehmend auf den Umgang mit radioaktivem Material ein. Dies zeigt sich an der äußerst geringen Dosisaufnahme unserer Mitarbeiter vor Ort, die jedem Vergleich mit anderen Betrieben standhält.

Ich könnte jetzt diese bereits Tradition gewordene Art der Berichterstattung fortsetzen, umsomehr als die letzte Kampagne bis zur Revisionspause 1979 und auch danach ohne Störung abgelaufen ist und wir damit die Zahl von 100 Tonnen durchgesetzten Urans erreicht haben.

Da es aber nicht allein das Ziel der WAK ist, größere Mengen von Brennstoffen durchzusetzen, obwohl dies für die Aussage über das Verhalten von Komponenten ebenfalls unverzichtbar ist, haben wir das Berichtsthema abgewandelt. Wie der Titel besagt, wollen wir anhand einiger instruktiver Beispiele der Frage nachgehen, was dieser kleine und zunächst unerprobte Betrieb für die Projektierung beisteuern konnte, nachdem er ohne großes Aufheben in seinen Teilen ständig verbessert wurde und sich damit ein großer Erfahrungsschatz angesammelt hat.

Bei der großen Komplexität und Vielfalt der technischen Erkenntnisse, die dem Planungsingenieur willkommene Hilfe wären, können hier bei der Kürze der Vortragszeit nur einige wichtige herausgegriffen werden und anhand des Gesamtverfahrens, spezieller apparativer Komponenten, Hilfseinrichtungen und einiger Aspekte der Gebäudeauslegung dargestellt werden.

## 2. Verfahren

Das einzige chemische Verfahren der Wahl ist immer noch der seit 3 Jahrzehnten erprobte PUREX-Prozeß mit Tributylphosphat als Extraktionsmittel, gelöst in Kerosin.

Bis heute ist es trotz jahrzehntelanger Forschung nicht gelungen, einen Prozeß zu entwickeln, der sich in seiner Einfachheit, Zuverlässigkeit und auch in der Wirtschaftlichkeit mit ihm messen könnte; er kommt deswegen in allen existierenden Anlagen zur Anwendung. Die mutige Prophezeiung von Herrn Prof. Baumgärtner während der 1. Reaktortagung in Frankfurt, daß nur der PUREX-Prozeß allein allen Anforderungen genügt, hat sich bewahrheitet. Die damalige Euphorie für attraktiveres Neuland ist völlig verflogen und wenn heute wieder in Richtung angeblich einfacherer Prozesse gedacht wird, werden diese Überlegungen nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse auch diesmal zu keinem besseren Ergebnis führen.



Mit der Entscheidung für dieses Verfahren ist sowohl das chemische Fließbild als auch die ingenieurmäßige Auslegung in den Grundzügen festgelegt.

## 2.1 BE-Empfang und -Lagerung

Der Empfang und die nachfolgende Lagerung der Brennelemente in der WAK sind nach mehr als 120 Entladungen zu problemlosen Routineoperationen geworden, die kaum neue Erkenntnisse zu zeitigen scheinen. Doch konnten gerade hier einige wichtige Anregungen für den Eingangsbereich einer Produktionsanlage gewonnen werden.

(1) Betrachtet man die Transportbehälter und ihre Handhabung, so kommt man zu den folgenden Feststellungen:

Die Entladung der Brennelemente unter Wasser ist ein sicheres, aber aufwendiges Verfahren. Der Kontakt der äußeren Oberfläche der Transportbehälter mit dem Wasser des Entladebeckens sollte vermieden werden, um die sehr personalintensive Reinigung der Außenhaut nach dem Entladevorgang zu umgehen. Dies ist aber nur mit einer "trockenen" Entladung in einer speziellen Entladezelle zu erreichen, eine Technik, die in der WAK wegen den baulichen Gegebenheiten nicht demonstriert werden kann, uns jedoch zukunftsweisend erscheint.

Feuchte Brennelemente lassen sich nach unseren Erfahrungen ohne nennenswerte Aktivitätsabgabe mit dem Kran transportieren. Eine trockene Entladezelle, wie im Bild gezeigt, kann jedoch eine schnellere und einfachere Entladung ermöglichen.

(Abb. 1)

(2) Die Strahlenbelastung des Personals beim Entladen der Brennelemente in der WAK ist mit 5 - 10 mrem Dosisaufnahme pro Mann und Entladung niedrig. Bei der viel höheren Anzahl von Transporten in einer Produktionsanlage müssen diese Werte wegen der Akkumulation der Dosis weiter gesenkt werden, was mit Hilfe einer derartigen Entladezelle erreicht werden könnte.

(3) Mit zu unseren wichtigen Erkenntnissen zählt das Ergebnis der Stabilitätsprüfung eingelagerter Elemente. Die Hüllrohre zweier vor 8 Jahren eingelagerten Brennelemente der Reaktoren KWO und KRB zeigen bis heute keinerlei Anzeichen von Korrosion. Man darf daraus schließen, daß auch eine Lagerung von mehr als 20 Jahren, bei entsprechender Wasserqualität des Lagerbeckens, gegeben ist.

2.2 Vor die chemische Trennung des Brennstoffs in seine Bestandteile - Uran, Plutonium und die radioaktiven Abfälle - ist der mechanische Aufschluss und die Auflösung gesetzt.

Der in der WAK von Anbeginn geübte mechanische Aufschluss durch Zerschneiden der Brennstäbe in einer heißen Zelle hat in mehrjähriger Praxis gezeigt, daß das sogenannte "chop-leach-Verfahren", zu deutsch Schneiden und Auslaugen, kaum noch Wünsche offenläßt.

Nur ist das bei uns bewährte Verfahren nicht ohne weiteres auf eine Großanlage übertragbar. Die Zerlegung der BE-Bündel und das nachfolgende Schneiden der Einzelstäbe wären zwar auch in einer Produktionsanlage möglich, erscheint jedoch gegenüber Scheren, die ganze Bündel schneiden, weniger wirtschaftlich. Trotzdem liefern unsere Erfahrungen wichtige Anregungen zur Konstruktion einer derartigen Bündelschere. Wir kommen darauf bei der Besprechung der Komponenten zurück.

Die Auflösung des Brennstoffs selbst hat zu keiner Zeit besondere Probleme aufgeworfen. Bei einer großen Anlage stellt sich aber die Frage nach der kritisch-sicheren Dimensionierung des Lösekessels bzw. nach anderen Methoden der Kritikalitätskontrolle bei einer Beladung mit z.B. 2 Tonnen Brennstoff. Eine dieser Methoden wäre der Einsatz des von SCHULTZ und WÜRTZ entwickelten Spaltstoffmonitors. Mit ihm kann der Brennstoffrestgehalt der zur Verarbeitung kommenden Elemente mit einer Genauig-

keit gemessen werden, die es erlaubt, die Größe der Lösechär-  
gen nach diesem Wert auszurichten und damit den Zusatz von  
Neutronengiften zu vermeiden.

Für die Abgasbehandlung ist ein möglichst gleichmäßiger Anfall  
des aus Luft, Stickstoffoxiden, Edelgasen, Jod und Aerosolan-  
teilen bestehenden Abgases erwünscht. Hier ist in jüngster Zeit  
in der WAK eine Vergleichmäßigung des Lösevorganges durch die  
kontrolliert-dosierte Zugabe der Salpetersäure erzielt worden.  
Ein Verfahrensschritt, der auch in der Eurochemic zum Standard-  
prozess gehörte und in einer großen Anlage angewendet werden  
kann.

Folgt man dem Verfahrensablauf, so schließt sich an die Auf-  
lösung die Klärung der Speiselösung an (Feed-Klärung).  
Die Erkenntnis, daß ein nicht unwesentlicher Teil der Spalt-  
produkte als unlöslicher Niederschlag zurückbleibt, ist zu-  
nächst bei erfahrenen ausländischen Kollegen auf Unglauben ge-  
stoßen. Inzwischen haben Analysen, insbesondere aber die Unter-  
suchungen von KLEYKAMP und Mitarbeitern, einige Aussagen  
über die Zusammensetzung erbracht.

Der von uns ganz pragmatisch entwickelte Filter zur Abtrennung  
dieser Rückstände erfüllt seinen Zweck. Für den Routinebetrieb  
einer Produktionsanlage ist diese Art Filter ebenso geeignet  
wie die in anderen Anlagen eingesetzten Klärzentrifugen. Zur  
Abtrennung der in der Lösung verbleibenden Fraktion feindisper-  
ser Niederschläge empfehlen wir eine zweite Trennstufe in Form  
einer nachgeschalteten fein klärenden Zentrifuge.

### 2.3 Extraktion

Das Prinzip des Lösungsmittelextraktionsverfahrens mit Tributyl-  
phosphat bedarf keiner Erklärung. Wohl aber gibt es einige  
spezielle Erscheinungen beim PUREX-Prozeß, denen wir uns zuwen-  
den wollen.

(1) Einer der spektakulären Befunde in den ersten Betriebsjahren der WAK war die Beobachtung von Trennschichtniederschlägen zwischen organischer und wässriger Phase. Dieses Phänomen trat praktisch ausschließlich im ersten Extraktionszyklus auf besonders bei Brennstoffen mit kurzen Kühlzeiten. Wie wir wissen, geht die Bildung dieser Niederschläge auf die Anwesenheit des Spaltprodukts Zirkon zurück. Die dadurch bewirkten hydraulischen Störungen in den Extraktionsapparaten können, wie in der WAK vorgeführt, durch konstruktiv geänderte Mischabsetzer unterbunden werden.

Eine weitere wirksame und ohne technische Umstellungen mögliche Maßnahme ist die Verlängerung der Kühlzeit der Brennelemente vor der Wiederaufarbeitung, da Zirkon-95 mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen nach ca. 2 Jahren vollständig zerfallen ist.

Weiterhin vermeidet eine hohe Beladung des Lösungsmittels mit Uran den Aufbau störender crud-Schichten. Die Grenze dieser Maßnahme wird dabei jedoch durch die ansteigenden Plutoniumverluste gesetzt. Schließlich ist auch die richtige Wahl und konstruktive Ausbildung der Extraktoren zur Bewältigung des Problems "Niederschläge" von großer Bedeutung.

(2) Reduktive Abtrennung des Plutoniums.

Im Bereich des Chemischen Fließschemas spielt die reduktive Abtrennung des Plutoniums eine wichtige Rolle. Das bei der WAK dafür eingesetzte Uran(IV)-nitrat steht im Ruf chemisch instabil zu sein und lange Zeit wurde als Reduktionsmittel Eisen(II)-sulfamat eingesetzt, mit dem Nachteil der Einbringung von Fremdionen, wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Wir konnten in der WAK, ebenso wie in der Eurochemic, zeigen, daß die Verwendung von Uran-IV-nitrat sicher gehandhabt werden kann.

Das Verfahren der Reduktion mittels Uran(IV) ist heute so ausgereift, daß es auch in einer Produktionsanlage eingesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang möchten wir über einen neueren und möglicherweise zukunftsweisenden Verfahrensschritt in der WAK berichten.

Seit Mai 1979 befindet sich ein "Elektrolytischer Mehrstufenmischabsetzer" im zweiten Pu-Zyklus der WAK im Einsatz. Mittels Elektrolyse wird dabei das Plutonium durch kathodische Reduktion in die dreiwertige Form überführt und somit aus der organischen Phase entfernt. Das Gerät wurde vom Institut für Heiße Chemie entwickelt und hat sich im Betrieb bewährt. Als Fernziel ist die noch interessantere Entwicklung einer gepulsten Kolonne zur Abtrennung des Plutoniums im ersten Extraktionszyklus zu sehen. Jedenfalls ist ein erster Schritt zur Erprobung elektrolytischer Verfahren unter Betriebsbedingungen getan. Eine Empfehlung, diese Technik bei der Planung einer zukünftigen Produktionsanlage zu berücksichtigen, möchten wir jedoch erst dann geben, wenn auch die Korrosionsbeständigkeit des aus Titanmetall gefertigten Extraktors erwiesen ist.

Zur Anzahl der Zyklen ist die Aussage erlaubt, daß die WAK mit je 2 für Uran und Plutonium, sowie nachgeschalteter Nachreinigung auskommt. Einer Großanlage empfehlen wir jeweils für Uran und Plutonium 3 Extraktionszyklen, um die unwirtschaftliche Nachreinigung von Fehlchargen zu vermeiden. Dieser Empfehlung ist das Fließschema der geplanten Produktionsanlage auch gefolgt.

#### 2.4 Säurerückgewinnung und Lösungsmittelreinigung

(1) Die wirtschaftliche Prozeßführung hängt u.a. auch von einer gut durchdachten Auslegung der Hilfsprozessanlagen ab. Hier möchten wir auf das sorgfältig ausgelegte System der Salpetersäure-

rückgewinnung hinweisen, welches 90% der Säure aus den hochaktiven Spaltproduktlösungen, alle sekundären  $\text{HNO}_3$ -Abfälle und auch die sauren Waschwässer aus der Abgasreinigung zusammenfasst. Mittels 3 in Serie geschalteter Verdampfer wird die Säure dekontaminiert und anschließend konzentriert. Auch diese Verfahrensschritte sind in das Fließbild der geplanten Anlage übernommen worden, um die Menge der mittelaktiven salpetersauren Abfälle zu minimieren.

(2) Die Lösungsmittelreinigung in der WAK, Waschen von TBP-Kerolinsingemischen mit Sodalösung, lehnt sich an bewährte Vorbilder an. Es ist z.Zt. das Verfahren der Wahl auch für eine Großanlage. Als Alternative bietet sich die Wäsche mit Hydrazin, aus der kein Nitrat resultiert, an. Das Verfahren wird vom Institut für Heiße Chemie entwickelt. Aussagen über seine Eignung können aber erst nach seiner Erprobung in der WAK gemacht werden.

(3) Bei der Abgasreinigung haben sich die seit 1975 von WILHELM und Mitarbeitern entwickelten Festbettabsorber zur Jodrückhaltung hervorragend bewährt. Ihre Rückhaltefaktoren betragen mehr als 1000 (bei 2 in Serie geschalteten Filtern) und die Ausnutzung des Silbers zur Jodabsorption beträgt fast 100%. Eine Übernahme dieses Verfahrens für eine Großanlage ist unproblematisch. Für die Rückhaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -aktiven Aerosole arbeiten die in der WAK eingesetzten Absolutfilter in Form von Kesselluftfiltern ausgezeichnet. Zur Standzeitverlängerung - und auch wegen der hohen Kosten - soll ein Venturiwäscher vorgeschaltet werden, der im kalten Versuch bereits erfolgreich erprobt wurde.

### 3. Anlagenkomponenten

Im vorausgegangenen Kapitel haben wir einen Überblick über das Gesamtverfahren gegeben und darauf hingewiesen, welche Bedeutung der Wahl der Apparate und ihrer technischen Ausführung zukommt.

In dem nächsten Abschnitt wollen wir auf einige spezielle Komponenten eingehen, die Vorstufen für die apparative Ausrüstung einer Produktionsanlage darstellen.

(1) Als erstes Beispiel soll die Brennstabschere dienen. Die gegenwärtig eingesetzte Schere stellt die 6. Generation einer Entwicklungsreihe dar und zeichnet sich gegenüber ihren Vorgängerinnen dadurch aus, daß das Messer im Doppelhub arbeitet. Mit dem neuen Flachmesser können bis zu 6 Brennstäbe bei einem Hub geschnitten werden; das bedeutet eine Stundenleistung von wenigstens 250 kg Uran. Obwohl dies einer Nominalkapazität von 6 t/Tag entspricht, wird man aus Wirtschaftlichkeitsgründen eine Bündelschere vorziehen, denn bei der Einzelstabschere kommt noch das Zerlegen der Brennelemente und der Transport der Stäbe hinzu. Aber auch bei einer Bündelschere kann das von ZIMMERMANN und seinen Mitarbeitern entwickelte System mit 2 Antriebszylindern vorteilhaft angewendet werden.

(Abbildung 2)

(2) Fernbedienungsgeräte: Eine spezielle Gruppe von Geräten dient zur Fernbedienung und zur fernbedienten Wartung von Maschinen und Apparaten. In der WAK konnte ihre Erprobung nur in der Head-end-Zelle und der benachbarten Reparaturzelle demonstriert werden.

Es handelt sich dabei um folgende Geräte:

- (a) Zerlegemaschine mit fernbetätigter Steuerung aller Funktionen für das Zerlegen der Brennelemente, wie Einspannen, Sägen, Stäbe ziehen usw..
- (b) 3t-Zellenkran mit Zusatzeinrichtungen, wie Schlagschraubensätze, Hantierungshaken usw..
- (c) Parallelmanipulatoren
- (d) Schwerlastkranmanipulator mit allen horizontalen, vertikalen und drehenden Bewegungsmöglichkeiten.

Diese Maschinen haben sich bewährt.

Auf den Erfahrungen mit den erwähnten Geräten basierend, sollte dieses erprobte Konzept der fernbedienten Instandhaltung der Zelleneinrichtung weiter ausgebaut und vor allem auch auf wichtige Apparate im hochaktiven Bereich, wie

Auflöser,  
1W-Verdampfer (für HAW) und  
2W-Verdampfer  
Fördereinrichtungen im HA-Bereich

ausgedehnt werden.

Allerdings sind einige dazu erforderliche Hilfseinrichtungen für eine breitere, technische Anwendung weiter zu entwickeln.

### (3) Extraktionsapparate

In welchem Maße die Aufklärung von speziellen Problemen zur Konzeptfindung für eine Produktionsanlage beitragen kann, haben wir an den Mischabsetzern des ersten Extraktionszyklus der WAK vor Augen führen können. Mischabsetzer werden als robuste und störunanfällige Apparate bei Extraktionen von z.B. schlammhaltigen Lösungen eingesetzt. Wir mußten die Erfahrung machen, daß die im ersten Extraktionszyklus entstehenden Trennschichtniederschläge (crud) von den Mischabsetzern nicht ohne weiteres bewältigt wurden und zu hydraulischen Störungen führten. Mit dem Wissen zur Beherrschung dieser Erscheinungen und unter Hinzunahme der Erfahrungen aus der Eurochemic-Anlage haben wir deswegen die Empfehlung ausgesprochen, den ersten Zyklus einer Produktionsanlage mit gepulsten Extraktionskolonnen auszustatten, die gegen hydraulische Störungen durch crud viel weniger anfällig sind. Im 2. und 3. Uranzyklus empfehlen wir weiterhin Mischabsetzer, die hier optimal arbeiten, da Niederschläge kaum mehr auftreten. Diese Überlegungen haben bereits bei der KEWA-Planung Verwendung gefunden.

### (4) Fördermittel

Eine stets aktuelle und für jede Anlagengröße neu zu durchdenkende Frage ist die Wahl der geeigneten Fördermechanismen, ist doch



ihr Einsatz bei hochaktiven Lösungen trotz des großen Angebotes stark eingeschränkt. Bei den Typen, die in der WAK und in anderen Wiederaufarbeitungsanlagen eingeführt wurden, sind die Anwendungsgebiete scharf umrissen, wie die folgende Betrachtung zeigt:

- (a) Airlifts finden nur Anwendung in Bereichen mit hochaktiven Prozesslösungen, wo Leckagen verhindert werden müssen, und bei Pu-Lösungen, wo sich die Förderung mit Dampf wegen der Hydrolyse des Pu verbietet. Die Installation ist billig und einfach, allerdings müssen auch einige Nachteile in Kauf genommen werden, wie teurerer Betrieb durch hohen Luftverbrauch, keine stetige Förderung sowie die Bildung von Aerosolen. Auch neigen die Leitungen zu Verstopfungen. Sie sind also nur dort vorzusehen, wo mechanisch angetriebene Förderapparate nicht verwendet werden können.
- (b) Dampfstrahler sind sehr zuverlässige und wenig stör anfällige Fördermittel, wenn die naturgemäß auftretende Verdünnung (3 - 12 %) durch Kondensat keine Rolle spielt.
- (c) Förderpumpen sind in aller Regel in die Apparatur eingeflanscht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß z.B. alle elektrisch-mechanisch angetriebenen Pumpen der Wartung bedürfen. Allein schon daraus ergeben sich Einschränkungen ihrer Anwendung und bestimmte Forderungen für die Art ihrer Installation, wie im Kapitel Wartung noch erläutert wird.

(5) Instrumentierung

Auf dem Gebiet der Prozeßinstrumentierung und Prozeßsteuerung liegen zahlreiche positive Erfahrungen vor, die ebenfalls als Erfahrungsschatz in die Planung einer großen Anlage einfließen. Wir möchten zwei Komplexe ansprechen, einmal das Probenahmesystem, zum anderen die in-line-Instrumentierung.

Bei der Entnahme von Flüssigkeitsproben aus Prozessbehältern konnte durch den Einsatz automatischer Probenehmer in der WAK gezeigt werden, daß nicht nur Bedienungspersonal eingespart werden kann, sondern damit auch eine Verminderung der Personendosis erreicht wird. Die Probenahmeautomaten, von denen sich in der WAK 18 befinden, zeigten anfänglich zahlreiche Schwächen an dem elektrisch-mechanischen Antriebssystem. Inzwischen sind sie laufend verbessert worden. Ausserdem wurde das System neu konzipiert und auf pneumatischen Antrieb umgestellt. Der neue Typ ist in der heißen Erprobung und hat das Potential zum Einsatz in einer Produktionsanlage. Einige Worte müssen noch zur in-line-Instrumentierung gesagt werden, für die betriebsseitig ein großes Bedürfnis besteht, um die aufwendige Analytik reduzieren zu können. Leider haben wir bis heute nur ein Gerät, nämlich den Neutronenmonitor zur Verfolgung des Pu-Gehaltes im Betrieb mit Erfolg einsetzen können. Alles andere ist technisch nicht so ausgereift, daß es in der WAK eingebaut, bzw. einer Großanlage empfohlen werden könnte.

#### 4. Abfallbehandlung

Von der Palette der radioaktiven Abfälle werden nur wenige Spezies in der WAK unmittelbar für die Endlagerung durch Einbettung in Beton konditioniert. Es handelt sich dabei um

- Brennelement-Strukturteile
- ausgelaugte Hülsen
- Feedklärschlamm
- Filtereinsätze der Abgasreinigung und der Zellenventilation, sowie
- Zellenschrott.

Nach dem heutigen Kenntnisstand kann dieses Verfahren übernommen werden.

Alle weiteren schwach- und mittelaktiven Abfälle, fest oder in flüssiger Form, werden von den Dekontaminationsbetrieben des KfK verarbeitet und konditioniert. Durch die jahrelange erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen HDB und WAK konnte auch hier der für die zukünftige Wiederaufarbeitungsanlage notwendige technologische Stand demonstriert werden.

## 5. Wartungskonzept

Bei der Errichtung der ersten Wiederaufarbeitungsanlage wußte man noch wenig, welche Bedingungen zu schaffen waren, um Wartung und Reparaturen mit einem vernünftigen Aufwand für Sicherheit, Zeitverbrauch und Wirtschaftlichkeit durchführen zu können.

Deswegen wählten die ersten Anlagen, welche nur der Waffentechnik dienten, mit Ausnahme der englischen das damals sicherste Konzept, nämlich das einer vollständig fernbedienten Reparatur und Wartung und diese Wahl leuchtet umsomehr ein, wenn man bedenkt, daß nicht die Wirtschaftlichkeit sondern einzig und allein die Verfügbarkeit im Vordergrund stand.

Die späteren Anlagen sind einen anderen Weg gegangen, nämlich den der direkten Wartung vor Ort. Lediglich dort, wo fernbediente Handhabung eo ipso benötigt wird, hat man dieses Instrumentarium auch gleichzeitig für Reparaturen eingesetzt. Zu diesem Zeitpunkt waren Kenntnisse über eine für dieses Konzept optimale Auslegung der baulichen und apparativen Einrichtungen nur im Ansatz vorhanden. Sie sind aber eine grundsätzliche Voraussetzung für die Errichtung einer Anlage und fehlten in weiten Bereichen bei NFS, bei der Eurochemic und auch bei der WAK. Heute wissen wir schon detailliert was von Anbeginn der Projektierung alles eingeplant und vorhanden sein muß, um ohne Schwierigkeiten vor Ort arbeiten und die Installation funktionsfähig halten zu können.

Der Ablauf von Reparatur und Wartung setzt sich stets aus zwei Schritten zusammen. Als erstes muß die Absenkung des Aktivitätsniveaus durch Anwendung entsprechender Spülchemikalien erfolgen.

Dazu sind ganz bestimmte apparative Einrichtungen erforderlich; Voraussetzungen also, wie sie in den heute existierenden Anlagen bei Baubeginn, wie oben erwähnt, nicht oder nur unzureichend geschaffen wurden. Sie sollen hier kurz erwähnt werden:

- Einbau von Dekontaminationseinrichtungen direkt in Apparate, die nur ein Minimum an Waste produzieren sollen.
- Einbau von Spüleinrichtungen an Apparaten und Leitungen, welche zum Verstopfen neigen.
- Schaltmöglichkeiten, um Dekoflüssigkeiten im Kreis zu führen und dadurch mit Aktivität optimal zu beladen. Außerdem sollten sie von Stellen niederer Aktivität zu solchen mit höherer geleitet werden können.
- Wartungsbedürftige bzw. störanfällige Apparate so schalten, daß sie sich getrennt von den übrigen Installationen dekontaminieren lassen.

Der zweite Schritt ist dann die eigentliche Reparatur vor Ort. Hier ist eine wartungs- und reparaturfreundliche Installation unabdingbar, die nach folgenden Gesichtspunkten erstellt werden sollte:

- Verwendung robuster, einfacher und im Betrieb ausreichend erprobter Komponenten.
- Apparaturen mit beweglichen Teilen, wie z.B. Pumpen etc., sowie mit Teilen mit hohem Verschleiß bzw. mit Dichtproblemen, getrennt und gut zugänglich anordnen (z.B. abnehmbare Abschirmung und Montageöffnungen).
- Redundanzen dort schaffen, wo Ausfälle nach den Erfahrungen bei der Wiederaufarbeitung am wahrscheinlichsten zu erwarten sind.

- Zellen zugangs- und reparaturfreundlich auslegen. Ein zentraler Interventionskorridor mit Öffnungsmöglichkeit zu jeder Zelle, auch in verschiedenen Höhen, sollte vorhanden sein. In den Zellen fest installierte Treppen und Arbeitsbühnen mit Abschirmmöglichkeit. Ferner ist ausreichender Bewegungsraum für die Handwerker vorzusehen.

Die in den Jahren gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der Reparatur und Wartung in aktiven Bereichen einer WA möchten wir daher wie folgt zusammenfassen.

Fernbedienung dort, wo der direkte Zugang mit einem sinnvollen Aufwand für alle betroffenen Tätigkeiten nicht möglich ist, also im Head-end, bei den Verdampfern, den Waste-Verfestigungsanlagen und den Wechseleinrichtungen bei den hochaktiven Filtern. Ansonsten aber direkter Zugang, denn die menschliche Hand vor Ort ist immer noch der beste Manipulator.

## 6. Baukonzept

Die Betreibbarkeit einer Wiederaufarbeitungsanlage, mit all den dafür erforderlichen Tätigkeiten, hängt nicht zuletzt auch von der baulichen Auslegung ab.

Aus den Erfahrungen der WAK lassen sich folgende Empfehlungen ableiten:

- (a) Die Unterteilung des Prozeßteiles in Einzelzellen sollte soweit getrieben werden, daß wartungsbedürftige Apparate oder solche mit geringer Lebenserwartung in separaten Zellen untergebracht werden. In großen Zellen bildet die Einrichtung eine Strahlenkulissee, die weder abgeschirmt noch leicht dekontaminiert werden kann.
- (b) Die Zellen müssen genügend Bewegungsfreiheit für Arbeiten im Schutzanzug und mit Atemgeräten belassen. Zu dicht belegte Zellen können nicht sicher begangen werden.
- (c) Für den Transport schwerer, kontaminierter und strahlender Ausrüstungsteile ist der Vertikaltransport mit Hilfe von

Kränen dem Horizontaltransport vorzuziehen. Entsprechende Interventionsöffnungen und Hebezeuge sind bei der Planung vorzusehen.

- (d) Die Hauptkanäle für Zu- und Abluft sollten in die Betonstruktur des Bauwerks einbezogen werden. Das erleichtert die Trassenführung der Kanäle und bewahrt die Personal- und Materialtransportkorridore vor zu dichter Belegung.

In Verbindung mit dem Wartungskonzept, das auf dem Austausch wartungsbedürftiger oder defekter Teile beruht, ergibt sich eine vertikale Gebäudegliederung, wie sie in Abb. 3 gezeigt wird.

Die Prozesszellen sind für Wartungsarbeiten, sei es für den direkten Zugang oder für den fernbedienten Austausch von Komponenten ausgelegt, von oben zugänglich. Zusätzlich befinden sich Schlupftüren für das Personal in den unteren Zellenbereichen. Ausgebaute Geräte werden in die oben gelegenen Reparatur- oder Dekontaminationsräume gebracht. Von oben werden auch mit Hilfe eines Krans die Ersatzaggregate eingesetzt. Sofern in den Zellen Produktionsabfälle, wie z.B. beim Brennelementaufschluß, entstehen, werden diese über tiefer gelegene Schleusen nach unten ausgebracht.

### Schlussbetrachtung

An Hand dieser wenigen Beispiele aus dem Verfahren, dem Betriebsverhalten von Komponenten, den Erfahrungen bei der Wartung und auch mit der Bauauslegung, welche stellvertretend für die ganze Anlage stehen sollen, hoffen wir, doch einen Überblick über den heutigen Kenntnisstand der GWK vermittelt zu haben.

Die WAK hat bis heute über 100 t Brennstoff verarbeitet, mit Abbränden die teilweise bis zu 39 000 MWd/t U betragen. Positive als auch negative Betriebserfahrungen sind dabei in allen Bereichen gewonnen worden und in einem weit höheren Maße in die Planung der Produktionsanlage eingeflossen, als der erste Augenschein es vermuten lässt. Erfahrungen, die auch unseren ausländischen Kollegen für ihre laufenden Planungen von Nutzen waren.

Die heutige Situation unterscheidet sich also grundsätzlich von der zur Zeit des Baubeginns der WAK, als fast gar keine eigenen praktischen Betriebserfahrungen vorlagen und doch eine funktionsfähige Anlage erstellt wurde.

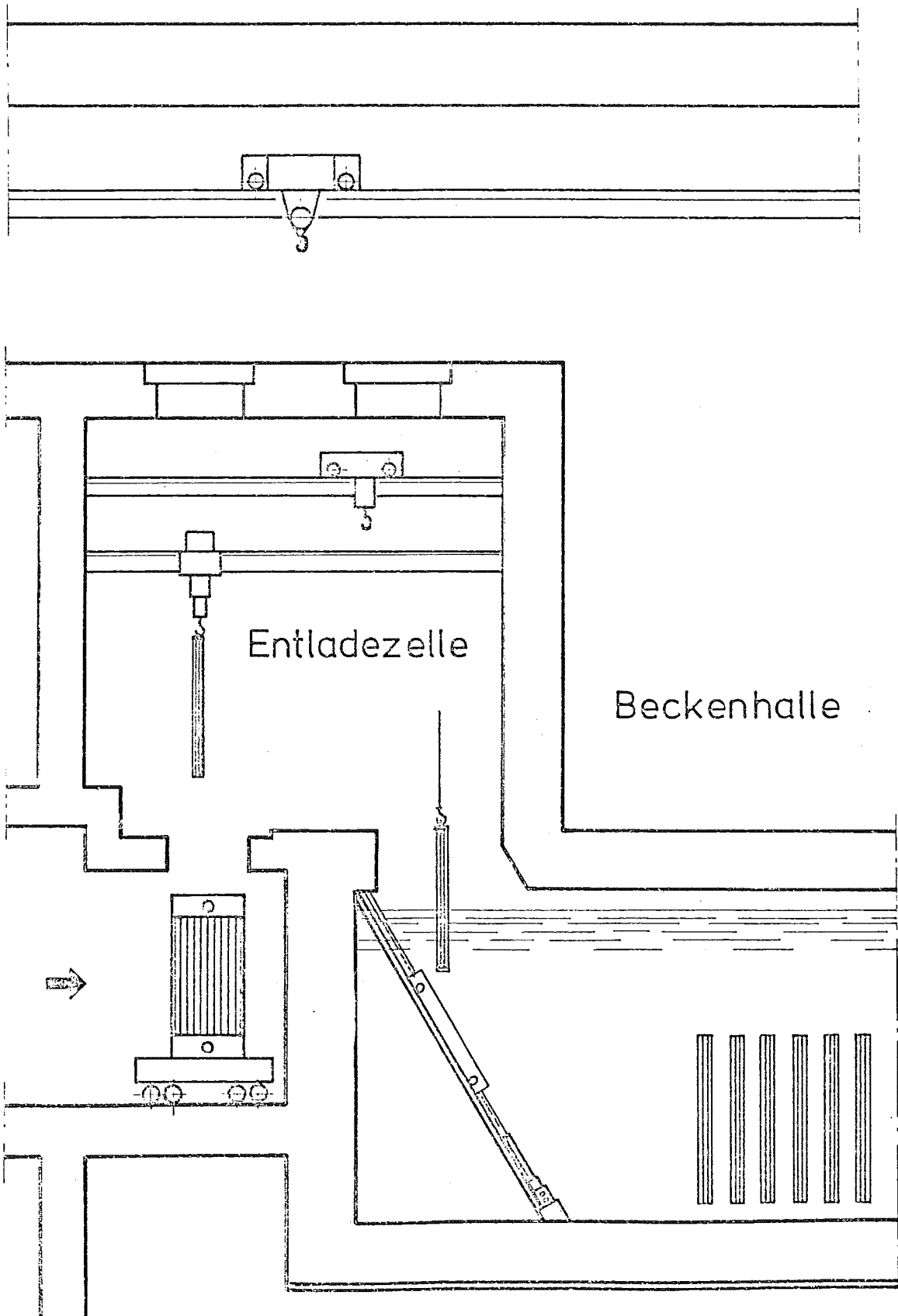
Nach 8 Jahren Betrieb können wir doch wohl ohne Überheblichkeit die Feststellung treffen:

" Wir sind heute in der Lage, auch eine vergrößerte Produktionsanlage zu errichten. "

Die WAK war dabei ohne Zweifel die bisher wichtigste Entwicklungsstufe auf dem Weg dazu, - und wird es auch noch in der näheren Zukunft sein und bleiben.

Wir haben an verschiedenen Stellen unseres Vortrages auch modernere Entwicklungen erwähnt, die in der WAK bereits erprobt wurden. Entwicklungen, die vom Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung sowie den beteiligten Instituten des KfK beige-steuert wurden.

Dies soll uns Gelegenheit sein, hier und jetzt allen Mitarbeitern des KfK, die sich darum verdient gemacht haben, für ihre Arbeit zu danken, verbunden mit dem Wunsch einer weiterhin guten und fruchtbaren Zusammenarbeit.



Zelle für BE - Entladung



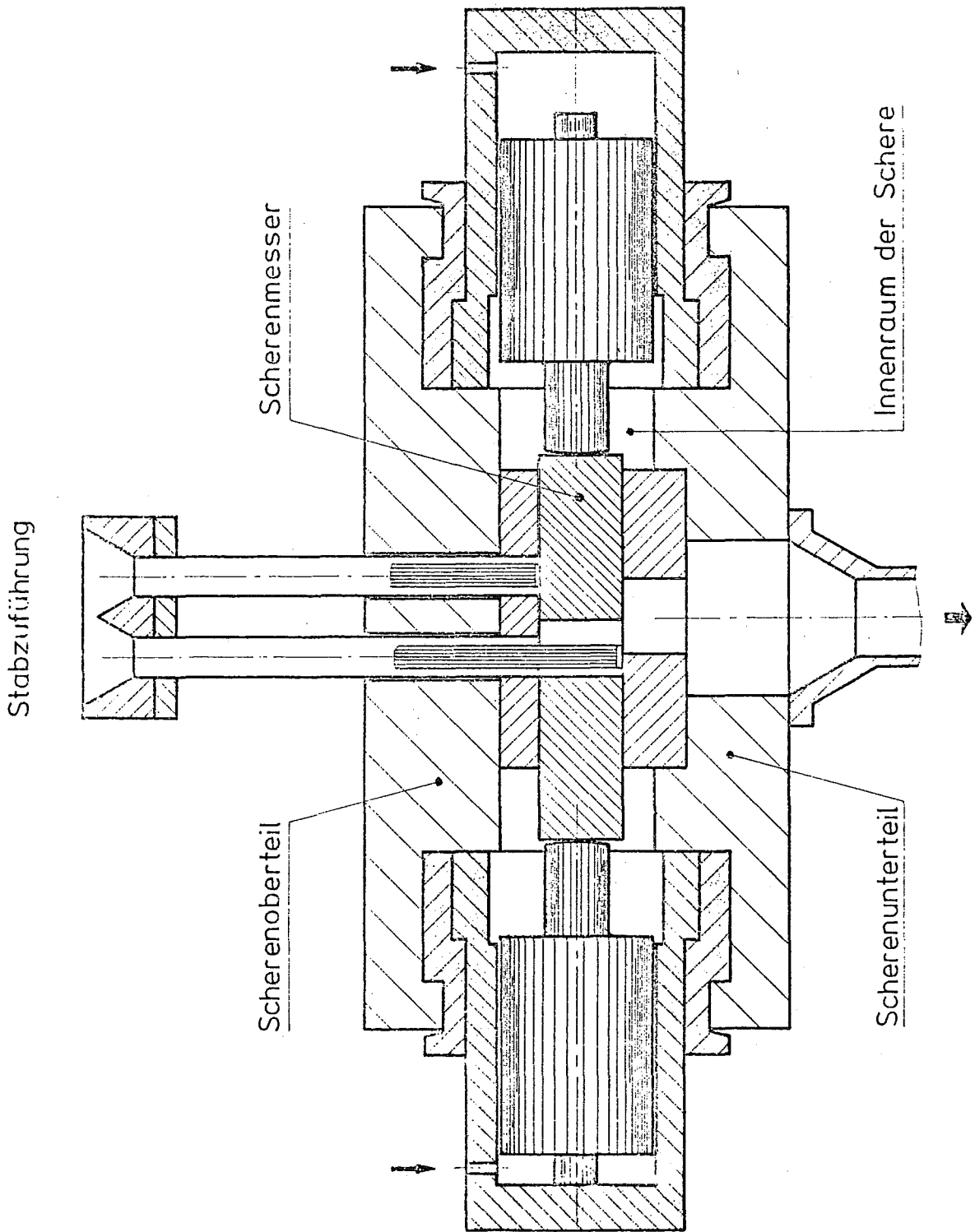
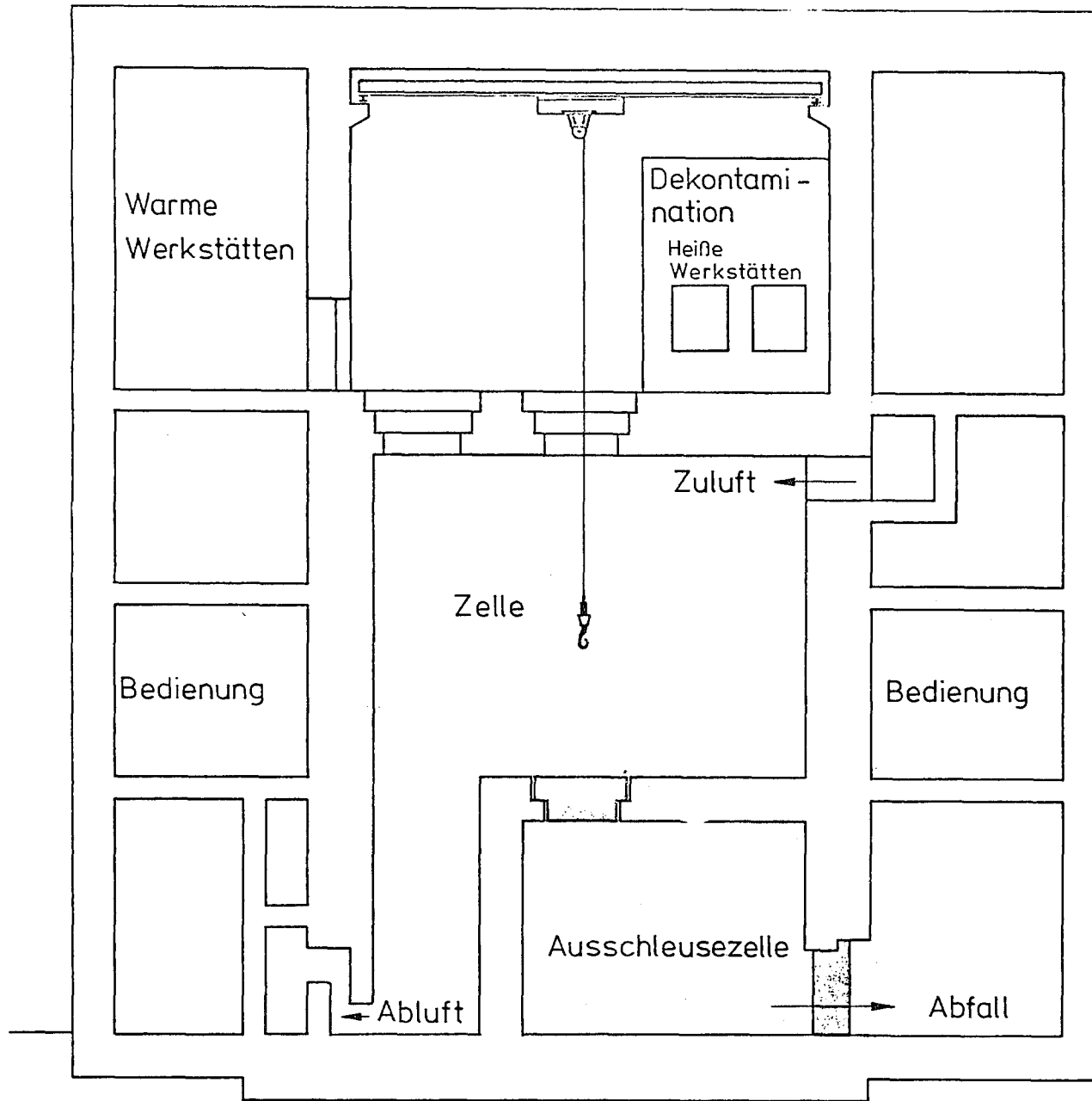


Abb. 2



WAK - Schere Typ 6

zum Auflöser



Prinzip einer Prozeßzelle

Überlegungen zu verschiedenen Entsorgungsalternativen

K.D. Closs

Kernforschungszentrum Karlsruhe

## Inhalt

1. Einleitung
2. Studie "Entsorgungsalternativen"
3. Konzepte zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente
4. Zwischenlagerung in geologischen Formationen

### 1. Einleitung

Bis vor wenigen Jahren beabsichtigten nahezu alle Kernenergieländer, die Entsorgung ihrer Kernkraftwerke über eine Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente zu realisieren und das dabei gewonnene Uran und Plutonium zu rezyklieren. Die damals insbesondere in den USA durchgeführten Vergleiche mit anderen Entsorgungsalternativen wie zum Beispiel der direkten Beseitigung der Brennelemente oder der Rückführung nur von Uran zeigten, daß unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten diese Entsorgungsstrategie eindeutig zu favorisieren ist / 1,2,3 /, von den energiepolitischen Aspekten (Brütereinführung) ganz zu schweigen. Die Untersuchungen ließen darüberhinaus auch keine ökologischen Vorteile anderer Entsorgungsstrategien gegenüber der Wiederaufarbeitung erkennen, zumindest dann nicht, wenn man den gesamten nuklearen Brennstoffkreislauf betrachtet / 4 /. Hierbei muß jedoch erwähnt werden, daß bei den damaligen Vergleichen die Konzepte für die einzelnen Entsorgungsalternativen nur sehr pauschal betrachtet wurden und daß - mit Ausnahme von Wiederaufarbeitungsanlagen - technische Detailuntersuchungen nicht durchgeführt wurden.

Die amerikanische Administration stellte in den Jahren 1976/77 bei der Diskussion um die zukünftige Entsorgungsstrategie einen Aspekt massiv in den Vordergrund, der bis dahin gleichberechtigt neben den technischen, wirtschaftlichen, ökologischen und energiepolitischen Gesichtspunkten rangierte: den Proliferations-Aspekt. Im April 1977 verkündete Präsident Carter, daß die USA auf unbestimmte Zeit auf Wiederaufarbeitung verzichten werden. Er ermunterte andere Länder, diesem Beispiel zu folgen, um das Proliferationsrisiko weltweit so gering wie möglich zu halten. Sicherheits-technische oder ökologische Bedenken gegenüber Wiederaufarbeitung und Rezyklierung bestanden dabei nicht und spielten demzufolge bei dieser Entscheidung auch keine Rolle.

Die internationale Diskussion über den einzuschlagenden Weg bei der zukünftigen Nutzung der Kernenergie wurde ab Herbst 1977 vorwiegend in die International Nuclear Fuel Cycle Evaluation (INFCE) verlagert, in der Fachleute aus etwa 60 Nationen und internationalen Organisationen zwei Jahre lang wesentliche Teilaspekte der Kernenergienutzung kritisch untersuchten. Die jetzt vorliegenden Entwürfe der Abschlußberichte aus den einzelnen Arbeitsgruppen deuten darauf hin, daß heute weltweit eine bedeutend größere Bereitschaft existiert, bei der Diskussion um die zu verfolgende Reaktor- oder Entsorgungstrategie auch die spezifischen Belange der einzelnen Länder, zum Beispiel Umfang der heimischen Ressourcen oder die Wirtschaftsstruktur des Landes verstärkt zu berücksichtigen. Demzufolge wird auch viel eher als früher akzeptiert, daß das in einem Land verfolgte Kernenergieprogramm oder Entsorgungskonzept nicht automatisch auf ein anderes Land übertragen werden kann / 5 /.

Die bisher vorwiegend im internationalen Rahmen geführte Diskussion über die zu wählende Entsorgungsstrategie hat - wenn auch mit zeitlicher Verzögerung - inzwischen auch auf die Bundesrepublik Deutschland übergegriffen. Aufgrund der innenpolitischen Ereignisse der letzten sechs Monate wird das integrierte Entsorgungszentrum in Gorleben, das die Zwischenlagerung, Wiederaufarbeitung, Herstellung von Pu-haltigen Brennelementen, Abfallbehandlung und Endlagerung an einem Standort vorsah, nicht weiter verfolgt, da es nach Ansicht des niedersächsischen Ministerpräsidenten Albrecht zur Zeit politisch nicht durchsetzbar ist, zumindest was den Bau der Wiederaufarbeitungsanlage anbelangt.

Einig sind sich jedoch die Regierungschefs von Bund und Ländern darin, daß die Wiederaufarbeitung der bestrahlten Brennelemente mit Rückführung der unverbrauchten Kernbrennstoffe und Endlagerung der Wiederaufarbeitungsabfälle nach heutigem Stand von Wissenschaft und Technik sicherheitstechnisch realisierbar ist und die notwendige Entsorgung der Kernkraftwerke unter den Gesichtspunkten der Ökologie wie auch der Wirtschaftlichkeit gewährleistet. Deshalb sollen auch die Arbeiten fortgesetzt werden zur Verwirklichung dieses Konzeptes, das als integriertes Entsorgungskonzept bezeichnet wird, das aber nicht unbedingt an einem Standort realisiert zu werden braucht. Gleichzeitig sollen auch andere Entsorgungstechniken, wie zum Beispiel die direkte Endlagerung von abgebrannten Brennelementen ohne Wiederaufarbeitung, auf ihre Realisierbarkeit und

sicherheitstechnische Bewertung untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen so zügig durchgeführt werden, daß ein abschließendes Urteil darüber, ob sich hierbei entscheidende sicherheitsmäßige Vorteile gegenüber dem integrierten Entsorgungskonzept ergeben, in der Mitte der achtziger Jahre möglich wird / 6 /.

## 2. Studie "Entsorgungsalternativen"

Im Rahmen dieser Untersuchungen zu alternativen Entsorgungstechniken hat das Kernforschungszentrum Karlsruhe vom Bundesministerium für Forschung und Technologie den Auftrag erhalten, bis Mitte nächsten Jahres eine Studie anzufertigen zum Thema "Vergleich der verschiedenen Entsorgungsalternativen und Beurteilung ihrer Realisierbarkeit". Im folgenden soll ein kurzer Abriß gegeben werden über die wesentlichen Teilgebiete, die in der Studie behandelt werden.

In Abb. 1 ist zunächst die Zielsetzung der Studie wiedergegeben. Bei der Betrachtung der einzelnen Alternativen zur Entsorgung von Leichtwasserreaktoren bemühen wir uns, diese so quantitativ wie möglich miteinander zu vergleichen mit dem Ziel, ihre technische Realisierbarkeit zu beurteilen sowie ihre Vor- und Nachteile gegeneinander abzuwägen. Wir sind uns dabei im klaren, daß auf vielen Teilgebieten ein quantitativer Vergleich noch nicht möglich sein wird, da in manchen Bereichen noch zu wenig Detailkenntnisse vorliegen, um zu einem abschließenden Urteil zu gelangen. Diese offenen Fragen - in der Abbildung als Kenntnislücken bezeichnet - müssen zunächst einmal herausgearbeitet und ihre Bedeutung im Gesamtzusammenhang analysiert werden. Wir werden dann den F+E-Aufwand abschätzen, der erforderlich ist, um diese Schlüsselfragen zu beantworten. Darüberhinaus sollen auch Abschätzungen zu den Aufwendungen und Zeiten gemacht werden, die für die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung der technischen Verfahren bis zu ihrem großtechnischen Einsatz anzusetzen sind.

Zielsetzung der Studie kann es also - schon allein wegen des engen zeitlichen Rahmens - nicht sein, die für Mitte der achtziger Jahre beabsichtigte abschließende Beurteilung der einzelnen Entsorgungsstrategien vorwegzunehmen. Sie kann nur der erste Schritt in diese Richtung sein und aufzeigen, auf welchen Gebieten in den nächsten Jahren noch größere An-

strengungen erforderlich sind, um diese abschließende Beurteilung zu ermöglichen.

In Abb. 2 sind die beiden von uns betrachteten Entsorgungsalternativen schematisch dargestellt, nämlich einmal die Wiederaufarbeitung der Brennelemente mit Endlagerung der dabei anfallenden schwach-, mittel- und hochaktiven Abfälle sowie die direkte Endlagerung der abgebrannten Brennelemente. Wir betrachten bewußt nur die Konzepte, die eine Endlagerung in geologischen Formationen des Festlandes vorsehen. Andere Verfahren, wie zum Beispiel das Versenken der Abfälle in die Tiefsee oder das Polareis, Schuß in den Weltraum oder Transmutation werden nicht diskutiert, da sie aufgrund einiger noch ungeklärter grundsätzlicher Probleme wenn, dann höchstens langfristig zum Tragen kommen können. Als Endlagermedium betrachten wir Steinsalz, wobei jedoch auch Hinweise auf die in anderen Ländern untersuchten geologischen Formationen erfolgen.

Bei dem integrierten Entsorgungskonzept, das ausschnittsweise auf der linken Seite der Abbildung dargestellt ist, soll die Wiederaufarbeitung einmal nach einer kurz- bis mittelfristigen oberirdischen Zwischenlagerung erfolgen, wobei der Zeitrahmen etwa fünf bis zwanzig Jahre beträgt. In diesem Fall ist unter Umständen - zumindest bei den kurzgekühlten Brennelementen - noch eine oberirdische Zwischenlagerung der verglasten Abfälle erforderlich, in der Abbildung gestrichelt eingetragen. Zum anderen soll aber auch die Wiederaufarbeitung nach einer Langzeitzwischenlagerung der Brennelemente, unter anderem auch in geologischen Formationen, betrachtet werden. Wir denken hierbei an einen Zeitraum von 30 bis 50 Jahren für die Zwischenlagerung.

Auf der rechten Seite ist das Entsorgungskonzept der direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente mit den Teilschritten Zwischenlagerung, Konditionierung und Endlagerung dargestellt. Bei der Konditionierung, d.h. der endlageregerechten Verpackung der abgebrannten Brennelemente, werden drei Varianten näher untersucht, nämlich einmal die Einkapselung ganzer Brennelemente ohne zusätzliche Verfahrensschritte, dann die Herstellung eines stabileren Endlagerproduktes, zum Beispiel durch Abziehen der Spaltgase aus den Brennstäben und drittens die Herstellung eines im Endlager besser handhabbaren Produktes, d.h. Reduzierung der Dimensionen der Endlagerbinde.

Abb. 3 faßt die Themenkreise zusammen, die innerhalb der Studie behandelt werden. Der Vergleich der beiden Entsorgungsalternativen wird einmal unter technischen Aspekten, dann unter ökologischen, energiepolitischen, volkswirtschaftlichen und Proliferations-Aspekten durchgeführt. Im folgenden wird stichwortartig näher auf die einzelnen Teilaspekte eingegangen.

In Abb. 4 sind die technischen Aspekte aufgeführt, wobei jeweils die einzelnen Teilschritte, nämlich 1. Brennelement-Zwischenlagerung, 2. Verarbeitung, d.h. entweder Wiederaufarbeitung, Abfallbehandlung und Herstellung von Mischoxidbrennelementen oder aber Konditionierung der abgebrannten Brennelemente und 3. Endlagerung betrachtet werden. Beim integrierten Entsorgungskonzept dienen uns dabei als Basis die Unterlagen, die bisher für Gorleben erarbeitet worden sind. Bei der anderen Entsorgungsstrategie werden wir zunächst einmal die in verschiedenen Ländern vorgeschlagenen Verfahren beschreiben sowie den Stand der Entwicklung und Erfahrungen angeben. Im nächsten Schritt sollen - um überhaupt einen Vergleich zwischen den beiden Entsorgungsalternativen durchführen zu können - diese Verfahren so weit wie möglich auf die deutschen Verhältnisse adaptiert werden, d.h. auf die Randbedingungen: Endlagerung in Salz und deutsches Genehmigungsverfahren. Das Ergebnis soll ein grobes technisches Konzept sein. Wir betrachten dann in einem groben Überblick die bei diesem Konzept möglichen Störfälle bzw. die erforderlichen Maßnahmen zu ihrer Vermeidung. Anschließend werden wir den Entwicklungsaufwand abschätzen, der erforderlich ist, um dieses Konzept bis zum großtechnischen Einsatz weiterzuentwickeln. Neben den dazu erforderlichen finanziellen Aufwendungen spielt hier vor allem der Zeitrahmen, in dem diese Arbeiten durchgeführt werden können, eine entscheidende Rolle. Schließlich werden wir auch versuchen, die Kosten für die einzelnen Entsorgungsstrategien abzuschätzen.

Wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist, wollen wir unter den ökologischen Aspekten einmal die Umweltbelastung betrachten, die sich aus dem Betrieb der einzelnen technischen Anlagen im Normalbetrieb und bei Störfällen ergeben. Ferner sollen Angaben zur Langzeitgefährdung durch die beiden alternativen Endlager gemacht werden.

Bei den energiepolitischen Aspekten in Abb. 6 ist zunächst die spezielle Situation in der Bundesrepublik Deutschland zu betrachten. Unter Annahme eines bestimmten Energie- und Kernenergieszenariums ist hierbei die ent-



scheidende Größe der Natururanverbrauch, wenn 1. eine Wiederaufarbeitungsanlage mit Rezyklierung Ende der neunziger Jahre in Betrieb geht, wenn 2. die Entscheidung für eine Wiederaufarbeitung erst in etwa 30 Jahren gefällt wird, d.h. die Wiederaufarbeitung dann frühestens in den zwanziger Jahren des nächsten Jahrhunderts zur Verfügung steht und wenn 3. auf Wiederaufarbeitung grundsätzlich verzichtet wird. Bei den Wiederaufarbeitungsszenarien werden wir dann berechnen, in welchem Umfang aufgrund des abgetrennten Plutoniums - zumindest theoretisch - schnelle Brutreaktoren zugebaut werden können und welche Einsparungen an Natururan dadurch möglich sind. Wir werden uns ferner überlegen, ob und gegebenenfalls wie der Primärenergiebedarf bei Verzicht auf Wiederaufarbeitung gedeckt werden kann bzw. welche zusätzlichen Importe an Primärenergieträgern dann erforderlich sind.

Der zweite Themenkomplex in diesem Zusammenhang befaßt sich mit den weltweiten energiepolitischen Auswirkungen, wenn diese für die Bundesrepublik diskutierten Szenarien auf andere bedeutende Industrienationen übertragen werden.

Wie aus Abb. 7 zu entnehmen ist, werden wir bei den volkswirtschaftlichen Aspekten zwei Themenkreise in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen stellen, die sich mit den Konsequenzen aus einem langjährigen oder dauernden Verzicht auf Wiederaufarbeitung befassen. Zum einen wollen wir der Frage nachgehen, inwieweit technisches Know-how über einen längeren Zeitraum überhaupt konserviert werden kann, bzw. welche Mindestmaßnahmen ergriffen werden müssen, um das vorhandene Know-how zu retten. Zum anderen soll untersucht werden, ob und gegebenenfalls welche Auswirkungen auf die Exportchancen der deutschen Industrie, speziell der deutschen Nuklearindustrie zu erwarten sind, wenn wir im Gegensatz zu früheren Absichten auf die Schließung des Brennstoffkreislaufs durch Wiederaufarbeitung und Rezyklierung verzichten. Hierbei muß zweifelsohne auch die Situation in den Ländern betrachtet werden, die zielstrebig das integrierte Entsorgungskonzept verfolgen.

Bei dem letzten Teilaspekt der Studie, dem Proliferations-Aspekt, soll dazu Stellung bezogen werden, ob wirklich durch die direkte Endlagerung der abgebrannten Brennelemente eine Verminderung der Proliferationsgefahr im nationalen Bereich bzw. der Gefahr des Mißbrauchs im subnationalen Bereich erzielt werden kann.

An der Studie arbeiten neben dem Kernforschungszentrum Karlsruhe auch eine Reihe anderer Forschungseinrichtungen und Firmen mit. Wir befinden uns zur

Zeit in der Phase der Bestandsaufnahme, in der wir kritisch die vorliegenden Konzepte sichten und bewerten. Wir hoffen, daß diese Phase im Januar abgeschlossen werden kann.

### 3. Konzepte zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente

Im Anschluß an die Erläuterung der Zielsetzung und des Aufbaus der Studie soll ein kurzer Überblick über die Arbeiten anderer Länder zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente gegeben werden.

In drei Ländern, nämlich in Kanada, USA und Schweden befaßt man sich mit Konzepten zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente, allerdings aus unterschiedlichen Motiven.

Kanada, das zur Energieerzeugung den CANDU-Reaktor einsetzt (Schwerwasser, U<sub>nat</sub>), verfügt über große Natururanvorkommen, die für das eigene Kernenergieprogramm bis weit in das nächste Jahrhundert hinein reichen / 7 /. Aus diesem Grunde wird im Augenblick keine zwingende Notwendigkeit gesehen, die abgebrannten Brennelemente wiederaufzuarbeiten. Langfristig wird jedoch diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daher werden beide Entsorgungsalternativen bis hin zu einer Pilot-Anlage entwickelt / 8 /. Eine Entscheidung über den großtechnischen Einsatz der einen oder anderen Alternative ist in absehbarer Zeit nicht zu erwarten. Bis dahin werden die abgebrannten Brennelemente oberirdisch zwischengelagert.

Hinter der Entscheidung von Präsident Carter, in den USA die zivile Wiederaufarbeitung auf unbestimmte Zeit zurückzustellen, standen vor allem Proliferations-Überlegungen. Gestützt wurde diese Entscheidung durch die Tatsache, daß die USA ebenfalls über umfangreiche Uranvorkommen verfügen, so daß aus energiepolitischen Gründen die zivile Wiederaufarbeitung in den nächsten 20 bis 30 Jahren auch hier nicht erforderlich ist. Man sollte sich jedoch darüber im klaren sein, daß im Bereich der Abfallkonditionierung und Endlagerung in den USA beide Entsorgungskonzepte verfolgt werden, im zivilen Bereich die Konditionierung und Endlagerung von abgebrannten Brennelementen und im militärischen Bereich die Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösungen und Endlagerung der verfestigten Wiederaufarbeitungsabfälle. Mengenmäßig überwiegt dabei zunächst der militärische Abfall / 9 /.

Auch Schweden verfügt über große Uranreserven, hat jedoch keine eigene Uranproduktion. Wegen seines relativ kleinen Kernenergieprogramms hat das Land nicht die Absicht, selbst eine Wiederaufarbeitungsanlage zu errichten. Die Entsorgung der schwedischen Kernkraftwerke erfolgt über Wiederaufbehandlungsverträge mit der französischen Firma COGEMA und der britischen Firma BNFL. Die Verträge sehen jedoch eine Rücknahme der verfestigten hochaktiven Abfälle vor. Seit April 1977 ist der weitere Ausbau der Kernenergie in Schweden an den Nachweis gebunden, daß eine sichere Endlagerung dieser Abfälle gewährleistet werden kann. Unter dem Eindruck der geänderten amerikanischen Nuklearpolitik wurde zusätzlich vom schwedischen Parlament auch der Nachweis einer sicheren Endlagerung von abgebrannten Brennelementen gefordert, ohne daß es Hinweise dafür gibt, daß Schweden in Zukunft diese Art der Entsorgung einführen wird.

Die schwedischen Elektrizitätsversorgungsunternehmen gründeten daraufhin das KBS-Projekt, das Konzepte für diese beiden Entsorgungstechnologien entwickelt. KBS steht für Kärn-Bränsle-Säkerhet = Kernbrennstoff-Sicherheit. Die in diesem Zusammenhang herausgegebenen Berichte / 10,11 / stellen vom technischen Standpunkt aus das Interessanteste dar, was in den letzten Jahren auf diesem Gebiet veröffentlicht worden ist. Daher soll im folgenden etwas näher auf die Ergebnisse eingegangen werden und anhand der dort vorgeschlagenen Konzepte die Sicherheitsphilosophie erläutert werden.

In Abb. 8 sind die beiden hochaktiven Abfallprodukte, wie sie im Rahmen des KBS-Projektes betrachtet werden, maßstabsgerecht einander gegenübergestellt. Die Kokille mit dem verglasten Abfall hat eine Länge von 1,5 m und einen Durchmesser von 40 cm. Unter den speziellen schwedischen Randbedingungen, nämlich einem Spaltproduktgehalt im Glas von nur 9%, fällt pro Tonne wiederaufgearbeitetem Brennstoff etwa ein Glaszylinder an. Bei einem Kernkraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 1 GW wären das also etwa 30 derartiger Glaszylinder pro Jahr.

Auf der rechten Seite ist ein Druckwasserreaktor-Brennelement wiedergegeben, das eine Länge von über 4 m und eine Kantenlänge von etwa 21 cm hat. Das Gesamtgewicht eines derartigen Brennelementes beträgt 670 kg, dh. der Brennstoffanteil liegt bei etwa 500 kg. Wenn man die beiden hochaktiven Abfallprodukte auf die gleiche elektrische Leistung bezieht, kommen auf einen Glaszylinder also etwa zwei Brennelemente. Bei einem umfassenden

Vergleich der beiden Entsorgungsalternativen müssen natürlich auch die Sekundärabfälle mit berücksichtigt werden. Aufgrund der Wiederaufarbeitungsdienstleistung im Ausland spielen sie jedoch für das schwedische Konzept keine Rolle.

Neben den Abmessungen treten eine Reihe weiterer wesentlicher Unterschiede zwischen den beiden Abfallprodukten auf, von denen einige - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - im folgenden kurz angeschnitten werden.

Bei den abgebrannten Brennelementen sind die Spaltgase und leicht flüchtigen Spaltprodukte noch in den Brennstäben vorhanden. Entweder ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt zu ihrer Abtrennung erforderlich, oder aber man nimmt bewußt ein weniger stabiles Endlagerprodukt in Kauf. Da außerdem Uran und Plutonium nicht abgetrennt werden, ist das Problem der Kritikalität im Endlager zu berücksichtigen. Ein Problem stellt sicherlich auch die höhere Wärmeentwicklung der abgebrannten Brennelemente dar, was Auswirkungen auf die Endlagerdimensionierung und die thermisch beeinflussten Zonen des Deckgebirges hat. Besondere Bedeutung ist auch dem höheren Gefährdungspotential der abgebrannten Brennelemente aufgrund ihres sehr viel höheren Pu-Gehaltes beizumessen.

In Abb. 9 ist die relative Radiotoxizität, dh. die auf die entsprechende Menge Natururan bezogene Radiotoxizität der Endprodukte aus beiden Entsorgungsstrategien wiedergegeben. Als Maß der Radiotoxizität gilt dabei diejenige Menge Wasser, die zur Verdünnung der Abfälle bis zum Erreichen der Trinkwasserqualität erforderlich ist. Sie ist in erster Näherung ein Maß für die potentielle Gefährdung der Menschen durch diese Abfälle. Man erkennt, daß für den Fall der Wiederaufarbeitung durch die weitgehende Abtrennung des Plutoniums bereits nach etwa 1000 Jahren die Radiotoxizität einer Uranerzlagerstätte erreicht wird. Die relative Radiotoxizität der abgebrannten Brennelemente liegt hingegen um mehr als eine Größenordnung höher und erreicht das Niveau einer Uranerzlagerstätte erst nach mehr als  $10^6$  Jahren.

Nun ist das Gefährdungspotential noch lange nicht mit der tatsächlichen Gefährdung oder sogar einem Risiko gleichzusetzen, trotzdem sollte man natürlich anstreben, die Langzeitgefährdung durch ein Endlager so gering wie möglich zu halten. Die Schweden sind im Rahmen des KBS-Projektes dabei

so vorgegangen, daß sie dem höheren Gefährdungspotential der abgebrannten Brennelemente zusätzliche technische Maßnahmen bei der Verpackung der Abfallprodukte und bei der Versiegelung der Bohrlöcher entgegengestellt haben. Da das schwedische Konzept eine Endlagerung in Granit in einer Tiefe von 500 m vorsieht, muß wegen der im Gegensatz zum Salz stets vorhandenen Spalte und Klüfte mit einem, wenn auch geringen Wasserzutritt in das Endlager gerechnet werden. Die technischen Maßnahmen zielen daher darauf ab, im Falle der Endlagerung von abgebrannten Brennelementen wesentlich korrosionsbeständigere Behälter zu verwenden und die Wanderung der Radionuklide nach ihrer Freisetzung noch weiter zu verzögern.

In Abb. 10 sind die beiden konditionierten Endlagerprodukte einander gegenübergestellt. Bei den verglasten Abfällen erwarten die Schweden durch die Verwendung von 6 mm Titan als Außenhaut eine Lebensdauer des Behälters von mindestens 1000 Jahren. Die 100 mm Blei werden primär zu Abschirmzwecken eingesetzt, erst in zweiter Linie werden sie als zusätzliche Barriere angesehen. Die Auslegung der Barrierenwirkung des Behälters auf mindestens 1000 Jahre dürfte vorwiegend damit zusammenhängen, daß nach diesem Zeitraum die Radiotoxizität der verglasten Abfälle die einer natürlichen Uranerzlagerstätte erreicht.

Um die Zahl der Endlagergebäude im Falle der direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente nicht zu sehr ansteigen zu lassen, sieht das schwedische Konzept zunächst den Verfahrensschritt der Brennelementzerlegung vor. Dabei werden die hochaktiven Brennstäbe von den aktivierten Strukturmaterialien getrennt, die ihrerseits dann separat konditioniert werden. Die Stäbe von jeweils etwa zwei Brennelementen werden dann in den hier dargestellten Kupferbehälter mit einer Wandstärke von 20 cm eingeführt und die Zwischenräume zwischen den Stäben bzw. zwischen den Stäben und dem Behälter mit Blei vergossen. Anschließend wird der Behälter nacheinander mit mehreren Deckeln gasdicht verschweißt.

Betrachtet man die beiden Endlagerprodukte, so fällt neben den Abmessungen vor allem das Gewicht des Behälters mit den konditionierten Brennstäben auf. Einen Behälter mit 20 t und einer Länge von fast 5 m nach untertage zu befördern und dort zu handhaben - so ist zum Beispiel ein zweimaliges Kippen des Behälters um  $90^{\circ}$  untertage erforderlich - stellt sicherlich kein

leichtes Unterfangen dar.

Man hofft, durch die Verwendung von 20 cm Kupfer eine Lebensdauer des Behälters von mindestens 100.000 Jahren garantieren zu können. Nach diesem Zeitraum hat zwar die Radiotoxizität der abgebrannten Brennelemente gegenüber dem Wert nach 1000 Jahren um etwa eine Größenordnung abgenommen, trotzdem liegt die Radiotoxizität noch deutlich über der einer Uranerz-lagerstätte. Die Schweden schlagen daher auch im Endlager für abgebrannte Brennelemente zusätzliche technische Maßnahmen gegenüber dem Endlager für verglaste Abfälle vor.

Die schwedische Studie geht davon aus, daß die verglasten Abfälle nach einer Zwischenlagerzeit von insgesamt 30 Jahren, die abgebrannten Brennelemente nach 40 Jahren in das Endlager verbracht werden. Abb. 11 vergleicht die Endlagerkonzepte für die beiden Entsorgungsalternativen. Während im Falle der verglasten Abfälle sowohl das Bohrloch als auch später die Strecke mit einem Bentonit-Sand-Gemisch verfüllt werden, wird im Falle der Endlagerung von Brennelementen das Bohrloch mit Ringen bzw. Scheiben aus verdichtetem Bentonit sowie einer zusätzlichen Kupferplatte versiegelt. Die Strecke wird dann wieder mit einer Bentonit-Sand-Füllung versetzt. Aufgabe des Versatzes bzw. der Verfüllung ist es einmal, das Vordringen von Wasser bis zu den Abfällen zu verhindern oder zumindest zu verzögern. Zum anderen soll die Wanderung von Radionukliden nach ihrer Freisetzung wirkungsvoll verlangsamt werden. Dafür eignet sich hervorragend Bentonit, eine Art Ton, der neben guten Sorptionseigenschaften für Radionuklide auch die Eigenschaft besitzt, bei Zutritt von Wasser zu schwellen, so daß eventuell vorhandene Risse und kleinere Hohlräume verschlossen werden. Ganz besonders trifft dies für die kompaktierten Ringe und Scheiben zu, die zum Versiegeln der Bohrlöcher im Falle der Endlagerung von Brennelementen verwendet werden.

Im Rahmen des KBS-Projektes wurde auch die Langzeitgefährdung durch die beiden Endlager im Rahmen einer Konsequenzanalyse berechnet. Es zeigte sich, daß selbst unter sehr konservativen Annahmen die Maximalwerte der radiologischen Belastung weit unter der natürlichen Strahlenbelastung liegen und nach Zeiträumen von einigen hunderttausend Jahren bzw. Jahr-millionen auftreten.

Generell ist zum weltweiten Stand der Arbeiten zur direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente zu bemerken, daß bisher vor allem Studien zu diesem Thema angefertigt wurden und daß die ingenieurmäßige Konzeption und Detaillierung noch in den Anfängen steckt. Bei den experimentellen Arbeiten liegt der Schwerpunkt eindeutig bei geologischen und gebirgsmechanischen Untersuchungen, die ja weitgehend unabhängig vom Entsorgungskonzept sind. In Schweden werden umfangreiche Untersuchungen zu diesem Komplex in der Stripa-Mine durchgeführt. Auf dem Gebiet der Konditionierung wurde in den Jahren 1977/78 bei ASEA-Atom experimentell gearbeitet / 12 /, heute jedoch sind alle diese Arbeiten - nicht zuletzt auch wegen der ungeklärten Kernenergiesituation in Schweden - zum Erliegen gekommen.

#### 4. Zwischenlagerung in geologischen Formationen

Nach der politischen Entscheidung vor einigen Wochen gewinnt die Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente als Zwischenlösung zunehmend an Bedeutung. Eine sichere Zwischenlagerung von abgebrannten Brennelementen über einige Jahrzehnte ist vom technischen Standpunkt aus möglich. Bewährt hat sich dabei bisher die Naßlagerung, dh. die Lagerung der abgebrannten Brennelemente in Wasserbecken. Aber auch die Trockenlagerung stellt eine ernstzunehmende Variante dar. Beide Arten der Zwischenlagerung wurden jedoch bisher nur für eine oberirdische oder oberflächennahe Bauweise praktiziert bzw. geplant.

In letzter Zeit ist häufig auch die Frage der Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente in geologischen Formationen diskutiert worden, vor allem unter dem Schlagwort "rückholbare Endlagerung". Im folgenden sollen einige Bemerkungen zu diesem Thema gemacht werden.

In Abb. 12 sind die einzelnen Schritte einer Langzeitzwischenlagerung in geologischen Formationen schematisch dargestellt. Nach der Entnahme aus dem Reaktor müssen die Brennelemente zunächst mehrere Jahre, evtl. sogar ein oder zwei Jahrzehnte, in oberirdischen Zwischenlagern abklingen. Nach ihrer Konditionierung würden sie in das Bergwerk verbracht und dort so lange verbleiben, bis eine Entscheidung über ihre weitere Verwendung getroffen wird.

Im Fall einer Entscheidung gegen die Wiederaufarbeitung könnten die Behälter - zumindest theoretisch - untertage verbleiben. Das Zwischenlager würde in diesem Fall durch Verfüllen und Versiegeln in ein Endlager umgewandelt. Diese Möglichkeit ist gestrichelt in das Diagramm eingetragen. Ob dieser Weg jedoch auch tatsächlich beschrritten würde, ist aus einer Reihe von Gründen sehr fraglich. So wird man vermutlich aus Sicherheitsgründen Wert darauf legen, die Behälter vor ihrer endgültigen Beseitigung einer erneuten Überprüfung zu unterziehen. Außerdem hat wahrscheinlich während der unterirdischen Zwischenlagerung von z.B. 30 Jahren die Behälterentwicklung weitere Fortschritte gemacht. Es ist nicht auszuschließen, daß für die Einlagerung dann Behälter gefordert werden, die in ihren Spezifikationen nicht mehr den für die Zwischenlagerung verwendeten Behältern entsprechen. Wahrscheinlich müßten daher die z.B. 5 m langen und etwa 20 t schweren Behälter wieder übertage gefördert werden, die Brennelemente müßten erneut konditioniert werden und dann wieder nach untertage verbracht werden. Die zusätzliche Strahlenbelastung des Betriebspersonals sowie die zusätzliche Unfallgefahr, z.B. Absturz der Behälter im Schacht, durch diese dreifachen Transporte stellen einen nicht zu vernachlässigenden Nachteil dieses Konzeptes dar.

Die gleiche Aussage gilt natürlich auch für den Fall einer Entscheidung für die Wiederaufarbeitung. Hier kommt ergänzend noch hinzu, daß ein zusätzlicher Verfahrensschritt, nämlich das Entfernen der Verpackung, dh. der Behälter, vor der Wiederaufarbeitung erforderlich ist.

Die mögliche Situation untertage ist schematisch in Abb. 13 dargestellt. Bei einer Endlagerung werden die Bohrlöcher sofort nach Einbringen der Behälter, die Strecke jeweils nach Auffüllen aller in dieser Strecke vorhandenen Bohrlöcher verfüllt und damit vom übrigen Bergwerk abgetrennt. Selbst im Falle eines Wassereinbruchs während der Betriebsphase des Bergwerkes können also nur eine begrenzte Anzahl von Behältern vom Wasser erreicht werden, und das auch erst dann, wenn es sich einen Weg durch den Versatz gebahnt hat.

Im Falle der Zwischenlagerung kann das Bohrloch nicht verfüllt werden, es kann höchstens mit einem Deckel verschlossen werden. Wird als geologisches Medium Salz betrachtet, muß das Bohrloch wahrscheinlich sogar verrohrt



werden, da sonst das Gebirge mit der Zeit aufgrund seiner Plastizität den Behälter umschließt und eine Rückholbarkeit damit wenn nicht unmöglich, so doch enorm erschwert wird. Auch die Strecken können nicht verfüllt werden. Da das Bergwerk laufend inspiziert werden muß, ist eine Bewetterung der Strecke erforderlich. Das Wetter dient gleichzeitig auch der Wärmeabfuhr. Durch die Bewetterung ist bereits eine direkte Verbindung mit übertage hergestellt. Bei einem Wassereinbruch in das Zwischenlager kann das Wasser relativ einfach alle Behälter erreichen. Eine Rückholung der Behälter nach einem Wassereinbruch ist dann voraussichtlich nicht mehr möglich.

Bei der Zwischenlagerung in geologischen Formationen verzichtet man also bewußt zugunsten der Rückholbarkeit der Behälter auf eine Reihe von Barrieren, die ein zusätzliches Plus an Sicherheit bei der Endlagerung - selbst während der Betriebsphase - bewirken. Um das Gesamtrisiko in beiden Fällen vergleichbar zu halten, müßte man im Falle der Zwischenlagerung einen zusätzlichen Aufwand bei den Behältern treiben, wenn man die Sicherheitsphilosophie des KBS-Projektes auf diesen Fall überträgt. Abgesehen davon, daß diese Forderung im Widerspruch zu der späteren Option auf Wiederaufarbeitung steht - denn dafür benötigt man leicht zu öffnende Behälter - fragt man sich natürlich, welche Vorteile eine Zwischenlagerung in geologischen Formationen gegenüber einer oberirdischen oder oberflächen-nahen Zwischenlagerung überhaupt noch bietet, wenn die gesamte Sicherheitsphilosophie ohnehin nur noch auf ingenieurmäßigen Barrieren beruht.

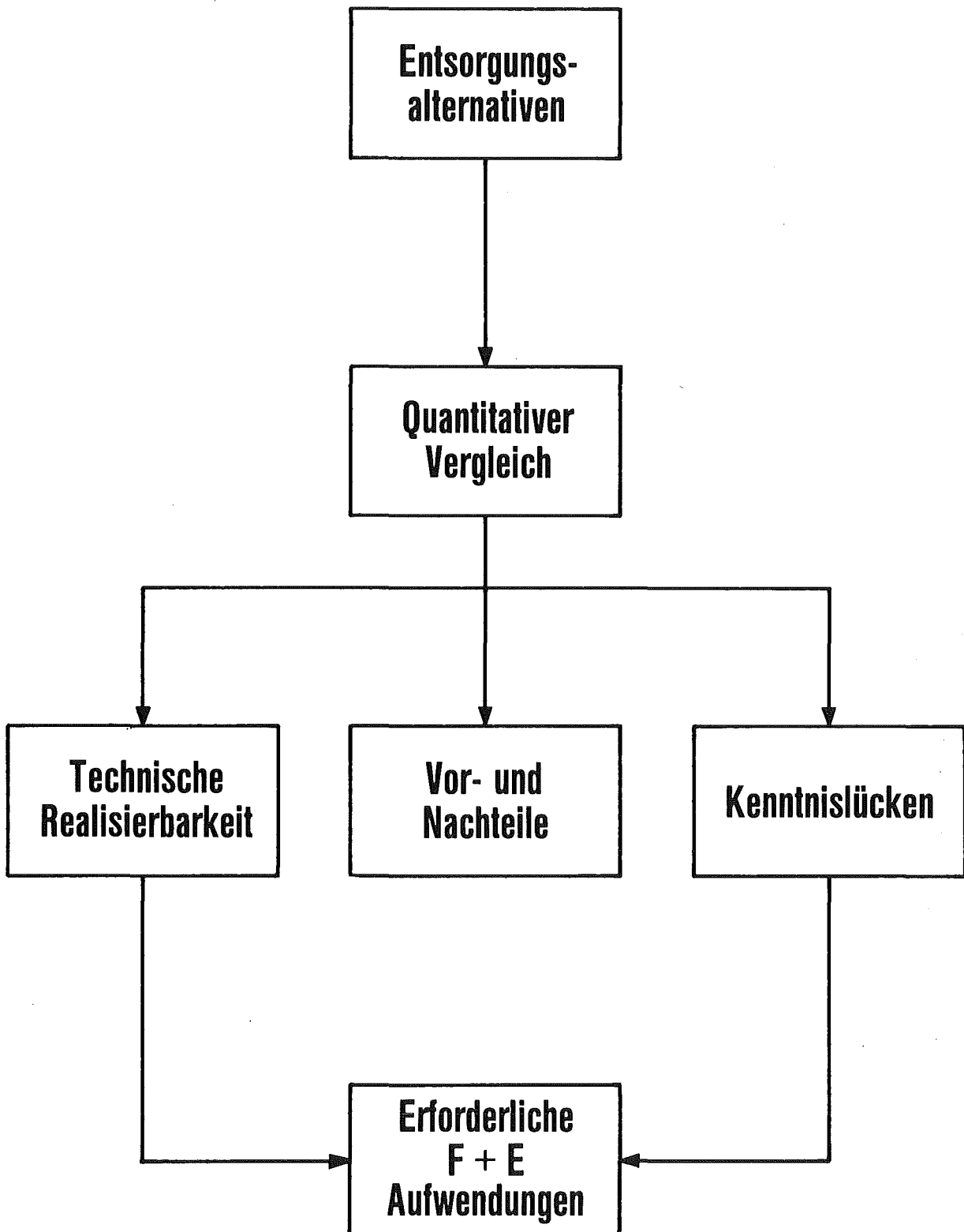
So ist es verständlich, daß zur Zeit kein Land ernsthaft erwägt, im großtechnischen Maßstab eine Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente in geologischen Formationen vorzunehmen. Selbst die Amerikaner, die zwar von einer retrievability, also einer Rückholbarkeit im Zusammenhang mit der Endlagerung sprechen, verfolgen dieses Konzept nicht. Sie verstehen unter dem Wort retrievable vielmehr eine aus sicherheitstechnischen Gründen unter Umständen erforderliche Rückholbarkeit, und zwar sowohl von abgebrannten Brennelementen als auch von verglasten Abfällen, falls nämlich während der Einlagerungsphase sicherheitstechnische Bedenken gegen das Verbleiben der Abfälle im Endlager erwachsen. Der Aufwand, der in diesem Zusammenhang zu treiben ist, spielt dabei keine Rolle. Für eine Rückholbarkeit im Sinne einer gezielten Weiterverwendung der Brennelemente benutzen die Amerikaner das Wort recoverable, und das wird im Zusammenhang

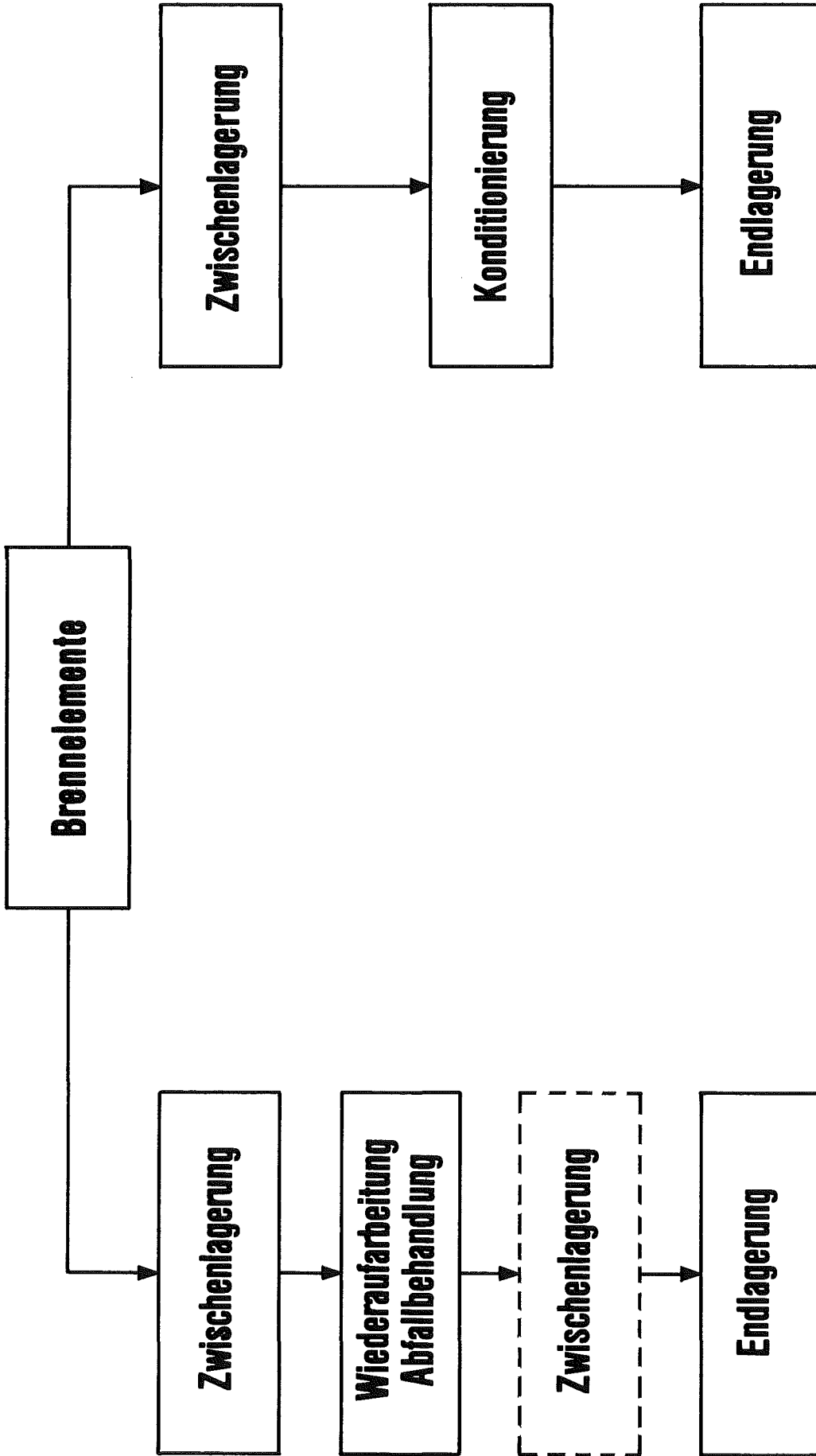
mit einer Einlagerung in geologischen Formationen nicht verwendet.

Diese Bemerkungen zum Thema "Zwischenlagerung in geologischen Formationen" können nur erste vorläufige Überlegungen widerspiegeln. Wie bereits erwähnt wurde, soll auch dieses Thema im Rahmen der Studie vertieft behandelt werden.

Literatur

- / 1 / "Benefit Analysis of Reprocessing and Recycling Light Water Reactor Fuel",  
ERDA-76/121 (1976).
- / 2 / H. Lowenberg et al.: "Benefit/Cost Analysis of Plutonium Recycle Options in the United States",  
International Conference on Nuclear Power and its Fuel Cycle, IAEA-CN-36/438 (1977).
- / 3 / Allied-General Nuclear Service: "Nuclear Fuel Cycle Closure Alternatives",  
AGNS (April 1976).
- / 4 / "Final Generic Environmental Statement on the Use of Recycle Plutonium in Mixed Oxide Fuel in Light Water Cooled Reactors: Health, Safety and Environment",  
NUREG-0002, USNRC, Washington D.C. (August 1976).
- / 5 / "INFCE Groups Say, Nonproliferation Depends on Politics, not Technology",  
Nucleonics Week, June 7, 1979, S. 2.
- / 6 / Bulletin der Bundesregierung Nr. 122 (11. Oktober 1979), S. 1133
- / 7 / T.E. Rummery, D.R. McLean: "The Canadian Nuclear Fuel Waste Management Program",  
Paper presented to the Atomic Industrial Forum Workshop on "The Management of Spent Fuel and Radioactive Wastes",  
Washington D.C. Sept. 17, 1979.
- / 8 / S.R. Hatcher et al.: "Development of Deep Underground Disposal for Canadian Nuclear Fuel Wastes". Paper presented to the International Symposium on the "Underground Disposal of Radioactive Wastes",  
Otaniemi near Helsinki, 2-6 June 1979, IAEA-SM-243/167.
- / 9 / Report to the President by the Interagency Review Group on Nuclear Waste Management, TID-29442, Washington, D.C. (March 1979).
- / 10 / "Handling of Spent Nuclear Fuel and Final Storage of Vitrified High Level Reprocessing Waste",  
Vol. I to V. KBS-Report (1978).
- / 11 / "Handling and Final Storage of Unreprocessed Spent Nuclear Fuel",  
Vol. I and II. KBS-Report (1978).
- / 12 / J. Daghish: "High-level Waste Management Research".  
Atom No. 269 (March 1979), p. 58-62.





# Entsorgungsalternativen

ABB. 2

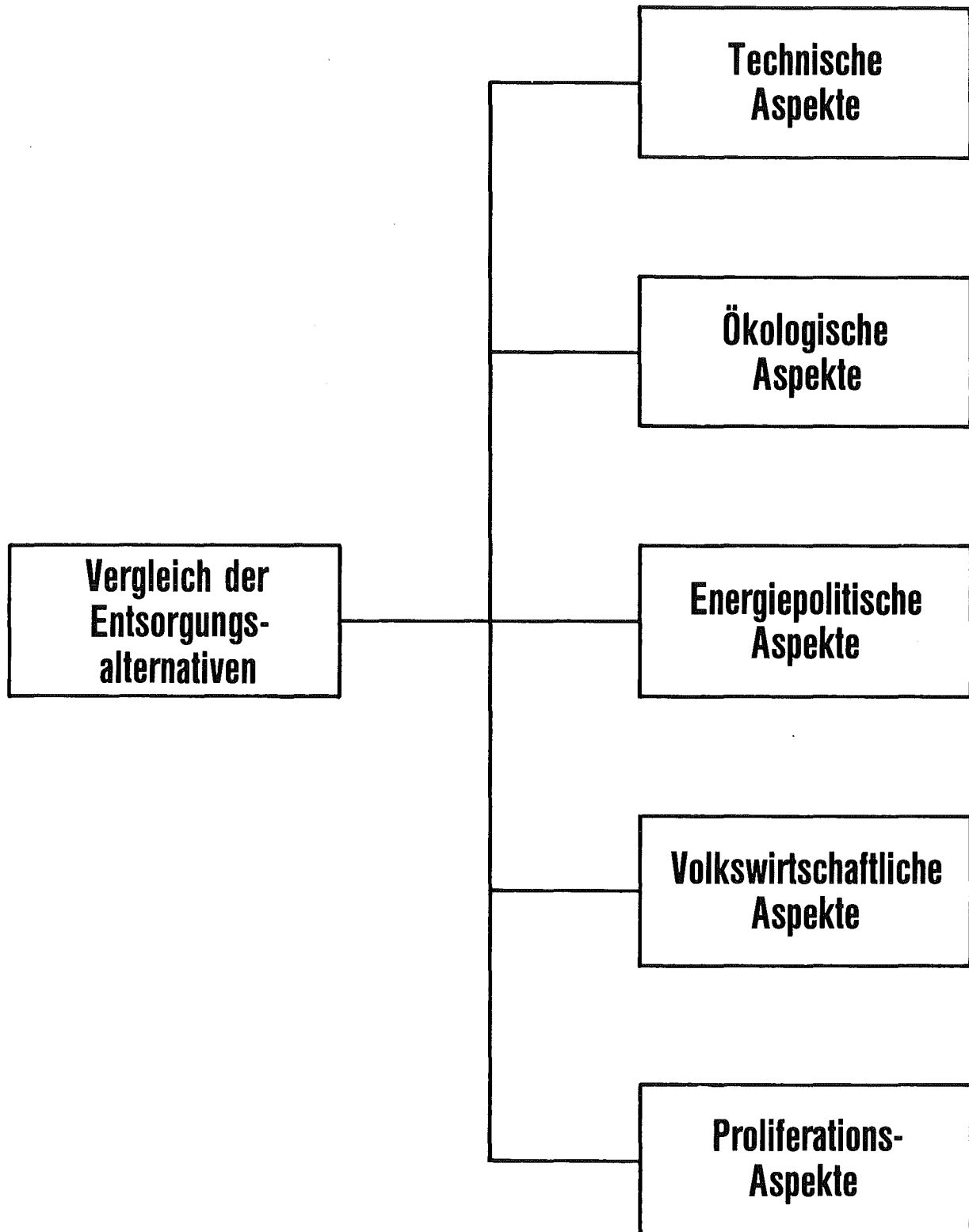


ABB. 3

## Teilaspekte der Studie

**Technische Aspekte**

- **Zwischenlagerung der Brennelemente**
- **Verarbeitung der Brennelemente**
- **Endlagerung der Produkte**
  - **Beschreibung der Verfahren**
  - **Stand der Kenntnisse und Erfahrungen**
  - **Technische Konzepte**
  - **Mögliche Störfälle**
  - **Entwicklungsaufwand**
  - **Kosten**



ABB. 4 **Studie „Entsorgungsalternativen“ (1)**

## Ökologische Aspekte

- **Umweltbelastung durch den Betrieb von Zwischenlagern, Verarbeitungsanlagen und Endlagern**
  - im Normalbetrieb
  - bei Störfällen
  
- **Langzeitgefährdung durch die beiden alternativen Endlager**



ABB. 5

**Studie „Entsorgungsalternativen“ (2)**



## **Energiepolitische Aspekte**

### ● **Situation in der Bundesrepublik Deutschland**

- **Natururanverbrauch**
- **Brütereinführung**
- **Deckung des Primärenergiebedarfs**
- **Importe an Primärenergieträgern**

### ● **Globale energiepolitische Aspekte bei Übertragung dieser Szenarien auf andere große Industrienationen**



ABB. 6

**Studie „Entsorgungsalternativen“ (3)**

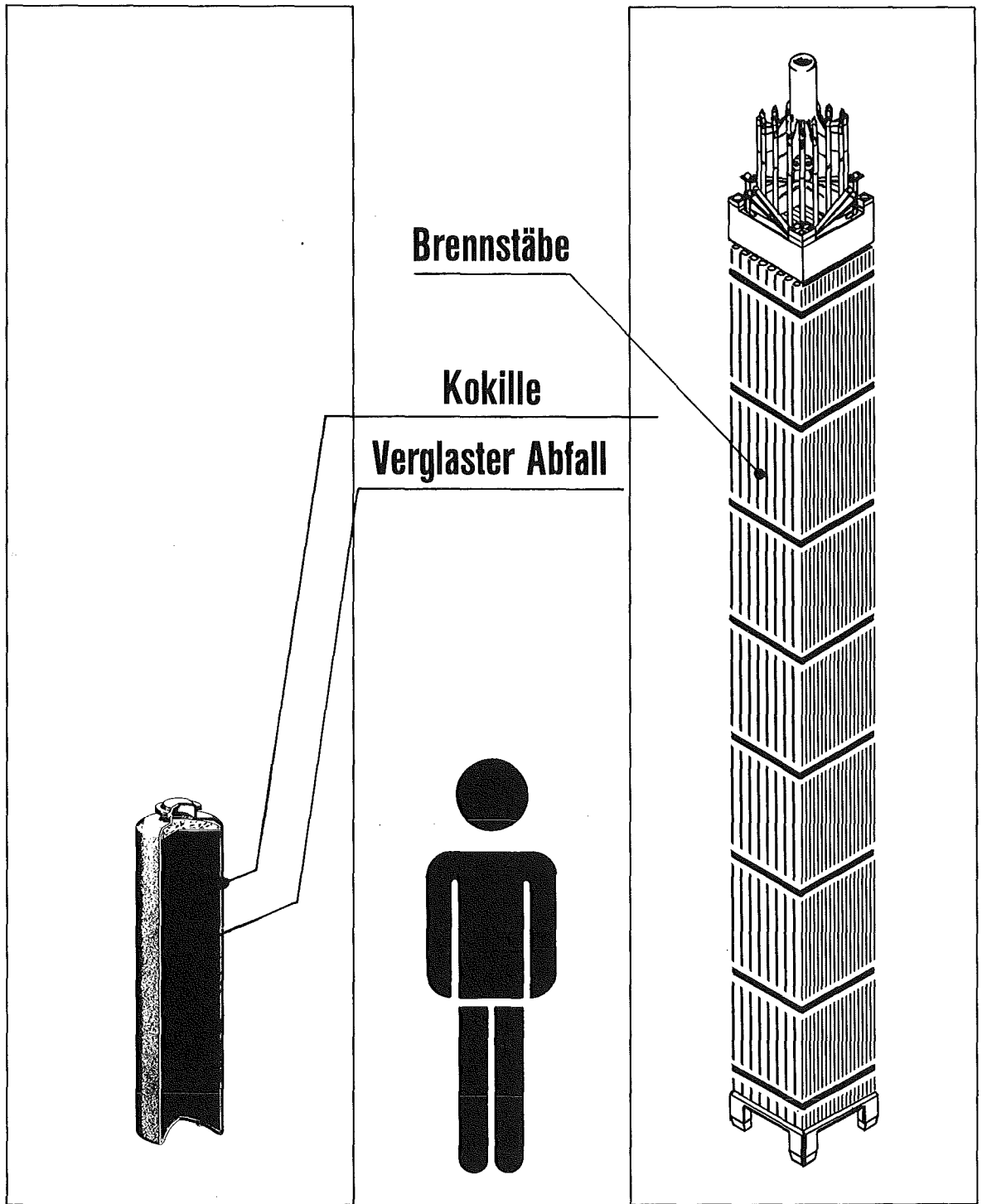
**Volkswirtschaftliche  
Aspekte**

- **Konservieren von technischem Know-how**
- **Auswirkungen auf die Exportchancen  
der deutschen Industrie**



ABB. 7

**Studie „Entsorgungsalternativen“ (4)**



kfk

ABB. 8 **Gegenüberstellung der beiden hochaktiven Abfallprodukte (KBS)**

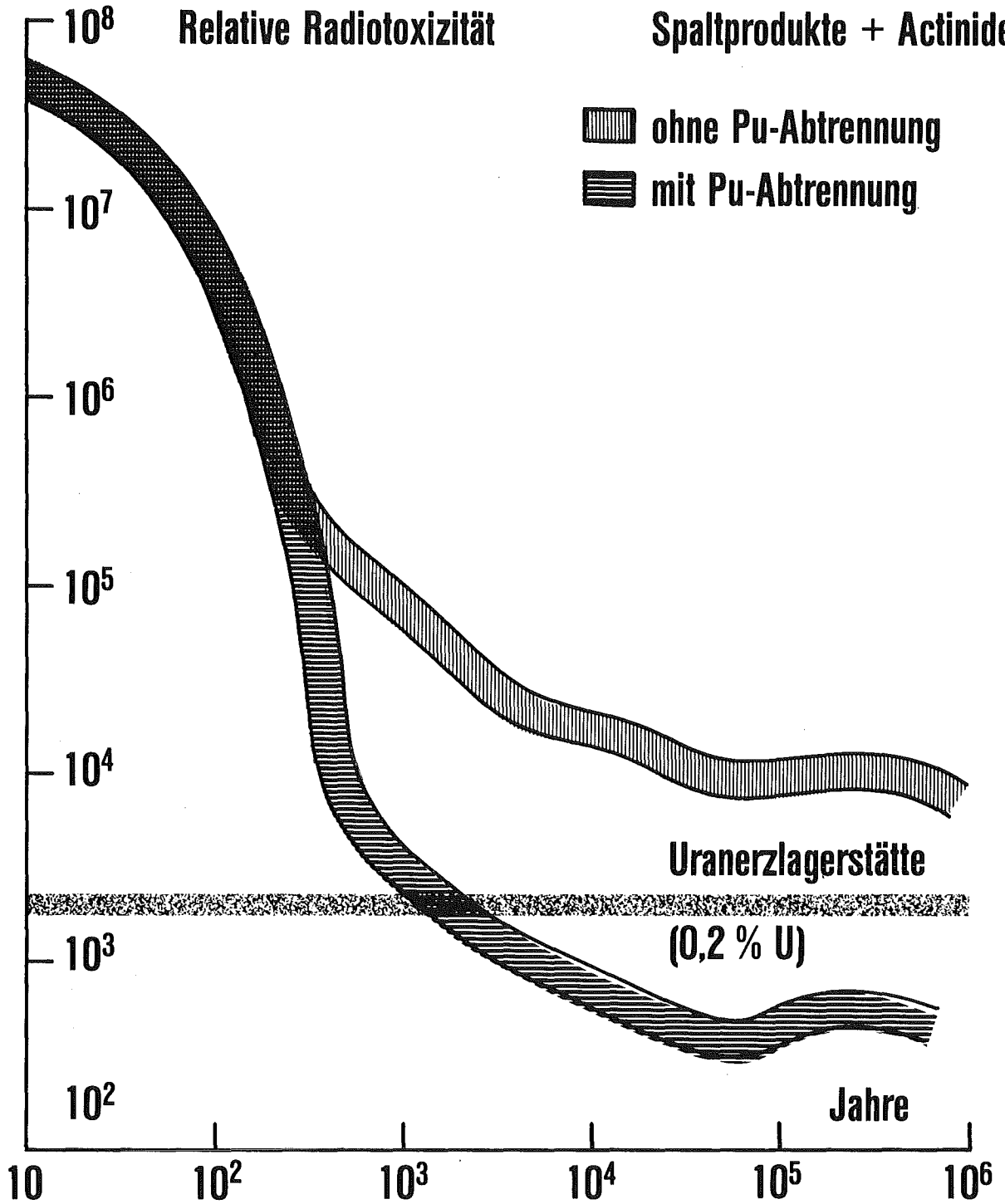
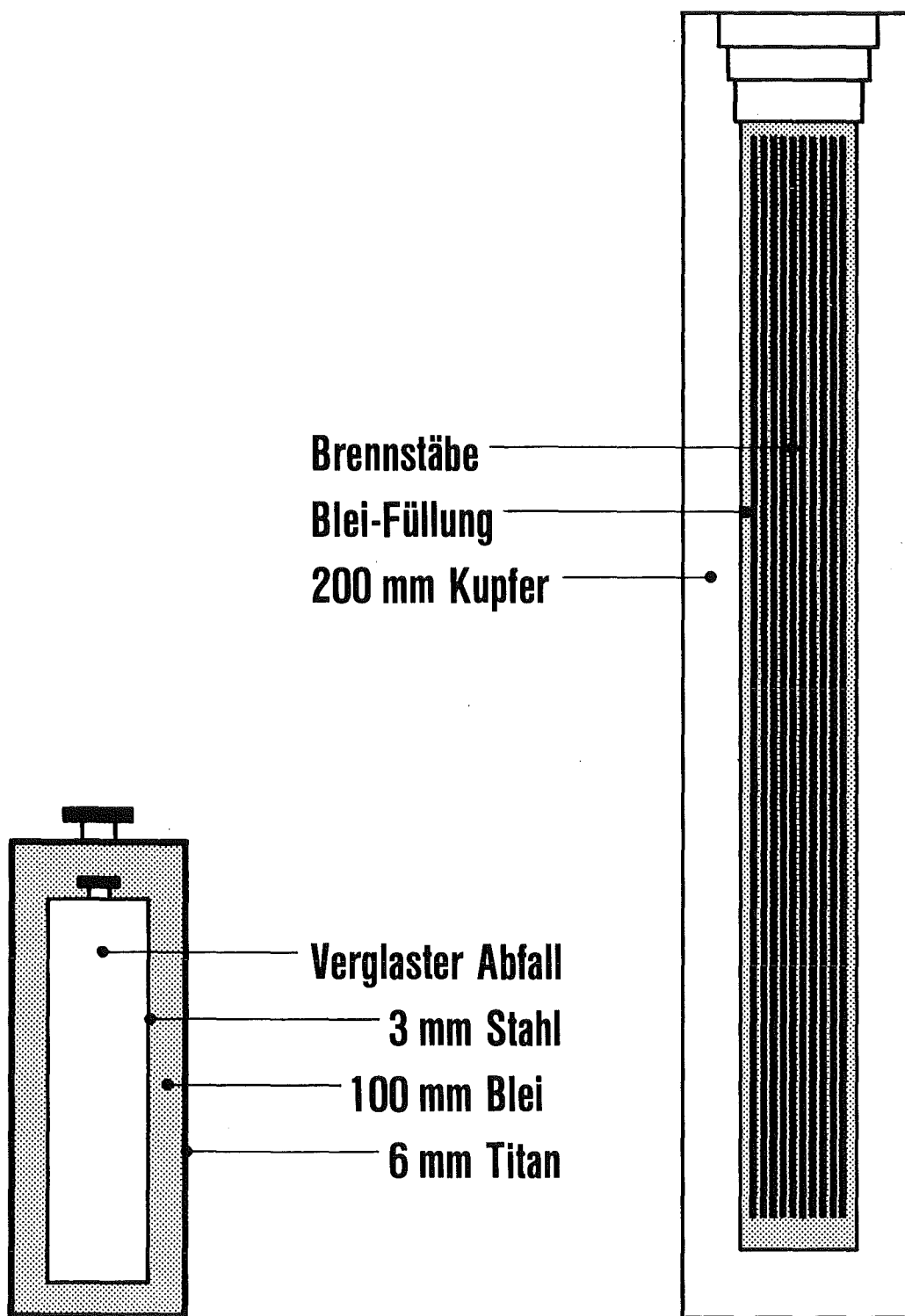


ABB. 9

**Relative Radiotoxizität von abgebranntem LWR-Brennstoff im Endlager**



Länge 180 cm  
Durchmesser 60 cm  
Gewicht 7 t

Länge 470 cm  
Durchmesser 80 cm  
Gewicht 20 t

ABB. 10

kfk

# Gegenüberstellung der beiden Endlagerprodukte (KBS)

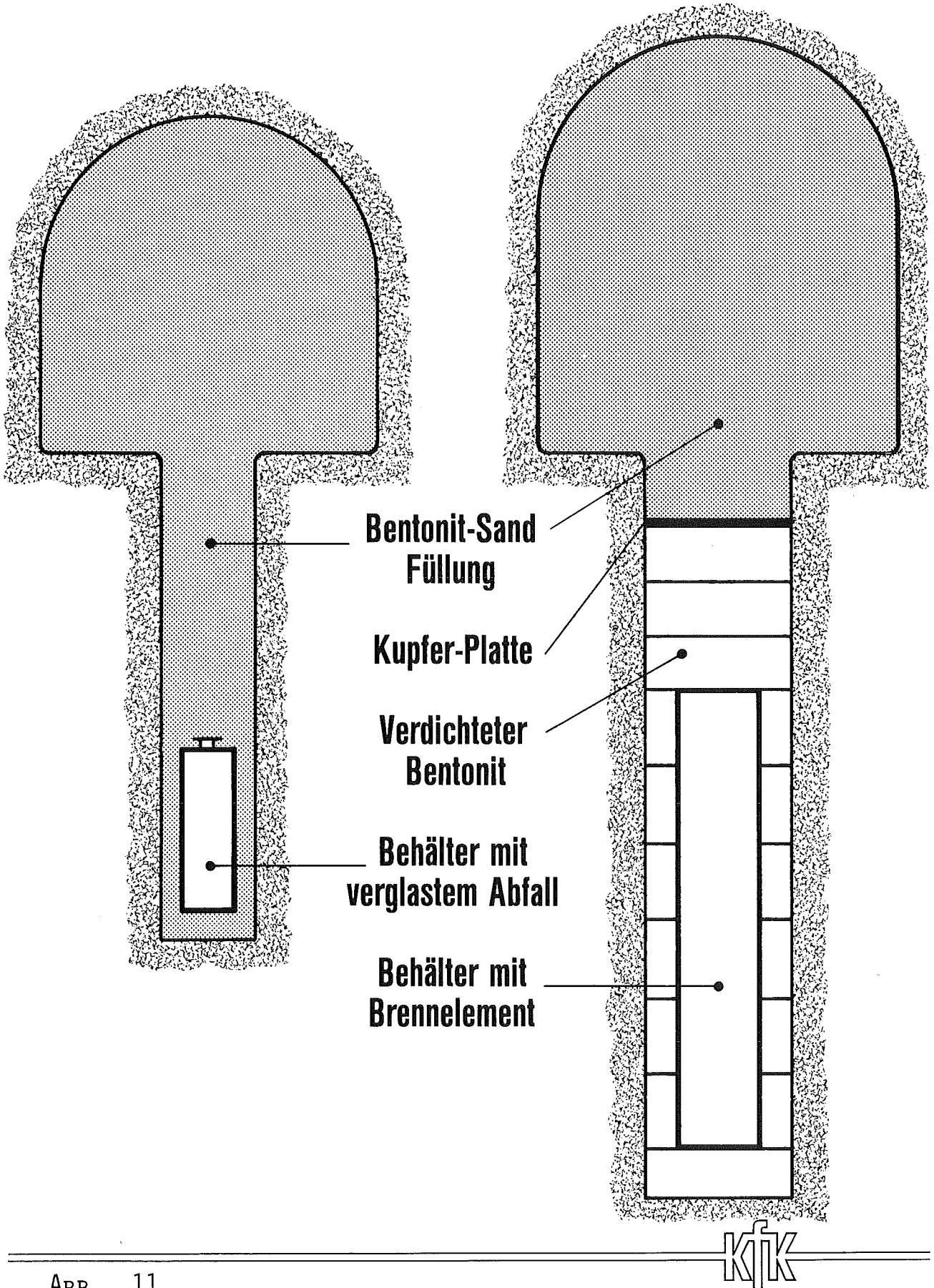


ABB. 11

# Endlagerkonzepte für die beiden Entsorgungsalternativen (KBS)

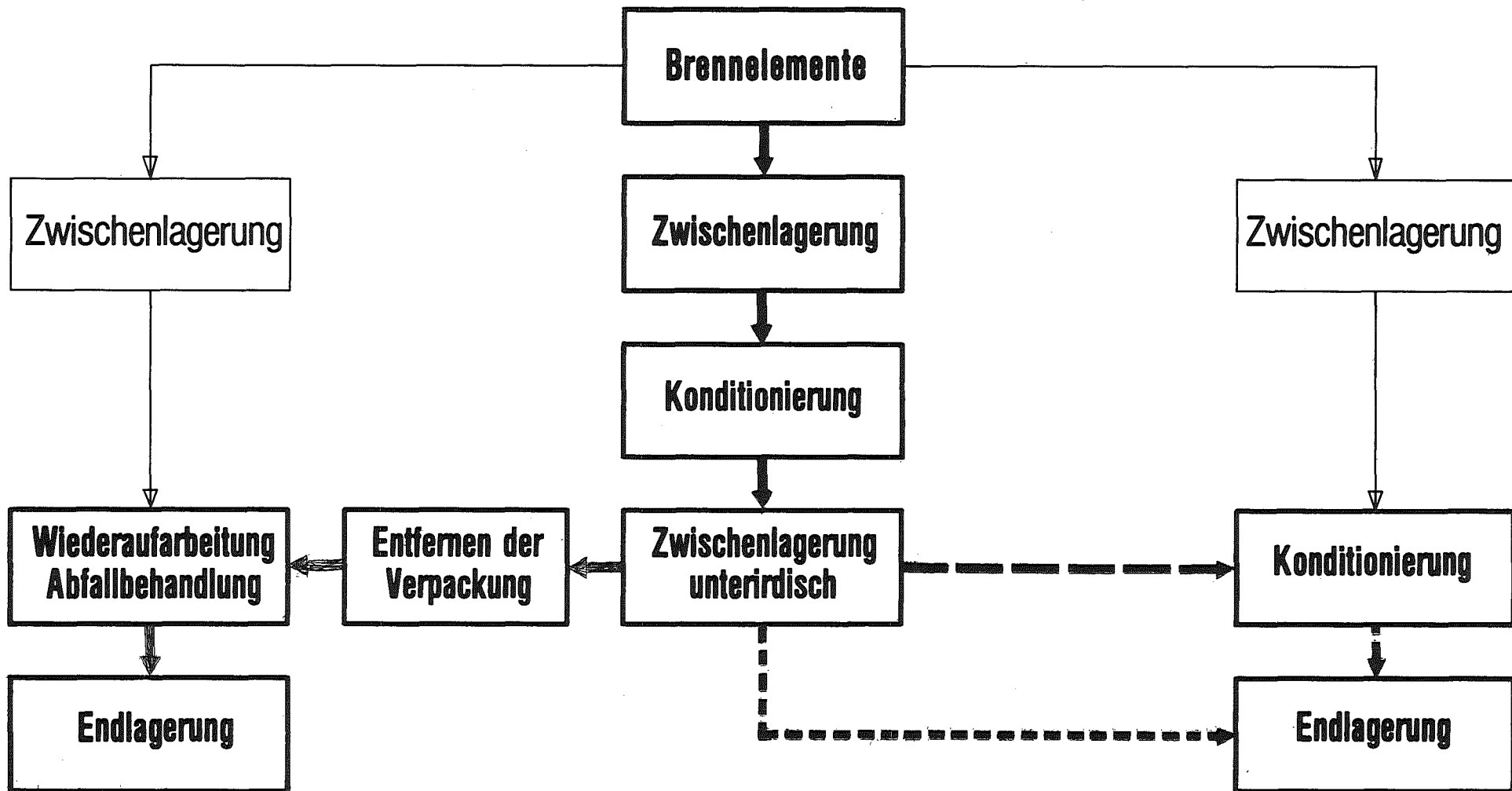
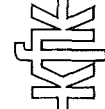
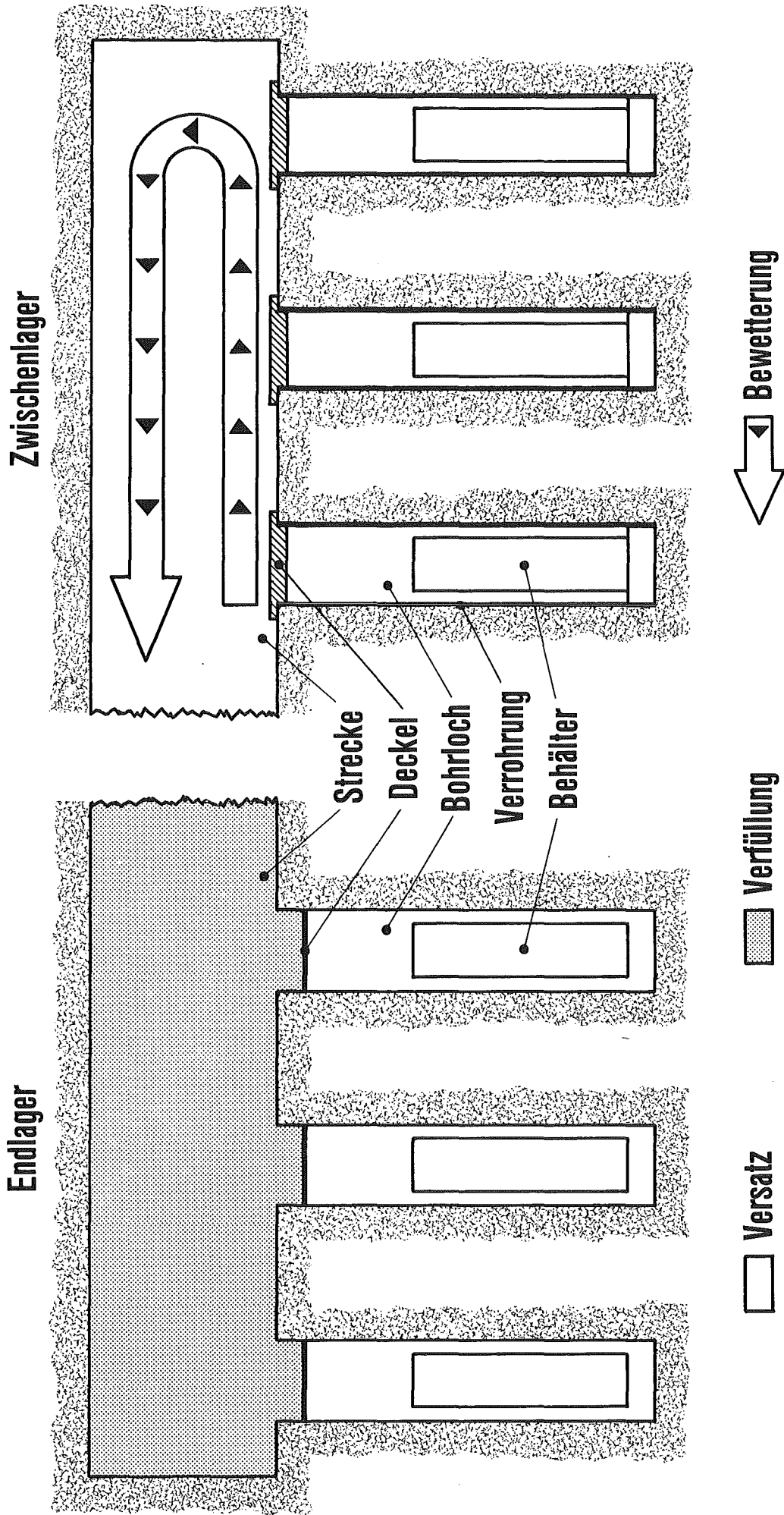


ABB. 12

# Langzeitzwischenlagerung in geologischen Formationen



# Lagerung in geologischen Formationen

ABB. 13



Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im KfK zur Behandlung radioaktiver Abfälle aus dem Brennstoffkreislauf.

H. Krause, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Im nuklearen Brennstoffkreislauf spielt neben der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe die Behandlung und Endlagerung radioaktiver Abfälle eine sehr wesentliche Rolle. Auch in der öffentlichen Diskussion um die Entsorgung nehmen Abfallbehandlung und Endlagerung einen breiten Raum ein.

Bei diesen Diskussionen wird vielfach übersehen oder verschwiegen, daß der volumenmäßig größte Teil der radioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung und der Fertigung Pu-haltiger Brennelemente, nämlich die schwach- und mittelaktiven Abfälle, in ähnlicher Form und mit vergleichbarem Aktivitätsgehalt auch in anderen Bereichen der Kerntechnik anfallen. Diese Abfälle machen volumenmäßig etwa 85 % des Gesamtanfalls in der gesamten Kerntechnik aus, bei der Wiederaufarbeitung ebenfalls etwa 85 %. Die Verfahren zur Behandlung und Endlagerung schwach- und mittelaktiver Abfälle werden schon seit vielen Jahren mit Erfolg und im großen Maßstab eingesetzt. FE-Arbeiten für diese Abfälle zielen nicht auf neue Entwicklungen, sondern in erster Linie auf Verbesserungen im Detail und auf weitere Untersuchungen des Verhaltens der Abfall-Endprodukte unter Endlagerbedingungen ab.

Anders ist die Situation bei den hochaktiven, den  $\alpha$ -aktiven und einigen weiteren typischen Abfällen aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe und der Fertigung von Mischoxid-Brennelementen. Die Verfahren zu ihrer Behandlung haben noch nicht den gleichen Grad an technischer Reife erlangt wie die vorgenannten. Ein Teil davon befindet sich sogar noch in der Entwicklung. Diese Abfälle sind volumenmäßig nicht sehr bedeutend, enthalten aber die Hauptmenge der in der gesamten Kerntechnik anfallenden Radionuklide.

Entsprechend dieser Situation bilden die hochaktiven und die  $\alpha$ -aktiven Abfälle den Schwerpunkt der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA). Die nachfolgenden Ausführungen geben hierüber einen kurzen Überblick.

## 2. Überblick über die Arbeiten der ABRA zur Abfallbehandlung

Ein zentrales Thema ist die Verglasung hochaktiver Spaltproduktlösungen. Diese enthalten  $> 99$  % aller nicht flüchtigen  $\beta/\gamma$ -Strahler und mit Ausnahme des Pu auch den größten Teil der Aktiniden. Bisher lagert nahezu die Gesamtmenge dieser Abfälle auf der ganzen Welt in flüssiger Form in Tanks. Vielerorts werden Verfahren zur Überführung der hochaktiven Spaltproduktlösungen in Glas entwickelt. In Frankreich wird das sogenannte AVM-Verfahren seit  $> 1$  Jahr bereits routinemäßig eingesetzt.

Wir haben in der ABRA ein alternatives Verglasungsverfahren auf der Basis von Borosilikatglas entwickelt, das später noch näher beschrieben wird.

Ziel unserer weiteren Arbeiten ist die aktive Demonstration dieses Verfahrens bei der Eurochemic in Mol im Rahmen des deutschen HAW-Technologieprogramms, das in dem Beitrag von R.Kröbel bereits beschrieben ist. Dabei bearbeiten wir neben der Verfahrenstechnik einschließlich der Fernbedienung auch die Produktkontrolle im Maßstab 1:1 und prozeßchemische Untersuchungen.

Unsere bisherigen Laborversuche haben zur Entwicklung und aktiven Demonstration der Borosilikatgläser VG 98 geführt. Diese können bis zu 20 % an Abfalloxiden nach WAK- und DWK-Spezifikation aufnehmen und erfüllen auch die prozeßtechnischen Anforderungen. In dem Beitrag von L.Kahl wird über einen Teil dieser Arbeiten, nämlich über die Herstellung und Untersuchung aktiver Gläser, näher berichtet. Im Rahmen der Arbeitsteilung im Technologie-Programm werden die Glasentwicklung und Glasuntersuchung im Labormaßstab künftig im Hahn-Meitner-Institut durchgeführt.

Ein weiteres Arbeitsgebiet der ABRA ist die Zementierung. Das Konzept der DWK sieht vor, alle schwach- und mittelaktiven Konzentrate und eine Reihe weiterer Abfälle durch Betonierung zu verfestigen. Wir arbeiten an der Optimierung dieser Produkte, an der Prüfung ihrer maximalen Belastbarkeit, sowie an der Untersuchung von Korrosionsbeständigkeit und Auslaugbeständigkeit gegenüber Wasser und Salzlauge.

Weiterhin arbeiten wir an einem Verfahren zur Pelletisierung von zementierten Abfallkonzentraten. Diese Arbeiten sind eingebettet in ein Projekt, dessen Ziel es ist, die Pellets in eine Salzkaverne einzulagern und durch Verfüllen mit Zementmörtel in einen großen monolythischen Block umzuwandeln. In einer Laboranlage konnte bereits die kontinuierliche Pelletisierung von Abfall-Zement-Gemischen demonstriert werden.

Schon in früheren Jahren haben wir ein Verfahren entwickelt, um Tributylphosphat aus Kerosinlösungen mit Hilfe einer Extraktion mit konzentrierter Phosphorsäure abzutrennen und dann in PVC zu fixieren. Gegenwärtig arbeiten wir an der Optimierung des Fixierungsverfahrens und der Charakterisierung des Endproduktes.

In einem kleinen Teil der brennbaren Abfälle aus der Fertigung von Mischoxid-Brennelementen ist ein großer Teil des in den Abfall gelangenden Plutoniums enthalten. Wir arbeiten an einem Verfahren, um diese Abfälle durch eine naßchemische Oxidation zu veraschen. Dabei wird eine Volumenreduktion von 1:20 erzielt. Aus dem Rückstand läßt sich selbst hochgeglühtes Plutonium zu > 95 % zurückgewinnen; das bedeutet für das NEZ die Wiedergewinnung von mehr als 100 kg Plutonium pro Jahr.

Zur Verminderung des Volumens an radioaktiven Rückständen aus der Verarbeitung salpetersaurer Abfalllösungen haben wir ein Verfahren entwickelt und zur Anwendungsreife gebracht, bei dem die Salpetersäure durch chemische Reaktion mit Ameisensäure nahezu rückstandsfrei zerstört wird. Wenn man hochaktive Spaltproduktlösungen vor der Verglasung mit Ameisensäure denitriert, kann die störende Verflüchtigung von Ru als Tetroxid praktisch vollständig unterdrückt werden. In dem Beitrag von M.Kelm ist die Chemische Denitrierung näher erläutert.

Ein Teil der im NEZ anfallenden Abfälle ist wegen seiner spezifischen Aktivität in Bitumen oder Zement und wegen seiner Zusammensetzung in Glas nicht optimal zu fixieren. Durch Einbindung in Keramik lassen sich beide Nachteile vermeiden. Die Arbeiten zu diesem alternativen Verfahren wurden vor kurzem aufgenommen.

Die Arbeiten der ABRA auf dem Gebiet der Endlagerung radioaktiver Abfälle werden im Rahmen dieses Beitrages nicht behandelt. Nachfolgend soll über die wichtigsten Ergebnisse der letzten Zeit aus drei Arbeitsschwerpunkten näher berichtet werden.

### 3. Einzelberichte

#### 3.1 Verfahrenstechnische Arbeiten zur Ver- glasung hochaktiver Spaltproduktlösungen

Bei dem Verfahren wird die Abfalllösung zusammen mit fein gemahlenem Glaspulver direkt in eine elektrodenbeheizte keramische Schmelzanlage dosiert. Dabei verdampft das Wasser, die festen Rückstände schmelzen und bilden ein Borosilikatglas (Abbildung 1). Einer der Vorzüge einer solchen Anlage ist die große Lebensdauer. Sie beträgt etwa 2 - 3 Jahre, während sie bei herkömmlichen metallischen Schmelzen nur bei 1000 - 2000 h liegt. Weiterhin ist zu erwähnen, daß der Durchsatz einer mit Elektroden beheizten keramischen Schmelzanlage auf jeden in der Praxis erforderlichen Wert gebracht werden kann, so daß Paralleleinheiten nicht erforderlich sind. Ein anderer Vorteil des Systems ist das Fehlen bewegter Teile.

Diese Anlage war bis zum Mai 1979 rund 2 1/2 Jahre erfolgreich in Betrieb. Die Betriebsdaten sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

---

#### Betriebsdaten der keramischen Schmelzanlage K I

Anlage auf Schmelztemperatur	20.000 h
Glasherstellung	2.500 h
Verarbeitete simulierte Spalt- produktlösung	50 m <sup>3</sup>
Hergestellte Glasmenge	15 t
Anzahl Glasblöcke	140

---

Aufgrund der Erfahrungen beim langen Dauerbetrieb und bei vielen Einzeltests wurde inzwischen eine neue, verbesserte Anlage (K II) gebaut, die demnächst in Betrieb gehen wird. Die alte Anlage wurde vor kurzem stillgelegt und wird zur Zeit eingehend auf Korrosion untersucht. Die Erfahrungen beim Betrieb der Anlage lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Pulsatorsystem

Im Lagerbehälter für die simulierte Abfalllösung und im Vorlagebehälter, wo der Abfalllösung feingemahlene Glasfritte zugegeben wird, werden die Feststoffe ohne mechanisches Rühren durch ein Pulsatorsystem effektiv und störungsfrei in Schwebelage gehalten. Das Pulsatorsystem ist das Ergebnis einer längeren Entwicklung. Auch die Form der Behälter musste den speziellen Anforderungen angepaßt werden. Nach einem 14-monatigen Dauerbetrieb hatten sich, wie durch Öffnen der Behälter und visuelle Inspektion festgestellt werden konnte, an keiner Stelle irgendwelche Ablagerungen gebildet.

- Airlift-Dosierung

Die Förderung der Abfalllösung in den Vorlagebehälter und die Dosierung aus dem Vorlagebehälter in den Schmelzofen geschieht mit Hilfe von Airlifts. Auch diese funktionieren nach entsprechenden Vorarbeiten schon seit langer Zeit störungsfrei, obwohl sie eine große Förderhöhe zu überwinden und große Mengen an Feststoff zu fördern haben.

- Vorgänge auf der Schmelzbadoberfläche bei der Dosierung der Abfalllösung

Beim Einlaufen der Lösung in die Schmelzanlage bildet sich auf der Oberfläche der Schmelze eine dünne Schicht aus festem Rückstand mit überstehender Flüssigkeit aus. Im Gleichgewicht verdunstet soviel Flüssigkeit wie zudosiert wird. Die Erfahrung hat gezeigt, daß ein optimaler Betrieb dann erzielt wird, wenn etwa

90 % der Schmelzbadoberfläche bedeckt sind. Ein detaillierter Bericht über die Vorgänge auf der Schmelzbadoberfläche und die Prozeßkontrolle findet sich in dem Beitrag von W.Grünwald.

- Heizelektroden

Die Heizung der keramischen Schmelzanlage erfolgt mit Hilfe von stabförmigen Molybdän-Elektroden, die direkt in die Glasschmelze eintauchen. Das Glas, das bei höheren Temperaturen elektrisch leitend wird, dient dabei als Widerstand. Wegen langsamer Korrosion müssen die Elektroden von Zeit zu Zeit in das Bad nachgeschoben werden. Dieses ist zwar in einer inaktiven Anlage kein Problem, im aktiven Bereich jedoch mit einem erheblichen Aufwand und Schwierigkeiten verbunden. Zur Erhöhung der Lebensdauer wurden in der neuen Schmelzanlage die Molybdänelektroden wesentlich größer dimensioniert wie in der alten. Dadurch werden sie mit einer entsprechend kleineren Stromdichte belastet. Gleichzeitig wurde ein Paar stabförmiger Elektroden aus Inconel 690 eingebaut, von dem über eine gute Korrosionsbeständigkeit berichtet wird. Um die Temperatur der Elektroden und damit ihre Korrosion weiter zu senken, sind sie in der neuen Version mit einer inneren Luftkühlung versehen. Daneben testen wir in einer kleinen Versuchsanlage großflächige Plattenelektroden, ebenfalls luftgekühlt und aus Inconel 690. Ziel dieser Arbeiten ist es, ein wartungsfreies Elektrodensystem zu entwickeln, das die gleiche lange Lebensdauer erreicht wie die keramische Schmelzanlage selbst.

- Glausauslauf

Etwa alle 8 - 10 h muß ein Teil des fertigen Glases in Stahlkorkillen abgelassen werden. Dazu kann man in einer keramischen Schmelzanlage wegen der Empfindlichkeit der Keramik gegenüber raschen Temperaturwechseln nicht wie bei metallischen Schmelztiegeln ein einfaches Einfrierventil verwenden. Daher musste ein neues Bodenauslaufsystem entwickelt werden (Abbildung 2). Es funktioniert in der Weise, daß durch Anlegen einer Spannung zwischen

dem metallischen Auslaufrohr und einer der Heizelektroden das Glas in der Auslaufbohrung des Keramikbodens aufgeschmolzen wird. Das anschließende metallische Auslaufrohr wird durch Induktionsheizung auf die erforderliche Temperatur gebracht. Zum Stoppen des Glasflusses werden beide Heizsysteme ausgeschaltet. Wegen der Wärmeabstrahlung kommt er jedoch bereits zum Stillstand, wenn auch nur einer der beiden Heizkreise außer Betrieb genommen wird. Dieser Auslauf ist nun schon seit 14 Monaten in Betrieb. Er wurde dabei rund 200 mal betätigt und arbeitete einwandfrei.

#### - Korrosion des Keramikmaterials

Um Erfahrungen mit der Korrosionsbeständigkeit der Keramiksteine zu bekommen, war in der ersten Anlage jede der 4 Wände des Schmelzerteils und der Oberofen aus je einem anderen Material gefertigt. Die Zusammensetzung der einzelnen Materialien zeigt Tabelle I. Wie bereits erwähnt, war der Schmelzer während der 2 1/2-jährigen Betriebszeit über 20.000 h auf Schmelztemperatur. Er wurde einmal zu einem Umbau des Oberofens entleert und kurz vor seiner endgültigen Stillsetzung 4 mal vollkommen abgeschaltet und wieder in Betrieb genommen, um das Verhalten der Anlage bei diesen Vorgängen kennenzulernen.

Zur Untersuchung auf Korrosion wurde die gesamte Schmelzanlage nach der Stilllegung durchgesägt. Die Korrosionsuntersuchungen laufen noch. Es lassen sich jedoch schon jetzt folgende Beobachtungen festhalten (siehe auch Abbildung 3).

Unter den vier, für den Schmelztiegel verwendeten Materialien, wurde die Sorte S 216 nur sehr wenig korrodiert.

Die Materialien ZAC 1711 RT, ZAC 1681, Supral AR 90 zeigten einen erheblich stärkeren Korrosionsangriff. Er war in dem Bereich am stärksten, in dem sich der Glasspiegel durch das periodische Ablassen eines Teiles des Glases und die sich anschließende Wiederauffüllphase hebt und senkt.



Das Material des Oberofens wurde dort stark korrodiert, wo es infolge der alten Konstruktion mit der Glasschmelze in direkte Berührung kam, zeigt aber nur geringe Angriffe im eigentlichen Oberofenbereich.

Alle diese Erfahrungen wurden beim Bau der Schmelzanlage K II berücksichtigt.

- Abgasbehandlung

Eine Reihe von Versuchen wurden auch zur Freisetzung von Staub, zur Verflüchtigung einzelner Radionuklide sowie zu ihrer Abscheidung in der Abgasbehandlungsanlage durchgeführt. Kurz zusammengefaßt läßt sich feststellen, daß bei typischen Betriebsbedingungen etwa 3,5 % des in die Schmelzanlage dosierten Feststoffs als Staub ausgetragen werden. In gleicher Höhe liegen die Cs-Verluste. Bei der Verglasung von nicht denitrierten Abfalllösungen werden rund 13 % des Rutheniums verflüchtigt. Wurde die Lösung jedoch vor der Verglasung denitriert, dann lagen die Ru-Verluste auf der Höhe des Staubaustrags. Das bedeutet, daß sich unter diesen Bedingungen kein  $\text{RuO}_4$  gebildet hat (Tabelle II).

- Fernbedienung

Wegen des hohen Aktivitätsniveaus in der Verglasungsanlage müssen alle Komponenten, deren Funktionsfähigkeit oder Lebensdauer geringer ist als die des Schmelzers, fernbedient gewechselt werden können. Wir sehen deshalb den fernbedienten Wechsel der folgenden Anlagenteile vor:

- Einlaufvorrichtung samt Zuleitungen
- Heizelemente des Oberofens
- Bodenauslauf
- Abgasleitung.

Ferner wird eine Vorrichtung für den fernbedienten Nachschub der Elektroden entwickelt.

Für alle diese Komponenten wurden bereits Prototypen entwickelt, zum Teil auch bereits getestet. Soweit möglich, wurden markt-gängige Bauteile verwendet. Zur Prüfung der Funktionstüchtigkeit der Fernbedienungskomponenten wurden einige Teststände aufgebaut. Wenn die Komponenten eine gewisse Betriebsreife erreicht haben, werden sie in die Glasschmelzanlage eingebaut und dort dann unter vollen Betriebsbedingungen getestet.

Auch die Handhabung der Stahlkokillen macht eine Reihe fernbedienter Operationen erforderlich, vom Einschleusen der leeren Kokillen über das Füllen mit Glas, ihr Tempern, das Verschweißen der Kokillen, ihre Prüfung auf Dichtigkeit und Maßhaltigkeit, bis zur Dekontamination und dem Ausschleusen (Abbildung 4).

Die wichtigste dieser fernbedienten Operationen ist sicherlich das Verschweißen der mit Glas gefüllten Kokillen. Der Schweißstand ist inzwischen bis zur Betriebsreife entwickelt. Die Abbildung 5 zeigt ein Schema der fernbedienten Anlage. Es wurden bisher > 200 Kokillen verschweißt und mit Helium auf Dichtigkeit geprüft. Auch die Schweißnähte werden systematisch untersucht. Sie sind, wie Abbildung 6 zeigt, von hervorragender Qualität. Alle Verschleißteile wie die Elektroden und alle störanfälligen Teile wie Elektromotoren können fernbedient gewechselt werden. Diese Operationen wurden bereits demonstriert.

### 3.2 Naßchemische Oxidation Pu-haltiger brennbarer Abfälle

Wie bereits erwähnt, fallen bei der Herstellung von Mischoxid-Brennelementen entsprechend einer 1400 tato-Wiederaufarbeitungskapazität pro Jahr rund 1000 m<sup>3</sup> brennbarer Festabfälle mit einem Gehalt von ca. 120 kg Pu an. Durch eine naßchemische Oxidation sollen diese Abfälle in ihrem Volumen reduziert und aus dem dabei entstehenden anorganischen Rückstand das Plutonium zurückgewonnen werden.

Bei dem Verfahren wird der Abfall mit heißer Schwefelsäure karbonisiert und durch die gleichzeitig anwesende Salpetersäure sofort zu  $\text{CO}_2$  weiter oxidiert (Abbildung 7). Das dabei gebildete  $\text{NO}$  und  $\text{SO}_2$  werden im Endeffekt durch Luftsauerstoff wieder oxidiert und als  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückgewonnen. Beide Säuren werden in den Prozeß zurückgeführt.

In der Praxis läuft die Naßveraschung so ab (Abbildung 8), daß der Abfall über eine Schleuse in den Reaktionsbehälter gegeben wird, wo er auf eine Schale fällt. Dort kommt er mit den ca.  $250^\circ\text{C}$  heißen Reaktionssäuren in Kontakt. Die Säuren werden mit Hilfe eines Airlifts im Kreislauf über einen Erhitzer geleitet und so auf der erforderlichen Temperatur gehalten. Die unlöslichen Verbrennungsrückstände werden zusammen mit dem in  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$  konvertierten Plutonium von Zeit zu Zeit durch Filtration von der Säure abgetrennt. Aus den Rückständen wird das  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$  mit verdünnter Salpetersäure gelöst und dann mit Phosphorsäureestern extrahiert.

Die Abgase aus der Anlage passieren zunächst einen Kondensator. Durch Zugabe von Luft werden dann  $\text{NO}$  und  $\text{SO}_2$  in bekannter Weise oxidiert und schließlich in Waschtürmen als Salpetersäure und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückgewonnen.

Die Anlage wird gegenwärtig inaktiv getestet. Nach Abschluß der Erprobung soll sie im kommenden Jahr nach Mol transportiert und dort mit 1 to Abfall, der 8 kg Pu enthält, aktiv getestet werden. Bei der Naßverbrennung besteht eine Zusammenarbeit mit der Eurochemic und der Technischen Hochschule Darmstadt.

### 3.3 Fixierung radioaktiver Konzentrate in Keramik

Der Anwendungsbereich für dieses Verfahren liegt, wie bereits erwähnt, vor allem bei Abfällen, die wegen ihrer Zusammensetzung in Glas, wegen ihrer spezifischen Aktivität in Beton oder Bitumen nicht optimal zu fixieren sind. Als aktuelle Anwendungsbeispiele

sind Feedklärschlämme, die Rückstände aus der Naßveraschung Pu-haltiger brennbarer Abfälle oder die flüssigen  $\alpha$ -Konzentrate zu nennen.

Bei dem in der ABRA entwickelten Verfahren werden die Abfälle mit keramischen Materialien wie Kaolin, gegebenenfalls mit Zusätzen von Quarz und Feldspat in einem Knetter vermengt, zu einem Strang gepreßt, in Stücke geschnitten, getrocknet und dann bei  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $1300^{\circ}\text{C}$  gesintert. Ein vereinfachtes Schema der Anlage ist in Abbildung 9 dargestellt.

Das Verfahren wurde bereits inaktiv mit den wichtigsten, hierfür infragekommenden Abfällen erprobt. Vor kurzem wurde mit den aktiven Tests der Anlage begonnen und dabei bereits u.a. 50 l flüssiger  $\alpha$ -Konzentrate und 400 g Pu-haltiger Asche verarbeitet. Insgesamt wurden bis jetzt rund 20 kg Keramikprodukte mit 100 Ci  $\alpha$ -Strahlern hergestellt.

In kleinen Laborproben wurden schon wesentlich höhere spezifische Aktivitäten erreicht; beispielsweise wurden Produkte hergestellt mit 25 Gew.% Am und 8 Gew.% Pu-238. Die höchste bisher erreichte  $\alpha$ -Dosis liegt bei  $2 \cdot 10^{11}$  rad, das ist mehr, als ein hochaktives Glas in 10.000 a empfangen wird.

Bei 3-monatiger Auslaugung in destilliertem Wasser und gesättigter, carnallithaltiger Salzlauge bei Raumtemperatur wurden für Plutonium Auslaugraten von  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup>.d gemessen. Untersuchungen mittels Mikrosonde und  $\alpha$ -Radiographie zeigten eine homogene Verteilung der Aktiniden. Die Porosität der Produkte beträgt 3 - 8 Vol.-%. Die dichten Produkte zeigen eine Druckfestigkeit von  $1500 \pm 200$  kp/cm<sup>2</sup>.

Die Keramikprodukte zeigen in vieler Hinsicht sehr gute Eigenschaften und haben zweifellos noch ein großes Entwicklungspotential.

#### 4. Ausblick

Einleitend habe ich festgestellt, daß für die Behandlung eines Teils der radioaktiven Abfälle bereits bewährte Verfahren zur Verfügung stehen. Ich hoffe, daß ich Ihnen zeigen konnte, daß wir auch bei den noch in der Entwicklung befindlichen Verfahren, -wenngleich hier noch intensive Arbeit erforderlich ist- bereits einen so guten Stand erreicht haben, daß sichergestellt ist, daß wir die uns gestellten Aufgaben rechtzeitig und zufriedenstellend lösen können.

Wesentliche Ziele unserer Arbeiten der nächsten Jahre sind

- die aktive Demonstration der HAW-Verglasung mit einem keramischen Schmelzer bei der Eurochemic in Mol
- die aktive Demonstration der  $\alpha$ -Naßveraschung bei der Eurochemic in Mol
- die abschließende Charakterisierung der zementierten Abfälle und
- die aktive Demonstration der Fixierung radioaktiver Abfälle in Keramik.

Tabelle I

Zusammensetzung der Wandmaterialien in der keramischen Schmelzanlage K I

	<u>Schmelzofen</u>				<u>Oberofen</u>
	ZAC 1711 RT <sup>1)</sup> (%)	ZAC 1681 <sup>1)</sup> (%)	S 216 <sup>1)</sup> (%)	Supral AR 90 <sup>2)</sup> (%)	ZAC 1681 <sup>1)</sup> (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,9	50,6	31,5	91,5	50,6
ZrO <sub>2</sub>	40,8	32,5	28,0	-	32,5
SiO <sub>2</sub>	12,3	15,7	13,5	0,5	15,7
Na <sub>2</sub> O	0,8	1,1	1	0,05-0,13	1,1
CaO	Spuren	Spuren	-	-	-
FeO <sub>3</sub>	0,08	0,08	-	0,1-0,3	< 0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	26,0	7,5	-
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,07	-	-	< 0,1
MgO	Spuren	Spuren	-	0,1-0,3	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,03-0,05	-

1) schmelzgegossen

2) gebrannt

Tabelle II

Freisetzung und Abscheidung von Radionukliden bei  
der Verglasung von HAW [%]

	Gesamtmenge	Naßentstauber	Kondensator	Waschkolonnen
Gesamtfeststoff	3,5 (1,5 <sup>1</sup> )	3,1	0,3	0,1
Cäsium	3,7	2,5	0,7	0,5
Ru (ohne Denitrierung)	12,9 <sup>2</sup> )	12,1	0,8	0,03
Ru (nach Denitrierung)	3,4 <sup>2</sup> )	2,8	0,5	0,1

1) In Abgasleitung

2) Ohne Ru in Abgasleitung

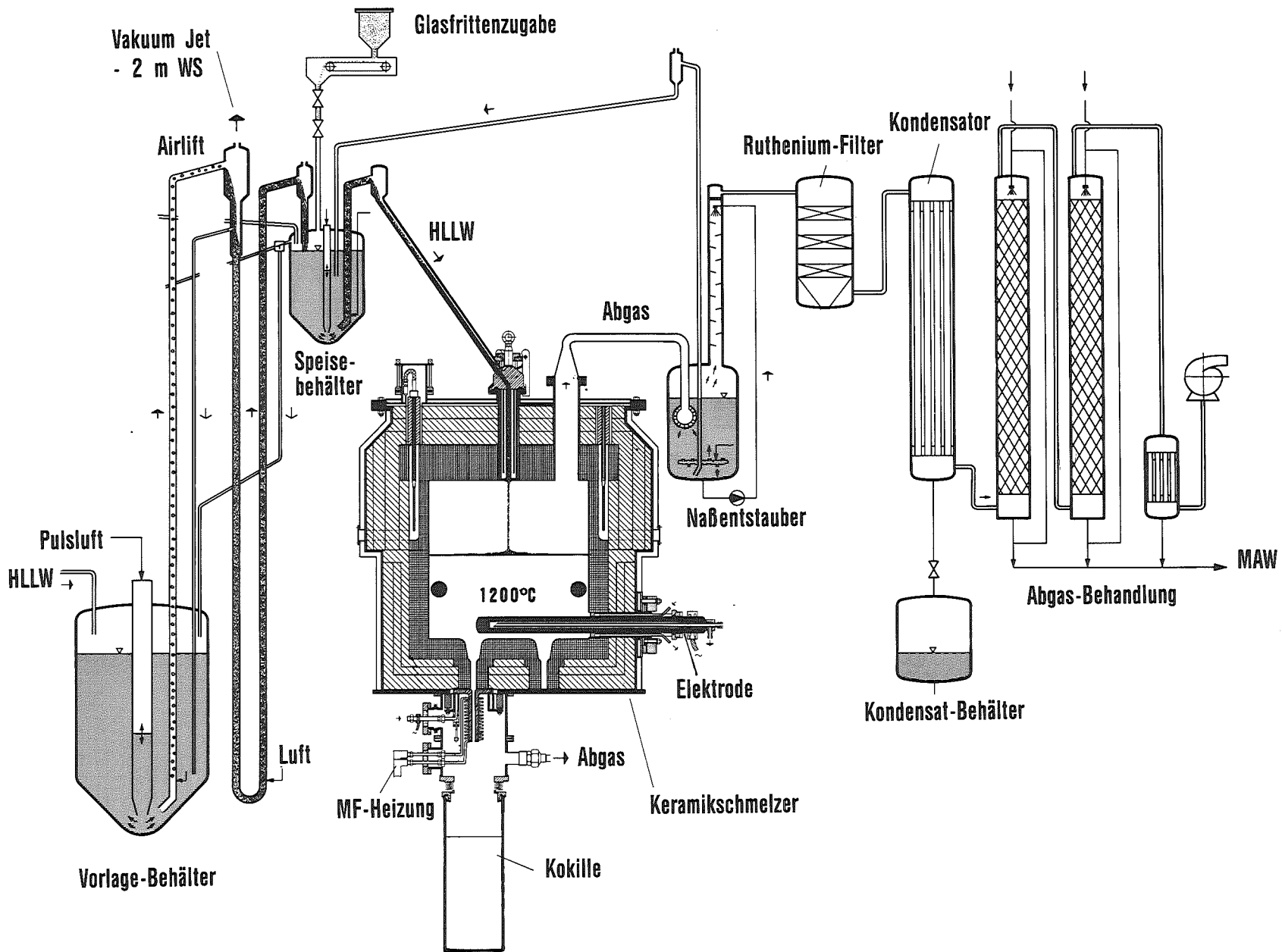


Abbildung 1: Schema der keramischen Glasschmelzanlage K I



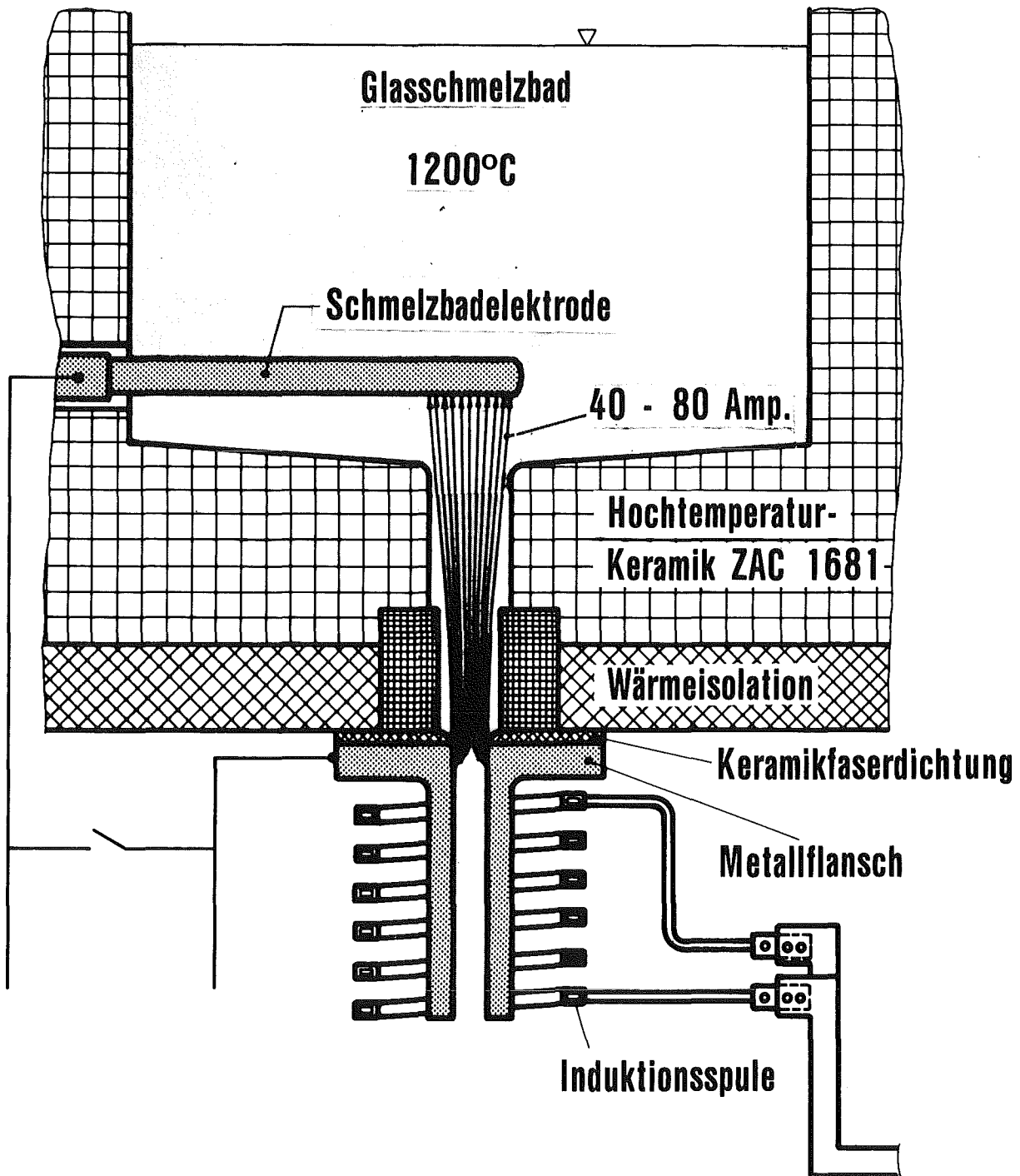


Abbildung 2: Bodenauslaufsystem des keramischen Glasschmelzers

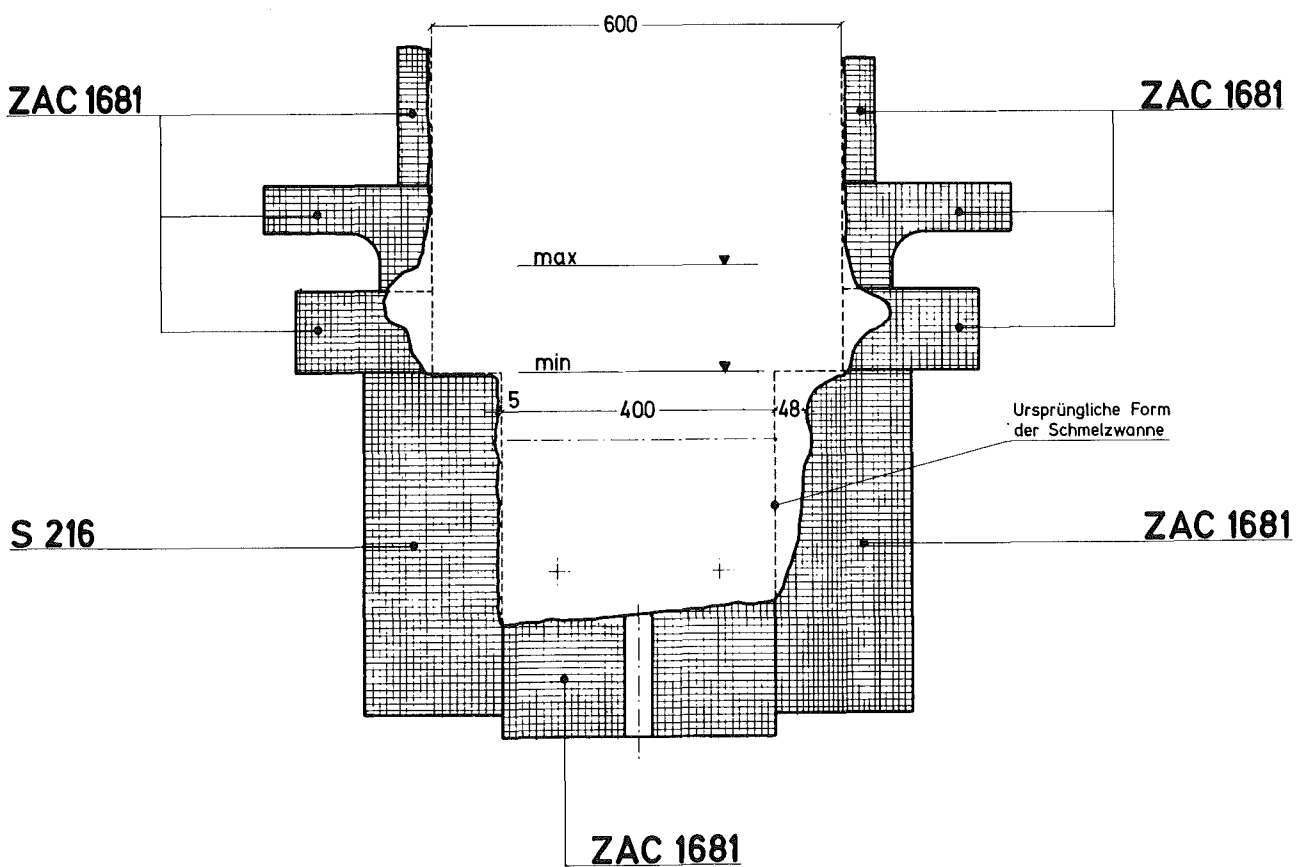
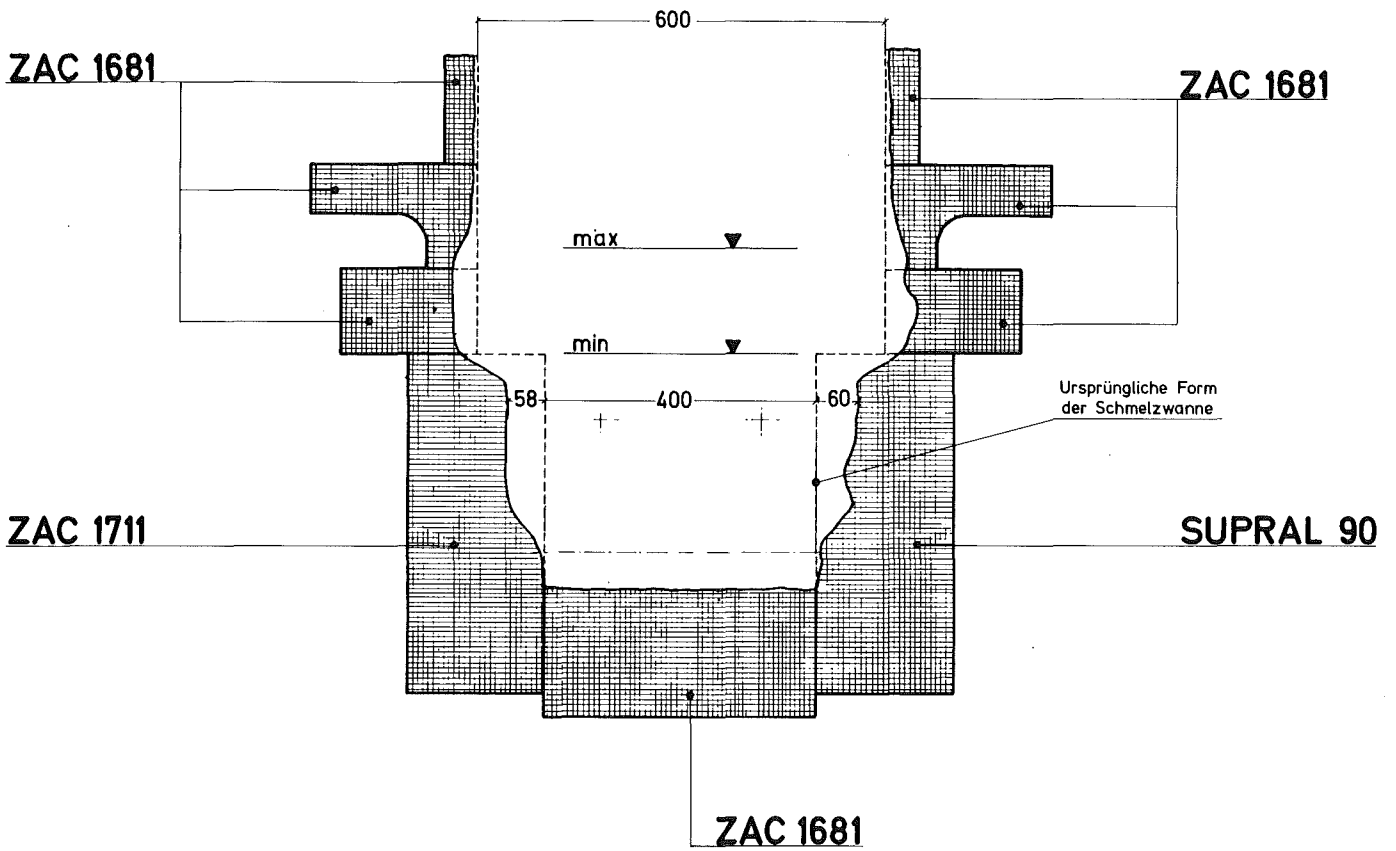
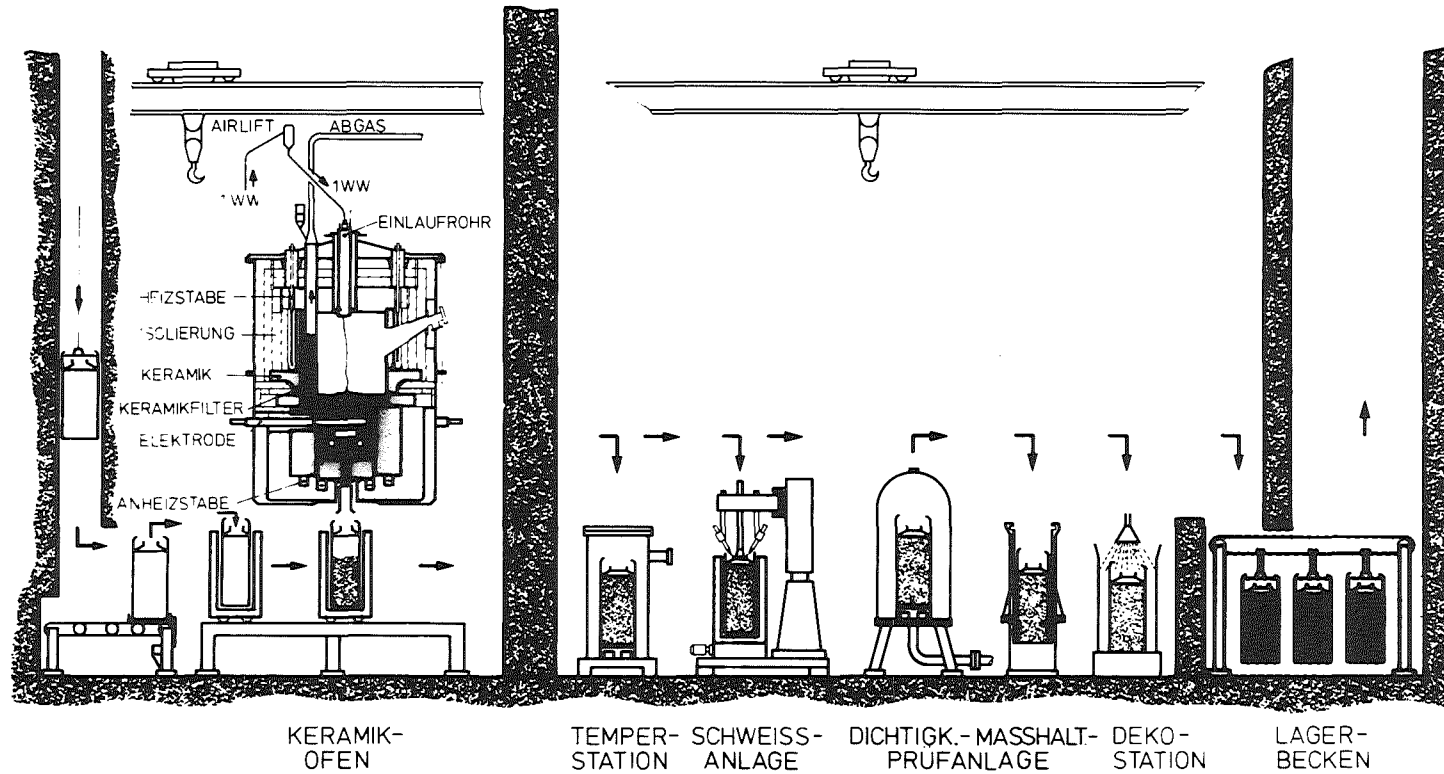


Abbildung 3: Korrosion am keramischen Schmelzer nach 2 1/2 Jahren Betrieb



- 112 -



## HANDHABUNGEN AM ENDLAGERBEHÄLTER (SCHEMATISCH)

Abbildung 4

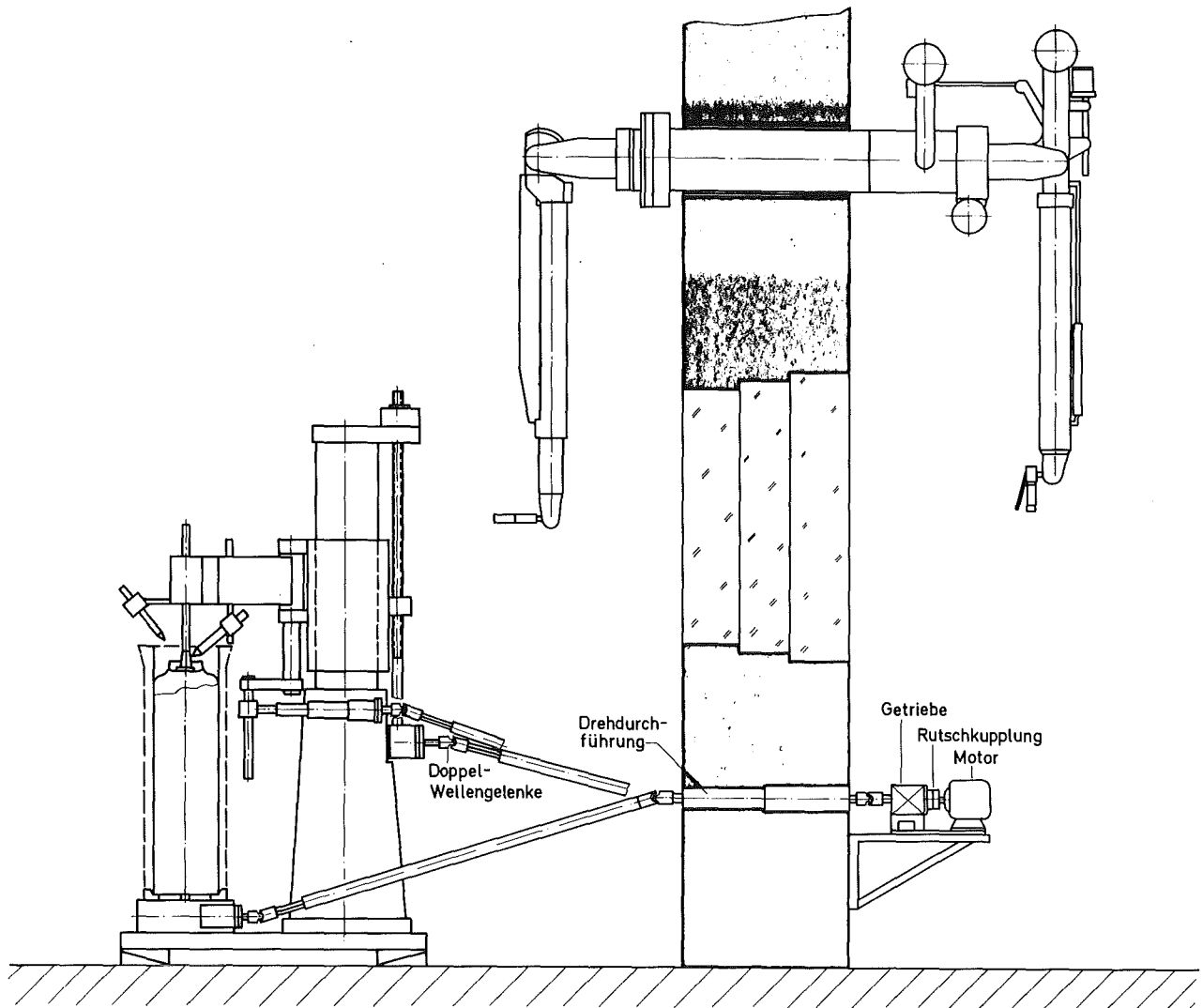
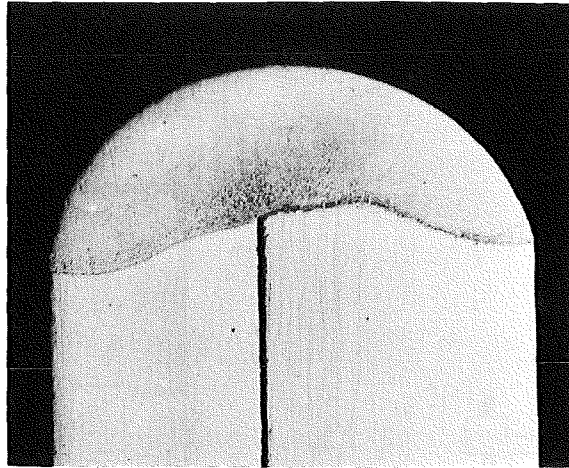


Abbildung 5: Anlage zum fernbedienten Verschweißen der mit Glas gefüllten Stahlkokillen (schematisch)



┆ 1 mm

Plasma - Schweißnaht

Mat. Nr. 1.4541

Stromstärke : 65 A

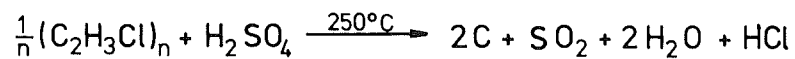
Brennerabstand : 4.5 mm

Einbrandtiefe : 2.2 mm

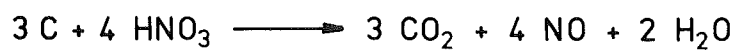
Abbildung 6: Schweißnaht einer  
Stahlkokille

### Chemische Reaktionen bei der Naßveraschung

- 1) Reaktion des organischen Materials (Beispiel PVC) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Carbonisierung):

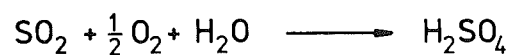
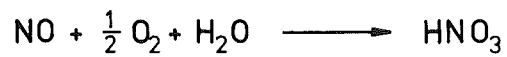


- 2) Oxidation des Carbonisierungsproduktes mit  $\text{HNO}_3$ :



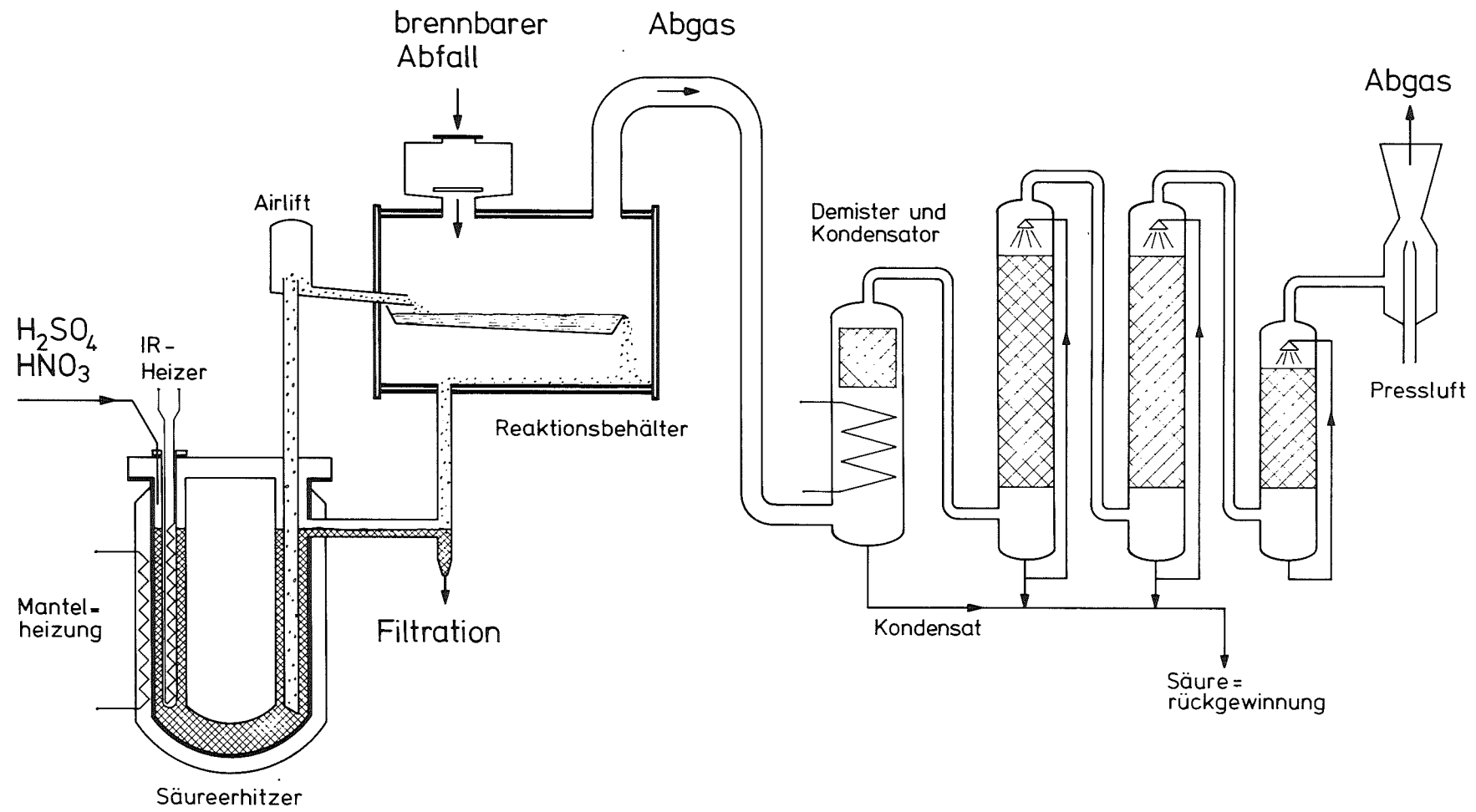
In Nebenreaktionen entstehen außerdem:  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$

- 3) Abgasbehandlung.  $\text{NO}$  und  $\text{SO}_2$  werden oxidiert und als  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert.



Diese Säuren werden recycelt.

Abbildung 7



Abfalloxidation  
und PuO<sub>2</sub>-Konversion

Abgasreinigung

Abbildung 8: Anlage zur naßchemischen Veraschung Pu-haltiger Abfälle (schematisch)

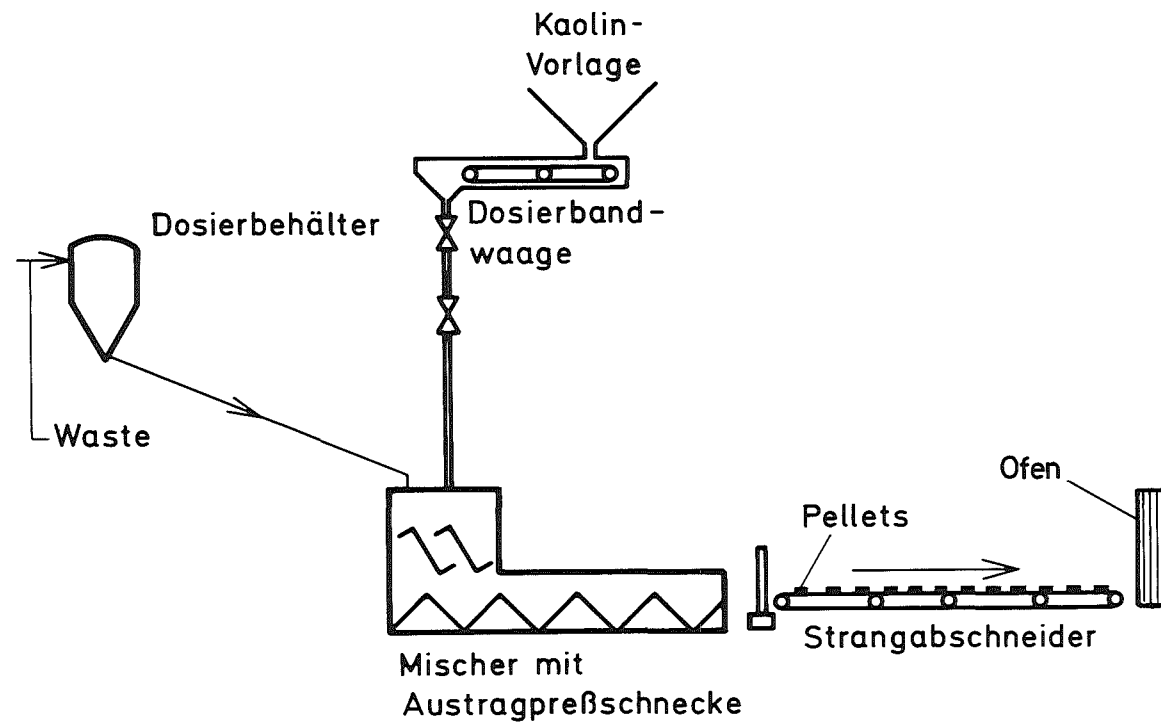


Abbildung 9: Schema der Anlage zur Fixierung radioaktiver Konzentrate in Keramik



Wechselwirkungen zwischen F+E-Arbeiten und der  
industriellen Planung für die deutsche  
Wiederaufarbeitungsanlage

Günter Koch  
Institut für Heiße Chemie  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Vortrag auf dem Statusbericht 1979 des  
Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Meine Damen und Herren,

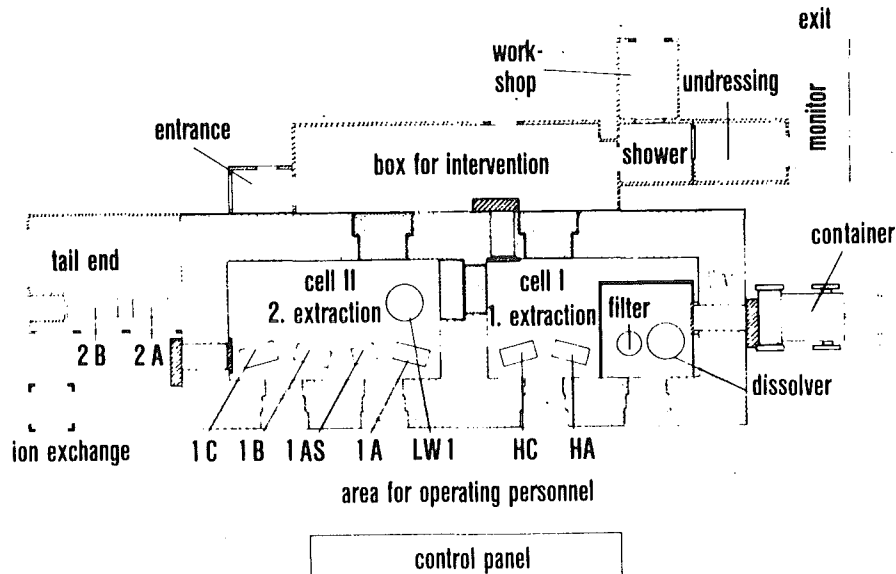
wenn ich dem Rechenschaftsbericht des Instituts für Heiße Chemie auf diesem dritten PWA-Statusbericht das Motto "Wechselwirkungen" voranstelle, so setze ich eine Tradition dieser Veranstaltung fort. Auf dem ersten Statusbericht, 1975, hat Herr Baumgärtner die chemisch-verfahrenstechnischen Entwicklungen zum Wiederaufarbeitungsprozeß dargestellt, die vor der Gründung des PWA und, das ist besonders wichtig, vor der Entwicklung eines Industriekonzeptes für eine deutsche kommerzielle Wiederaufarbeitungsanlage ausgeführt worden sind. Auf dem zweiten Statusbericht, 1977, wurde über den Stand der Technik und über Möglichkeiten der Verfahrensoptimierung bei der Behandlung des Auflöserabgases berichtet, über ein Arbeitsgebiet also, das wir erst aufgenommen haben, nachdem die Erarbeitung eines industriellen Konzeptes eingeleitet worden war. Es erscheint mir folgerichtig, wenn ich mich heute, sechs Jahre nach der Gründung des Projektes PWA und, das ist wiederum besonders wichtig, nachdem ein erster Entwurf des Industrieprojektes fertig vorliegt, der Frage zuwende, ob und in welcher Weise die Ergebnisse unserer Forschungs- und Entwicklungsarbeit in das technische Projekt eingeflossen sind: dies ist ja eigentliches Ziel, eigentlicher Erfolgsmaßstab technikorientierter Forschungsarbeit.

"Wechselwirkung" sagt aber mehr als nur "Einfließen", es sagt auch "Rückfluß", und dieser Aspekt ist für den Erfolg technikorientierter Forschungsarbeit von ähnlich hohem Rang. So beabsichtige ich aufzuzeigen, daß der Rückfluß von Erkenntnissen, Randbedingungen und Forderungen unserer Industriepartner anregend, ändernd, und nicht selten initiierend unsere Arbeit beeinflusst hat.

## Versuchseinrichtungen

Für die Beurteilung der Aussagefähigkeit von Forschungsergebnissen ist die Kenntnis der verfügbaren Arbeitsmittel wichtig. Die Versuchseinrichtungen des Instituts sind größtenteils in früheren Statusberichten und anderen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben worden, so daß eine stichwortartige Übersicht genügt:

An erster Stelle nenne ich die Milli, eine kleine, aber hochabgeschirmte und geometrisch kritischsichere Wiederaufarbeitungs-Laboranlage für den chemischen Verfahrensteil mit einem Durchsatz von 1 kg Brennstoff pro Tag und Zyklus. Herr Baumgärtner hat auf dem ersten PWA-Statusbericht die bis 1975 durchgeführten Milli-Kampagnen erörtert, Herr Ochsenfeld hat auf dem zweiten Statusbericht weitere Ergebnisse bekanntgegeben. Die seit 1975 durchgeführten Kampagnen sind in der Tabelle auf Seite 3 aufgelistet.



**Layout of the MILLI facility**

KAMPAGNE	REAKTORTYP (1)	BRENNSTOFF	ABBRAND (MWd /t)	KÜHLZEIT (Jahre)
9 (1975)	DWR	UO <sub>2</sub>	37 000	2,1
10 (1976)	DWR	UO <sub>2</sub>	33 000	0,7
11 (1977)	DWR SWR	UO <sub>2</sub> - PuO <sub>2</sub> (2)	7 000 - 26 000	1,5 - 2,5
12 (1977/78)	DWR	UO <sub>2</sub>	35 000	3,3
13 (1978)	DWR	UO <sub>2</sub> - PuO <sub>2</sub> (2)	32 000 - 46 000 (Spitze 53 000)	1,1
14 (1979)	SBR	UO <sub>2</sub> - PuO <sub>2</sub> (2)	Core 54 000 - 75 000 Blanket 2000	5

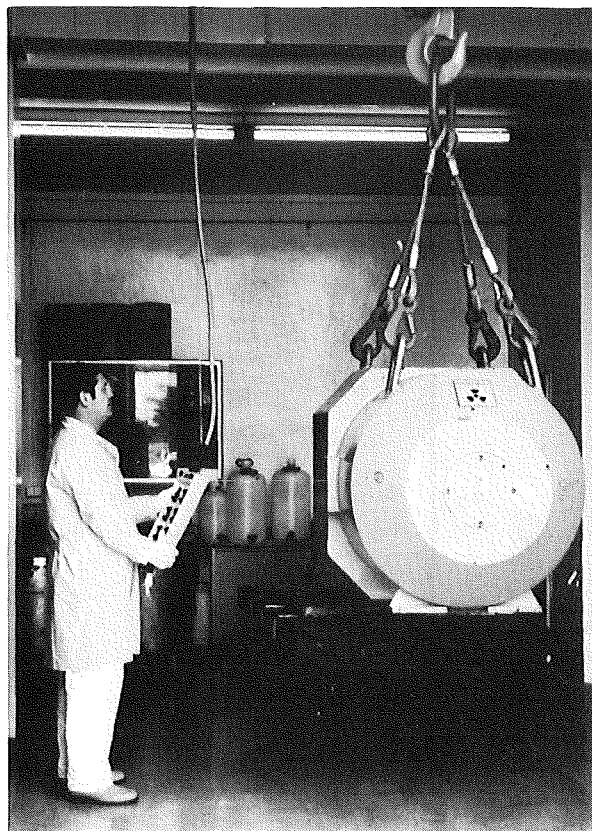
(1) DWR= Druckwasserreaktor (KWO, Obrigheim), SWR=Siedewasserreaktor (VAK, Kahl),  
SBR= Schneller Brutreaktor (DFR, Dounraey)

(2) Aus mechanisch gemischten Oxidpulvern hergestellt (Alkem)

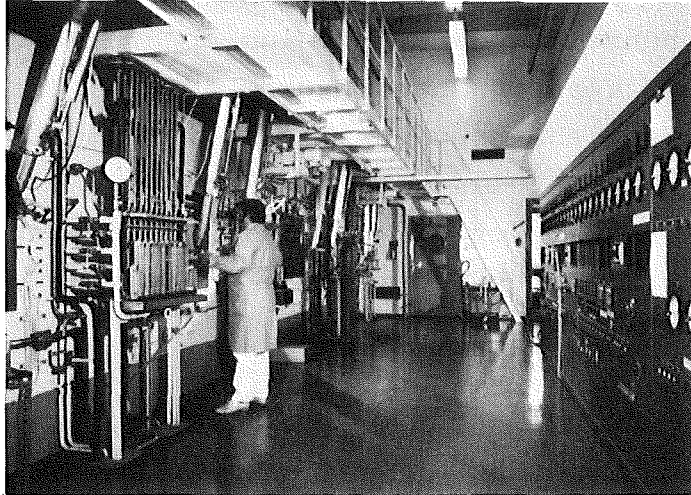


Aufarbeitungskampagnen in der MILLI seit 1975

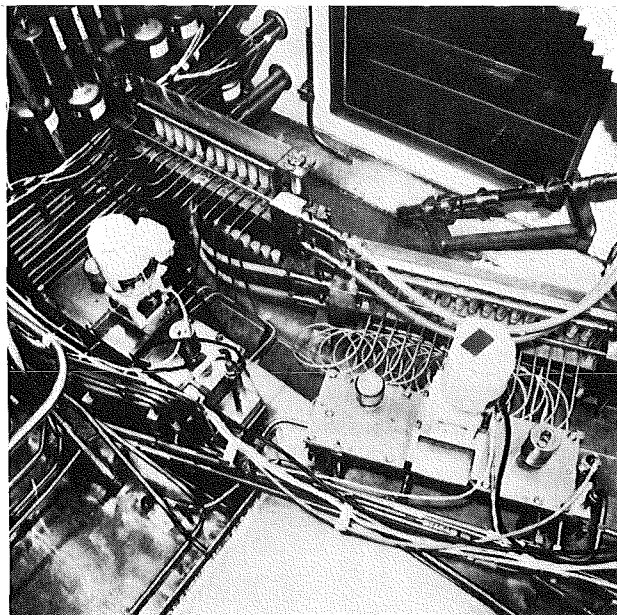
Ich möchte Sie auf einige Angaben der Tabelle besonders aufmerksam machen. Sie sehen, daß außer "normalen" LWR-Brennstoffen auch solche mit Plutonium als Spaltstoff, sogenannte "Plutonium-Rezyklierungsbrennstoffe", in der Milli verarbeitet worden sind. Unseres Wissens ist die Milli die einzige Anlage der Welt, die solchen Brennstoff bisher aufgearbeitet hat. Sie sehen ferner, daß in der Kampagne Nr. 13 solcher Brennstoff mit Abbränden ganzer Extraktionschargen bis zu 46000 MWd/t, einer einzelnen Auflösercharge sogar bis zu 53000 MWd/t, aufgearbeitet worden ist. Dies ist unseres Wissens der höchst- abgebrannte Leichtwasserreaktor-Brennstoff, der bisher jemals wiederaufgearbeitet wurde. Ich möchte betonen, daß sich der PUREX-Prozeß auch unter solch extremen Bedingungen vollständig bewährt hat.



**Milli Brennstofftransport**

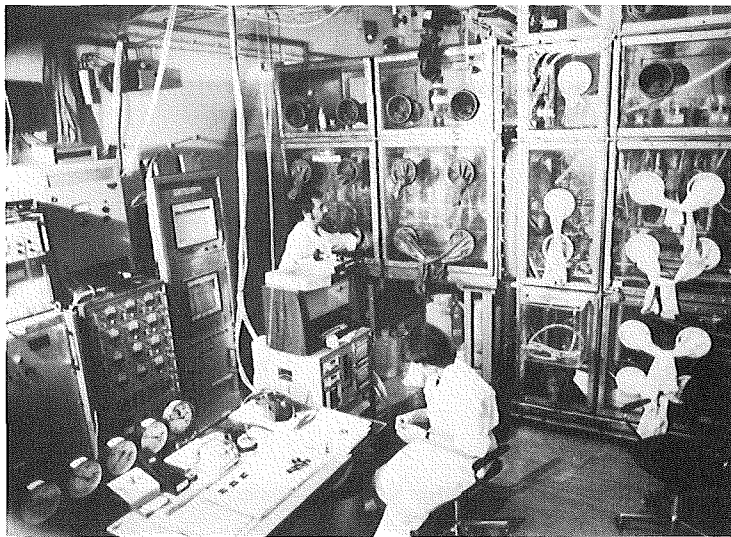


**Milli Bedienungsraum**

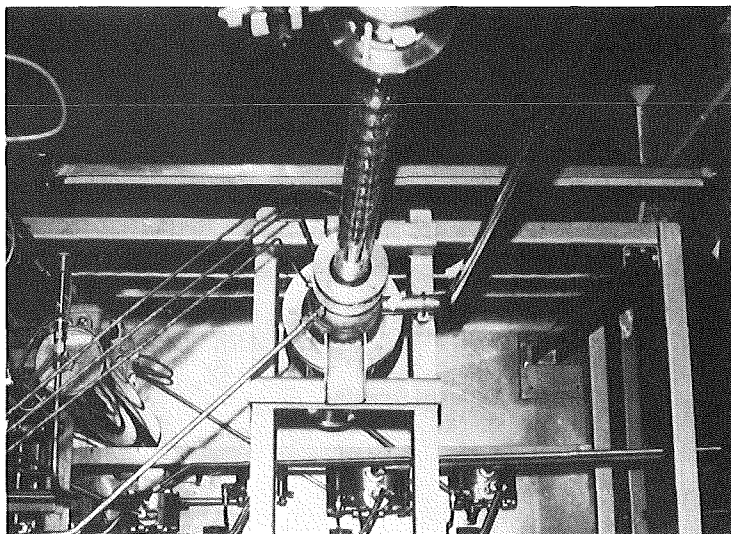


**Milli Mischabsetzer und Probenahme**

Als nächstes nenne ich den Plutonium-Apparateteststand PUTE. Ein Teil dieses Versuchsstands wurde 1978 in einem Dauertest des Elektrolyse-Mischabsetzers EMMA vor deren Einbau in die WAK betrieben. Der Hauptteil, der für Plutonium-Kolonntests vorgesehen ist, befindet sich im kalten Probetrieb für die TÜV-Abnahme. Wir hoffen, die Betriebsgenehmigung Anfang 1980 von den Landesbehörden zu erhalten.

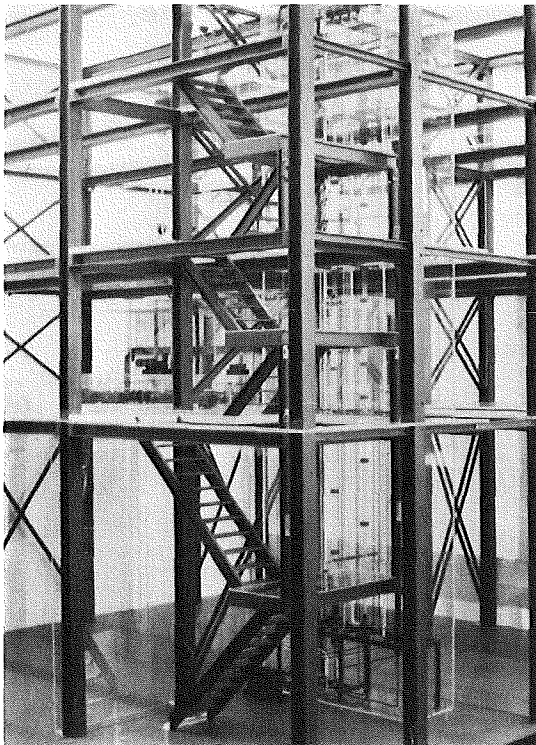


**Plutonium-Teststand für EMMA-Erprobung**

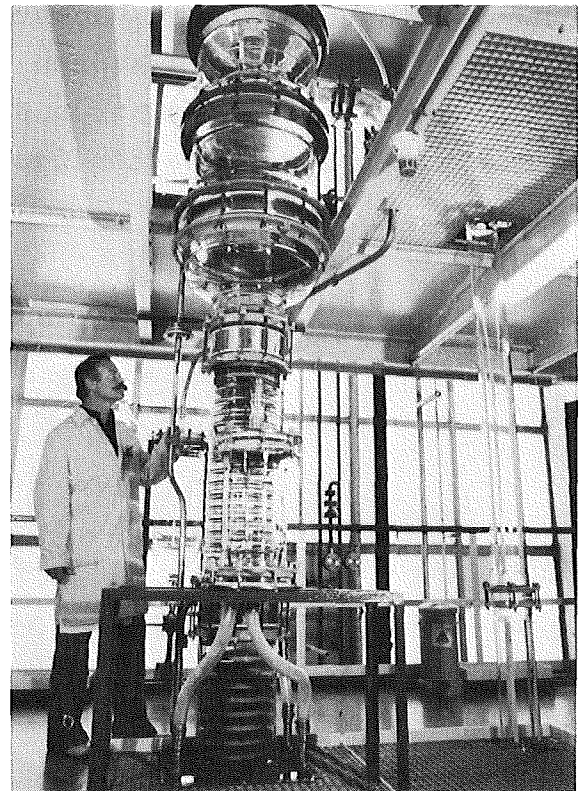


**Plutonium-Teststand Pulskolonne**

Auf dem Extraktionssektor betreiben wir weiter einen halb-technischen Uran-Kolonneteststand (UTE); eine Erweiterung in den vollen technischen Maßstab, die Kolonnen-Meß- und Testeinrichtung KOMET mit einer 30 cm Durchmesser-Kolonne, befindet sich im Aufbau.



**Plutonium-Teststand Modell**



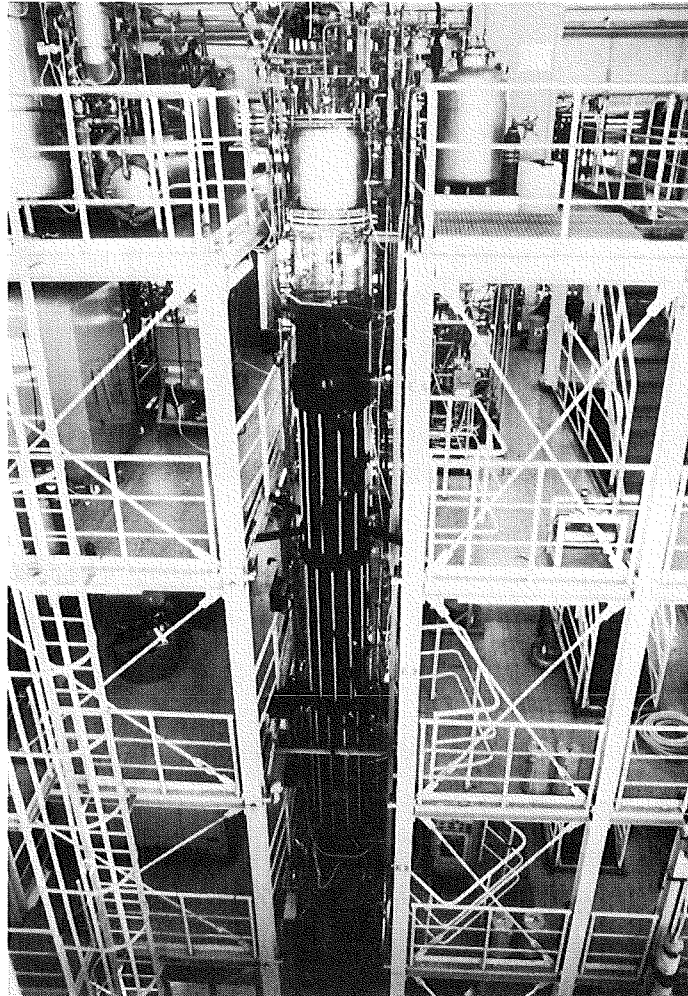
**KOMET II Pulskolonne**

Für Untersuchungen zur Auflöser-Abgasreinigung betreiben wir den halbtechnischen Head-End-Teststand (HET); diese Arbeiten wurden erst 1974 auf den dringlichen Wunsch der KEWA aufgenommen. Die Krypton-Abtrennung schließlich wird gemeinsam mit der Abteilung Ingenieurtechnik an dem Teststand KRETA (Krypton-Entfernungs-Tieftemperatur-Anlage) und der damit gekoppelten Vorreinigungsanlage ADAMO (Adsorption an Molekularsieben) erprobt, auch bei der Planung dieser Einrichtung war der Industriepartner eingeschaltet.



Chemisches Head-End: Auflösung und Auflöserabgasbehandlung

Ich gehe über zum Rechenschaftsbericht wichtiger Entwicklungsergebnisse und beginne mit der Brennstoffauflösung und der Auflöserabgasbehandlung. Die Auflösung "normaler" LWR-Brennstoffe erfolgt problemlos, das heißt unter Hinterlassung nur geringer Mengen an unlöslichen Rückständen, die nahezu frei von Spaltstoffen sind. Alle späteren Milli-Kampagnen haben diese Erfahrung aus den früheren Kampagnen voll bestätigt; die chemischen Eigenschaften des  $UO_2$  ließen anderes auch nicht erwarten.



**Abgasreinigungs-Teststand HET**

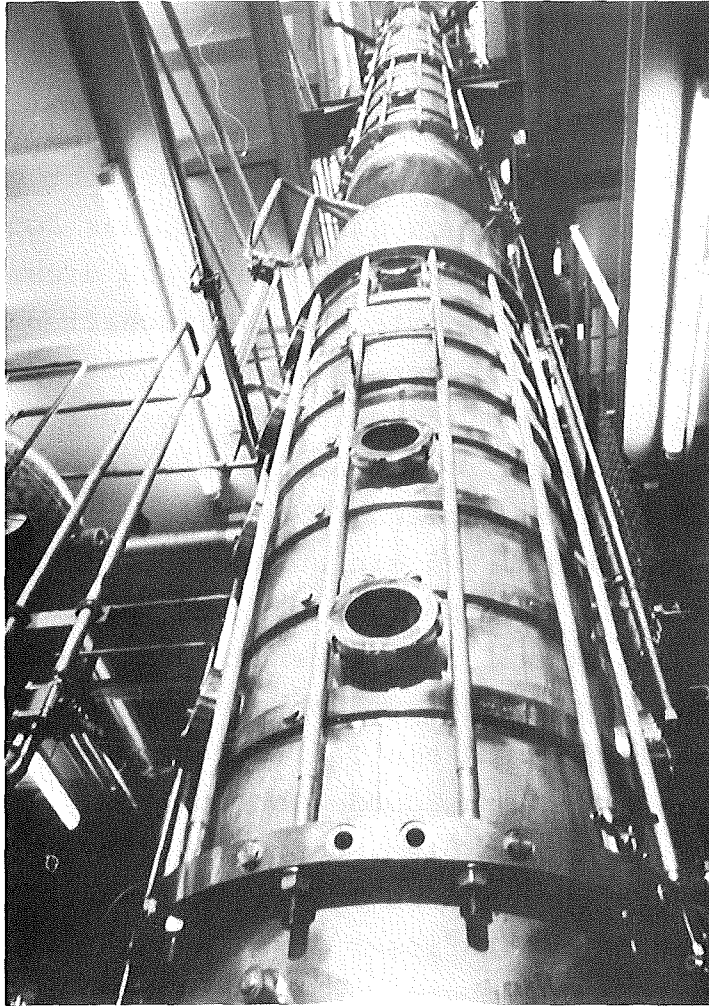
Probleme kann es geben bei der Auflösung von Plutoniumbrennstoffen, also Plutonium-Rezyklierungs- und Schnellbrüterbrennstoffen. Bekanntlich ist reines  $\text{PuO}_2$  in fast allen Lösemitteln unlöslich, die technisch bedeutsamste Ausnahme ist Flußsäure. Als sich die Brennelementindustrie in den sechziger Jahren entschloß, ihre Pu-Brennstoffe aus Pulvergemischen der reinen Ausgangsstoffe  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  herzustellen, stellte sie uns damit vor die Aufgabe, nach einer geeigneten Lösemethode zu suchen. Das Problem wurde dringlich, als 1976 die Frage anstand, mehrere Tonnen bestrahlten Pu-Rezyklierungsbrennstoffs aus den Kernkraftwerken Obrigheim und Kahl in der WAK aufzuarbeiten, und die GWK uns mit der Ausarbeitung eines Fließschemas beauftragte. Die Untersuchung solcher aus Pulvermischungen hergestellter Plutonium-Rezyklierungsbrennstoffe zeigte zwar, daß die Löslichkeit des Plutoniumanteils in Salpetersäure mit steigendem Abbrand zunimmt, doch selbst bei den höchsten in einem LWR erzielbaren Abbränden noch nicht als voll befriedigend angesehen werden kann. Der einzige technisch grundsätzlich gangbare Weg würde dann darin bestehen, Salpetersäure-Flußsäure-Mischungen für die Auflösung solcher Brennstoffe anzuwenden, eventuell in Form einer Nachauflösung der ungelösten Rückstände. Die WAK ist für die Anwendung von Flußsäure aber nicht ausgelegt. Doch auch für eine neu zu errichtende Anlage kann Flußsäure wegen ihrer hohen Korrosionswirkung guten Gewissens nicht empfohlen werden.

Es war daher naheliegend, das Problem ein wenig auf den Brennelementhersteller abzuwälzen, wenn Sie so wollen nach dem Grundsatz des Verursacherprinzips. Bekanntermaßen sind  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Mischkristalle mit mäßigen Pu-Gehalten in Salpetersäure hinreichend schnell löslich. Dies ist der Grund, weshalb die Löslichkeit der Mischpulver-Brennstoffe mit steigendem Abbrand, und das heißt auch mit steigender Hochtemperatur-Standzeit im Reaktor, zunimmt. Also ist es erforderlich, gut löslichen

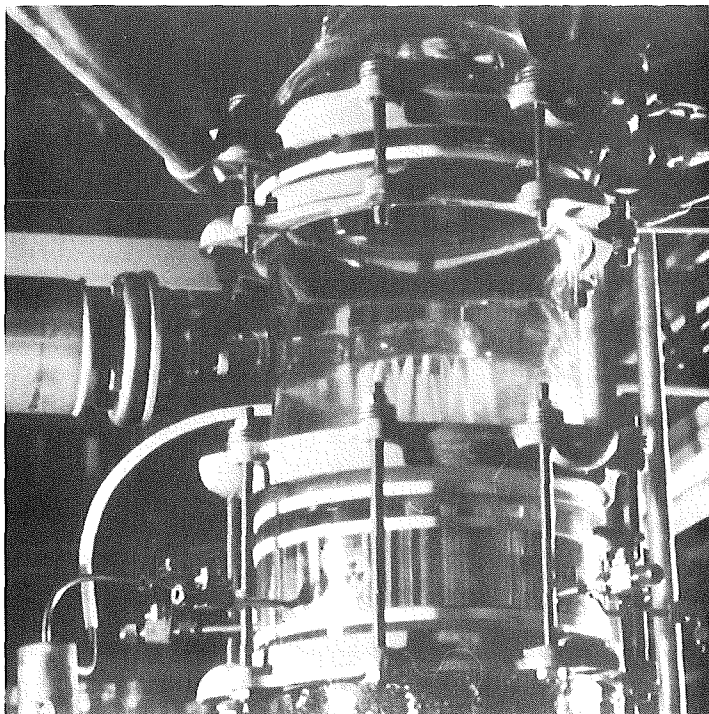
Brennstoff durch möglichst gute a-priori-Mischkristallbildung zu erzeugen. Wege dazu gibt es. So wußten wir aus der ersten Schnellbrüter-Aufarbeitungs-Kampagne in der Milli (1973), wo englischer Brennstoff aus dem Dounreay-Brutreaktor aufgearbeitet wurde, der durch gemeinsame Fällung von Uran und Plutonium hergestellt worden war, daß solcher "kopräzipitierter" Brennstoff glatt und weitgehend rückstandsfrei in Salpetersäure gelöst wird. Wir haben deshalb unsere Nöte mit dem Mischpulver-Brennstoff mit der Fa. Alkem diskutiert und Verständnis gefunden, denn mittlerweile hat die Alkem ein eigenes Verfahren zur Herstellung eines in Salpetersäure gut löslichen Plutoniumbrennstoffs entwickelt.

Die Auflöserabgasreinigung hat Herr Baumgärtner auf dem letzten Statusbericht dargelegt, die seither angefallenen Ergebnisse besonders im Hinblick auf die Jodbehandlung bei der Auflösung wird Herr Henrich am späteren Nachmittag vortragen. Ich kann mich deshalb auf ein kurzes Resumé beschränken. Die Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet wurden, wie ich schon erwähnt habe, auf den dringlichen Wunsch und mit Unterstützung der Fa. KEWA aufgenommen. Sie haben ihren Ursprung und ihre Begründung in den gegenüber existierenden Wiederaufarbeitungsanlagen erheblich verschärften Auflagen bezüglich der Rückhaltung radioaktiver Schadstoffe. Für das Abgas bedeuten diese Auflagen insbesondere eine weitgehende Rückhaltung der Isotope Jod-129 und Krypton-85 - eine Auflage, die bisher in keiner anderen Wiederaufarbeitungsanlage erfüllt werden muß. Damit stellte sich die Frage: welche Abänderungen in der Abgasbehandlung sind erforderlich, um diese Auflagen zu erfüllen, und zwar in einer hinsichtlich des technischen Aufwandes vertretbaren Weise zu erfüllen ?

Für die Rückhaltung des Jods wurde eine geeignete Verfahrensweise im Head-End-Teststand erprobt und weitgehend optimiert;



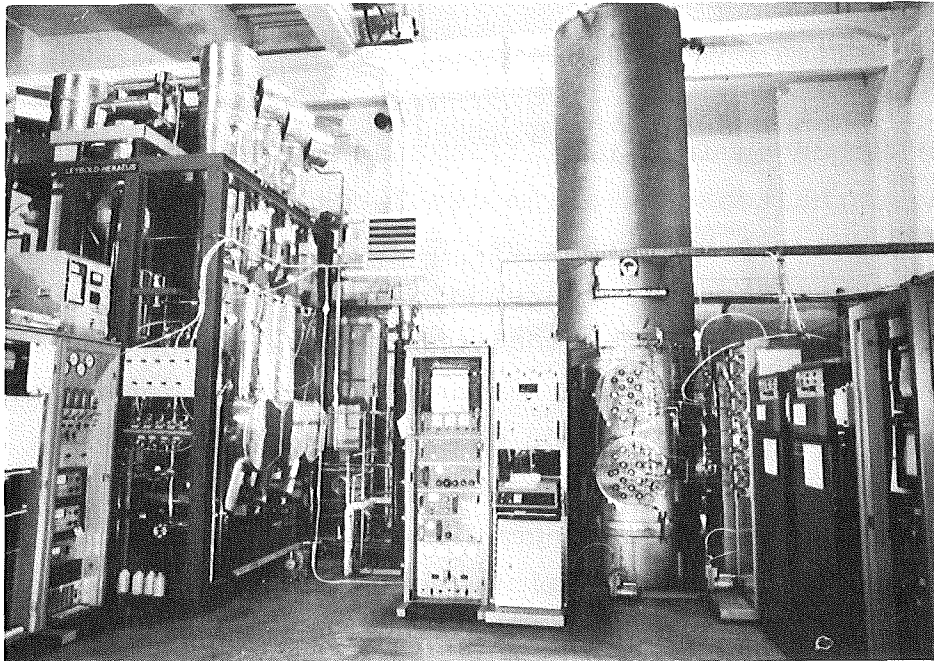
**Abgaswäscher zur Stickoxid- und Jod-Rückhaltung**



**Jod-Desorptionskolonne**

sie ist bei der industriellen Planung des Entsorgungszentrums berücksichtigt worden. Diese Verfahrensweise geht von der Prämisse aus, daß es technisch günstig ist, das Jod in einem einzigen Prozeßstrom zusammenzufassen und aus diesem herauszufiltern. Angesichts der chemischen Eigenschaften des Jods kommt hierfür praktisch nur der Auflöser-Abgasstrom in Frage. Jod kann durch hinreichend langes Kochen aus der Brennstofflösung abgetrieben werden, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer chemischen Zusatzbehandlung. Vorteilhafterweise wird unter Rückfluß gearbeitet und ein aufsteigender Kühler verwendet, weil dann als Transportgas für den Austrag des Jods der destillierende Wasserdampf selbst benützt und der zusätzliche Fremdgasstrom klein gehalten werden kann. In der anschließenden Stickoxid-Waschkolonne wird ein Teil des Jods aus dem Gasstrom herausgewaschen. Der entscheidende Schritt, um diesen unerwünschten Effekt zu überspielen, besteht darin, daß man die mit der Waschsäure zurückgewaschene Jodmenge klein hält und die Säure dann direkt in den Auflöser für die nachfolgende Auflösung zurückführt. Bei geeigneter Auslegung und Betriebsweise der Stickoxid-Waschkolonne wird weniger als 10 % des Jods in die Waschsäure zurückgewaschen, so daß die Rückführung dieser Säure keine nennenswerte Akkumulierung des Jods im Auflöser zur Folge hat.

Die Entwicklungsarbeiten zur Krypton-85-Rückhaltung sind in dem heute hier ausgelegten Sonderheft der KFK-Nachrichten beschrieben, ich kann mich daher kurz fassen. Zur Zeit werden diese Untersuchungen an den "kalten" Testständen KRETA / ADAMO ausgeführt. Von hier führt eine direkte Entwicklungslinie über die "heiße" Abgasreinigungs-Versuchsanlage AZUR an der WAK, deren Planung weitgehend abgeschlossen ist, bis hin zur Abgasreinigungsanlage für das Entsorgungszentrum. Vorläufige Erkenntnisse aus dem Betrieb der Kaltanlagen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



### KRETA

- Der Dekontaminationsfaktor der ersten Kolonne bezüglich Krypton beträgt mehr als 1000.
- Die Abtrennung des inaktiven Xenons vom Krypton in der zweiten Kolonne erfolgt mit hoher Reinheit des Xenons, so daß dieses unmittelbar an die Umgebung abgegeben werden kann
- Die Gas-Vorreinigung von ausfrierbaren Bestandteilen, wie Wasser und  $\text{CO}_2$ , durch Adsorption an Molekularsieben, hinterläßt weniger als 1 ppm dieser Substanzen im Gasstrom. Das Regenerieren des Molekularsiebs konnte so weit optimiert werden, daß das Hauptspülgas weniger als 0,1 % des absorbierten Kryptons enthält und an die Umgebung abgegeben werden kann.

### Chemisches Fließschema

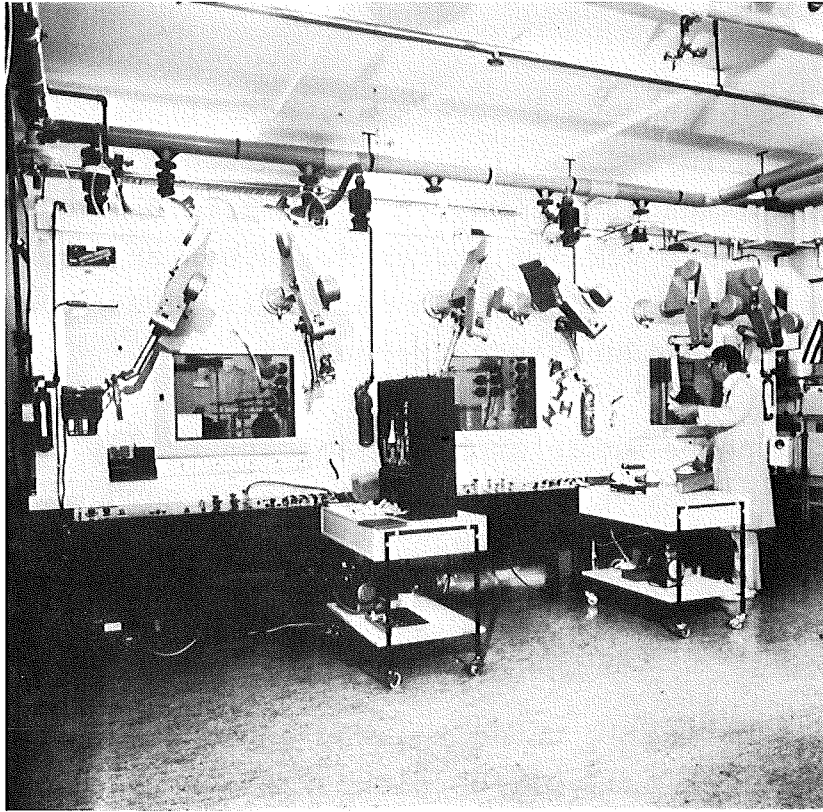
Die Untersuchungen in der Milli haben außer dem Studium des Auflösungsverhaltens vor allem den Zweck, den PUREX-Prozeß, also das chemische Herzstück der Wiederaufarbeitung, für die denkbar hochstradioaktiven Brennstoffe zu optimieren - dies bedeutet Brennstoffe höchstmöglichen Abbrands und kürzestmöglicher Kühlzeit. Die hier gemachten Erfahrungen erlaubten uns schon 1975, Grundzüge für das chemische Fließschema einer kommerziellen LWR-Anlage vorzuschlagen; 1977 ist es veröffentlicht worden. Diese Erfahrungen, die sich in allen späteren Kampagnen bestätigt haben, sind, neben anderen, bei der Erstellung des Fließschemas für das Entsorgungszentrum durch die KEWA berücksichtigt worden. Sie wissen vielleicht aus dem Gorleben-Hearing, wo diese Einzelheit, wie ich meine, weit über das gebührende Gewicht hinaus behandelt wurde, daß die sogenannte "Crud"-Bildung, also die Möglichkeit der Erzeugung radiogener Schlämme im Extraktor, in der Vergangenheit eine Zeitlang als ein betriebliches Problem für eine kommerzielle Anlage erschien. Schon 1975 wurde publiziert, wie man dieser Erscheinung selbst unter verfahrenstechnisch ungünstigen Bedingungen (wie sie die Milli wegen ihrer Miniaturisierung bietet), mittels eines geradezu simplen chemischen Tricks Herr wird, nämlich durch eine mäßige Heraufsetzung der organischen Uranbeladung und der wäßrigen Säurekonzentration gegenüber den bisher üblichen Werten. Das chemische Fließschema für das Entsorgungszentrum ist, aus durchaus einleuchtenden betrieblichen Überlegungen und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Anwendung gepulster Siebbodenkolonnen im ersten Zyklus zusätzlichen Spielraum schafft, dieser Empfehlung nicht in vollem Umfang gefolgt; auch dies ist bei dem "Hearing" bekanntlich angesprochen worden.

Es war deshalb besonders interessant, den Fließschemaentwurf der KEWA einmal in der Milli mit authentischem Brennstoff genau nachzuprüfen (Kampagne 12:  $UO_2$ , 35000 MWd/t, 3 Jahre Kühlzeit). Auch diese Kampagne verlief, trotz der schon angesprochenen verfahrenstechnischen Pönalen in der Milli, ohne daß eine bedrohliche Crud-Bildung aufgetreten wäre.

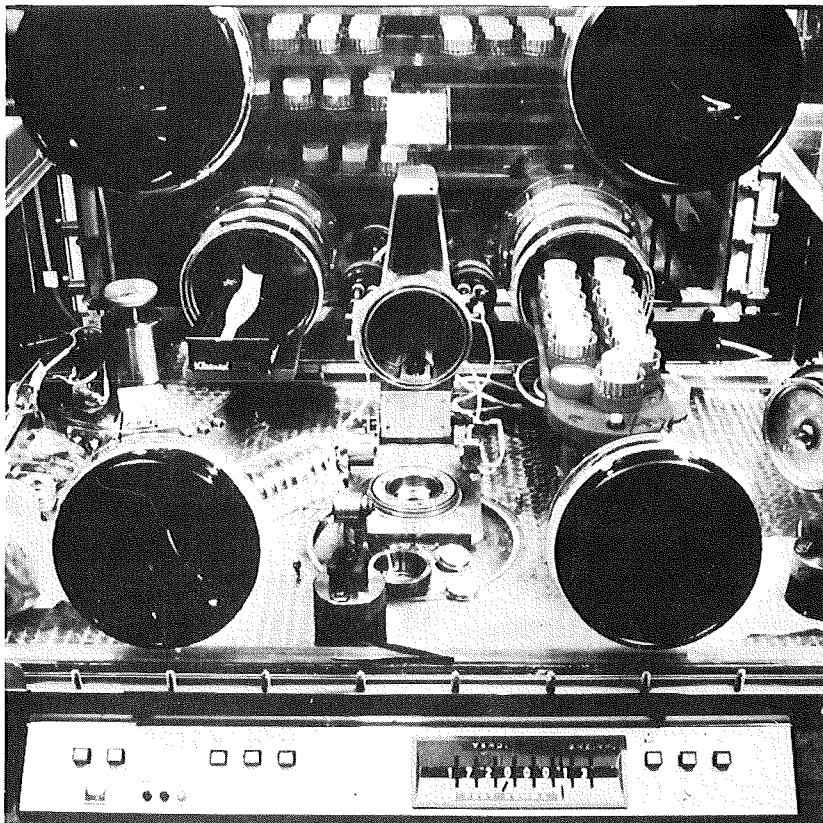
Bei dieser Kampagne wurde auch die Abtrennung des Tritiumwassers im hochaktiven Zyklus experimentell nachgeprüft. Wie aufgrund theoretischer Überlegungen zu erwarten, wurde das Tritium mit einem Dekontaminationsfaktor von etwa 100 aus den Produktströmen entfernt und in den HAW geführt.

Es ist an dieser Stelle unumgänglich, ein Wort zu den Leistungen unseres Analytik-Bereiches zu sagen. Es ist eine alte Erfahrung in der chemischen Industrie, daß das Verdienst der Analytik am Produktionsergebnis des Betriebs gewöhnlich nicht die volle gebührende Würdigung findet. Tatsächlich ist die Analytik normalerweise die Voraussetzung für die Betriebsoptimierung und für die Aufrechterhaltung der Betriebsqualität. Für einen Forschungsbetrieb gilt dies verstärkt, denn wir benötigen ja nicht nur eine Analyse des Betriebsergebnisses "Produkt" und "Verlust", vielmehr bedürfen zahlreiche Verfahrenszwischenstufen einer genauen und vor allem auch prompten Durchleuchtung. Der Analytik-Bereich des Instituts erbringt zur Zeit rund 20000 Analysen radioaktiver Materialproben pro Jahr. Es ist verständlich, daß eine solche Leistung nur durch weitgehende Rationalisierung der eingesetzten Verfahren möglich war, wir verfolgen deshalb diesen Weg konsequent weiter. Zusätzlich werden jährlich etwa 4000 Analysen organischer Substanzen allein für Wiederaufarbeitungs-Untersuchungen erbracht.





Analytikzellen



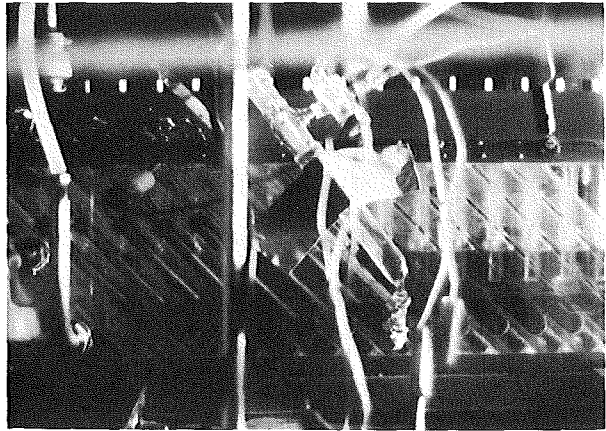
Röntgenfluoreszenz-Analyse

### Neue Verfahrensweisen im PUREX-Prozeß

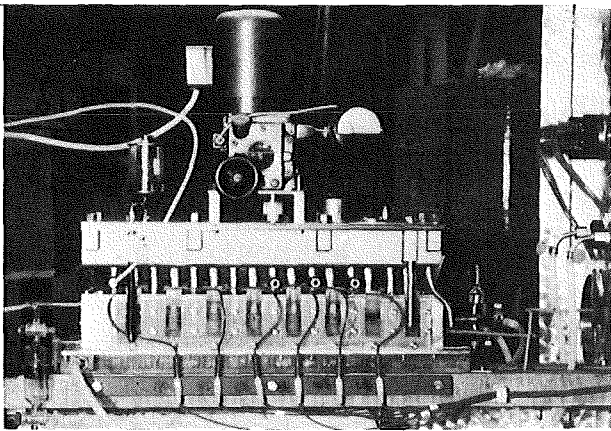
Lassen Sie mich übergehen zu einem kurzen Rechenschaftsbericht über den Stand der Arbeiten zur Minimierung der mittel- und schwachaktiven Abfallströme und zur chemikalienfreien Uran-Plutonium-Trennung. Sinn und Zweck dieser Entwicklungen, wie auch die chemisch-technischen Verfahrensweisen, sind auf dem letzten Statusbericht erläutert worden: ich brauche dies nicht zu wiederholen. Im Hinblick auf den Gesichtspunkt "Wechselwirkungen" ist es aber vielleicht von Interesse, einmal die Ursprünge dieser Arbeiten ins Gedächtnis zurück zu rufen. Schon während der Bauphase der WAK, lange ehe an ein besonderes Wiederaufarbeitungsprojekt zu denken war, hatte es ja eine Zusammenarbeit zwischen Industrie (GWK) und staatlicher Forschung (KfK) gegeben - lose aber wirksam koordiniert vom "Arbeitskreis Brennstoffaufarbeitung" (ABA), der das "Entwicklungsprogramm Brennstoffaufarbeitung" (EBA) betreute. Damals, 1967, stand u.a. der Gedanke einer künftigen Weiterentwicklung der WAK zur Brüter-Aufarbeitungsanlage im Vordergrund, und schon damals machte man sich Sorgen, ob die konventionelle U/Pu-Trennung hierfür geeignet sei. So lesen wir in der von KfK und GWK gemeinsam erarbeiteten 1. Fassung des Entwicklungsprogramms Brennstoffaufarbeitung vom Dezember 1967 unter dem Programmpunkt "1.9.2 Ausarbeitung neuer Methoden für die U/Pu-Trennung" unter anderem:

"Auf lange Sicht müssen jedoch bessere Methoden gefunden werden, die die Nachteile des Uran(IV) vermeiden ....., z.B. kathodische Reduktion im aktiven Prozeßstrom, Anwendung anderer reduzierender Ionen usw."

Und im ersten Statusbericht des Entwicklungsprogramms Brennstoffaufarbeitung vom Mai 1969 findet sich im Kapitel "II.2 Veränderungen im Verlauf der Arbeiten des Jahres 1968" folgende Angabe:



Labor-EMMA (1968)



MILLI-EMMA (1971)



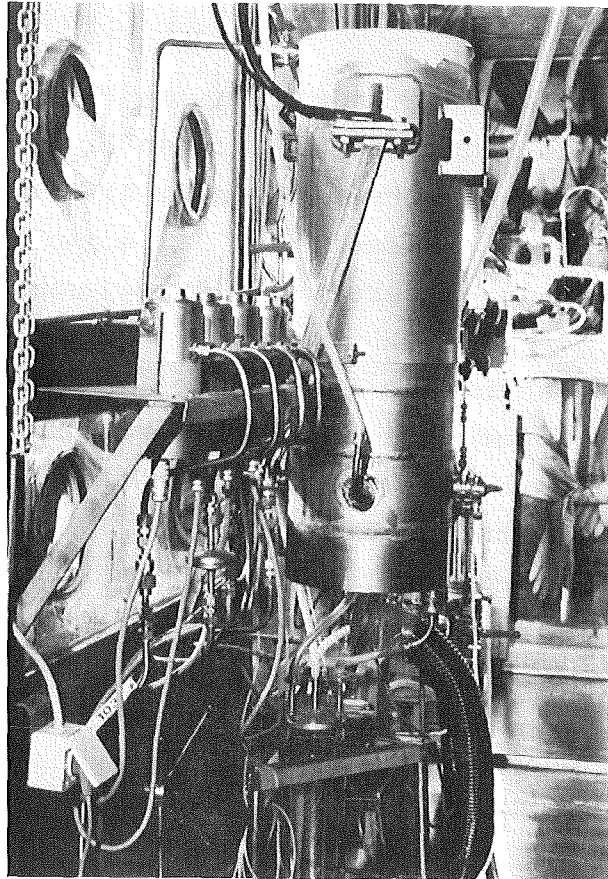
WAK-EMMA (1978)

"1.9.2 Elektrolytische Reduktion von Plutonium(IV)-Nitrat. Die kathodische Reduktion im aktiven Prozeßstrom hat sich in ersten aktiven Laborversuchen im IHCH als aussichtsreiches Verfahren erwiesen. Der Bau einer Prototyp-Apparatur kann daher bereits 1971 beginnen."

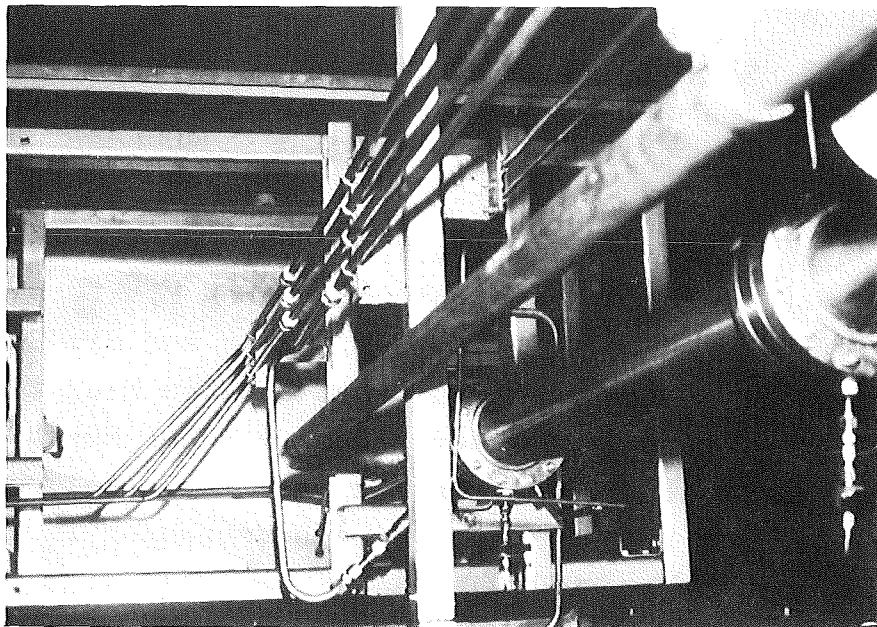
Was damals vor 12 Jahren als gemeinsames Entwicklungsvorhaben von Industrie und Forschungszentrum begann, hat heute seinen ersten industriellen Einsatz bestanden. Nachdem 1978 ein abschließender 1000-Stunden-Dauertest des Elektro-Mischabsetzers "EMMA" samt zugehöriger Plutonium-Rückoxidationseinheit "ROXI" im Plutonium-Teststand erfolgreich abgelaufen war, wurden die Apparate an die GWK übergeben und während der Interventionsphase 1978/79 in den 2. Plutonium-Zyklus der WAK eingebaut. Inzwischen tun EMMA und ROXI dort zur Zufriedenheit des Betreibers ihren Dienst.

Für das Entsorgungszentrum ist für den 1. Extraktionszyklus und für die Plutonium-Reinigungszyklen die Anwendung gepulster Siebbodenkolonnen vorgesehen. Somit stellte sich die Aufgabe, die "EMMA"-Technik auf Kolonnentechnik zu übertragen. Das Ergebnis war die Elektro-Kolonne "ELKE", die nach ausgiebiger Kalterprobung im Uran-Teststand inzwischen zur Plutoniumerprobung in den erweiterten Plutoniumteststand eingebaut wurde; wir hoffen auf die baldige Erteilung der behördlichen Betriebsgenehmigung.

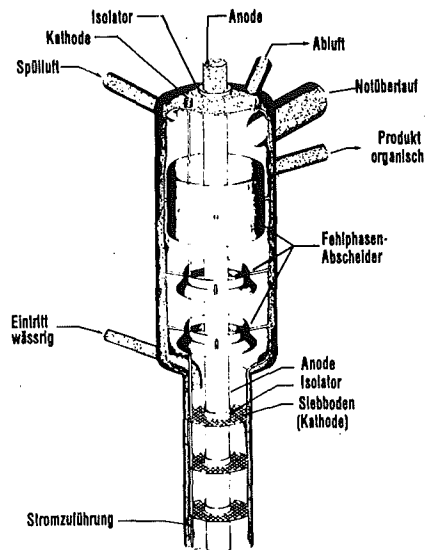
Die Lösungsmittelwäsche mittels Hydrazin, bei anschließendem Abbau des gebildeten Hydrazin-nitrats durch Elektrooxidation, ist ein entscheidender Schritt in Richtung auf die Erzeugung "salzfreier" Waste-Lösungen und damit auf die Minimierung des MAW. Die Heißepröfung des Verfahrens im MILLI-Maßstab ist abgeschlossen, kalte Technikumsversuche sind erfolgreich gelaufen. Die GWK beabsichtigt, dieses Verfahren in die WAK



**ROXI**



**ELKE Elektrokolonne im Pu-Teststand**



GK IHCH  
Elektrolytische, gepulste Siebbodenkolonne, (ELKE)

einzubringen und im täglichen Betriebseinsatz zu erproben. Entsprechende Vorarbeiten sind in Zusammenarbeit zwischen GWK und IHCH im Gange. Einzelheiten dieses Verfahrens wie auch des elektrochemischen Denitrrier-Verfahrens für MAW wird Herr Heilgeist heute nachmittag besprechen, so daß sich weitere Ausführungen meinerseits erübrigen.

### Planungsbeiträge

Meine Damen und Herren, ich habe im Laufe meines Rechenschaftsberichtes zu zeigen versucht, an welchen Stellen F+E-Beiträge für die Planung der Industrieanlage nutzbar gemacht werden können in Form der Bereitstellung und Erprobung von Verfahrenswesen oder Apparaten. Ich möchte am Ende meines Vortrags aufzeigen, daß sich die Wechselwirkung zwischen Entwickler und Planer darin nicht erschöpft, sondern daß eine weitergehende Wechselwirkung stattfinden kann und im konkreten Fall stattfindet.

Wie Ihnen bekannt ist, gliedert sich das industrielle Gesamtprojekt des Entsorgungszentrums in Teilprojekte. Die Wieder-

aufarbeitungsanlage bildet das Teilprojekt 2. Im Auftrag der DWK hat ein Expertenteam unter Federführung des Instituts für Heiße Chemie vor etwa einem Jahr den Erstentwurf dieses Teilprojekts 2 einer fachlichen Beurteilung unterzogen. Die Projektleitung lag in den Händen von Herrn Schmieder, dem Leiter unseres Bereichs "Chemische Prozeßentwicklung". In den Arbeitsgruppen wirkten Kollegen der GWK, der DWK sowie verschiedener Abteilungen des KfK mit. Der Abschlußbericht wurde im Dezember 1978 an den Auftraggeber übergeben.

Sie werden sicherlich verstehen, daß dies nicht die Zeit und nicht der Ort sein kann, um Details des industriellen Projektes darzulegen. Einige grundsätzliche Überlegungen und ihre potentiellen Konsequenzen sollen jedoch angesprochen werden:

Verfügbarkeit: Die Frage der Verfügbarkeit von Einzelkomponenten und der erforderlichen Redundanzen ist von äußerster Wichtigkeit für die Beurteilung der Gesamtverfügbarkeit - und damit der zu erwartenden Produktionsleistung - einer aus zahlreichen miteinander verknüpften Verfahrensstufen bestehenden Anlage, wie es eine Wiederaufarbeitungsfabrik nun einmal ist. Aufbauend auf den reichlich vorhandenen Erfahrungen der konventionellen chemischen Industrie, und auf den weniger reichlich verfügbaren, aber bei genauer Prüfung doch erstaunlich umfassenden und aussagefähigen Erfahrungen der Wiederaufarbeitungsindustrie, wurde diese Frage deshalb einer sorgfältigen Analyse unterzogen. Das Ergebnis dieser Überlegungen konnte in dem Vorschlag einer wesentlichen Vereinfachung der vorgesehenen Verfahrenslinien zusammengefaßt werden. Um Mißverständnissen oder Fehldeutungen vorzubeugen, darf ich ausdrücklich betonen, daß dieser Vorschlag nichts mit einer Veränderung der "Sicherheit" zu tun hat; Sicherheitsgesichtspunkte standen und stehen bei der Planung einer solchen Anlage obenan. Wohl aber haben sie mit einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit zu tun, und auch dies ist, und muß bleiben,



ein wesentlicher Gesichtspunkt für eine international konkurrierende Wirtschaft. Das hier Gesagte gilt ausdrücklich auch für meine weiteren Ausführungen.

Waste-Minimierung: Die Sicherheitsanforderungen an das Waste-Endlager bedingen sehr hohe spezifische Volumenkosten für die Verarbeitung und Lagerung der mittel- und schwachaktiven Abfallströme. Die Minimierung des Volumens - und das heißt letztlich der Ballast-Chemikalien - dieser Wasteströme ist deshalb wiederum primär ein wirtschaftlich motiviertes Ziel. Der heutige Entwicklungsstand dieser Verfahren, wie ich ihn vorhin besprochen habe, erlaubt es, solche Techniken dem Ingenieur für seine weiteren Überlegungen in Vorschlag zu bringen. Wir sind überzeugt, daß bis zum Baubeginn der Anlage die noch erforderlichen Zuverlässigkeitsnachweise für die Mehrzahl dieser Verfahren erbracht sein werden.

Fließschema-Optimierung: Die experimentelle Überprüfung des chemischen Fließschemas ist eine wichtige Voraussetzung für die Festlegung der optimalen Verfahrensweise, weil sie Erkenntnisse über die praktischen Auswirkungen von Einzelmaßnahmen auf das Gesamtsystem bringt. Für solche Prüfungen des chemischen Verfahrensteils eignen sich kleine Versuchsanlagen wie die MILLI wegen ihrer hohen Flexibilität in besonderem Maße. Bei der Beurteilung der Resultate aus solchen Anlagen ist zu beachten, daß sie bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen bezüglich der chemischen Vorgänge einen sehr hohen Repräsentationsgrad aufweisen, selbst angesichts eines sehr großen Verkleinerungsmaßstabs. Wir stehen mit dieser Ansicht nicht allein; bei der Festlegung des chemischen Fließschemas für die Windscale-II-Anlage sind unsere englischen Kollegen ganz in derselben Weise vorgegangen.



Kritikalitätskonzept: Die Auswahl des für den konkreten Fall bestgeeigneten Konzepts hat erhebliche Rückwirkungen auf die Auslegung, den Betrieb und die Flexibilität - und somit wiederum auf die Wirtschaftlichkeit - einer WA-Anlage. Das im Zusammenwirken mit der Metallgesellschaft erarbeitete Konzept, basierend auf der Anwendung eines korrosionsfesten heterogenen Neutronenabsorbers, nämlich Hafnium, wird in dem anschließenden Vortrag von Herrn Schmieder näher erläutert werden.

### Zusammenfassung

Ich fasse zusammen. Ziel der Entwicklungsarbeiten, dies sollte aus meinen Darlegungen hervorgehen, ist die Optimierung von Verfahrensschritten für die Wiederaufarbeitung von Brennstoffen aus Leistungsreaktoren - das bedeutet heute Leichtwasserreaktoren und für die Zukunft Schnelle Brutreaktoren. Ziel der Arbeiten ist unmittelbar der industrielle Einsatz im Entsorgungszentrum und langfristig die Sicherstellung des Brennstoffkreislaufs für den Schnellen Brüter. Um solche Ziele zu erreichen, sind mehrfache Zwischenschritte nötig - von der Laborentwicklung über die Heierprobung im MILLI-Maßstab, die inaktive und aktive Technikumsentwicklung bis zur halb-industriellen Erprobung, letztere nach Möglichkeit in der WAK.

Zwei entscheidende Voraussetzungen müssen für die erfolgreiche Durchführung solcher Entwicklungsaufgaben erfüllt sein. Die eine ist die Verfügbarkeit geeigneter heißer Teststände, denn nur die Heierprobung kann letzten Endes zur Entscheidung über die Eignung eines unter hochradioaktiven Bedingungen arbeitenden chemischen Verfahrens oder Apparats führen. Den hier erreichten Standard auch für die Zukunft sicherzustellen durch die Erhaltung und, wo nötig, Vervollkommnung oder Neuerrichtung entsprechender Test- und Demonstrationseinrichtungen, muß deshalb ein erstrangiger Aspekt unserer planerischen Tätigkeit bleiben.

Die zweite Voraussetzung ist das Vorhandensein eines hoch qualifizierten, an langen Erfahrungen gereiften, ich möchte einmal sagen "schlachterprobten" Mitarbeiterstabes, wenn Sie mir diesen martialischen Ausdruck erlauben. Ich bin in der glücklichen Lage feststellen zu können, daß unsere Mitarbeiter nicht nur fachliche Qualifikation und eine oft lange Berufserfahrung aufbringen, sondern darüber hinaus mit wirklicher Begeisterung an dieser als richtig und notwendig erkannten Aufgabe arbeiten, obwohl - oder vielleicht auch weil - ihr Einsatzwille zur Zeit nicht überall in Öffentlichkeit und Politik eine gerechte Beurteilung erfährt. Diesen Mitarbeitern auch einmal öffentlich danken zu können, ist mir deshalb eine besondere Freude und eine selbstverständliche Pflicht.

Hafnium für die Kritikalitätssicherheit bei der  
Kernbrennstoffverarbeitung

---

H. Schmieder, W. Comper, H. Goldacker, S. Leistikow,  
M. Pöttschke<sup>x)</sup>, H.P. Sattler<sup>x)</sup>

Kernforschungszentrum Karlsruhe und  
<sup>x)</sup> Metallgesellschaft AG

Einleitung

Kritikalitätssicherheit in einem Spaltstoffsyste<sup>m</sup> gewährleisten heißt, das Eintreten einer Kettenreaktion unter allen Umständen zu verhindern. Im Bereich der Wiederaufarbeitung und Refabrikation sind solche Systeme Behälter oder Apparate, in denen der Spaltstoff meist in gelöster Form mit relativ geringer Konzentration vorliegt. Andererseits sind die Systeme naturgemäß moderiert, teilweise beträchtlich neutronenreflektierend und deshalb als hochreaktiv anzugehen.

Nur in kleinen Anlagen (< 100 kg/d) und/oder bei geringen Spaltstoffgehalten sind für die Kritikalitätssicherheit Massen- und Konzentrationsbegrenzung als einzige Maßnahmen von praktischer Bedeutung. In großen Anlagen werden aus ökonomischen Gründen folgende oder die Kombination folgender Maßnahmen angewendet:

- Begrenzung der Spaltstoffkonzentration
- Begrenzung der Dimension von Behältern und Apparaten
- Anwendung von Neutronenabsorbern (Vergiftung)

Ein für LWR-Brennstoff denkbares, allein auf Analytik und Instrumentierung aufgebautes Kritikalitätskonzept, das auf präziser Analytik des Eingangsspaltstoffgehaltes und instrumenteller Kontrolle unzulässiger Akkumulationen

von Spaltstoff in Behältern und Apparaten basiert, halten wir für kompliziert und teuer. Es erfordert eine redundante hochverfügbare und wohl-erprobte Instrumentierung, und beinhaltet zusätzlichen administrativen Aufwand, der die betriebliche Flexibilität insbesondere im Auflöserbereich einschränkt.

In großen Anlagen (6 - 8 t/d), die LWR- und Mischoxid-Brennstoffe verarbeiten sollen wie die Barnwell-Anlage und das EXXON-Projekt, wird deshalb von einem max. Spaltstoffgehalt im Brennstoff bis zu 5 % 235-U Äquivalent ausgegangen (1,2). Mit diesem Auslegungswert werden für den Anlagenbetreiber alle Eventualitäten im Aufarbeitungsbedarf weit in die Zukunft hinein abgedeckt. Tatsächlich ist für abgebrannten Mischoxid-Brennstoff nur mit etwa 2,5 % 235-U Äquivalent zu rechnen.

Aus ökonomischen Gründen werden solche Anlagen so ausgelegt, daß der Durchsatz in einer einzigen Apparatelinie verarbeitet werden kann. Das führt z.B. für die Pulskolonnen zu Durchmessern bis 60 cm und erfordert Pufferbehältervolumina bis zu 20 m<sup>3</sup>. Diese Dimensionen liegen weit über den geometrisch sicheren Abmessungen. Für Zylinder beträgt bei eversafe Auslegung der Durchmesser ca. 16 cm. Bei nicht bestimmungsgemäßem Betrieb muß mit Plutonium-Akkumulationen gerechnet werden. Sogar im ersten Extraktionszyklus können dabei Plutonium-Konzentrationen beträchtlich über der kritischen Konzentration von ca. 8 g/l auftreten. Aus diesen Gründen werden häufig in großen Anlagen zusätzlich Neutronenabsorber verwendet (1,2,3,4). Diese können einerseits in gelöster Form vorliegen (homogene Vergiftung), oder andererseits als Einbauten in den Apparaten verwendet werden (heterogene Vergiftung). Die löslichen Gifte erfordern eine perfekte Instrumentierung, um Anwesenheit und gleichmäßige Verteilung des Absorbers zu garantieren, belasten als "verlorenes Material" den hochaktiven Abfallstrom und sind teuer. Darüberhinaus sind diese Gifte im organischen Extraktionsmittel unlöslich und damit unwirksam.

In der Nuclear Fuel Service Anlage (3) und versuchsweise in der Idaho Chemical Processing Plant (4) wurden daher Borstähle als heterogene Absorber bis zur maximal möglichen Konzentration von 1,5 % Bor eingesetzt.

Diese Stähle oder auch alle anderen bisher verwendeten heterogenen Gifte einschließlich der Sandwich-Konstruktionen haben eine beträchtliche Korrosionsrate im salpetersauren Prozeßmilieu, und erfordern deshalb eine regelmäßige Überwachung der Wirksamkeit der eingebauten Absorber.

Ohne Zweifel aber ist die heterogene Vergiftung die einfachste Methode, weil sie eine passive Maßnahme ist, weil sie für einen angenommenen maximal möglichen Spaltstoffgehalt die Kritikalitätssicherheit ohne Nebenwirkungen auf den Prozeß garantiert und weil grundsätzlich auf eine Instrumentierung verzichtet werden kann. Diese Tatsache veranlaßte uns die Frage nach einem geeigneten Absorbiermaterial erneut zu stellen. Die Überlegungen führten zu Hafnium, das wegen seiner hohen Korrosionsfestigkeit die Möglichkeit eröffnet, auf die umständlichen regelmäßigen Wiederholungsprüfungen der Wirksamkeit von Absorbereinbauten zu verzichten.

Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse zu den Materialeigenschaften und Anwendungsvorschläge für Hafnium vorgestellt.

#### Untersuchungsergebnisse

Für das VdTÜV-Werkstoffblatt Hafnium - der Normenausschuß Nichteisenmetalle erteilte zwischenzeitlich die Werkstoff-Nr. 2.6400 - wurde bei den Untersuchungen von zwei Warmwalzblechen ausgegangen. Ihre chemische Zusammensetzung wies einen Zr-Gehalt von 4 respektive 5,4 % aus, die übrigen metallischen und nichtmetallischen Verunreinigungen lagen mit Ausnahme des Eisens bei Werten <100 ppm. Die Bleche wurden durch Kaltwalzen unter Vakuumzwischenwärmglühung auf 1,5 bzw. 3 mm Dicke verformt und in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  gebeizt. Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften wurden unter TÜV-Kontrolle 8 verschiedene, genormte Probenarten hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Im Zugversuch wurden die Streckgrenze, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bei RT, und in Stufen von  $50^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Resultate lassen eine große Übereinstimmung mit denen vom Edelstahl 1.4306 erkennen und decken in ihrer Streubreite die aus der Literatur bereits bekannte Tendenz zu Unterschieden bei verschiedener Legierungszusammensetzung und Prüfung des Werkstoffs längs und quer zur Walzrichtung (Walztextur) ab. Auch sei erwähnt, daß die

mechanischen Eigenschaften außer durch die Legierungszusammensetzung auch durch die Verarbeitung, und daher vor allem hinsichtlich ihres Gasgehaltes, beeinflusst werden können.

Die Untersuchungen zum 10000 h-Zeitstandverhalten wurden bei 100°C und 200°C an Proben beider Blechstärken längs und quer zur Walzrichtung durchgeführt. Die Proben wurden nach 10 verschiedenen Laufzeiten entlastet und ihre Dehnung optisch vermessen. Aus den Zeitstandkurven lassen sich die hier gezeigten Kennwerte für die jeweilige Spannung unter der in 10000 h ein Prozent Dehnung bzw. Bruch eintritt, wiedergeben.

Zur Bestimmung der Dauerwechselfestigkeit im Flachbiegeversuch nach DIN 50100 wurden gekerbte und ungekerbte Proben längs und quer zur Walzrichtung bei verschiedenen Belastungen und einer konstanten Prüffrequenz von 25 Hz untersucht und die Wöhlerkurven aufgestellt. Die gemessene Biegewechselfestigkeit der ungekerbten Proben ist abhängig von der Probenahme längs oder quer zur Walzrichtung und liegt mit 0,41 - 0,52 x Zugfestigkeit in der Größenordnung von Stahl. Die Biegewechselfestigkeit der gekerbten Hf-Proben ergab eine höhere Kerbempfindlichkeit des geglühten Hf-Blechtes quer zur Walzrichtung.

Die Vickershärte betrug bei RT etwa 150 - 200 N/mm<sup>2</sup>.

Formgebende Verarbeitungsverfahren wie Walzen, Ziehen, Pressen, Stanzen und jegliche spanabhebende Bearbeitung von Hafnium sind ohne Schwierigkeiten und spezielle technische Einrichtungen möglich. Das Schweißen kann nach dem MIG, WIG, Plasma- und Elektronenstrahlschweißverfahren erfolgen. Nach der im Beisein des TÜV erfolgten WIG-Verschweißung der verschiedenen Blechstärken wurden Gefüge, Härte und Festigkeit gegenüber ungeschweißtem Material geprüft und für gut befunden.

Für Korrosionsversuche wurden Bleche der Abmessung 50 x 20 x 1,5 mm in Salz-, Schwefel- und Salpetersäure von unterschiedlicher Konzentration und Temperatur eingesetzt. In der Abb. 2 sind die Resultate zusammengefaßt. Die während 1000 Std. erzielten Meßwerte zeigen ein für den chemischen Apparatebau interessantes Resultat. Bei Verwendung von Säuren mittlerer

Konzentration ergibt sich ein Abtrag von nur  $\leq 5 \mu\text{m/a}$ . Für den speziellen Anwendungszweck sind die Ergebnisse noch günstiger: in Prüfzeiten bis 9000 Stunden wurde bei  $60^\circ$  in 3 molarer  $\text{HNO}_3$  der extrem niedrige Abtrag von nur  $\leq 0,05 \mu\text{m/a}$  gemessen. In siedender 12 molarer  $\text{HNO}_3$  liegt der Wert bei  $\leq 0,3 \mu\text{m/a}$ .

Ähnliche Untersuchungen, deren Ergebnisse in Abb. 3 dargestellt sind, wurden an speziellen Proben, nämlich 20 % verformten, 20 % verformten und anschließend rekristallisierten Zugproben, Faltproben und Schweißproben, bei  $60^\circ\text{C}$  in 3 molarer  $\text{HNO}_3$  und bei  $120^\circ\text{C}$  in 12 molarer  $\text{HNO}_3$  in Prüfzeiten von 5000 Stunden durchgeführt, ohne daß die erzielten Ergebnisse eine erhöhte Korrosion der so behandelten Proben - beurteilt gegenüber angeliefertem Material - erkennen ließen.

Auch zeigten V-förmig verformte Schlaufenproben bei  $60^\circ\text{C}$  in 3 und 12 molarer  $\text{HNO}_3$  nach 7200 Std. Prüfzeit kein Anzeichen der Schädigung durch Spannungsrißkorrosion. Der Kontakt von Hafniumproben mit aufgeschraubten Proben des Edelstahl 1.4306 bei  $60^\circ\text{C}$  in 3 molarer  $\text{HNO}_3$  führte während 2000 Std. keine erhöhte Korrosion des Hafniums herbei.

Der in simulierter Brennstoff-/Spaltstofflösung (3 molare  $\text{HNO}_3$ , 80 g/l  $\text{U}^{6+}$ , 8 g/l  $\text{Ce}^{4+}$ , 2,7 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,8 mg/l  $\text{Cr}^{6+}$ , 0,4 mg/l  $\text{Ni}^{2+}$ ) bei  $60^\circ\text{C}$  in 1000 Stunden gemessene Korrosionsabtrag war gleich dem in reiner Salpetersäure.

#### Neutronenabsorption

Die zweite entscheidende Eigenschaft des Hafniums ist das Neutronenabsorptionsverhalten. In der neuesten Nuklidkarte ist der thermische Wirkungsquerschnitt mit 102 barn angegeben. Ein Wert, der zumindest auf den ersten Blick enttäuscht, wenn beispielsweise die 760 barn für Bor und die 49000 barn für Gadolinium entgegengehalten werden. Wird jedoch die notwendige Verdünnung mit Edelstahl berücksichtigt, um ausreichend korrosionsstabile Legierungen zu erhalten, verändert sich das Bild. Die praktizierten maximalen Bor- und Gadoliniumgehalte in Edelstahl betragen 1,5 bzw. 0,3 % (4). Für eine denkbare Titanlegierung ist aus Korrosions-

gründen ebenfalls nur ein maximaler Gadoliniumgehalt von etwa 0,3 % möglich (5). Die Korrosionsrate für Bor-Stahl liegt um etwa Faktor 1000 höher als die für Hafnium, wie die Abb. 3 an Langzeitproben zeigt. Die Korrosionsrate für die Gadoliniumlegierung wird von Idaho (4) mit nur Faktor drei geringer als die von Borstahl angegeben. Darüberhinaus ist bei all diesen Legierungen besonders nachteilig, daß eine selektive Auslaugung des Absorberlegierungsbestandteiles nicht auszuschließen ist.

In der Abb. 4 sind die makroskop. Einfangquerschnitte von Hafnium, 1,5 % Bor-Edelstahl und einer "denkbaren" 0,3 % Gadolinium-Titan-Legierung als Funktion der Neutronenenergie aufgetragen. Das Diagramm zeigt, daß Hafnium als Absorber über den gesamten Energiebereich der Bor- und Gadolinium-Legierung überlegen oder gleichwertig ist. Diese Tatsache gepaart mit der niedrigen Korrosionsrate des Hafniums, auch unter kathodischen Bedingungen, war ursprünglich der Auslöser für das detaillierte Untersuchungsprogramm, dessen Ergebnis hier vorgestellt wird (6). Die Korrosionsfestigkeit bei kathodischer Strombelastung ist deshalb erwünscht, weil das Material auch in Elektroredox-Apparaten, die für den Wiederaufarbeitungsprozeß entwickelt werden, eingesetzt werden soll (7). Edelstahl ist unter diesen Bedingungen mit einem Abtrag von 10000  $\mu\text{m}/\text{a}$  unbrauchbar (8), während die Hafniumkorrosionsrate von E. Warnecke mit  $<0,05 \mu\text{m}/\text{a}$  gemessen wurde (6).

#### Anwendungsvorschläge

Heterogene Vergiftung mit Hafnium ist in einer großen Wiederaufarbeitungsanlage, vor allem in den folgenden Komponenten angebracht:

- im Auflöser
- in den Puffertanks zwischen Auflösung und erstem Extraktionszyklus
- in den Pulskolonnen des ersten Zyklus und teilweise in denen der Plutoniumzyklen

Unter der Annahme eines Anlagendurchsatzes von 1500 jato wurde dafür eine kritikalitätssichere Auslegung unter Verwendung von Hafnium berechnet. Bei Berücksichtigung der Anlagenverfügbarkeit entspricht der dabei angenommene Jahresdurchsatz einer Komponentenkapazität von 6-7 t/d. Die Kritikalitäts-



rechnung wurde in ein- bzw. zweidimensionaler Zylindergeometrie durchgeführt. Für die Reaktivitätsbetrachtung des Auflösers wurde das WIMS-System herangezogen; mit diesem Programm sind die Heterogenitätseffekte der zylindrischen Einheitszelle gut zu erfassen. Besonders günstig sind die Verhältnisse für den frisch beladenen Auflöser, da dabei eine scharfe Trennung der einzelnen Zonen vorliegt. Mit einer Bucklingkorrektur, bei der die Leckage in radialer und axialer Richtung berücksichtigt wird, wurde der Multiplikationsfaktor berechnet. Für die vollgeflutete Anlage beträgt die Reflektorersparnis  $\lambda = 6,1$  cm für die axiale und radiale Richtung. Für den nicht reflektierenden Fall wird  $\lambda = 2,6$  gewählt.

Die Berechnungen für die Pulskolonne und den Pufferbehälter wurden mit dem eindimensionalen Transportprogramm DTK und dem zweidimensionalen Diffusionsprogramm DIXY durchgeführt. Bei Berechnung von  $k_{\text{eff}}$  für die Pulskolonne wurde die freie Fläche der Siebbleche mit 20 % angenommen. Für den Pufferbehälter wurde ein Plutonium-Niederschlag in der unteren Hälfte des Behälters in der Rechnung berücksichtigt. Bei den Berechnungen wurde mit reinem Wasser ohne Berücksichtigung des  $k_{\text{eff}}$  senkenden Stickstoffs der Salpetersäure gerechnet und für Auflöser und Behälter wurde von einem 235-U-Äquivalent von 5 % ausgegangen.

In der Abb. 5 ist das Ergebnis für den Auflöser dargestellt. Wie die Skizze auf der linken Seite zeigt, ist der Auflöserkorb aus Hafnium gefertigt und enthält kreuzartig verteilt Stäbe aus Hafnium. Für eine Brennstoffcharge von zwei Tonnen wird ein Korb mit 60 cm Durchmesser und drei Meter Höhe benötigt, für den sich  $k_{\text{eff}}$  zu 0,95 errechnet. Ein Wert, der im Falle des mechanisch sehr stabilen und extrem korrosionsfesten Hafniums ausreichend sein sollte.

Darüberhinaus muß wahrscheinlich für den Fall des Überkochens im Brüdenraum und im Raum über dem Auflöserkorb zusätzlich Hafniumblech eingebracht werden. Diese Fragen müssen bei einer detaillierten Konstruktion geklärt werden. Der gewählte Zylinderkorb kann auch durch einen Rechteckkorb ersetzt werden wie die Rechnungen gezeigt haben. Diese Frage der günstigsten Auflösergeometrie wird u.a. vom Scherenkonzept beeinflusst und kann hier nicht näher diskutiert werden.

In der Abb. 6 ist ein Pufferbehälter als 20 m<sup>3</sup>-Rundtank mit der für die "heiße" Feedlösung notwendigen Kühlschlange und einem Pulsrohr dargestellt. Durch Einbau von senkrecht im Tank angeordneten Hf-Blechen mit einer Gesamtfläche von etwa 17 m<sup>2</sup> wird auch hier ein Wert für  $k_{\text{eff}}$  von 0,95 errechnet. Die Bleche sollten, wie in der Abb. gezeigt, so eingeordnet werden, daß sie vom Behältermittelpunkt her gesehen den Blick auf die Behälteraußenwand weitgehend verdecken. Bei der  $k_{\text{eff}}$  Berechnung wurde konservativ eine Brennstoffkonzentration von zwei molar und ein Spaltstoffniederschlag von 1 cm Dicke in der unteren Hälfte des Behälters angenommen.

Die folgende Abb. 7 zeigt die Auslegung einer Pulskolonne von 60 cm Durchmesser, bei der die Siebböden aus Hafnium gefertigt sind. Bei der detaillierten Konstruktion müssen darüberhinaus Hf-Einbauten im Kopf- und Fußdekanter vorgesehen werden.

Selbst unter der extremen Annahme, daß die Kolonne mit einer Plutoniumlösung von 100 g/l (80 % spaltbar) gefüllt wird, errechnet sich  $k_{\text{eff}}$  mit nur 0,82. Im Vergleich dazu errechnet sich für 1,5 % Bor-Edelstahl  $k_{\text{eff}}$  mit 0,86 und für 0,3 % Gadolinium-Titan ergibt sich ein Wert von 1,02.

In der letzten Abb. 8 soll anhand eines stark vereinfachten Blockschemas für die Plutoniumbrennstoffherstellung das Anwendungspotential für Hafnium aufgezeigt werden. Im wäßrigen Teil dieses Prozesses liegt Plutonium oder Plutonium im Gemisch mit Uran wieder in salpetersaurer Lösung vor und wird mit Oxalsäure oder anderen niederschlagsbildenden Chemikalien ausgefällt. Die Plutoniumkonzentration im Bereich der Brennstoffherstellung ist in der Regel höher als die im Wiederaufarbeitungsprozeß auftretenden Konzentrationen. Um eine mehrsträngige Verarbeitung bei einem, dem Wiederaufarbeitungsprozeß vergleichbaren Durchsatz zu vermeiden, ist die Verwendung von heterogenen Neutronenabsorbern auch hier eine zweckmäßige und kostengünstige Lösung. Durch die extrem niedrige Korrosionsrate von Hafnium wird das Einschleppen von Neutronenabsorber in den frischen Brennstoff spezifikationsgerecht niedrig gehalten werden können. In der Abb. 8 sind die hafniumvergifteten Prozeßkomponenten durch die grünen senkrechten Balken im Lager-, Filtrat- und Konzentrattank, sowie im Fällbehälter, in der Filtration und im Verdampfer gekennzeichnet.

Abschließend einige Bemerkungen zu der Verfügbarkeit und den Kosten von Hafnium. Die heutige Jahresproduktion der USA beträgt 150 t Metall und ist auf 200 jato steigerbar. Hafnium wird außerdem in Frankreich, und noch in diesem Jahr auch in Japan hergestellt werden, so daß zukünftig für die westliche Welt nach der anstehenden Inbetriebnahme einer weiteren Anlage in den USA mit 400 jato gerechnet werden kann.

Derzeit kann Hafniumblech für 350 \$/kg ohne Beschränkung gekauft werden; das zwischenzeitlich aufgetretene Ausfuhrverbot wurde vom US Department of Commerce aufgehoben. Bei steigender Produktion ist in Zukunft mit einem Preisrückgang auf etwa 250 \$/kg zu rechnen. Der derzeitige Hafniumverbrauch in den USA beläuft sich auf 30 t pro Jahr, wobei die Hauptabnehmer durch Blitzlichthersteller und Kerntechnik gestellt werden.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Mit Hafnium wurde ein extrem korrosionsfester heterogener Neutronenabsorber gefunden, der allen bisher verwendeten Materialien weit überlegen ist und deshalb die regelmäßigen Wiederholungsprüfungen der Absorberwirksamkeit überflüssig macht.
- Die kritisch sichere Auslegung für ein 235-U Äquivalent von 5 % ist mit einfachen Einbauten aus Hafnium in die relevanten Komponenten einer 1500 jato Anlage zu erreichen.
- Für Elektroredox-Apparate ist Hafnium der einzig verfügbare heterogene Neutronenabsorber.
- Die Beschaffung der gegebenenfalls erforderlichen Hafniummengen ist unproblematisch.

Literatur

- (1) Allied General Nuclear Services, Barnwell Nuclear Fuel Plant, Safety Report 1973
- (2) EXXON Nuclear Fuel Recovery and Recycling Center, Safety Report 1975
- (3) Nuclear Fuel Services Plant, West Valley, Safety Report, 1973
- (4) USAEC Report, ICP-1022, (1972)
- (5) J.G. Croeni, S.C. Rhoads, C.E. Armantrout, H. Kato, US Bureau of Mines, RJ 5796
- (6) E. Warnecke, W. Comper, M. Pöttschke, DAtF, Reaktortagung, Düsseldorf 1976
- (7) H. Schmieder, H. Goldacker, Atomkernenergie, 33, (1979), Heft 4
- (8) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger, Bericht der KfK, 2082 (1974)

			RT		100°C		200°C	125°C
			Hf	1.4306	Hf	1.4306	Hf	1.4306
Zugversuch	Streckgrenze	R <sub>p0,2</sub>	170 – 400	200 – 300	150 – 350	180	120 – 280	150
	Zugfestigkeit	R <sub>m</sub>	380 – 520	440 – 540	335 – 440		265 – 360	440
	Bruchdehnung	A <sub>5</sub>	30 – 55	51 – 66	35 – 60		45 – 75	
Elastizitätsmodul			115 – 145 × 10 <sup>3</sup>					
Zeitstandfestigkeit	σ <sub>1</sub> / 10 000				100°C		200°C	
	σ <sub>B</sub> / 10 000				0,5 × R <sub>p1,0</sub> 0,58 × R <sub>m</sub>		0,38 × R <sub>p1,0</sub> 0,46 × R <sub>m</sub>	
Dauerwechselfestigkeit			$\frac{RT}{\geq 0,4 \times R_m}$					
Vickershärte (20°C, HV 30)			150 – 200					
Walzen, Ziehen, Pressen, Stanzen und jegliche spanabhebende Bearbeitung ohne Schwierigkeiten und spezielle technische Einrichtungen möglich. Schweißen mit WIG-, MIG- und EB-Verfahren								

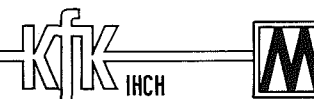


Abb.1 Mechanische Eigenschaften von Hafnium [N/mm<sup>2</sup>, %]

Medium	Abtrag [ $\mu\text{m/a}$ ]
Salzsäure	60°C, 5 M/l und 11 M/l $\approx$ 1,0
	Kp, 5 M/l $\approx$ 3,2
Schwefelsäure	60°C, 8 M/l $\approx$ 2,2
	60°C, 17 M/l nicht beständig
	Kp, 8 M/l $\approx$ 5,5
Salpetersäure	20–60°C, 0,2–12 M/l $\approx$ 0,05
	Kp, 12 M/l $\approx$ 0,3

Abb. 2

Hafniumkorrosion nach 1000 h

Werkstoff	reine Salpetersäure	Spalt- und Brennstoff- lösung
Hafnium	$\leq 0,05^*$ 0,2-12 M $\text{HNO}_3$ , 60°C $\leq 0,3^*$ 12 M $\text{HNO}_3$ , Kp 1000-9000 h	$\leq 0,05$ 60°C $\leq 0,3$ Kp 1000 h
Edelstahl 1.4306	150 - 300** 14 M $\text{HNO}_3$ , Kp	
1,5% Bor- Edelstahl [4]		60 - 200 (Proben in Brüdenräumen, Verdampfern sowie Lagertanks, 3 - 8 Jahre)

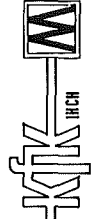
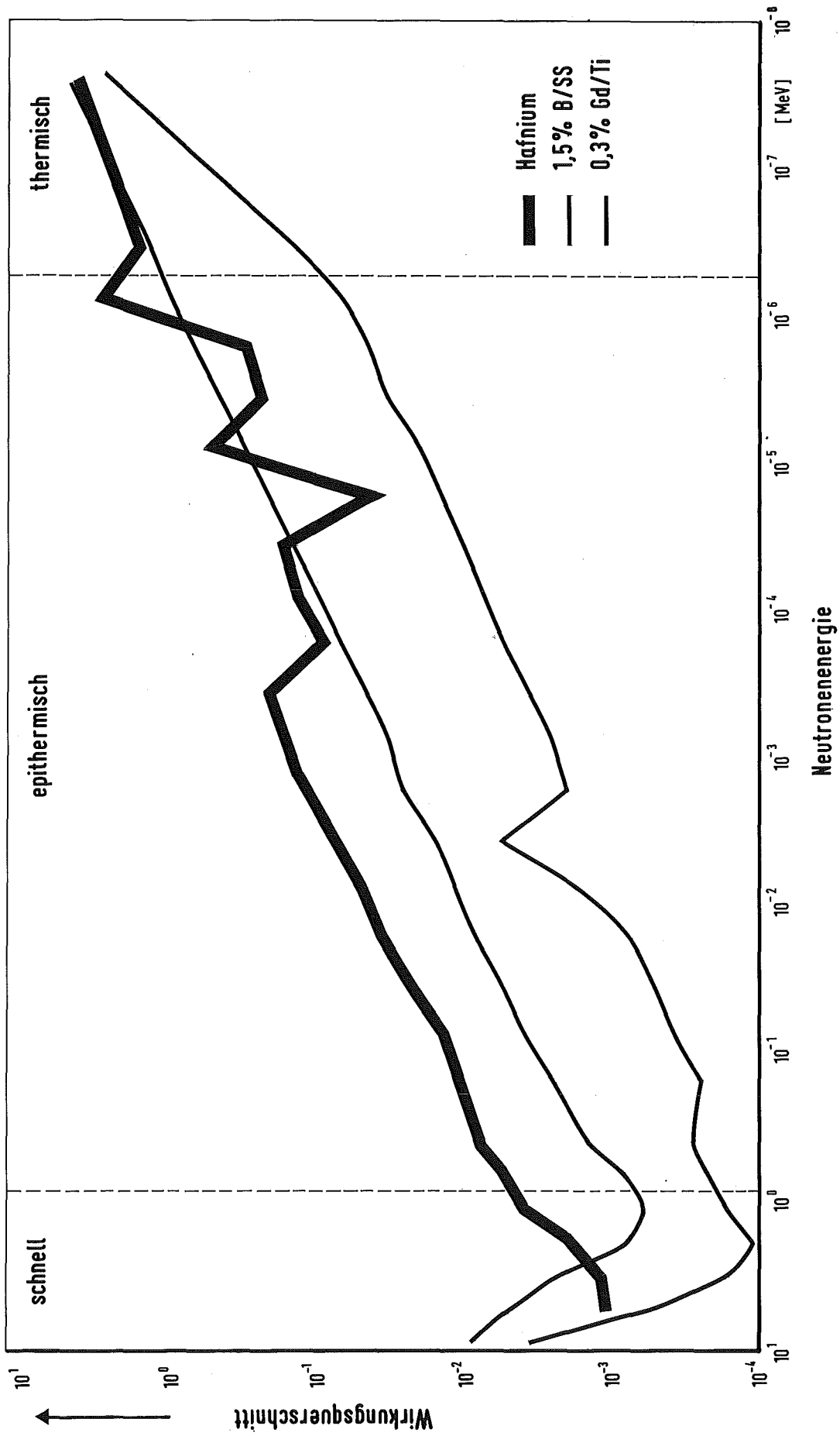
\* weitgehend unabhängig von Verformung, Glühbehandlung und Schweißung

\*\* stark abhängig von C-Gehalt und Wärmebehandlung



Abb. 3

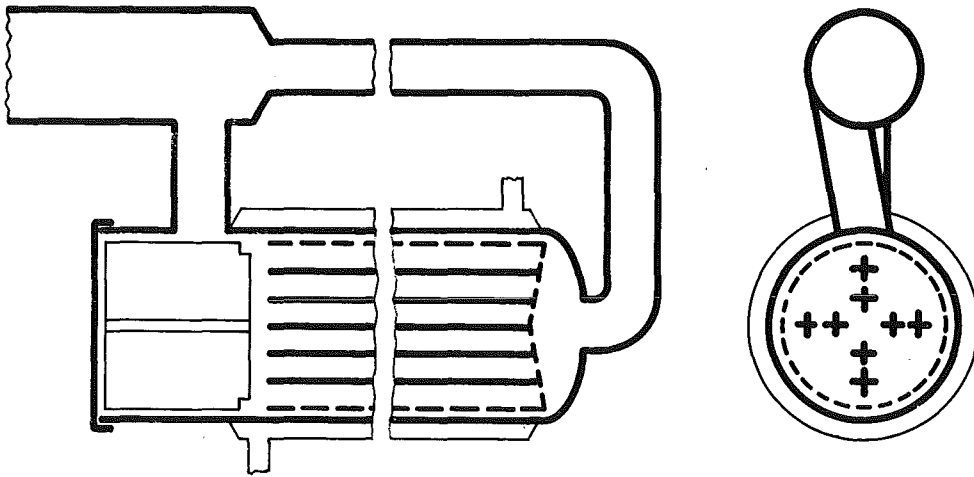
Vergleich von Abtragungsraten [ $\mu\text{m/a}$ ]



Vergleich von heterogenen Absorbern

Abb. 4





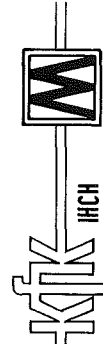
Hafnium

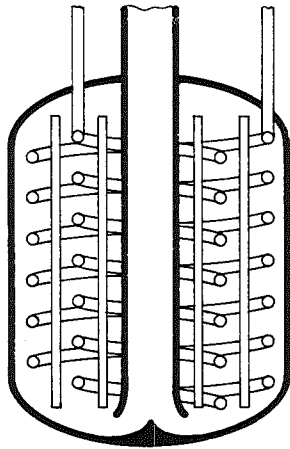
$k_{\text{eff max}}$  0,95

Korbdaten	
H 3 m	Füllvolumen ~2t
∅ 0,6 m	

Abb.5

AUFLÖSER



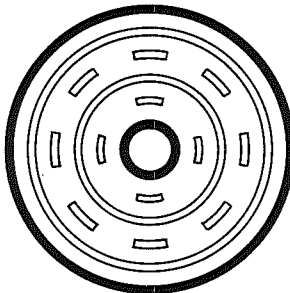


Hafnium  $k_{\text{eff}} \quad 0,95$

Lösung  $2\text{M Uran/l}$

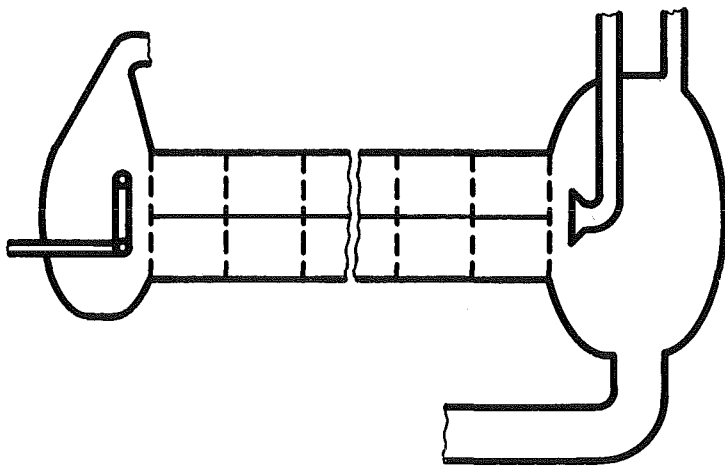
Spaltstoffniederschlag  $h \quad 1\text{cm}$

Absorberfläche  $\approx 17 \text{ m}^2$



Behälterdaten	
H 3m	Volumen 20m <sup>3</sup>
∅ 3m	

Abb. 6 Pufferbehälter



Hafnium  $k_{\text{eff}}$  0,82  
Spaltstoff 100g Pu/l  
80% spaltbar

Kolonnendaten	
H 10m	Durchsatz 6-7 to/d
$\varnothing$ 0,6m	

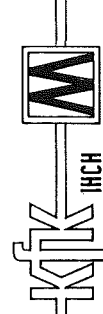
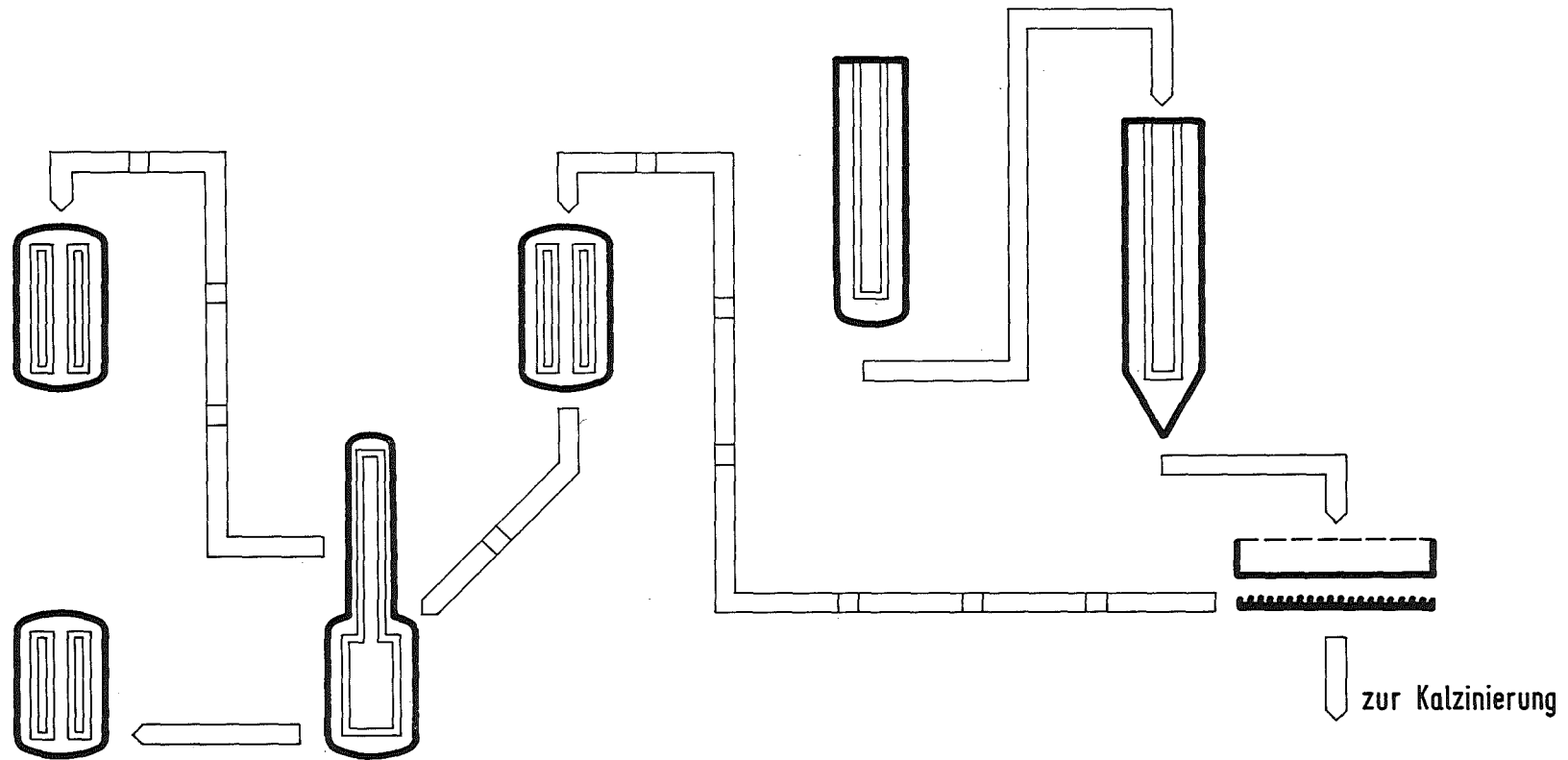


Abb.7 PULSKÖLONNE



Kondensattank

Filtrattank

Pu-Nitrat-  
Lager

Pu-Fällung

Konzentrattank    Verdampfer

Filtrieren

KIK  
IHCH



Abb. 8

Hafnium bei der Brennstoffherstellung

Vergleichende Untersuchungen von Verfahrensvarianten  
beim Brennstoffaufschluß und bei der  
Auflöserabgasbehandlung

---

E. Henrich  
Institut für Heiße Chemie  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

## I. Einleitung

Am Headend Teststand (HET) des IHCH<sup>1)</sup> wurden Verfahrensvarianten beim Brennstoffaufschluß und bei der Auflöserabgasbehandlung bis in den technischen 1 - 4 Tagestonnen Maßstab untersucht. Die Ergebnisse für drei wesentliche Prozeßschritte sollen kurz vorgestellt und diskutiert werden:

1. Die Joddesorption aus der Brennstofflösung
2. Die Abgaswäsche
3. Die Joddesorption aus der Waschsäure.

Beim letzten Statusbericht<sup>2)</sup> wurde dargelegt, daß die Abgasreinigung durch eine Verdünnung der Schadstoffe mit großen Abgasmengen erschwert wird. Deshalb werden einige Bemerkungen zur Abgasmenge vorausgeschickt.

Bei der Abgaswäsche werden zur Oxidation der Stickoxide rund 220 Nm<sup>3</sup> Oxidationsluft pro t Uran für ausgediente LWR-Brennelemente gebraucht<sup>3)</sup>. Nimmt man das Doppelte der stöchiometrisch notwendigen Oxidationsluft, so ergeben sich nach der Abgaswäsche rund 400 Nm<sup>3</sup> Abgas pro t Uran.

Reduziert man die Rühr- und Spülluft beim Lösen des Brennstoffs auf ein prozeßnotwendiges Maß von etwa 100 Nm<sup>3</sup> Abluft pro t Uran, also die Hälfte des Stöchiometriebedarfs, so muß zusätzlich reiner Sauerstoff vor der Abgaswäsche eingespeist werden. Damit wird die Verdünnung der Schadstoffe durch den eingeschleppten Luftstickstoff vermieden. Dieses Verfahrensprinzip wurde unter anderen Randbedingungen und ohne genauere Berücksichtigung des Jodverhaltens unter dem Begriff der "rauchlosen Auflösung" bereits in technischen Anlagen routinemäßig durchgeführt<sup>4)</sup>.

Als Orientierungswerte für größere oder reduzierte Abgasmengen wurden bei unseren Untersuchungen rund 400 oder 100 Nm<sup>3</sup> Abgas pro t Uran nach der Abgaswäsche zugrunde gelegt. Die Verfahrensvarianten, welche besonders für reduzierte Abgasmengen geeignet sind, wurden im Labor entwickelt und während des Versuchsbetriebs nachträglich in den Headend-Teststand eingebaut.

Das technische Versuchsprogramm wurde durch Laborexperimente flankiert.

Die vielen Jodbestimmungen bis herunter zu  $10^{-8}$  mol/l waren nur mit Radiojod und direkter  $\gamma$ -Spektrometrie möglich. Pro Versuch wurden dabei bis zu 3 GBq J-123 (das sind etwa 0,1 Ci) mit 13 h Halbwertszeit und bio-medizinischer Reinheit eingesetzt.

## II. Die Joddesorption aus der Brennstofflösung

Selbst ohne besondere Maßnahmen kann bereits beim Lösen des Brennstoffs ein großer Teil des Spaltjods durch die Stickoxide ins Auflöserabgas desorbiert werden. Das in der Brennstofflösung zurückbleibende Restjod wird bei den folgenden Prozeßoperationen über eine Vielzahl verschiedener Prozeßströme verteilt, und muß dann aus den Behälterabgasen der Aufarbeitungs- und Abfallbehandlungsanlage zurückgehalten werden.

Deshalb wurde untersucht, wie sich das Spaltjod bereits bei Prozeßbeginn so vollständig in die kleine Auflöserabgasmenge desorbieren läßt, daß auf eine Routinejodrückhaltung aus den großen Mengen der Behälterabgase verzichtet werden kann. Dazu muß ein Restjodgehalt der Brennstofflösung unter etwa 0,2 % sichergestellt werden.

Die Abb. 1 zeigt die vereinfachten Apparateschemata der beiden untersuchten Verfahrensvarianten. Der maßstabsgleiche "meterachtzig" Mann soll ein anschauliches Gefühl für die Apparatedimensionen vermitteln.

Beim Destillieren von rund 10 % der simulierten Brennstofflösung wurde das elementare Jod wegen seiner Flüchtigkeit durch den beim Sieden erzeugten Wasserdampf problemlos unter 0,2 % desorbiert. Während der Destillation wurden jedoch Promille- oder gar Prozentmengen des elementaren Jods durch die heiße reaktive Brennstofflösung zu nichtdestillierbaren Jodspezies wie Jodat oxidiert und dadurch zurückgehalten. Beim Einblasen von hochkonzentriertem Stickstoffdioxid in die "Brennstofflösung" wurden diese Anteile wieder

zu destillierbarem Jod reduziert und konnten durch weitere Destillation über 20 % hinaus ebenfalls desorbiert werden.

Bei einer realen Auflösung wird diese Reduktion durch die entstehenden Stickoxide und das vierwertige Uran sichergestellt und kann gegen und nach Ende der Auflösung durch zusätzliche Stickoxideinspeisung in prozeßkonformer Weise zur Desorption des Restjods fortgesetzt werden.

Durch Löslichkeits- oder Dampfdrucküberschreitungen verursachte Jodkondensation aus dem Destillat oder der Gasphase kann auch bei kleinen Spülluftmengen durch eine höhere Kondensatorausgangstemperatur verhindert werden.

Die Joddestillation ist jedoch unattraktiv, weil eine zusätzliche Behandlung des jodhaltigen Destillats, sowie Maßnahmen zur Niveauekonstanthaltung im Auflöser nötig sind. Diese Nachteile werden vermieden, wenn ein weitgehend jodfreies Destillat direkt in den Auflöser zurückgeführt werden kann. Das war bei einem absteigenden Kühler wie in der WAK nur mit sehr großen Spülgasmengen möglich, welche das Jod wegtragen.

Die Anpassung der direkten Destillatrückführung an sehr kleine Spülgasmengen wurde jedoch durch Kochen unter Rückfluß erreicht, wie es auf der rechten Seite der Abb. 1 skizziert ist. Der in den Rückflußkühler eintretende Dampf desorbiert das Jod aus dem zurücklaufenden Kondensat; die geringe Spülgasmenge sorgt lediglich am Kühlerausgang für den kondensationsfreien Jodtransport. Je höher die Kühleraustrittstemperatur ist, umso kleiner ist die notwendige Transportgasmenge.

Die erforderlichen Siedeleistungen für die Joddesorption durch Destillation oder durch Kochen unter Rückfluß waren etwa gleich.

Die Abb. 2 zeigt den Restjodgehalt der Brennstofflösung während einer Joddestillation. Die Abb. 2a zeigt den absteigenden Kondensator im Betrieb.



Um die Spaltjodfreisetzung beim Lösen des Brennstoffs zu simulieren, wurde mit J-123 markiertes Kaliumjodid in die siedende "Lösung" eidosiert. Eine gute Stunde nach Dosierende waren einige Prozent des eingespeisten Jods nicht mehr destillierbar. Sie wurden durch Einblasen von Stickstoffdioxid wieder zu destillierbarem Jod reduziert.

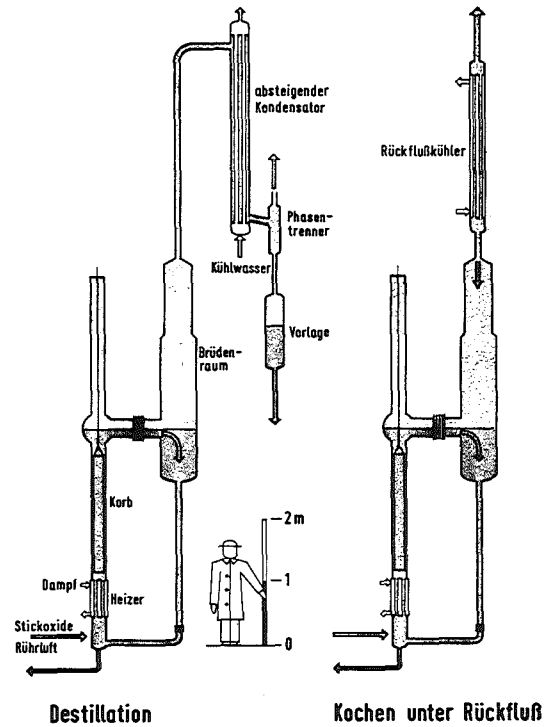
Nachdem gut 99 % des aktiven Jods desorbiert waren, konnte die Entfernung des Restjods durch inaktives Trägerjodat beschleunigt und hier z.B. auf rund 0,3 % verbessert werden.

Die Abb. 3 zeigt ein Beispiel für die Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß, die Abb. 3a zeigt einen Rohrbündelwärmetauscher als Rückflußkühler im Betrieb.

Die Versuchsführung war mit der gerade beschriebenen Destillation vergleichbar. Nach Ende der Jodeinspeisung - welche dem Auflöseende entspricht - wurde durch etwa 3-stündiges Kochen, kräftige Stickstoffdioxideinspeisung und zweimaligen Trägerjodateinsatz ein Restjodgehalt rund eine Größenordnung unter den erforderlichen 0,2 % erreicht. Der Jodtransport nach dem Rückflußkondensator erfolgte vor allem durch Stickoxide, die nur etwa zur Hälfte in der Brennstofflösung und im Rückflußkühler absorbiert wurden. Die "Brennstofflösung" enthielt rund 10 mg/l an organischen Verunreinigungen.

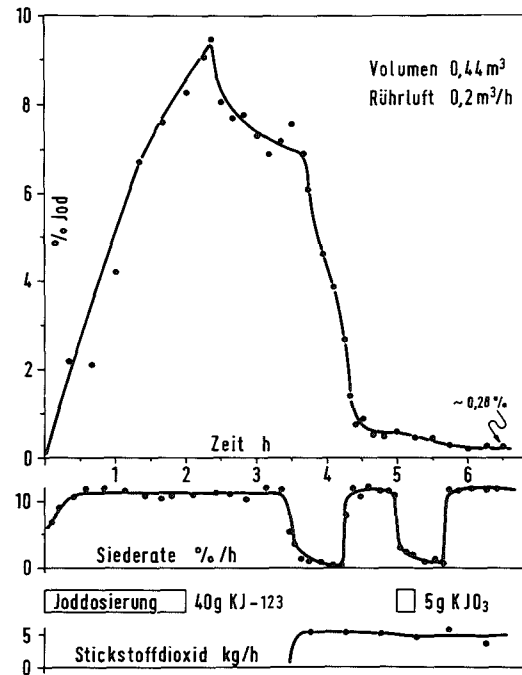
Die Betriebserfahrungen der WAK zeigen, daß der Restjodgehalt<sup>5)</sup> der Brennstofflösung auch ohne chemische Zusatzbehandlung zwar nicht routinemäßig, aber häufig unter 0,2 % bleibt.

Bei einer praktischen Anwendung der Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß mit chemischer Zusatzbehandlung werden deshalb routinemäßig Restjodgehalte unter 0,2 % erwartet. Die Freigabe der Brennstofflösung für die Extraktion muß gegebenenfalls analytisch überwacht werden. Bei dieser Verfahrensführung könnte die Routinejodrückhaltung aus den Behälterabgasen entfallen.



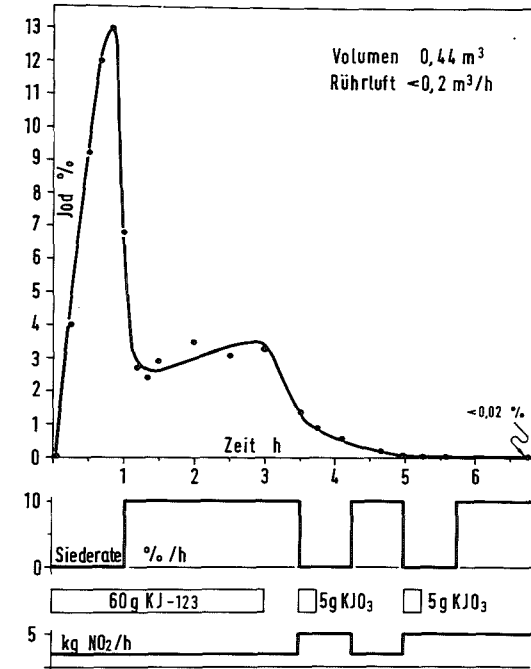
Joddesorption aus der Brennstofflösung

Abb. 1



Joddesorption durch Destillation

Abb.2



Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß

Abb.3

### III. Die Abgaswäsche

Nach dem Auflöser wird das stickoxid- und jodhaltige Auflöserabgas zunächst mit verdünnter Salpetersäure gewaschen. Durch die saure Wäsche sollen sowohl die Stickoxide als auch ein Großteil der radioaktiven Aerosole aus dem Abgas entfernt werden.

Dabei wird das Stickstoffmonoxid durch Sauerstoff oxidiert. Die Reaktion ist langsam, so daß eine gute Stickoxidrückhaltung nur bei längerer Gasverweilzeit in einem großen Wäscher möglich ist.

Während der Abgaswäsche gelangt auch ein Teil des Spaltjods in die Waschsäure und wird damit wieder auf zwei Prozeßströme verteilt. Bei der Untersuchung der Verfahrensvarianten wurde deshalb neben einer guten Stickoxidrückhaltung besonders darauf geachtet, daß das Jod entweder nahezu vollständig in der Waschsäure absorbiert wird oder nahezu vollständig im Abgas verbleibt. Eine Waschsäure mit geringen Jodanteilen kann ohne Joddesorption direkt als Teil der Lösesäure für die folgenden Brennstoffchargen verwendet werden.

Die Abb. 4 zeigt die vereinfachten Apparateschemata der Abgaswäscher. Sie sind zum Größenvergleich mit der Figur und untereinander maßstabsgleich.

Die Betriebsbedingungen für die beiden Füllkörperkolonnen links in der Abb. 4 und für die Bodenkolonnen in der Mitte waren bevorzugt auf größere Abgasmengen von etwa  $400 \text{ Nm}^3$  pro t Uran und Betriebstemperaturen über  $20^\circ\text{C}$  abgestimmt. Pro t Uran wurde  $1 \text{ m}^3$  Waschwasser vorgesehen, was nach der Wäsche eine gut 4-normale Salpetersäure ergibt. Bei diesen Bedingungen wurden zumeist weit weniger als 20 % des Spaltjods in der Waschsäure zurückgehalten.

Die Betriebsbedingungen für die Bodenkolonnen mit Vorkühlteil rechts in der Abb. 4 waren bevorzugt auf reduzierte Abgasmengen von etwa  $100 \text{ Nm}^3$  pro t Uran abgestimmt. Dabei konnte vorzugsweise bei Temperaturen unter  $20^\circ\text{C}$  eine sehr effektive Stickoxid- und Jodrückhaltung gleichzeitig erreicht werden.

Die Jodrückhaltung war sogar besser als 99,9 %, wenn pro t Uran nicht 1 m<sup>3</sup> Waschwasser, sondern 2 m<sup>3</sup> der knapp 3-normalen Salpetersäure zugrundegelegt wurden, welche beim Konzentrieren der Spaltproduktlösung anfällt. Dadurch könnte nebenbei ein gutes Drittel der zur Säure-Wasser Trennung in der Eingangsstufe erforderlichen Rektifikationsleistung gespart werden.

Bei allen gewählten Betriebsbedingungen war ein im Mittel kondensationsfreier Jodtransport entweder in Lösung oder als Dampf im Abgas sichergestellt. Bei größeren Abgasmengen wurden die Stickoxide selektiv, bei reduzierten Abgasmengen die Stickoxide und Jod gemeinsam in der Waschsäure zurückgehalten.

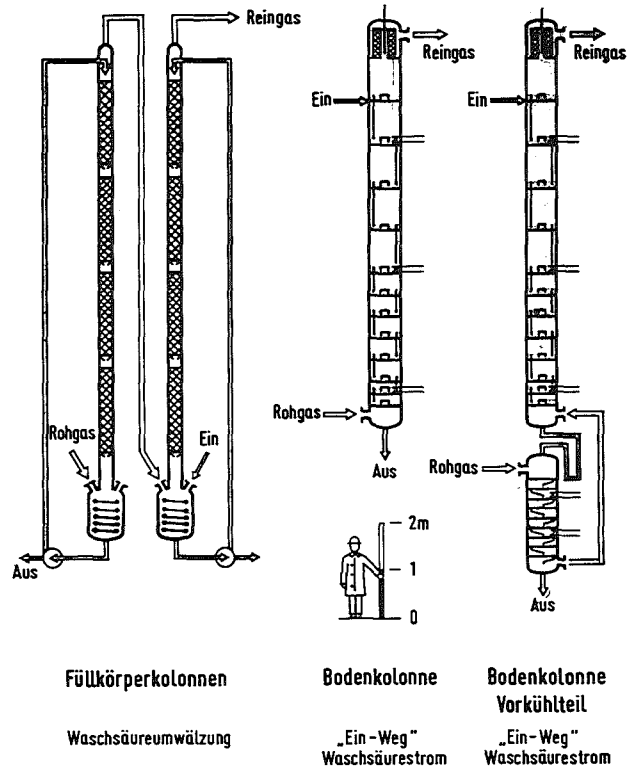
Wesentliche Details der untersuchten Verfahrensvarianten sollen an Beispielen aus dem Versuchsbetrieb noch kurz skizziert werden:

Die Abb. 5 zeigt einige Betriebsergebnisse bei der Abgaswäsche mit Füllkörperkolonnen, die Abb. 5a ein Bild aus der Anlage.

Von 4 - 24 Vol.-% Stickstoffdioxid im Rohgas wurden nur 90 - 95 % absorbiert. Dafür war einerseits die kurze Gasverweilzeit von rund 102 sec für beide Kolonnen, andererseits die hohe Salpetrigsäurekonzentration in der Waschsäure verantwortlich. Das Diagramm zeigt, daß die Salpetersäurekonzentration im Sumpf anstieg, während die Salpetrigsäurekonzentration etwa konstant blieb. Die Waschsäure wurde durch die Umwälzpumpe zum Kolonnenkopf zurückgeführt, wo sich ein Teil der salpetrigen Säure zu Stickstoffmonoxid zersetzte und ins Reingas gelangte.

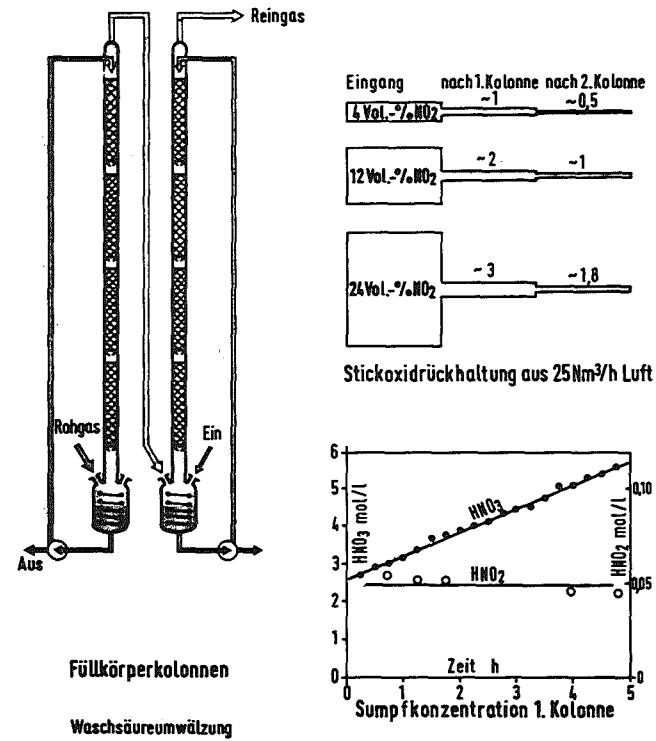
Dieser Nachteil ist bei einer Bodenkolonne ohne Flüssigkeitsumwälzung, wie sie die Abb. 6 und 6a zeigt, nicht vorhanden. Bei größeren Abgasmengen, rund 400 sec Gasverweilzeit lassen sich mit 12 Absorptionsböden rund 98 % der Stickoxide zurückhalten.

Das Beispiel im Diagramm zeigt darüberhinaus, daß bei einer hohen Kolonneneingangstemperatur von hier rund 60°C nur noch etwa 1 % des Jods in die Waschsäure gelangte und rund 99 % im Reingas verblieben, obwohl die Temperatur in Richtung Kolonnenkopf auf etwa 15°C abfiel. Bei diesen Betriebsbedingungen war eine sehr selektive Stickoxidrückhaltung möglich.



Abgaswäsche  
Abb. 4

KIK INCH/NE 791004



Abgaswäsche mit Füllkörperkolonnen

Abb. 5

KIK INCH/NE 791005

Die Absorptionsböden in der Kolonne in Abb. 6b-d wurden speziell an geringe Gasdurchsätze und Bauhöhen angepaßt. Das Kühlschlangensystem auf den Böden dient der Abfuhr der Reaktionswärme (siehe Abb. 6b). Beim Einleiten des Gases strömt die Waschsäure oberhalb eines Flüssigkeitsleitblechs radial nach außen und unterhalb über die Kühlschlangen zurück (siehe Abb. 6c). Zur Verlängerung der Absorptionszeit wird das Abgas durch ein weiteres Gasleitblech im Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gehalten (siehe Abb. 6d).

Ein gemeinsames Auswaschen von Stickoxiden und Jod ist bei reduzierten Abgasmengen mit der in Abb. 7 und 7a gezeigten Bodenkolonne möglich. Bei rund 1000 sec Gasverweilzeit konnten mehr als 99,9 % der Stickoxide ausgewaschen werden.

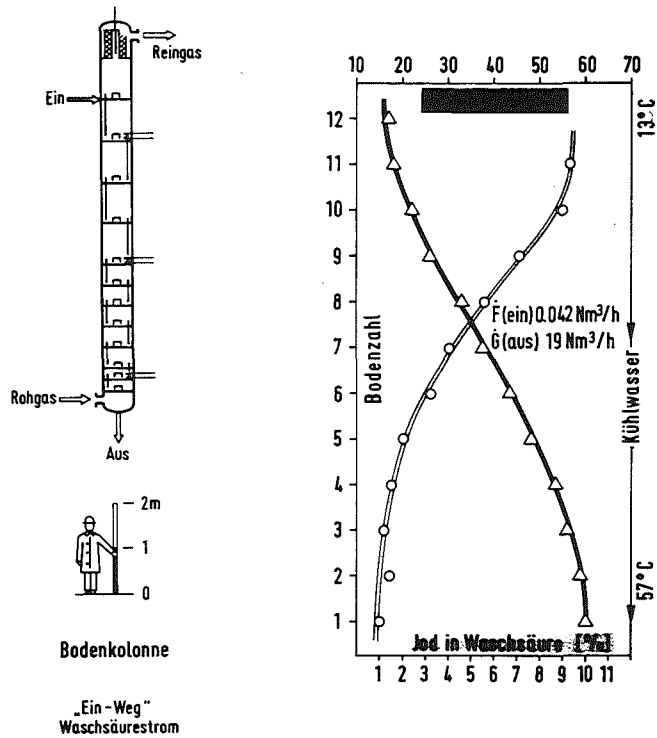
Im Vorkühlteil wurde das Abgas auf etwa 15°C abgekühlt; dabei wurden die Stickoxide bereits bis unter 1 Vol.-% herausgewaschen. Die obere Hälfte der Gegenstromwaschkolonne wurde bis auf +5°C heruntergekühlt. Die Jodabsorption ist im Diagramm an der Abnahme der Jodkonzentration auf den einzelnen Absorptionsböden zu erkennen.

Durch diese Verfahrensführung können mehr als 99,9 % des Jods und mehr als 99,9 % der Stickoxide gleichzeitig aus dem Abgas herausgewaschen werden. Der Vorkühlteil sorgt lediglich dafür, daß kein Jod in der Kolonne akkumuliert.

Daß die Abgaswäsche mit einer Bodenkolonne Vorteile bei der gleichzeitigen Stickoxid- und Jodbehandlung gegenüber Füllkörperkolonnen aufweist, hat sich bei diesen Untersuchungen deutlich gezeigt.

#### IV. Joddesorption aus der Waschsäure

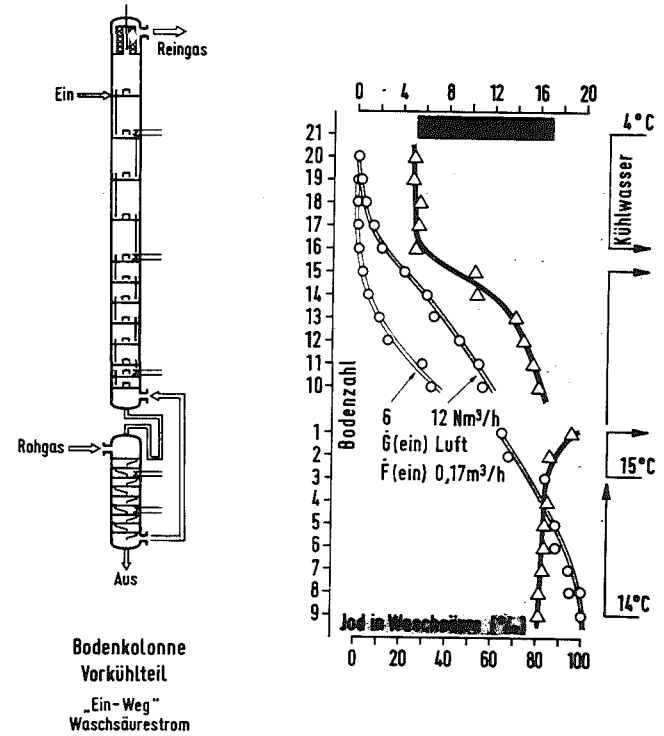
Werden größere Jodmengen bei der Abgaswäsche zurückgehalten, so muß das Jod aus der Waschsäure wieder ins Abgas zurückgeführt werden, wenn die Jodabtrennung im Hauptgasstrom erfolgt.



KfK  
INCH / NE 791006

Abgaswäsche mit Bodenkolonne  
Selektive Stickoxidrückhaltung

Abb. 6



KfK  
INCH / NE 791007

Abgaswäsche mit Bodenkolonne  
Gemeinsame Stickoxid- und Jodrückhaltung

Abb. 7

Zur Joddesorption aus der Waschsäure können die gleichen Verfahren wie zur Joddesorption aus der Brennstofflösung eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Chargendesorption der Brennstofflösung ist für die klare salzfreie Waschsäure eine kontinuierliche Gegenstromdesorption in einer Kolonne möglich.

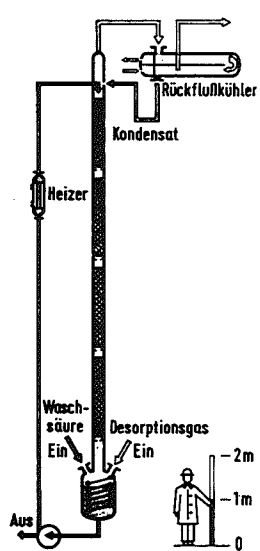
Zur Desorption wird die Waschsäure aufgeheizt und das Jod mit einem Desorptionsgas herausgeblasen. Dabei werden auch Stickoxide desorbiert, welche durch die Zersetzung des Salpetrigsäuregehalts der Waschsäure entstehen. Deshalb kann die Effektivität der Stickoxidrückhaltung empfindlich reduziert werden, wenn das Desorptionsgas nach der Abgaswäsche zugespeist wird.

Die Abb. 8 und 8a zeigen die Chargendesorption der Waschsäure in Füllkörperkolonnen. Durch die aufgeheizte Waschsäure wurde stündlich das gut hundertfache ihres Volumens an Desorptionsluft durchgeblasen. Der Rückflußkühler vermindert die Wasserdampfverschleppung. An der obersten Kurve erkennt man, daß eine höhere Restjodkonzentration in der Waschsäure verbleibt. Das kann auf die Oxidation zu nichtflüchtigen Jodspezies zurückgeführt werden, wie bei der Wiederholung des Versuchs mit stickoxidhaltiger Desorptionsluft an der untersten Kurve zu erkennen ist. Eine Erniedrigung der Desorptionstemperatur von 85 auf 55°C bei der mittleren Kurve verschlechtert die Desorption.

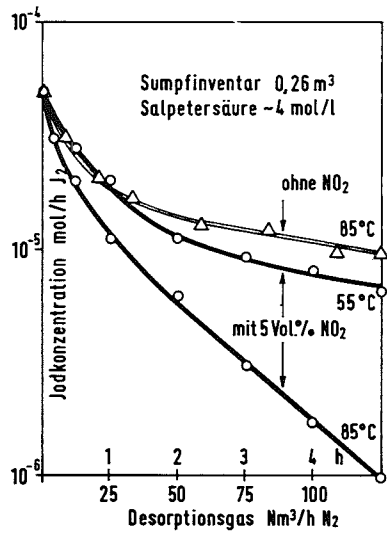
Um den Gasbedarf zu reduzieren wurde die Desorption anschließend im echten Gegenstrom und bei möglichst hoher Temperatur durchgeführt. Die Jodoxidation war in der realen Waschsäure durch den Salpetrigsäuregehalt gebremst.

Das Ausblasen der Waschsäure mit einem Desorptionsgas unterhalb des Siedepunkts erfolgte in einer Bodenkolonne, die auf der linken Seite in Abb. 9 skizziert ist. Im Gegensatz zur Chargendesorption in einer Füllkörperkolonne waren für 1 m<sup>3</sup> Waschsäure statt 1000 nur noch rund 100 Nm<sup>3</sup> Gas zur effektiven Joddesorption nötig.





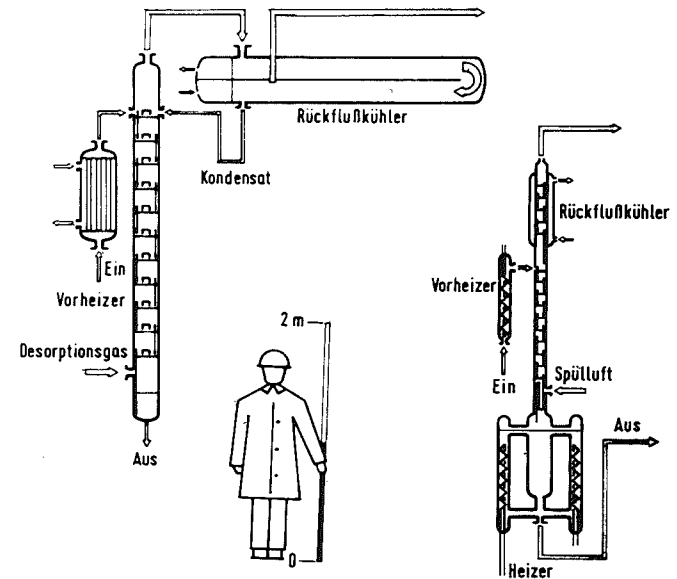
Füllkörperkolonne  
Chargendesorption  
mit Desorptionsgas



KIK  
IHCH/HE 791009

Chargendesorption des Jods  
mit Gas in einer Füllkörperkolonne

Abb. 8



Bodenkolonne  
Gegenstromdesorption  
mit Desorptionsgas

Bodenkolonne  
Gegenstromdesorption  
mit Wasserdampf.

KIK  
IHCH-HE-791102

Joddesorption aus der Waschsäure

Abb. 9

Die Abb. 9a zeigt einen Desorptionsboden im Betrieb; die Abb. 9b die gesamte Kolonne.

Die Reduktion des Gasbedarfs auf eine vernachlässigbare Menge von gut  $1 \text{ Nm}^3$  pro  $\text{m}^3$  Waschsäure ist durch Desorption mit Wasserdampf beim Siedepunkt möglich. Die Versuchseinrichtung ist in Abb. 9 rechts skizziert. Der Wasserdampf wird dabei durch Verdampfen von knapp 10 % der bereits jodfreien Waschsäure im Sumpf erzeugt.

Diese Gegenstromdesorption mit Wasserdampf erscheint deshalb besonders geeignet, weil dabei auch das Rückführen von jodfreiem Abgas zur Desorption gespart wird.

#### V. Zusammenfassung und Ausblick

Bei den Untersuchungen haben sich einige Verfahrensvarianten als besonders geeignet herausgestellt (siehe Abb. 10):

- Durch *Kochen der Brennstofflösung unter Rückfluß* und zusätzliche chemische Behandlung konnten mit vernachlässigbaren Spülgasmengen so geringe Restjodgehalte erreicht werden, daß eine Routinejodrückhaltung nur im Auflöserabgas vorgesehen werden braucht.
- Bei größeren Abgasmengen wurden mit einer *Bodenkolonne* die Stickoxide sehr selektiv aus dem Abgas herausgewaschen; bei *reduzierten Abgasmengen* wurden Jod und Stickoxide gemeinsam und sehr effektiv in der Waschsäure zurückgehalten.
- Führt man die Waschsäure nicht direkt als Teil der Lösesäure zurück, so war die *Joddesorption durch Wasserdampf* mit dem geringsten Spülgasbedarf möglich.

Bei der Konzeption dieser Prozeßschritte mußte die Wechselwirkung zwischen dem Stickoxid- und Jodverhalten besonders berücksichtigt werden. Welche Kombination von Prozeßschritten sich als besonders einfach, zuverlässig

und verfügbar bewähren wird, wenn man alle Wechselwirkungen im Auflöser-abgassystem einschließlich der Spaltdelgasabtrennung berücksichtigt, wird noch weiter untersucht. Es liegt nahe, daß die Abgasreinigung dann besonders einfach durchgeführt werden kann, wenn auf eine unnötige Verdünnung der Schadstoffe durch große Abgasmengen verzichtet wird.

#### Literatur

1. W. Weinländer, PWA-Statusbericht 1975
2. F. Baumgärtner et al., PWA-Statusbericht 1977
3. E. Henrich, in "Chemie der nuklearen Entsorgung", Bde. III und IV, Herausgeber F. Baumgärtner, Thiemig-Verlag, München 1980
4. G. Anders, R. Schwarzbach; Report SZS-159, Mai 1974
5. R. Berg, H. Schüttelkopf; "Seminar on Radioactive Effluents from Reprocessing plants", Karlsruhe, Nov. 1977, S. 81

**1. Joddesorption aus der Brennstofflösung**

- Destillation
- Kochen unter Rückfluß

**2. Abgaswäsche**

- Füllkörperkolonnen
- Bodenkolonne  
(selektive Stickoxid-Rückhaltung)
- Bodenkolonne  
(gemeinsame Stickoxid- und Jodrückhaltung)

**3. Joddesorption aus der Waschsäure**

- Chargendesorption mit Gas
- Gegenstromdesorption mit Gas
- Gegenstromdesorption mit Wasserdampf



Untersuchte Verfahren und ihre Varianten

**Abb.10**

Bildtitel:

- Abb. 2 a: Absteigender Kondensator nach Auflöser
- Abb. 3 a: Rückflußkühler über Auflöser (Rohrbündelwärmetauscher)
- Abb. 5 a: Füllkörperkolonne zur Stickoxidwäsche
- Abb. 6 a: Bodenkolonne zur Stickoxidwäsche
- Abb. 6 b: Absorptionsboden, Kühlschlangen
- Abb. 6 c: Absorptionsboden, Flüssigkeitsleitblech
- Abb. 6 d: Absorptionsboden, Gasleitblech
- Abb. 7 a: Bodenkolonne mit Vorkühlteil
- Abb. 8 a: Kopf der Füllkörperdesorptionskolonne
- Abb. 9 a: Boden der Joddesorptionskolonne
- Abb. 9 b: Bodenkolonne zur Joddesorption

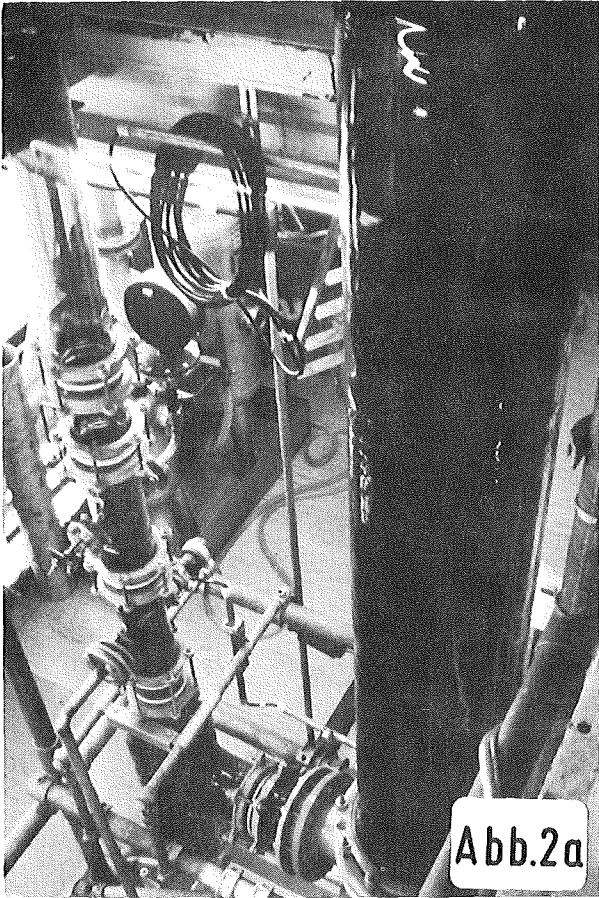


Abb.2a

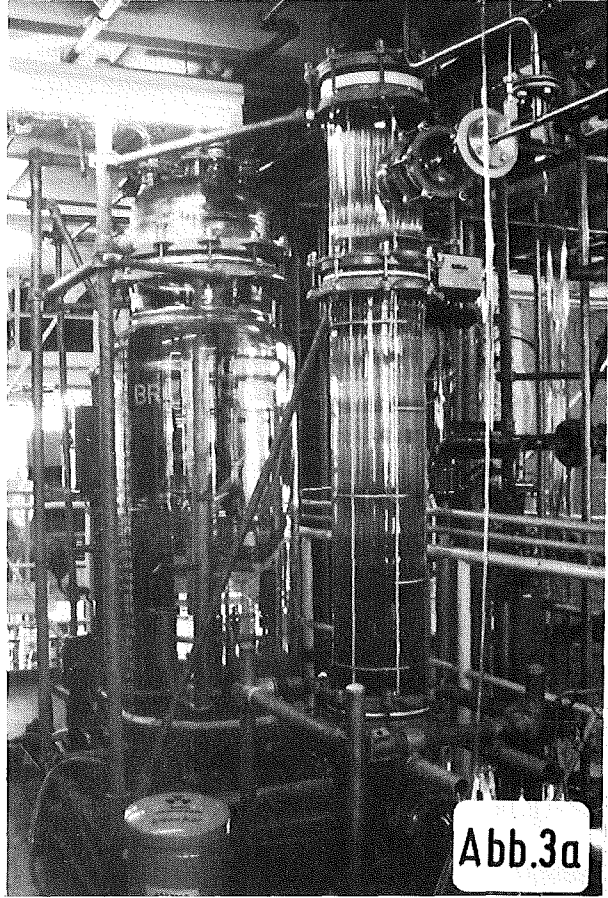


Abb.3a



Abb.5a

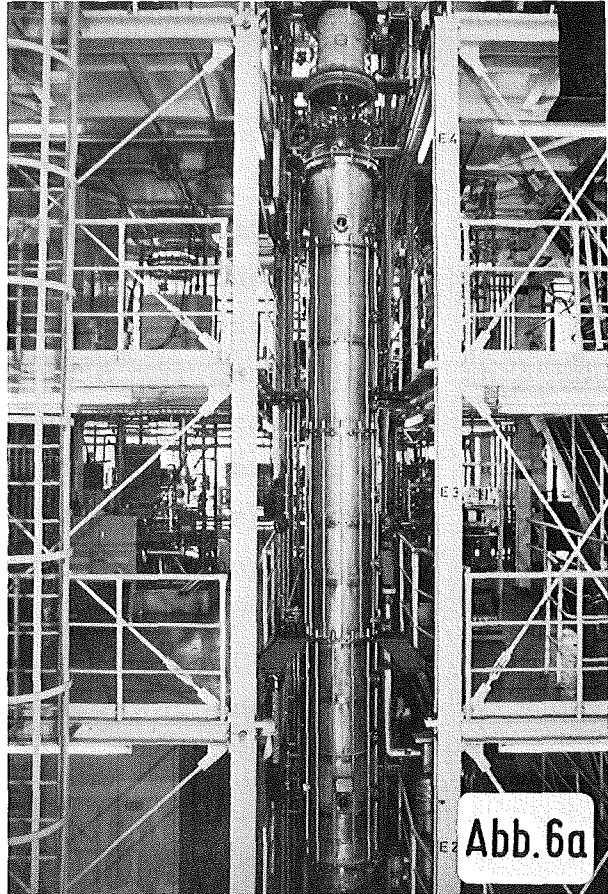


Abb.6a

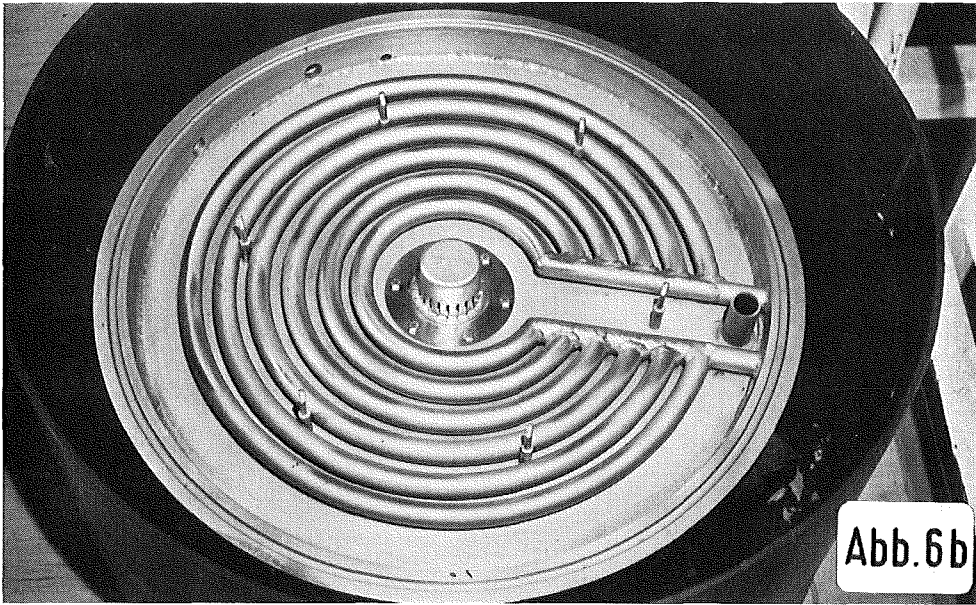


Abb.6b

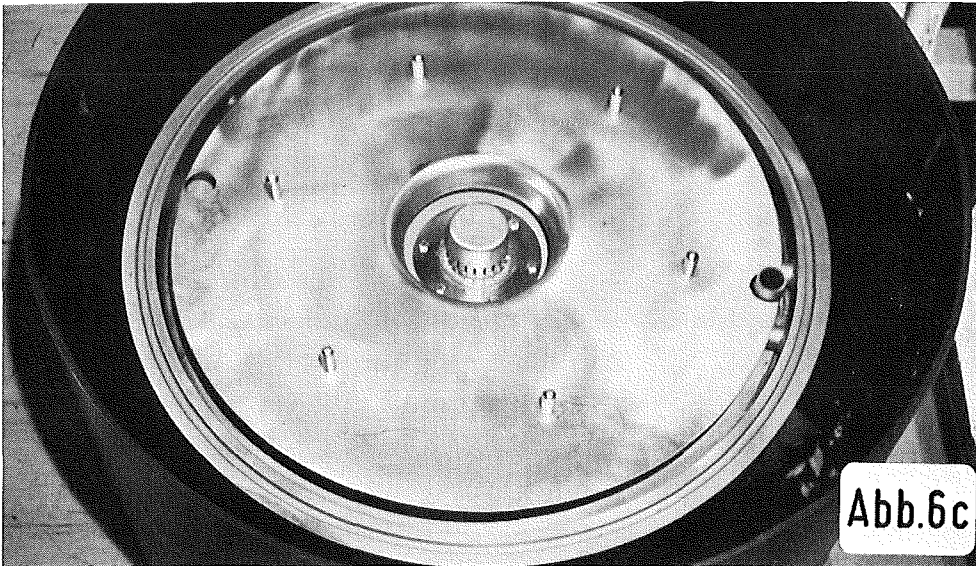


Abb.6c

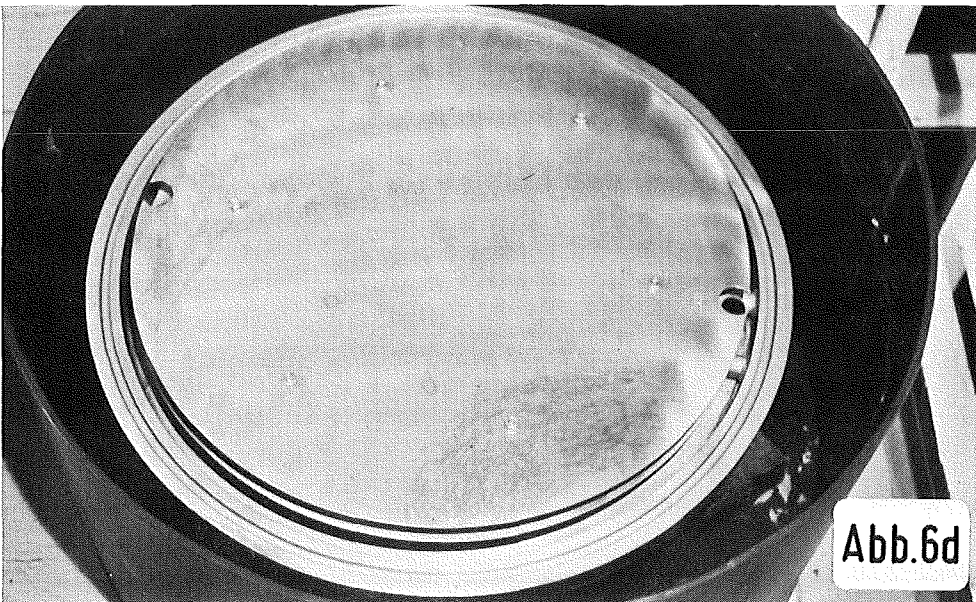
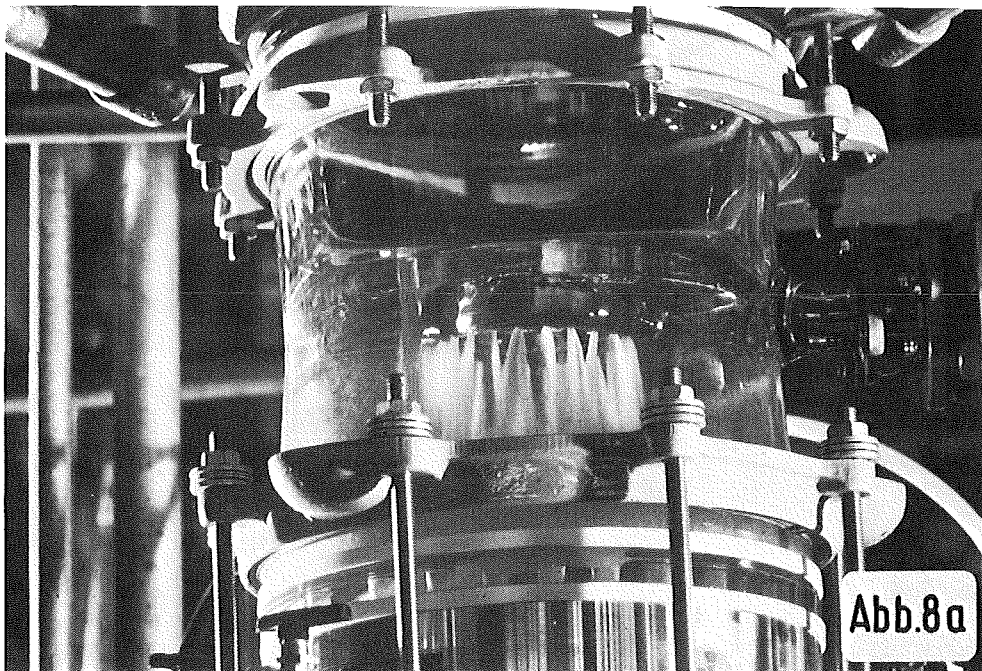
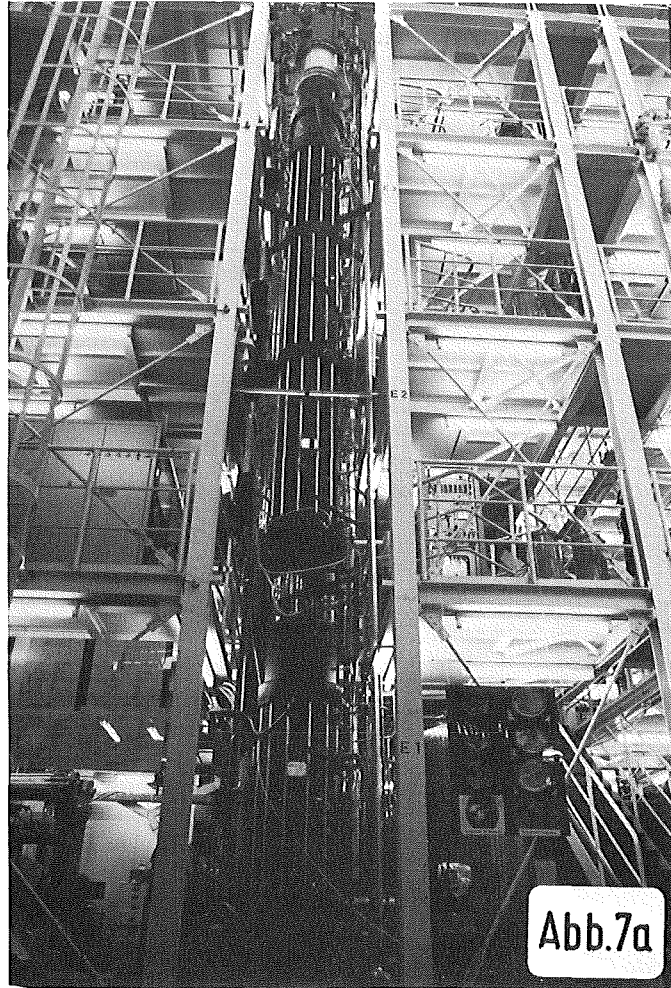
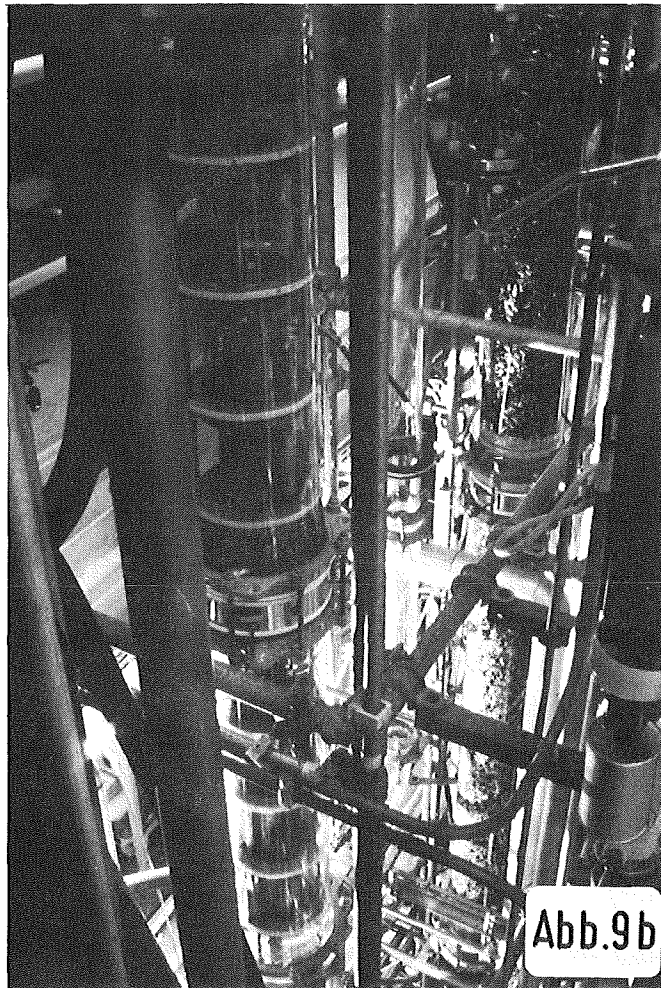
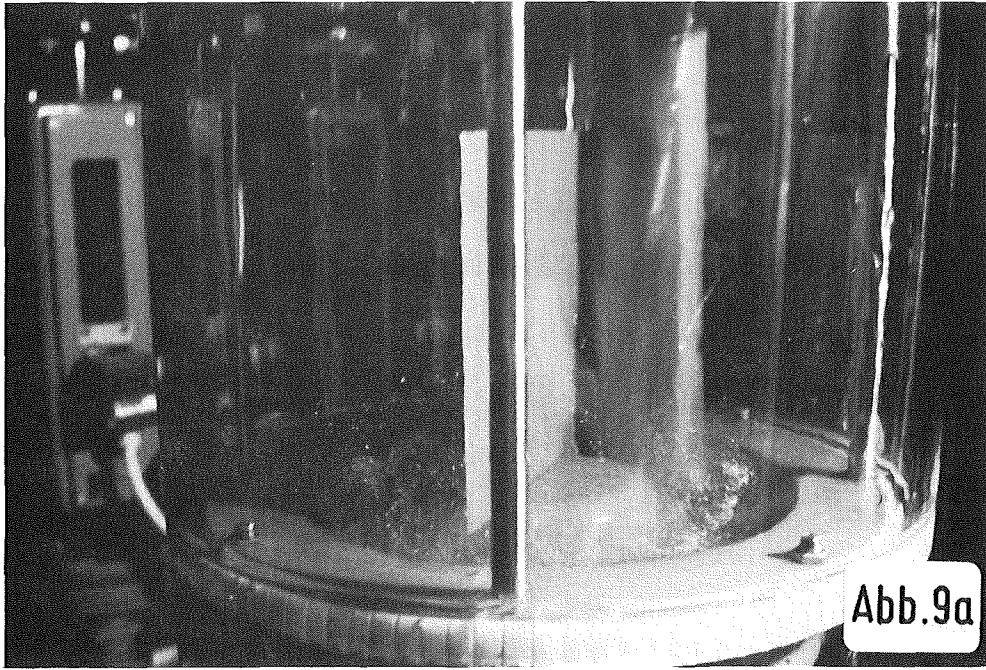


Abb.6d









VOLOXIDATIONSEXPERIMENTE MIT EINEM  
KONTINUIERLICH ARBEITENDEN PROTOTYPOFEN

Sameh A. Ali, V. Prech, R. Maksic, J. Hoogveldt

Institut für Radiochemie  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Möglichkeit des Einsatzes der Voloxidation als ein wirksames Tritium-Rückhalteverfahren wird häufig in Erwägung gezogen. Es beruht darauf, daß die abgebrannten Brennelementabschnitte unter Luftzufuhr bei Temperaturen zwischen 450°C und 650°C erhitzt werden, dabei wird das  $UO_2$  zu  $U_3O_8$  oxidiert (1). Durch die Kristallstrukturumwandlung des kompakten kubischen Gitters von  $UO_2$  (spezifischen Volumen 0,0915 cm<sup>3</sup>/g), zum voluminöseren orthorhombischen Gitter des  $U_3O_8$  (spezifisches Volumen 0,119 cm<sup>3</sup>/g) (2), entsteht beim Erreichen der Oxidationsbedingungen ein innerer Druck im Brennstoff. Dieser bewirkt, daß der Brennstoff aus der Hülse herausrieselt. Dabei werden die eingeschlossenen flüchtigen Spaltprodukte in Freiheit gesetzt. Während die Tritiumemission bis zu 99 % betragen kann, werden die wesentlich schwereren Spaltprodukte Krypton und Jod jeweils zu etwa 50-60% ausgeschieden.

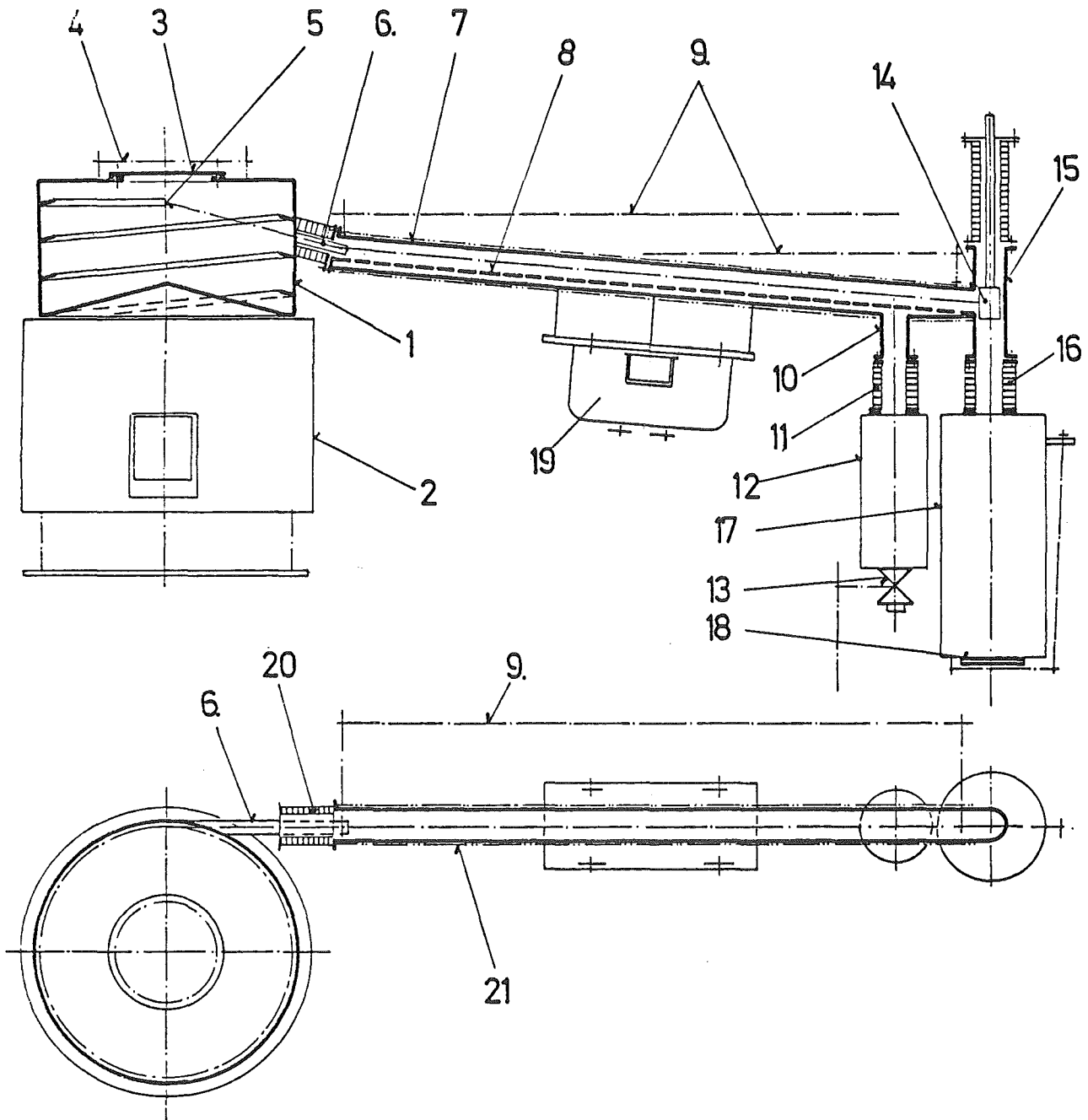
In zahlreichen grundlegenden Arbeiten (3-12) wurde über die Oxidationstemperatur, die Umwandlungsgeschwindigkeit und die Ausbeuten an flüchtigen Spaltprodukten sowie die Löseeigenschaften des voloxidierten Brennstoffes berichtet. In USA und Japan wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen im Kilogrammaßstab jedoch nur im Batchbetrieb durchgeführt (13-16). Dabei wurden die Verflüchtigungsausbeuten aus den statischen Experimenten bestätigt. Erfahrungen mit einem kontinuierlich arbeitenden Voloxidationsofen im Kilogrammaßstab waren dagegen nicht bekannt.

In dieser Arbeit wird über ein im Rahmen von PWA durchgeführtes Vorhaben zur Entwicklung, Bau und heißer Erprobung eines kontinuierlich arbeitenden Prototypvoloxidationsofen berichtet.

Abbildung 1 zeigt eine vereinfachte schematische Zeichnung des Voloxidationsofens.

Die Brennelementabschnitte gelangen dosiert aus einem Wendelförderer in das schwingende Ofenrohr hinein. Der Zulauf der Hülsen erfolgt in die Transportrichtung des Ofens. Dieser besteht aus einem hitzebeständigen Ofenrohr das über Edelstahlfaltenbälge mit den ruhenden Pulver- und Hülsenauffangbehältern verbunden ist.

Die Schwingungsamplitude des Wendelförderers und des Ofens wird jeweils durch regelbare elektromagnetische Vibratoren eingestellt. Der erste Vibrator ist direkt unter der Schüssel des Förderers angebracht, der zweite ist über eine Aufhängung mit dem Ofenrohr starr verbunden. Um Störvibrationen die das Wandern der Hülsen in umgekehrter Richtung be-



- 1 Vorratsbehälter,
- 2 Vibrator des Vorratsbehälters,
- 3 Deckel,
- 4 Halterung des Deckels,
- 5 Transportrohr-Eintritt,
- 6 Transportrohr,
- 7 Voloxidationsofen,
- 8 Trennboden,
- 9 Drehstäbe,
- 10 Pulveraustritt,

- 11 Faltenbalg,
- 12 Pulverbehälter,
- 13 Pulverhahn,
- 14 Sperrklappe,
- 15 Hülsenausstritt,
- 16 Faltenbalg,
- 17 Hülsenbehälter,
- 18 Hülsenbehälterdeckel,
- 19 Vibrator des Ofens,
- 20 Faltenbalg,
- 21 Heizwicklung.

Abb. 1: Schematische Zeichnung des Voloxidationsofens

wirken können zu vermeiden, ist der Vibrator leicht geneigt, parallel zum Ofenrohr installiert. Im Gegensatz zu der kreisenden Vibrationsrichtung des Wendelförderers schwingt der Ofen senkrecht zur Transportrichtung. Der untere Teil des Ofenrohres ist zum Pulveraustritt in Längsrichtung mit Lochreihen versehen. Das herausrieselnde Pulver fällt in ein darunter befindliches, mit dem eigentlichen Ofenrohr dicht verschweißtes Halbrohr und erreicht über eine fast am Ende des Rohres angebrachte Pulverschikane den Pulverauffangbehälter.

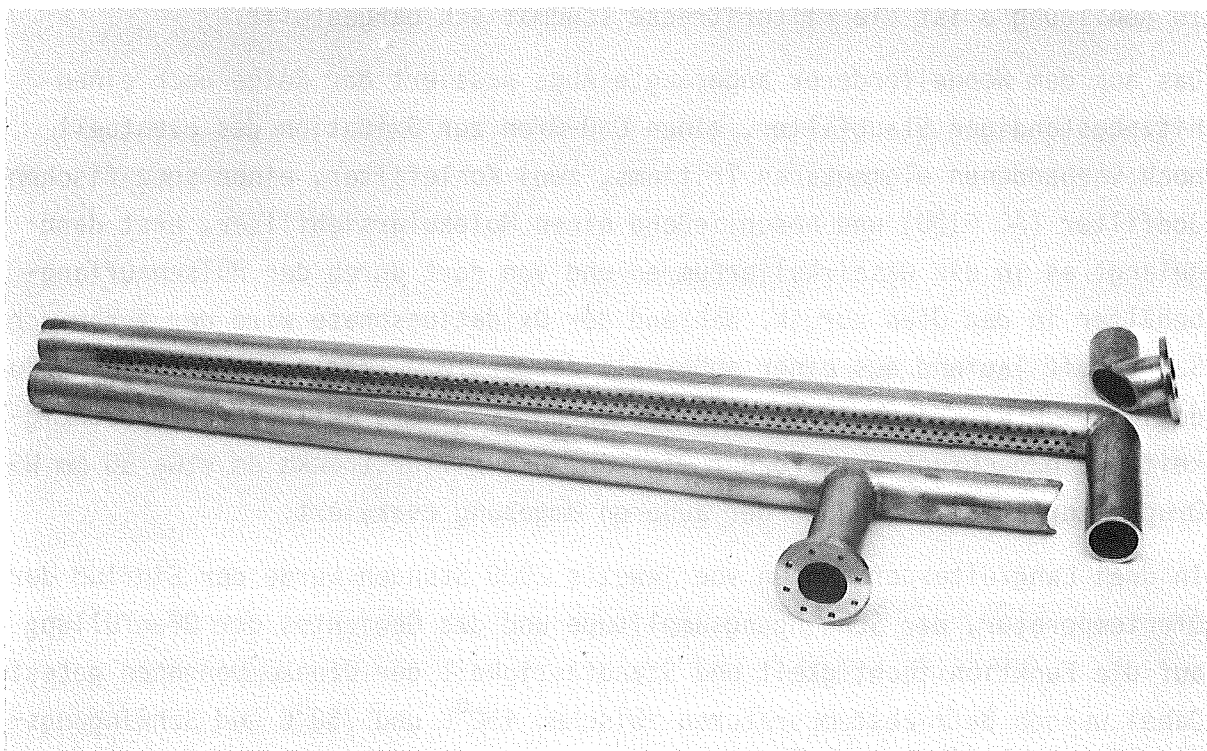


Abbildung 2: Ofenrohr und einige der damit verbundenen Einzelteile vor dem Zusammenschweißen

Um Verstopfungen an den Pulveraustrittslöchern vorzubeugen, sind die Bohrungen von innen nach außen kegelförmig gearbeitet. Die leeren Hülsen durchwandern das obere Rohr und gelangen über einen Hülsenabsperrschieber in den Hülsenauffangbehälter. Die Beheizung erfolgt durch Heizbänder, die am Außenmantel des Ofenrohres bzw. des Pulverauffangrohres angebracht sind. Die Betriebstemperatur ist mit Thermoelementen überwacht und durch Regelthermostaten eingestellt. Um zu vermeiden, daß nicht entleerte Hülsen durch Überspringen anderer im Hülsenauffangbehälter hineingelangen, muß das Ofenrohr stets gefüllt sein. Die Ver-

weilzeit der Hülsen im Ofen wird durch die Einstellung des Wendelförderers gesteuert. Der Ofen wird durch zwei geräuschlos arbeitende und leicht austauschbare Torsionsstäbe gefedert. Die Betätigung des Hülsenabsperrschiebers sowie die Höheneinstellung der zwei Federdrehstäbe erfolgt jeweils über biegsame Wellen. Sie werden über arretierbare Drehgriffe die am Ofengestell installiert sind betätigt.

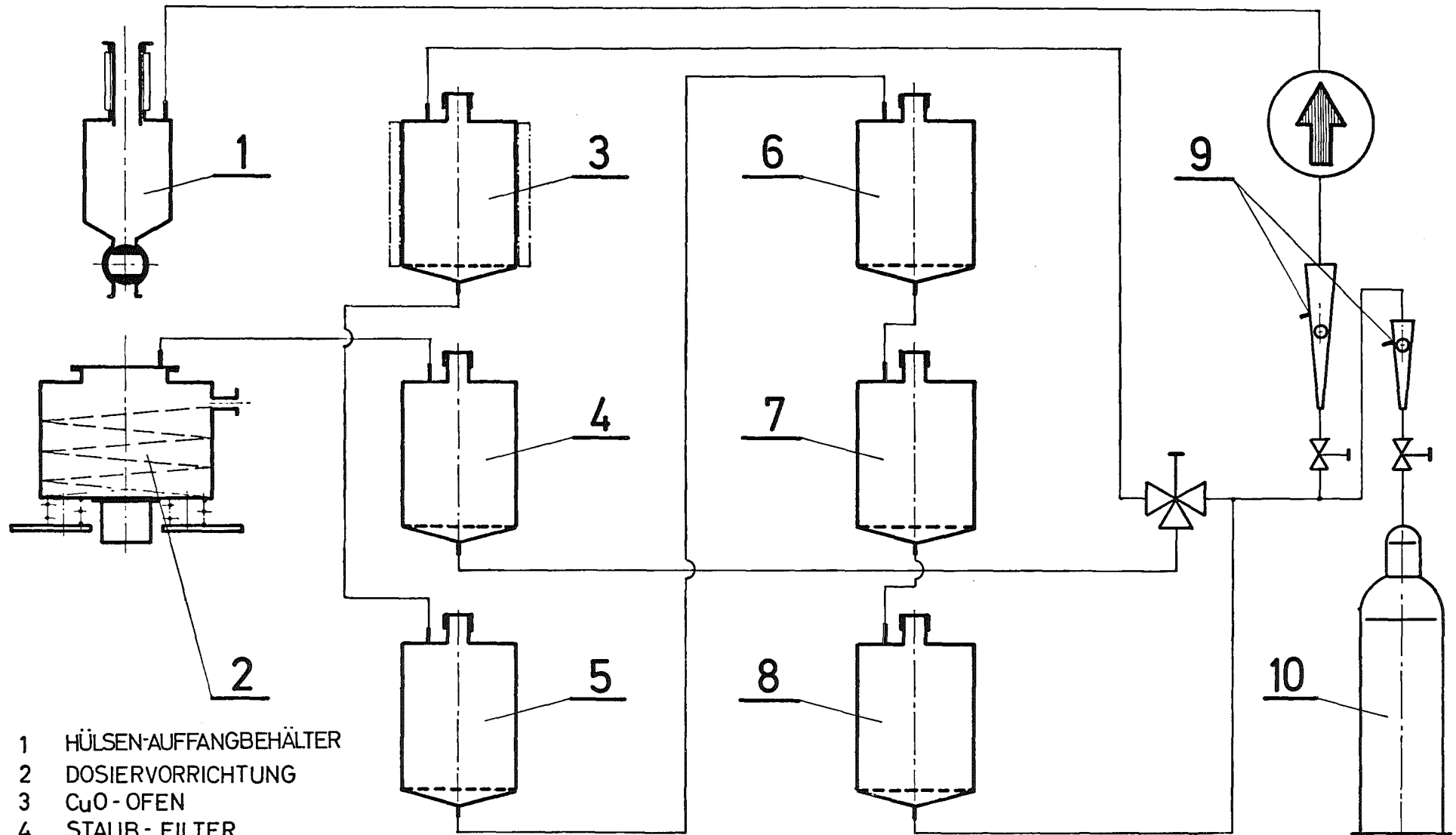
Zur Staubfilterung und Behandlung der Prozeßabgase wurde eine über Schnellverschlußkupplungen an den Ofen anschließbare Filterstrecke gebaut. Zwei Metallfaltenbalgpumpen fördern das filtrierte Gasgemisch in den Ofen zurück.

In Abbildung 3 ist die Filterstrecke schematisch dargestellt.

Das aus dem Wendelförderer angesaugte Abgas passiert der Reihe nach einen hitzebeständigen Staubfilter, einen CuO-Ofen zur Oxidation des eventuell noch vorhandenen elementaren Tritiums, zwei Kohlefilter, einen spezifischen Jodfilter (AC 6120) und abschließend einen Molekularsiebfilter, erst dann gelangt es in die Gaszirkulierungspumpen und von dort durch den Hülsenauffangbehälter in den Ofen zurück. Während der Oxidationsphase wird der verbrauchte Sauerstoff laufend aus einer außerhalb der Zelle befindlichen Gasflasche zudosiert. Um die Kontaminationsgefahr durch eventuell auftretende Undichtigkeiten einzuschränken, wird der Ofen und die Filterstrecke um etwa 50 mm WS-Druckunterschied gegenüber der äußeren Umgebung evakuiert.

In drei Langzeitexperimenten von jeweils 2000 Stunden wurde der Einfluß der Ofentemperatur, der Schwingungsamplitude und des Gewichtes der Ofenfüllung auf die Funktionstüchtigkeit und Standfestigkeit der Ofenkomponenten getestet. Dabei wurden Betriebstemperaturen zwischen 450°C und 750°C und Schwingungsamplituden zwischen 0,5 mm und 3,0 mm erprobt. In all diesen Experimenten lag die Ofenfrequenz bei 50 Hz.

Nach Abschluß der Langzeitbelastungstests wurden Versuche mit unbestrahlten Brennelementabschnitten durchgeführt, dabei konnten die optimalen Betriebsbedingungen zur Erzielung vollständiger und möglichst rascher Pulverisierung ermittelt werden. Dazu wurden UO<sub>2</sub>-Brennelemente in drei verschiedenen Abschnittslängen von 30, 40 und 50 mm abgeschoren. In diesen Experimenten wurden mehrere Abschnitte einer Länge mit leeren Zircaloy-Hülsen zusammen in den Ofen gegeben. Das Strecken der Brennelementabschnitte mit leeren Zircaloy-Hülsen ist, wie bei der Ofenbeschreibung erläutert wurde notwendig, um eine definierte Frontenwanderung der Hülsen zu gewährleisten. Ein Verzicht auf Modellhülsen würde daher den Brennstoffbedarf erheblich ansteigen lassen.



- 1 HÜLSEN-AUFFANGBEHÄLTER
- 2 DOSIERVORRICHTUNG
- 3 CuO - OFEN
- 4 STAUB - FILTER
- 5 AKTIVKOHLE - FILTER
- 6 JOD - FILTER
- 7 MOLEKULARSIEB - PATRONE
- 8 — // — // —
- 9 DURCHFLUSSREGLER
- 10 O<sub>2</sub>- FLASCHE

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Filterstrecke

Um lokale Effekte innerhalb des Ofenrohres wie z.B. ungleichmäßige Temperaturen oder Hublängen auszuschließen, wurden die untersuchten Abschnitte durch Modellhülsen voneinander getrennt.

In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse von Oxidationsexperimenten mit unbestrahlten BE-Abschnitten zusammengestellt.

Tabelle 1

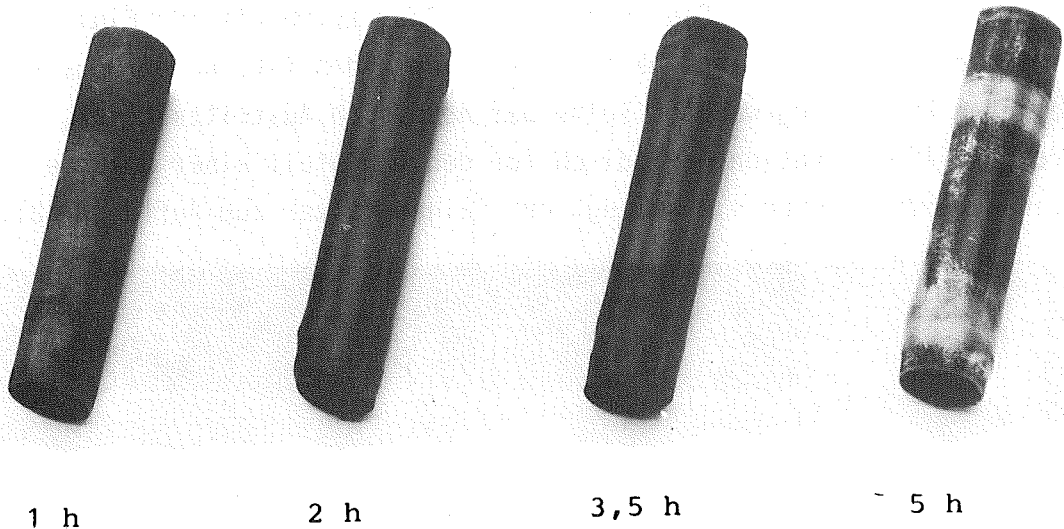
Abschnittlänge	Hub	Außenmantel Temp.	Innenofen Temp.	Verweilzeit im Ofen	Pulveraus- beute
mm	mm	°C	°C	Stunden	+ 3 %
30	1,0	750	550	2,5	100 %
30	1,5	750	550	2,0	90 %
30	1,5	750	550	2,5	100 %
30	1,5	850	620	2,0	90 %
40	1,0	700	510	2,5	90 %
40	1,5	700	510	2,5	90 %
40	1,5	750	550	3,0	90 %
40	1,5	750	550	4,0	100 %
40	1,5	850	620	3,0	90 %
50	1,5	600	450	1,5	70 %
50	1,5	600	450	2,5	80 %
50	1,5	750	550	2,5	90 %
50	1,5	750	550	4,0	90 %
50	1,5	750	550	5,0	100 %
50	1,5	750	550	5,0	100 %
50	1,5	850	620	4,0	90 %

Die Unterteilung in der Tabelle erfolgte nach dem wichtigsten Kriterium, die Abschnittlänge - sie allein bestimmte in einem Temperaturbereich zwischen 480°C und 600°C die notwendige Verweilzeit zur Erzielung der vollständigen Pulverisierung. Auch die vorgenommenen Veränderungen am Vibrationshub des Ofens brachten keinen feststellbaren Einfluß auf die Pulverisierungsgeschwindigkeit.

Während Hülsen von 30 mm Länge nach etwa 2 Stunden vollkommen vom Brennstoff befreit waren, mußten 40 mm bis 50 mm lange Abschnitte zum Teil über die doppelte Zeit thermisch behandelt werden.

Interessant war die Feststellung, daß mit fortschreitender Oxidation die Hülsen am äußeren Mantel ringartig ausgebeult waren. Die Ringbildung verlief offenbar parallel zur Oxidation von außen nach innen.

Hülsen von 40 und 50 mm Länge bei denen in der Mitte ein nur schwer pulverisierbarer Anteil zurückblieb, zeigten am äußeren Mantel dieser Zone keine Verformung.



Hülsenverformung in Abhängigkeit von der BE-Verweilzeit im Ofen.

Abschnittlänge 50 mm, Temperatur 550°C, Hubhöhe 1,5 mm

Abbildung 4: Vier 50 mm lange Abschnitte aus verschiedenen Experimenten

In diesen Versuchen wurde die Verweilzeit der Brennelementabschnitte von einer Stunde auf fünf Stunden stetig erhöht, dabei betrug die Ofentemperatur ca. 550°C. Das Fortschreiten der Oxidation ist unschwer an der Verformung der Hülsen erkennbar. Diese Erscheinung kann nur auf den bei der Oxidation des  $UO_2$  zu  $U_3O_8$  auftretenden inneren Druck zurückgeführt werden, da die auftretenden Kräfte sowohl in axialer als auch in radialer Richtung einwirken. Sie müßten auch die Ursache für den in der Mitte längerer Hülsen vorhandenen schwer pulverisierbaren Rest sein. Der von beiden Enden in Richtung Hülsenmitte wirkende innere Druck verdichtet das restliche Pulver so stark, daß der Sauerstoff nicht mehr in ausreichendem Maße in den Brennstoff hineindiffundieren kann und somit die Pulverisierung nur noch schichtartig von außen nach innen vonstatten geht.



Bei den ersten Experimenten wurde im aufgefangenen Pulver vereinzelt Stücke mit Durchmessern von einigen Millimetern beobachtet. Im Gegensatz zum restlichen feinen schwärzlichen Pulver waren diese bräunlich. Die Vermutung, daß es sich um mechanisch gelöstes nichtoxidiertes  $UO_2$  handelt das den Ofen frühzeitig verlassen hatte, wurde durch Wiederholung der Versuche bei Zimmertemperatur bestätigt.

Nach Anbringung der am Anfang erwähnten Pulverschikane konnte diese Störung behoben werden. Sie besteht aus einem zylindrischen Einsatz, der mit dem Pulverauffangbehälter starr verbunden ist. An der dem austretenden Pulver zugewandten Seite befinden sich Austrittslöcher, die durch die Ofenvibration periodisch für den Bruchteil einer Sekunde freigegeben werden, durch sie gelangt nur feines Pulver zum Auffangbehälter.

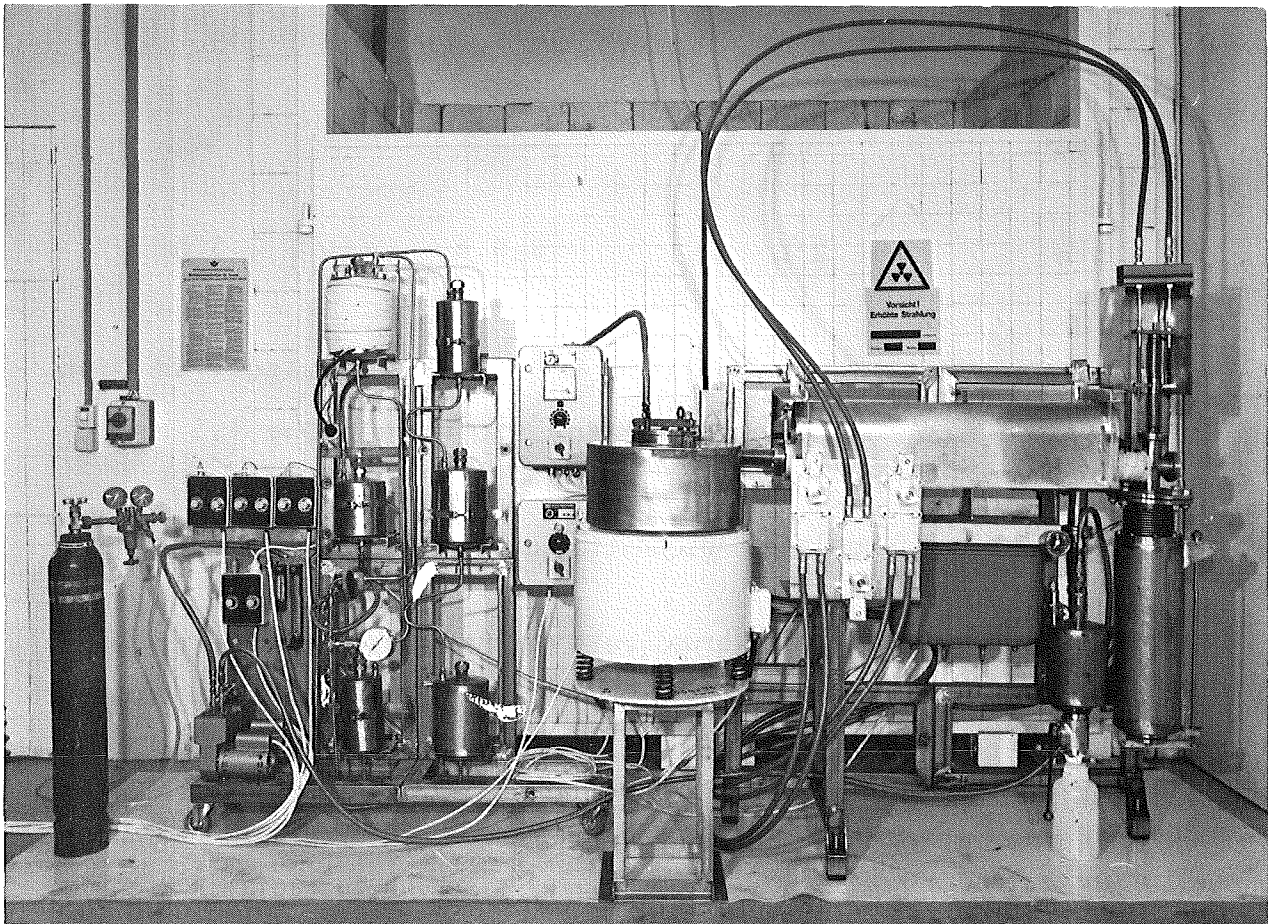


Abbildung 5: Der Ofen bei der kalten Erprobung

Von links nach rechts sind die Heizungsregler des Voloxidationsofens und der des Kupferoxidofens zu sehen. Auf dem Boden des Gestells befinden sich die zwei parallel geschalteten Metallfaltenbalgpumpen für den Gas-

kreislauf. Die Gase werden zuvor in den am gleichen Gestell befindlichen Filterpatronen vom Staub und bis auf Krypton und Xenon, von den flüchtigen Spaltprodukten befreit. Rechts von den Filterpatronen sind die Vibrationsregler für den Wendelförderer und den Ofen installiert. Auf dem kleinen Gestell in der Mitte ist der Wendelförderer und der dazugehörige Vibrator angebracht. Die an dem Deckel angeschlossene Abgasentnahmeleitung ist mit dem Staubfilter verbunden. An dem Ofengestell sind mit dem Vibrator, den Pulver- und Hülsenauffangbehältern die Drehgriffe der biegsamen Wellen zur Betätigung des Hülsenabsperrschiebers, sowie für die hinter dem Gestell befindlichen Torsionsstäbe, befestigt.

Nach Abschluß der kalten Tests wurde der Ofen in drei miteinander fernbedient leicht ankuppelbaren Einheiten, die Hüsendosiervorrichtung, das Ofenrohr mit den Hülsen- und Pulverauffangbehältern sowie die Abgasbehandlungsstrecke zerlegt und in die Reaktorbetriebszellen RBT/Z eingeschleust. In diesen Experimenten, die grundsätzlich so durchgeführt wurden wie die mit unbestrahltem Kernbrennstoff, wurden Brennelementabschnitte verschiedener Zusammensetzung und Abbrand untersucht.

In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2

Bezeichnung Art	Abbrand MWd/t	BE-Länge mm	Verweilzeit in Stunden	Temp. °C	Pulverisierung	Tritium- Ausbeute
MZFR	4000	30	2,5	500	n.v. *	n.u. *
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub>	4000	30	2,0	550	n.v.	n.u.
2,3 %	4000	30	2,5	550	100 %	n.u.
	4000	50	2,5	550	100 %	~ 99 %
KWO	1600	30	2,0	550	n.v.	n.u.
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub>	1600	30	2,5	550	100 %	~ 99 %
2,0 %	1600	50	2,5	550	100 %	~ 98 %
KWO	33000	50	2,0	550	n.v.	n.u.
UO <sub>2</sub>	33000	50	2,0	600	n.v.	n.u.
	33000	50	2,5	550	100 %	~ 97 %
	33000	50	3,0	550	100 %	~ 99 %

\* n.v. = nicht vollständig; n.u. = nicht untersucht

Experimente bei denen der Inhalt der Hülsen nicht vollständig pulverisiert wurde, wurden nicht weiter untersucht.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß

- bestrahltes Material wesentlich leichter pulverisiert wird als unbestrahltes, wobei der Brennstoff in den 50 mm langen Abschnitten kaum langsamer pulverisiert wird als in den 30 mm langen
- unter den Versuchsbedingungen eine Temperatur von ca. 550<sup>0</sup>C sich als optimal erwies.

Am Löseverhalten des voloxidierten Kernbrennstoffes in 7M HNO<sub>3</sub> wurde kein Einfluß der Voloxidation beobachtet. Ebenfalls wurde kein Unterschied im T-Gehalt der im Ofen behandelten Hülsen gegenüber unbehandelten festgestellt.

Der entwickelte Ofen erwies sich während dem heißen Betrieb als gut fernbedienbar, wartungsfreundlich und funktionssicher.

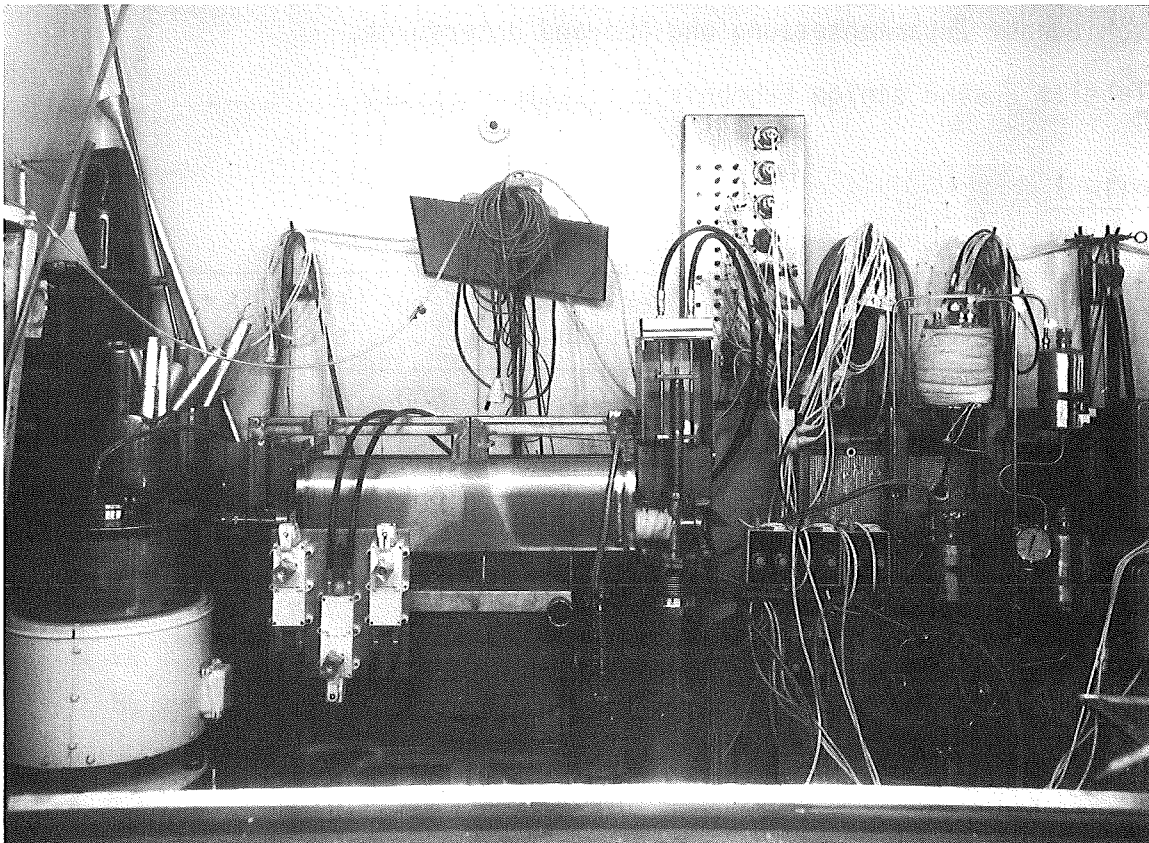


Abbildung 5: zeigt den Ofen während des heißen Betriebs in den Reaktorbetriebszellen RBT/Z

Nach Abschluß der Experimente mit oxidischem Brennstoff wurde die Einsatzmöglichkeit des Ofens zur Pulverisierung von karbidischen Brennstoff an einzelnen Proben mit großem Erfolg durchgeführt. Löseversuche an dem vollständig pulverisierten Brennstoff ergaben gegenüber nicht oxidiertem Brennstoff eine beachtliche Reduzierung des ungelösten Rückstandes auf etwa ein Drittel.

Durch die Voloxidation lassen sich mit einem kontinuierlich arbeitenden Ofen in einem Durchlauf etwa 99 % des im Kernbrennstoff befindlichen Tritiums in konzentrierter, lagerfähiger Form isolieren.

Die Voloxidation kann jedoch die Edelgas- und Jodbehandlung im Auflöser nicht ersetzen, da lediglich 50-60% des Kryptons und des Jods verflüchtigt werden.

Den Herren Enderlein, Karsten und Scheeder sind wir für die uns bei der Durchführung der Heißen Tests zuteilgewordene Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1. H.A.C. McKay  
(unveröffentlichte Ergebnisse)
2. I.E. Bodine, I.J. Groce, J. Guon and L.A. Hanson  
Nucl. Science and Engineering 19, 1-7 (1964)
3. D.E. Russel, N.H. Brett et al.  
Observations on Phase Equilibria and Sintering Behaviour in the  
PuO<sub>2</sub>-System  
J. Nucl. Mat. 5 No. 2 (1962) 216
4. W. Randolph et al.  
Oxidation Kinetics of Coprecipitated (U,Pu)O<sub>2</sub> Powders and Sintered  
Pellets  
Trans. Am. Nucl. Soc. 7, 407 (1964)
5. A.G. Adwick, W.S.C. Reilly  
The Role of Oxygen/Metal Ratio During the Sintering and Oxidation  
of (U-Pu)O<sub>2</sub>  
Conf. 650 729 (Vol. 3) Bristol, Engl. 5-8 July 1965)
6. N.H. Brett, N.C. Fox  
Oxidation Products of PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> Solid Solutions in Air at 750°C  
J. Inorg. Nucl. Chem. (1966), Vol. 28, 1191
7. K.S. Warnen, L.M. Ferris  
Oxidation and Chlorination of UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>  
ORNL 3977 (1966)
8. **Retraitement du combustible irradié par volatilisation - Régénération  
de combustibles céramiques**  
EUR 2882f (1967)

9. ORNL-TM-3723 (1973)
10. ORNL-TM-2793 (1970)
11. ORNL-TM-3180 (1970)
12. Development of Aqueous Processes for Fast Reactor Fuels  
ORNL-4422 (1969)
13. J.A. Stone and D.R. Johnson  
Measurement of Radioactive Gaseous Effluents from Voloxidation and  
Dissolution of Spent Nuclear Fuel  
DP-MS-78-7
14. ORNL-TM-4836 (1975)
15. ORNL-TM-5987 (1977)
16. Conference of Fast Reactor Fuel Reprocessing Dounreay 15 - 18 Mai 1979  
H. Takeda, T. Hoshino, T. Segawa

BEMERKUNGEN ZUR WASSERSTOFF-FREISETZUNG AUS  
SALPETERSAUREN SPALTPRODUKTLÖSUNGEN

---

S. Specht, GWK

Unter Verwendung der Meßergebnisse von

1. H.W. Beaujean (KEWA), G. Kraft (KEWA), H. Wiese (GWK)  
Oktober 1978 (Lit. 35)
2. R. Becker, H.G. Burkhardt, L. Stieglitz (KfK/IHCH)  
Oktober 1978 (Lit. 35, 36)
3. A. Rosenberg, H. Heusinger (IfR/TU München)  
- unveröffentlichte Ergebnisse -
4. R. Würtz, R. Wiencken (KWU)  
- Unveröffentlichte Ergebnisse -
5. H.W. Beaujean (KEWA), K.J. Birringer (KEWA), G. Kraft (KEWA),  
W. Wagner (GWK)  
Mai 1979 (Lit. 38)

### Zusammenfassung

Nach einer Literaturdurchsicht bezüglich verallgemeinerbarer Aussagen bei der  $\beta, \gamma$ -Radiolyse von Wasser und salzhaltigen Lösungen wird versucht, vorliegende Messungen zur  $H_2$ -Bildung in salpetersauren Spaltproduktlösungen (oder entsprechenden Simulaten) zusammenzufassen und zu bewerten.

Es zeigt sich, daß Laborexperimente mit derartigen Spaltproduktlösungen recht einheitliche und plausible  $G(H_2)$ -Werte im Bereich  $< 2 \cdot 10^{-3}$  liefern. Es zeigt sich aber auch, daß sich  $G(H_2)$ -Werte und feste  $H_2$ -Freisetzungsraten nicht zur Beschreibung technischer Systeme (HAW-Lager) eignen.

Entweder wird hier der  $H_2$  durch Spül- und Pulsluft sofort weitgehend ausgetragen oder aber er wird bei ruhendem System offenbar durch Rückreaktionen in situ wieder verbraucht.



## 1. Hintergrund

Durch die Eigenstrahlung ihres radioaktiven Inventars werden Prozeß- und Waste-Lösungen der Wiederaufarbeitung zersetzt (Radiolyse).

Hierbei entsteht u.a. Wasserstoff ( $H_2$ ), dessen Konzentration in der Luft aus Sicherheitsgründen stets unterhalb der unteren Zündgrenze von 4,1 Vol% gehalten werden muß (Lit. 1). Auf die Bedeutung der Wasserstoffbildung im Hinblick auf Apparateauslegungen, Störfallbetrachtungen, Genehmigungsfragen etc. braucht daher nicht weiter eingegangen zu werden.

Als charakteristische Bezugsgröße dient üblicherweise der sog. G-Wert, worunter man die Zahl der bei einer bestimmten strahlenchemischen Reaktion gebildeten (oder zerstörten) Moleküle pro 100 eV absorbiertes Energie versteht. Es handelt sich hierbei um eine wissenschaftliche exakte Kenngröße, über deren Problematik bei einer Anwendung auf technische Systeme noch zu reden sein wird.

Um in den Lösungen des PUREX-Prozesses den Anteil der  $\beta, \gamma$ -Strahler an der  $H_2$ -Bildung abschätzen zu können, wurde von Seiten der RSK/SSK empfohlen, einen  $G(H_2)$ -Wert von 0,44 zugrunde zu legen - zumindest solange, bis realistischere Werte experimentell hinreichend nachgewiesen worden sind (Lit. 2).

Der genannte Wert ist der des reinen Wassers (Lit. 3). Er ist in der Literatur allgemein anerkannt, seine Anwendung auf spaltprodukt- und nitrathaltige Lösungen ist unbegründet, sie läßt (vorläufig bewußt) außer acht, daß alle Kenntnis der Strahlenchemie eine deutlich geringere  $H_2$ -Bildung in derartigen Lösungen erwarten läßt.

Es gilt somit, durch Messungen an heißen Lösungen bzw. zu deren Unterstützung an Simulaten, hinreichend genau und hinreichend belastbar festzustellen, mit welchen Wasserstoffkonzentrationen tatsächlich zu rechnen ist.

Derartige Messungen liegen jetzt vor. Sie führten z. T. zu überraschenden Ergebnissen. Deshalb soll von ihnen die Rede sein.

Vorausgeschickt werden müssen einige strahlenchemische Zusammenhänge und Literaturbefunde; dies aber nur insoweit, wie diese zum Verständnis notwendig erscheinen.

## 2. Parametereinflüsse auf die Radiolyse wässriger Lösungen

Die nachfolgend formulierten Thesen sind das Ergebnis einer Literaturdurchsicht. Ihr Ziel ist es - rein trendmäßig - einen Eindruck von den Parametereinflüssen zu vermitteln, mit denen beim Übergang von der Radiolyse des Wassers zu der einer salpetersauren HAW-Lösung zu rechnen ist. Bezüglich quantitativer Aussagen wird auf die zitierten Referenzen verwiesen. Dieses Vorgehen erscheint umso zweckmäßiger, als nahezu alle in der Literatur verfügbaren Messungen zur  $\beta, \gamma$ -Radiolyse nicht an echten Spaltproduktlösungen, sondern an Simulaten, stark verdünnten Salzlösungen oder reinem Wasser erfolgten.

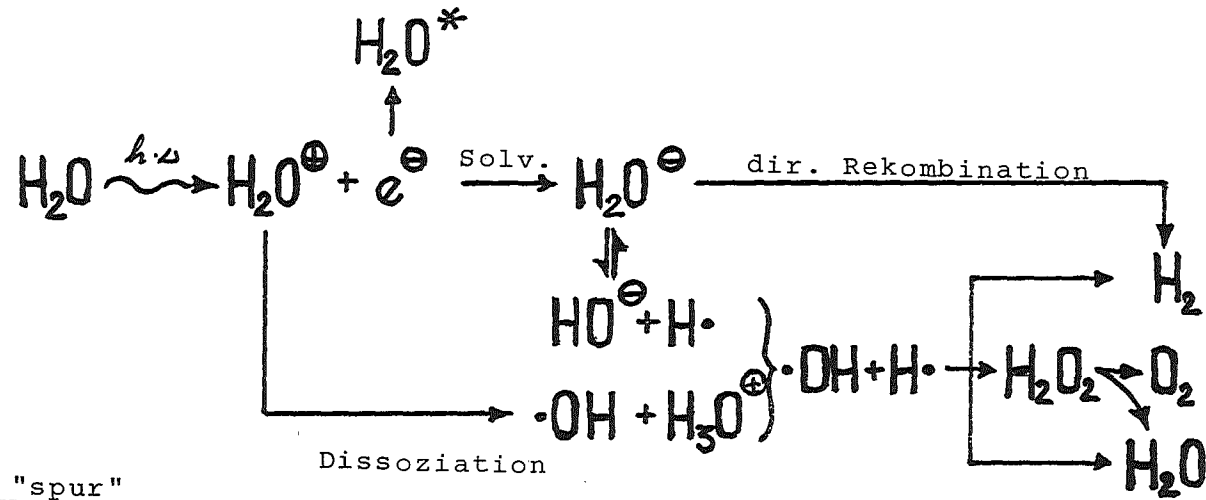
Als Strahlenquellen dienten meist  $^{60}\text{Co}$ , daneben Reaktorcores, Cs-137, Sr-90, T und Beschleuniger.

Abb. 1: gibt schematisch die Grundreaktionen der Wasserradiolyse wieder (Lit. 4-10):

### Bild

Festzuhalten ist hier: a) Während der Einwirkung ionisierender Strahlung auf das Wasser liegen in der Hauptsache H- und OH-Radikale sowie  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor, gemäß:  $3\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (Energieabsorption erfolgt durch Compton- und Photoeffekt, sowie Paarbildung).

1. Innerhalb der "spur"  
(Ionisierung)



2. Außerhalb der "spur"  
(Anregung)

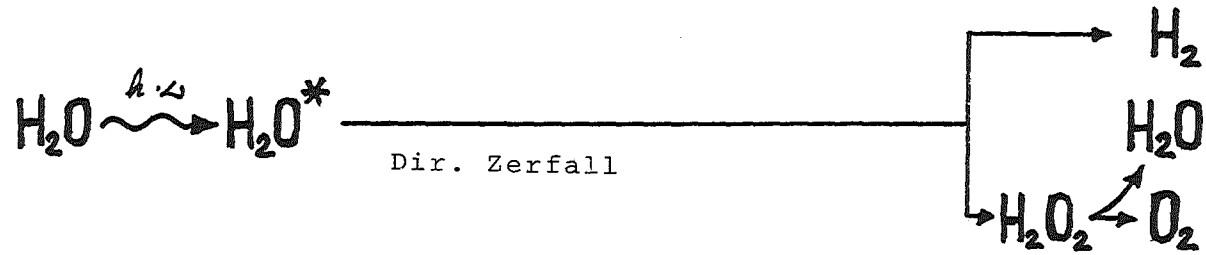


Abb. 1: Grundreaktionen der Wasserradiolyse

b) Hauptquellen für die Wasserstoffbildung sind die direkte Rekombination hydratisierter Elektronen und die Kombination zweier H-Atome.

### 2.1 Parameter LET-Wert (Lit. 6,11)

Die Natur der Strahlung, genauer ihr Energieverlust pro Weglänge (LET-Wert), ist für die Radiolyse einer der bestimmendsten Faktoren. Wachsende LET-Werte begünstigen die Bildung molekularer Produkte zu Lasten der radikalischen. Speziell wächst die H<sub>2</sub>-Bildung mit wachsendem LET.

Für die hier zur Debatte stehenden Spaltproduktlösungen ist dieser Aspekt von geringer Bedeutung, da diese durchweg kleine und wenig unterschiedliche LET-Werte aufweisen (0,2-0,3 KeV/ $\mu$ ).

### 2.2 Parameter Dosisleistung (DL)

Grundsätzlich ist vorstellbar, daß wachsende DL - analog wachsenden LET-Werten - die Bildung von H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> begünstigen (höhere Ionisationsdichten fördern Reaktionen zwischen den radikalischen Zwischenprodukten usw.). Interpretationsversuche in diese Richtung lassen sich in der Literatur für Wasser finden (Lit. 11); doch sind die Effekte sicher sehr klein (Lit. 13). Eine Modellbetrachtung in (Lit. 14) ergibt, daß merkliche Effekte erst oberhalb einer DL von 10<sup>11</sup> rad/h auftreten sollten. Ein Bereich, der außerhalb jeder Betrachtung liegt. Bekannt sind dagegen aus Bestrahlungsversuchen, z.B. an Ionenaustauschern, DL-Effekte der Art, daß die radiolytische Gesamtschädigung eines Systems bei gleicher Dosis mit wachsender DL abnimmt (Lit. 15), was mit verstärkten Rekombinationsvorgängen und geringeren Fängerwirkungen (s.u.) begründet wird.

### 2.3 Parameter Dosis (D)

Der Parameter Dosis besitzt eine große Bedeutung im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung eines Systems.

gefunden wurde, daß für hinreichend kurze Bestrahlungszeiten die gebildete  $H_2$ -Menge mit wachsender Dosis wächst und der Anstieg dem jeweiligen  $G(H_2)$ -Wert entspricht (Lit. 16).

Mit wachsender Bestrahlungsdauer nimmt aber die Konzentration an Zersetzungsprodukten zu (speziell  $H_2O_2$ ), wodurch wiederum die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion zunimmt. In diesen Fällen kommen zusätzlich für das System

- das Verhältnis Gasvolumen: Flüssigkeitsvolumen R und
- sein Bewegungszustand (der wiederum eng mit der Ausgasungsmöglichkeit zusammenhängt)

zum Tragen. Dies beinhaltet gleichzeitig die Frage, ob wir es mit einem offenen oder geschlossenen System zu tun haben. Ihrer Bedeutung wegen sollen diese Punkte separat behandelt werden:

#### 2.4 Parameter Bewegungszustand und Volumenverhältnis

Alle bisherigen Untersuchungen zeigen, daß unterschieden werden muß zwischen

- a) Ruhenden Lösungen (z.B. Ampullenbestrahlungen)
- b) Bewegten Lösungen (Magnetrührer, Strömung)
- c) Sprudelnden Lösungen (Sieden, Gaseinperlung)

Hierbei stellen a) und c) die Grenzfälle dar.

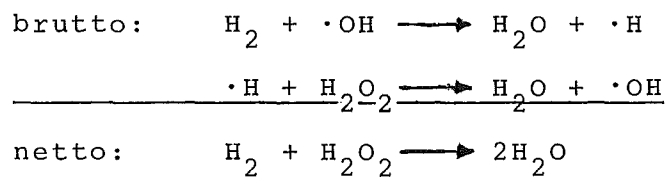
##### 2.4.1 Ruhende Lösungen

Ruhende Lösungen bieten naturgemäß die ungünstigsten Ausgasungsmöglichkeiten für gebildeten Wasserstoff.

Ruhende Lösungen zeigen darüber hinaus eine deutliche Abhängigkeit der  $H_2$ -Bildung vom Volumenverhältnis R.

(So ergaben 0,3%ige Borsäurelösungen einen Abfall der  $H_2$ -Bildung um den Faktor 50, wenn R von 20 auf 0,1 variiert wurde (Lit. 17). Wir selbst fanden bei Laborversuchen an Spaltproduktsimulaten einen Abfall auf 1/3, wenn R um den Faktor 5 verkleinert wurde (Lit. 18).

Das bedeutet, daß bei langen Verweilzeiten im Strahlungsfeld (= wachsende Konzentration an  $H_2O_2$ ) von ruhenden Lösungen mit kleinem Volumenverhältnis Gas: Flüssigkeit zunehmend folgende (Rück-) Reaktion begünstigt wird:



Das bedeutet, in einem solchen geschlossenen System läuft der " $G(H_2)$ -Wert" gegen Null. Es stellt sich ein Gleichgewichtswert ein. Es wird netto kein  $H_2$  mehr gebildet.

Nur für kurze Bestrahlzeiten läßt sich noch der obere Grenzwert erhalten.

#### 2.4.2 Bewegte Lösungen

Ähnliches zeigen Versuche an einem Reaktorloop, in dessen Kreislauf die Lösungen jeweils einmal bestrahlt und der gebildete  $H_2$  entfernt und gemessen wurden (Lit. 17).

Alle Dosisplots endeten in einem Plateau (Gleichgewicht), d.h. die Netto-Produktionsrate von  $H_2$  lief auch hier gegen Null. Die Höhe des Plateaus hing von der Art des chemischen Systems und (versuchsbedingt) von der Anfangskonzentration  $H_2$  ab.

#### 2.4.3 Sprudelnde Lösungen

Sprudelnde Systeme sind offene Systeme mit optimalen Ausgasungseigenschaften. Sie zeigen daher in aller Regel die oberen Grenzwerte der möglichen  $H_2$ -Bildungsraten ( $G(H_2)$ ).

### 2.5 Parameter Druck (Lit. 5/11/19/20)

Anhand von Versuchen an Siedewasserreaktoren ist vermutet worden, daß die  $H_2$ -Bildung mit wachsenden Drucken sinkt. Obwohl dies plausibel wäre (Volumendepression der Rückreaktion, höhere Löslichkeit von  $H_2$  in wässriger Phase), gibt es Literaturangaben, wo keine (19), bzw. die gegenteilige Änderung (sehr hohe Drucke, Lit. 20) angegeben wird. Da alle Experimente von mehreren Parameteränderungen begleitet waren, sind eindeutige Schlüsse nicht möglich.

### 2.6 Parameter Temperatur (Lit. 11,21,22)

Temperatureinflüsse sind nur dann deutlich, wenn sie mit einer Änderung des Aggregatzustandes verbunden sind. Während bei Wasser von  $25^\circ$  - ca.  $100^\circ C$  verschiedene Meinungen vertreten werden ( $G(H_2)$ -Konstanz bzw.  $G(H_2)$ -Absenkung), besteht Übereinstimmung, daß siedende Lösungen die  $G(H_2)$ -Maximalwerte aufweisen (Ausgasung,  $H_2O_2$ -Zersetzung).

### 2.7 Parameter chemische Zusammensetzung

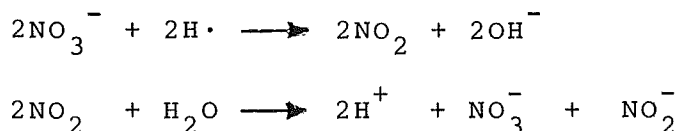
Die chemische Natur der Lösungen hat sich als sehr beeinflussend auf die  $H_2$ -Bildung erwiesen, weil zusätzlich in das System eingebrachte Reaktionspartner die radikalischen Zwischenprodukte und hydratisierten Elektronen abfangen können, was zu einer Verringerung der  $H_2$ -Bildung führt.

Vergleicht man die wirksamsten Fänger miteinander, so sinkt ihre Reaktivität in der Reihenfolge anionisch > neutral > kationisch ab (Lit. 16,28).

Kationische können z.B. Metallionen sein, die (wie in  $HNO_3$  üblich) in hohen Oxidationsstufen vorliegen und sehr effektiv mit Elektronen und H-Atomen reagieren (wirksam ist auch  $UO_2^{2+}$ ) (Lit.29).

Neutrale Fänger sind  $\text{H}_2\text{O}_2$  (vgl. Kap. 2.4.1) oder  $\text{O}_2$  (gemäß:  $\text{O}_2 + 2\text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ).

Besonders wirksam ist der anionische Fänger Nitrat, ein fester Bestandteil aller PUREX-Lösungen (Lit. 25-27,29):



(Bei hohen Nitratkonzentrationen tritt zusätzlich ein sogenannter "direkter" Mechanismus auf:  $\text{NO}_3^- \rightsquigarrow \text{NO}_2^- + 1/2\text{O}_2$ , weshalb keine direkte Korrelation zwischen  $\text{H}_2$ -Abnahme und  $\text{NO}_2^-$ -Zunahme besteht (Lit. 30)).

Nach (Lit. 25,26) folgt die  $\text{H}_2$ -Abnahme genau genommen der chemischen Aktivität und nicht der Molarität der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen. Unterschiede zwischen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  treten ab  $>1\text{m}$  auf, sind aber gering (Lit. 25-27).

Über Änderungen des pH besteht keine einheitliche Meinung. Offensichtlich überwiegt der Einfluß der Ionenart (Vermutung: Anstieg pH  $\longrightarrow$  Abnahme  $G(\text{H}_2)$ ).

Interessant ist ein Befund in (Lit. 23), wo Korrosionsprodukte eines rostfreien Stahlbehälters für katalytische Reaktionen verantwortlich gemacht werden, die über  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  zu einer erhöhten Rekombination führten.

Eigene Bestrahlungen an Spaltproduktsimulaten in Gegenwart von Edelstahl zeigten die gleiche Tendenz (15).

## 2.8 Isotopeneffekte

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß bei der radiolytischen Zersetzung D-haltiger Lösungen ähnlich wie bei der Elektrolyse auch hier der entweichende Wasserstoff im Vergleich zum Wasser eine deutliche Anreicherung bezüglich des schweren Isotopes aufweist (Lit. 31,32).



Tabelle: Vergleich der Radiolyse-H<sub>2</sub>-Messungen

Wasser		DL = 1,6 W/l	G(H <sub>2</sub> ) =	4,4 · 10 <sup>-1</sup>	(1)
5m HNO <sub>3</sub>		DL = 6,4 W/l	G(H <sub>2</sub> ) =	2,7 · 10 <sup>-2</sup>	(2)
F.P.-Lösung (Simulat)	5,3 m HNO <sub>3</sub>	DL = 6,4 W/l	G(H <sub>2</sub> ) =	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	(3)
F.P.-Lösung (Simulat)	70,4 m HNO <sub>3</sub>	DL = ?	G(H <sub>2</sub> ) <	3 · 10 <sup>-3</sup>	(4)
Brennstofflösung	4 m HNO <sub>3</sub>	DL = 1,95 W/l	G(H <sub>2</sub> ) =	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	(5)
HAW-Tank	1-2m HNO <sub>3</sub>	DL = ?	H <sub>2</sub> -Konz. <	100 ppm *	(6)
HAW-Tank	5 m HNO <sub>3</sub>	DL = 1,45 W/l	H <sub>2</sub> -Konz. <	500 ppm *	(7)
HAW-Tank	5 m HNO <sub>3</sub>	DL = 1,45 W/l	H <sub>2</sub> -Konz. <	20 ppm *	(8)
HAW-Tank	5 m HNO <sub>3</sub>	DL = 1,62 W/l	H <sub>2</sub> -Konz. =	5 ppm	(9)

\* kein H<sub>2</sub>-Nachweis, Abschätzung aus Nachweisgrenze

- |                                     |                                    |  |
|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| (1) Draganić et.al (1971)(Lit.3)    | (3) Heusinger et.al (1978)(Lit.29) | (6) BNFL-Mitteilung (1979) (Lit.37)    |
| (2) Heusinger et.al (1978) (Lit.29) | (4) May et.al (1977)(Lit.33)       | (7) Beaujean et.al (1978) (Lit.35)     |
|                                     | (5) Würtz, et.al (1978)(Lit.34)    | (8) Burkhardt et.al (1978) (Lit.35,36) |
|                                     |                                    | (9) Beaujean et.al (1979) (Lit.38)     |

### 3. Durchgeführte Messungen an salpetersauren Spaltproduktlösungen und Simulaten

---

Es werden drei Versuchsreihen unterschiedlicher Philosophie zusammengefaßt und mit den wenigen verfügbaren ausländischen Meßergebnissen verglichen.

#### 3.1 Bestimmung der $H_2$ -Bildungsrate durch externe Bestrahlung einer simulierten Spaltproduktlösung (HAW) (Lit. 29)

---

Am Institut für Radiochemie der TU-München wurden synthetische Spaltproduktlösungen im Bereich 0,55 m bis 11,8 m  $HNO_3$  mit einer  $^{60}Co$   $\gamma$ -Quelle bestrahlt und die jeweiligen  $G(H_2)$ -Werte bestimmt. Die Identität von Daten aus internen und externen Bestrahlungen ist nach (Lit. 40) als gesichert anzusehen. Die DL der Quelle von  $2,3 \cdot 10^6$  rad/h entsprach einer spezifischen Wärmeleistung von 6,4 W/l und damit etwa der des HAWC-Tanks in der WAK.

Als Meßverfahren diente die Gaschromatographie.

Ergebnis:  $G(H_2)$  für F.P./ 5,3 m  $HNO_3 = 1,9 \cdot 10^{-3}$ .

#### 3.2 Bestimmung der $H_2$ -Bildungsrate durch externe Bestrahlung einer simulierten HAW-Lösung (Lit. 33)

---

In Harwell wurde ein chemisch genaues Simulat, der Zusammensetzung der in Windscale stehenden HAW-Tanks entsprechend, einem  $\gamma$ -Strahlenfeld ( ) ausgesetzt, dessen DL (Wärmeleistung) dem der originalen Tanks ähnlich war ( ). Als Ergebnis wurde angegeben, daß der erhaltene  $G(H_2)$ -Wert für alle Lösungen  $> 0,4$  m  $HNO_3$  stets kleiner als  $3 \cdot 10^{-3}$  war.

### 3.3 Bestimmung der H<sub>2</sub>-Bildungsrate an einer charakteristischen Brennstofflösung (Lit. 34)

---

In einem Laborversuch wurde im Auftrag des PWA und unter Mitwirkung des IHCH der KfK bei der KWU die H<sub>2</sub>-Bildung in einer Lösung gemessen, die durch Auflösen von 42,9 g KWO-Brennstoff in HNO<sub>3</sub> hergestellt worden war (Abbrand: 30 GWd/tU, Standzeit im Reaktor: 871 d, Abklingzeit: 420 d).

Die Lösung (O,131) war 4 m an HNO<sub>3</sub> und besaß eine spezifische Wärmeleistung von 1.95 W/l. Eine Aktinidenabtrennung war zum Meßzeitpunkt noch nicht erfolgt. Die Gassammelzeiten lagen zwischen 1d und 6d.

Als Meßverfahren diente die Massenspektrometrie.

Ergebnis:  $G(H_2)$  für F.P./4m HNO<sub>3</sub> =  $1.4 \pm 0,28 \cdot 10^{-3}$ .

### 3.4 Messung von Radiolysewasserstoff im Gasraum der HAW-Tanks in Windscale (Lit. 37)

---

Ähnlich den nachstehend beschriebenen Messungen in der WAK wurde auch in Windscale mit Hilfe eines kontinuierlich arbeitenden H<sub>2</sub>-Analysators (Typ?) versucht, die H<sub>2</sub>-Konzentration im Gasraum eines HAW-Tanks direkt zu messen.

Als Ergebnis wurde mitgeteilt, daß kein H<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnte. Aus der Nachweisgrenze der Meßapparatur von 100 vpm abgeschätzt, wurde angegeben, daß der äquivalente "G(H<sub>2</sub>)-Wert" somit mindestens unter  $6,6 \cdot 10^{-3}$  liegen muß.

### 3.5 Messung von Radiolysewasserstoff im Hochaktiv-Wastelager der WAK (Lit. 35,36,38)

---

Zur Ermittlung der Radiolyse-H<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas des aus Edelstahl bestehenden Lagertanks 81.21 wurden im Abstand von ca. einem halben Jahr zwei Meßreihen durchgeführt (GWK/KEWA; Lit.35,38). Zu diesem Zweck wurden aus dem Gasraum des Tanks (Gesamtvolumen

75 m<sup>3</sup>, davon 44,3 m<sup>3</sup> bzw. 40,6 m<sup>3</sup> Wastelösung, 5m HNO<sub>3</sub>, Temperatur 55 ... 60°C; Wärmeleistung 1,45 W/l bzw. 1.62 W/l) kontinuierlich Proben entnommen (V=600 l/h) und untersucht. Als Meßgerät diente in der 1. Meßreihe ein (für alle brennbaren Gase ansprechbarer) Wärmetönungsanalysator (Nachweisgrenze 500 vpm) und in der 2. Meßreihe ein spezifischer H<sub>2</sub>-Spurenanalysator nach dem Prinzip der Oxidation zu Wasser mit nachfolgender elektrolytischer Zersetzung (Nachweisgrenze ca. 0,5 ppm). Zusätzlich erfolgte während der ersten Meßreihe eine diskontinuierliche Probenahme und Vermessung in einen Gaschromatographen des IHCH der KfK (Lit. 37) (Nachweisgrenze: 20 vpm, H<sub>2</sub>-spezifisch).

Die H<sub>2</sub>-Messungen erfolgten zu Beginn bei bestimmungsgemäßem Betrieb des Tanksystems, danach wurde das Abgasgebläse abgeschaltet, alle Be- und Entlüftungen sowie die Verbindungen zum Nachbartank und zur Zellenatmosphäre soweit möglich verschlossen.

Der Nachweis der korrekten Versuchsanordnung wurde über He-Einperlungen zu Beginn der Messungen geführt. Der TÜV Baden war während der Messungen anwesend.

Ergebnisse: a) Im Rahmen der ersten Meßreihe konnte weder kontinuierlich, noch diskontinuierlich Wasserstoff nachgewiesen werden.

Der Nachweisgrenze entsprechend lag die H<sub>2</sub>-Konzentration im Gasraum über der Waste-Lösung somit unter 20 vpm.

b) Im Rahmen der zweiten Meßreihe wurde während des bestimmungsgemäßen Betriebes eine H<sub>2</sub>-Konzentration um 0,5 ppm, d.h. eine solche im Bereich des natürlichen Gehaltes der Luft, gemessen.

Nach Abstellen des Gebläses und dgl. stieg die H<sub>2</sub>-Konzentration im Verlaufe von ca. 30 h auf einen Mittelwert von 4,4 ppm, mit schwankenden Anzeigen zwischen 2,8 und 5,6 ppm. (Gesamtmeßdauer ca. 150 h). Ein stetiger Anstieg der H<sub>2</sub>-Konzentration wurde nicht

beobachtet. Nach Wiederinbetriebnahme des Gebläses sank die  $H_2$ -Konzentration wieder auf 0,5 ppm, wobei Ereignisse wie Spülluft- und Pulsluftzugabe eindeutig identifizierbar waren.

#### 4. Schlußbetrachtungen

In Tab. 1 sind nochmals die Ergebnisse zusammengefaßt. Betrachtet man die vermessene HAWC-Lösung der WAK als exemplarisches Beispiel, so lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Das Absinken des  $G(H_2)$ -Wertes für die  $\beta, \gamma$ -Radiolyse von 5 m  $HNO_3$  gegenüber dem des reinen Wassers steht in vollem Einklang mit der Literatur und läßt sich im wesentlichen auf die Fängerwirkung der Nitrationen zurückführen.
2. Gegenüber der 5m  $HNO_3$  zeigen 5m salpetersaure Spaltproduktlösungen eine weitere Absenkung ihres  $G(H_2)$ -Wertes auf  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ .

Wie Literaturvergleiche zeigen, sollte dies in erster Linie auf Fängerwirkung darin enthaltendener Kationen sowie neutraler und weiterer anionischer Bestandteile zurückgehen. Insbesondere ist hier an leicht ihre Oxidationsstufe wechselnde Metallionen zu denken.

Darüber hinaus können Korrosionsprodukte des Edelstahl sowie vorhandene Edelmetalle die direkte Rekombination des  $H_2$  zu  $H_2O$  katalytisch begünstigen. Derartige  $G(H_2)$ -Werte lassen sich offensichtlich nur in Laborexperimenten aufzeigen, wo hinreichend kurze Bestrahlungszeiten, günstige Gas-/Flüssig-Volumenverhältnisse vorliegen und weitgehende  $H_2$ -Ausgasungen erreicht werden.<sup>+) )</sup>

---

<sup>+) )</sup> Definitionsgemäß erfordert die G-Wert-Bestimmung die Abführung der Reaktionsprodukte.

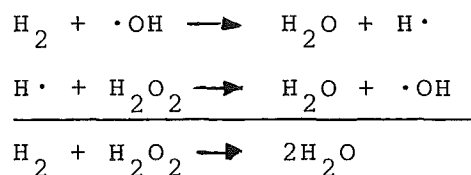
3. In technischen Systemen lassen sich  $H_2$ -Freisetzungen, wie sie derartigen  $G(H_2)$ -Werten entsprechen würden, nicht nachweisen. Die tatsächlich gemessenen  $H_2$ -Konzentrationen liegen weit darunter.

Die Ursache dafür ist in der Tatsache zu suchen, daß derartige großvolumigen technischen Waste-Lager sich im Meßzustand (abgestellte Puls- und Spülluft, Unterbrechung aller möglichen Verbindungen nach außen) wie geschlossene Systeme verhalten.

Das bedeutet (vgl. Kap. 2.4), daß die  $H_2$ -Freisetzung im wesentlichen bestimmt wird durch die Parameter:

- a) Dosis (Verweilzeit des Systems im Strahlenfeld)
- b) Bewegungszustand (Entgasungsmöglichkeit)
- c) Verhältnis Gasvolumen: Flüssigkeitsvolumen R

Wie geschildert, verhalten sich alle derartigen Systeme so, daß zunächst die Zersetzungsprodukte  $H_2$  und  $H_2O_2$  gemäß den G-Werten gebildet werden, daß dann aber, mit wachsender Konzentration dieser Zersetzungsprodukte die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion laufend zunimmt. Da der Wasserstoff in seinen wesentlichen Anteilen nicht ausgegast wird, reagiert er gemäß



was bedeutet, daß mit wachsender Bestrahlungszeit netto kein Wasserstoff mehr "überlebt".

Der meßbare " $G(H_2)$ -Wert" geht gegen Null. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Den Werten der zweiten Meßreihe in der WAK entsprechend dauert die Gleichgewichtseinstellung an einen Behälter wie dem 81.21 des HWL ca. 30 h und liegt bei einem Gleichgewichtswert von ca. 5 vpm in der Gasphase. (Der zuerst festgestellte Anstieg ist erklärlich, weil die vorausgegangenen Spülungen das Gleichgewicht gestört hatten; die Schwankungen dürften auf die Trägheit des Meßsystems zurückzuführen sein.)

Wird dagegen wie im Normalbetrieb üblich, die Lösung durch Gas-einperlung bewegt, so findet weitgehende Ausgasung statt (keine Gleichgewichtseinstellung, offenes System).

Auf die Übertragung wissenschaftlich definierter  $G(H_2)$ -Werte auf derartige Systeme, bzw. auf die Angabe fester Freisetzungsraten sollte daher verzichtet werden.

(Die gemessene 5 ppm  $H_2$  ergaben Pseudo- $G(H_2)$ -Werte im Bereich  $2 \cdot 10^{-5}$ !)

Im Hinblick auf die  $H_2$ -Freisetzung sind solche Tanklager quasi "inhärent sicher", weil im Falle der Gasspülung der Wasserstoff verdünnt und ausgetragen wird, im Falle der ruhenden Lösung der Wasserstoff größtenteils durch Rückreaktionen in situ zu Wasser umgesetzt wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Nabert, Schön  
Sicherheitskennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe (1963)  
sowie: Unfallverhütungsvorschrift, Anhang 4, (1969) BG-Chemie
2. RSK-Unterausschuß Entsorgungszentrum vom 5.10.1977
3. J.G. Draganić, Z.O. Draganić  
The Radiation Chemistry of water  
Academic Press, New York and London (1971)
4. J. Weiss  
Nature, Vol. 153, pp 748 (1944)
5. IRS "Statusbericht Wasserstoffbildung bei Leichtwasser-  
reaktoren" (1973)
6. A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg  
Einführung in die Strahlenchemie  
Verlag Chemie, Weinheim (1969)
7. A.H. Samuel, L.L. Magee  
J. Chem. Phys., Vol. 21, p 1080 (1953)
8. D.E. Lea  
Actions of Radiation on Living Cells  
London (1955)
9. L.M. Gray  
J. Chem. Phys.; Vol. 48; p. 172 (1951)
10. H. Fröhlich, R.L. Platzman  
Phys. Rev.; Vol. 92; p 1152 (1953)
11. C.R. Breden  
Water Chemistry and Corrosion  
ANL 6562, Vol. II
12. A. Kupperman  
Diffusion Model of the Radiation Chemistry of Aqueous  
Solutions  
G. Silini, Ed., Radiation Research  
North - Holland Publishing Company, Amsterdam 1967
13. H.A. Mahlman, J.W. Boyle  
J. Chem. Phys., Vol. 27 (1957)
14. Pikajew  
Pulsation of Water and Aqueous Solutions  
Indiana University Press (1967)



LITERATURVERZEICHNIS (Forts.)

15. S. Specht, V. Dornow, W. Weinländer, H.-J. Born  
J. Rad.anal. Chem., Vol. 24 (1975) 393-409
16. E. Peled, G. Czapski  
J. Phys. Chem. 74, 2903 (1970)
17. W.D. Fletcher, M.J. Bell, R.T. Marchese, J.L. Gallagher  
Post-Loca Hydrogen Generation in PWR Containments  
Nuclear Energy Systems  
Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh, Pa. 15230
18. M. Müller, S. Specht (GWK)  
Unveröffentlichte Arbeiten (1979)
19. C.J. Hochanadel  
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy,  
Vol. 7 p. 521, Geneva 1955  
United Nations, New York 1956
20. R.R. Hentz, Farhataziz, D.J. Millner, M. Burton  
The Journal of Chemical Physics, Vol. 46 No. 8 (1967)
21. G.H. Jenks  
Effects of Reactor Operation on HFIR Coolant  
ORNL 3848
22. Vereschinskii, Pikajew  
Introduction to Radiation Chemistry
23. J.R. Humphreys  
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy  
Vol. 7 p. 583, Geneva 1955  
United Nations, New York 1956
24. H.W. Beaujean  
Übertragbarkeit bekannter Radiolyse-H<sub>2</sub>-Bildungsraten  
auf die Verhältnisse der HAWC  
Interner KEWA-Bericht (1979)
25. H.A. Mahleman  
J. Chem. Phys., Vol. 31, Nr. 4 (1959)
26. H.A. Mahleman  
J. Chem. Phys., Vol. 32, Nr. 2 (1960)
27. H.A. Mahlman  
J. Chem. Phys., Vol 35, Nr. 3 (1961)
28. E. Hayon, M. Moreau  
J. Phys. Chem., Vol. 69, Nr. 12 (1965)
29. A. Rosenberg, H. Heusinger  
Institut für Radiochemie der TU München  
(G(H<sub>2</sub>)-Bestimmung an simulierten Spaltproduktlösungen  
im Auftrag von Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner, Institut  
für Kernchemie, Universität Mainz, Okt. 1978).

LITERATURVERZEICHNIS (Forts.)

30. M.L. Hyder  
J. Phys. Chem., Vol. 69, 1858 (1965)
31. Anbar, Meyerstein  
Trans. Faraday Soc. 62, 2121 (1966)
32. Lifshitz,  
Can. J. Chem. 40, 19 (1962)
33. R. May, H.P. White  
AERE-8646 (1977)
34. R. Würtz, R. Wiencken, KWU  
(unveröffentlichte Ergebnisse)
35. H.W. Beaujean, G. Kraft, H. Wiese, R. Becker,  
H.G. Burkhardt  
Messung des Radiolysewasserstoffs im HWL der WAK,  
sowie Abschätzung der H<sub>2</sub>-Freisetzungsrates  
Interner GWK-Bericht, TB-248; Teil A+B
36. R. Becker, L. Stieglitz, H.-G. Burkhardt, KfK  
(unveröffentlichte Ergebnisse)
37. Interne Mitteilung BNFL (1979)
38. H.W. Beaujean, K.J. Birringer, G. Kraft, W. Wagner  
Messung des Radiolysewasserstoffs im HWL der WAK  
- 2. Meßreihe -  
Interner GWK-Bericht, TB-259 (Mai 1979)
39. B.F. Warner, A.S. Davidson, M.J. Larkin, A. Naylor  
Operational Experience in the Evaporation and Storage  
of Highly Active Fission Product Wastes at Windscale  
OECD/NEA, Paris (1972)
40. M.C. Sauer, E.J. Hart, K.F. Flynn, J.E. Gindler  
ANL-76-46 (1976)

Reduktion des mittelaktiven Abfalles durch  
salzfreie Verfahrensschritte

---

von

M. Heilgeist, H. Goldacker, H. Schmieder

Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

und

G. Kreysa, G. Breidenbach, E. Heitz

Dechema, Deutsche Gesellschaft für

chemisches Apparatewesen e.V., Frankfurt / Main

Vortrag beim Statusbericht 1979 des  
Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

## Einleitung

Im PUREX-Prozeß entstehen wäßrige Abfallösungen, die man als "mittelaktiv" bezeichnet und deren spezifische Aktivität zwischen  $10^{-1}$  und  $10^4$  Ci/m<sup>3</sup> liegt. Kennzeichnend für diesen "MAW" ist sein Gehalt an Salpetersäure bzw. Nitratsalzen und das große Volumen, mit dem er anfällt.

Die heutigen Schätzungen für eine Anlage mit einem Jahresdurchsatz von 1400 t Brennstoff belaufen sich auf 1500 m<sup>3</sup> MAW-Konzentrat pro Jahr mit einem maximalen Salzgehalt von 200 - 400 g NaNO<sub>3</sub>/l (1-5).

Abb. 1 zeigt in einem nach dem heutigen Planungsstand entworfenen Bilanzschema Herkunft und geschätzte Mengen des zur Verarbeitung anfallenden wäßrigen, mittelaktiven Abfalles. Kontinuierlich fallen aus dem Purex-Prozeß nur die verbrauchten Waschlösungen der Solventwäsche mit Natriumcarbonat- bzw. Natronlaugelösungen und die als "Überschußsäure" bezeichnete Salpetersäuremenge an, die im Prozeß keine Verwendung mehr findet.

Die angegebenen Anfallraten in kmol (HNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub>)/t Brennstoff sind grobe Schätzungen insbesondere für die Überschußsäure, die auch stark von der Prozeßführung bei der Verfestigung des hochaktiven Abfalls abhängen. Es ist jedoch unseres Erachtens nicht zu erwarten, daß nach Vermischung mit den diskontinuierlichen Prozeßströmen aus der Dekontamination beim BE-Empfang und aus allgemeinen Dekontaminationsarbeiten ein neutrales Produkt nach der Konzentrierung entsteht. Vielmehr muß auch aufgrund der Erfahrungen der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) (1) mit einem stark sauren Vorkonzentrat gerechnet werden.

Wir haben im Schema eine Konzentration der freien Säure von nur ca. 1 M/l angenommen.

Zur Verringerung des Volumens wird der MAW ungefähr um den Faktor 10 in Verdampfern aufkonzentriert. Für die Verfestigung in Zement oder auch für

die Bituminierung muß das Konzentrat neutral sein. Wird die Säure wie geplant vor der Verfestigung durch Neutralisation mit Natronlauge abgebaut, so fällt zusätzlich Salz an, das zur Vergrößerung des Abfallvolumens führt. Bei Verwendung von Zement als Verfestigungsmaterial erhalten wir ein Endlagerprodukt von ca. 2,5 - 3 m<sup>3</sup> pro Tonne aufgearbeitetem Brennstoff.

Der tatsächliche MAW-Anfall in einer zukünftigen industriellen Wiederaufarbeitungsanlage wird vor allem vom sparsamen Umgang mit Salzbildnern im Prozeß selbst und beim Dekontaminieren bestimmt. Der im Schema angegebene Bedarf von ca. 1 kmol NaOH pro Tonne Brennstoff zur Neutralisation der HNO<sub>3</sub> bedeutet, daß für das Nukleare Entsorgungszentrum (NEZ) jährlich ca. 60 t NaOH einzusetzen sind, was einem Zementvolumenanfall von 300 m<sup>3</sup> allein für diesen Schritt entspricht.

Da die Verarbeitung und Lagerung des mittelaktiven Abfalles eine große Belastung der Prozeßökonomie einer Wiederaufarbeitungsanlage bedeuten (6), verdeutlichen diese Zahlen, daß Verfahrensweisen entwickelt werden müssen, die eine Verringerung des MAW-Volumens ermöglichen.

Mehrere Wege bieten sich dazu an (Abb. 2). Zum einen kann die anfallende Säuremenge selbst dadurch reduziert werden, daß man über einen Verdampferschritt einen Teil dieser Säure in den Prozeß zurückführt, wobei die Höhe der Säurerückgewinnung aufgrund der Löslichkeitsgrenze der im MAW enthaltenen Salze limitiert ist. Auch bei Anwendung der Wasserdampfdestillation begrenzen die Energiekosten ein vollständiges Austreiben der Säure aus dem MAW-Konzentrat.

Zum anderen besteht die Möglichkeit einer Zersetzung der Salpetersäure in gasförmige Produkte mit Hilfe chemischer Reagenzien wie Formaldehyd, Ameisensäure oder Zucker. Drittens schließlich kann man mit Hilfe des elektrischen Stromes eine Denitrierung durch kathodische Reduktion der Salpetersäure durchführen.

Ein weiterer Weg, das anfallende Volumen des MAW zu reduzieren, besteht darin, diejenigen Verfahrensschritte im Purex-Prozeß zu eliminieren, die Salzquellen darstellen. Ein solcher Salzproduzent ist die Lösungsmittelwäsche mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder NaOH-Lösungen. Ersetzt man diese Chemikalien durch das alkalisch wirkende Hydrazinhydrat oder Hydrazincarbonat, so können der Salzgehalt im MAW-Konzentrat, und damit die Kosten für den MAW allgemein, weiter abgesenkt werden.

Im folgenden wird der Stand der Entwicklung der beiden Verfahren "Extraktionsmittelwäsche mit Hydrazin" und die "Denitrierung durch Elektroreduktion" beschrieben.

#### Extraktionsmittelwäsche mit Hydrazin (3)

Im Purex-Prozeß wird als Extraktionsmittel ein Gemisch aus 30 % TBP und Dodekan verwendet. Durch Radiolyse und Hydrolyse entstehen Zersetzungsprodukte, die sich negativ auf den Extraktionsvorgang auswirken. Es muß daher eine Extraktionsmittelwäsche erfolgen, damit die Degradationsprodukte vor einer Wiederverwendung des Solvents entfernt werden.

Bei der herkömmlichen Verfahrensweise enthalten die wäßrigen Abfallösungen aus den Extraktionsmittelwäschen neben den mengenmäßig geringen Degradationsprodukten des Tributylphosphates hauptsächlich Natriumnitrat, das durch Neutralisierung der alkalischen Waschmittel mit Salpetersäure entsteht. Das auf diese Weise anfallende Natriumnitrat stellt die Hauptmenge des kontinuierlich aus dem Gesamtprozeß anfallenden mittelaktiven Abfalles dar.

Ziel unseres neuen Verfahrens ist es, diesen mittelaktiven Abfall zu vermeiden. Abb. 3 zeigt schematisch das Verfahrensprinzip. Anstelle einer Wäsche mit Natriumcarbonat wird das Extraktionsmittel mit  $\text{CO}_2$ -beladenem Hydrazin behandelt. Das Hydrazin der verbrauchten Waschlösung wird danach durch anodische Oxidation in einer Elektrolysezelle zu Stickstoff zersetzt. Die wäßrige Lösung kann nun im Verdampfer zusammen mit anderen Raffinatströmen hochaufkonzentriert werden und zur Spaltstoffentfernung in den Prozeß zurückgeführt werden.

In der Abb. 4 sind typische Ergebnisse von Waschversuchen mit "heißem" Extraktionsmittel aus der Versuchsaufarbeitungsanlage des IHCH (MILLI) dargestellt. Die Experimente wurden mit Miniaturmischabsetzern in blei-abgeschirmten Boxen durchgeführt. Die für Ruthen und das Zersetzungsprodukt Dibutylphosphat (HDBP) angeführten, erreichten Dekontaminationsfaktoren zeigen, daß bei Einsatz von Hydrazincarbonat Wascheffekte erzielt werden, die mit Natriumcarbonat- oder Natronlaugewäschen durchaus vergleichbar sind. Die Erhöhung der Verweilzeit der organischen Phase im Mischabsetzer wirkt sich günstig aus auf die Dekontaminationsfaktoren von Dibutylphosphat und Ruthen. Die in einem Fall gefundenen Ausfällungen von Uran lassen sich durch eine hinreichend hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentration vermeiden.

In Abb. 5 ist die Reaktionsgleichung für die elektrolytische Zersetzung des Hydrazins dargestellt. Neben Stickstoff als Anodenprodukt entsteht auf der Kathodenseite Wasserstoff.

Alternativ zur Elektrooxidation der verbrauchten Hydrazinwaschlösungen wurde bei der GWK ein Oxidationsverfahren mit flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  entwickelt, das jedoch den Nachteil einer komplizierteren Prozeßführung besitzt.

Beiden Verfahren gemeinsam ist das Entstehen freier Säure bei der Oxidation des Hydrazinnitrats. Im Falle des  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird ein zusätzlicher säurebildender Überschuß benötigt, um das unverbrauchte Hydrazin vollständig zum  $\text{N}_2\text{O}$  zu überführen. Das bedeutet, daß ein Einsatz von Hydrazincarbonatlösungen anstelle von Natriumcarbonat nur dann sinnvoll ist, wenn das Problem der Säurebeseitigung gelöst ist und keine Neutralisation mit Natronlauge erfolgt.

In weiteren, mit "kaltem" Lösungsmittel durchgeführten Versuchen wurde die Hydrazincarbonatwäsche mit Holley-Mott-Mischabsetzern, wie sie in der WAK eingesetzt sind, unter dem Aspekt der Hydrodynamik und des Stoffüberganges untersucht. Auch in diesem Mischabsetzertyp wurden Dekontaminationsfaktoren gefunden, die mit der Natriumcarbonatwäsche vergleichbar sind.

Auf der Grundlage der aus den Versuchen gewonnenen Daten konnten theoretische Modelle für die Auslegung mehrstufiger Mischabsetzer zum Zwecke der Solventwäsche entwickelt werden (7).

#### Denitrierung durch Elektroreduktion (8)

Das zweite der genannten Verfahren zur Abfallminimierung, das im IHCH/KfK untersucht wird, ist die Denitrierung des MAW mit Hilfe des elektrischen Stromes. Die Untersuchungen erfolgen in Zusammenarbeit mit dem Dechema-Institut, Frankfurt.

Salpetersäure läßt sich in einer Elektrolysezelle an der Kathode unter Aufnahme von Elektronen zu Stickstoffverbindungen umwandeln, in denen der Stickstoff eine niedrigere Wertigkeit besitzt. Abb. 6 zeigt die Palette der möglichen Produkte. In Konkurrenz zur elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure steht die elektrolytische Zersetzung des Wassers, bei der an der Kathode Wasserstoff gebildet wird. Zudem besteht die Möglichkeit, daß Sekundärreaktionen der Primärprodukte ablaufen.

Ob, welche und in welchem Ausmaß die angeführten Produkte entstehen, hängt ab vom Potential der Kathode, dem Elektrodenmaterial, von evtl. vorhandenen Katalysatoren, der Elektrolyt-Konzentration und dem Zellenaufbau.

Als Kathodenmaterial haben sich Titan und Graphit als geeignet erwiesen (9), und zwar sowohl aufgrund ihrer elektrochemischen Eignung zur Salpetersäurereduktion, als auch aufgrund ihrer niedrigen Korrosionsraten. Das Verhalten einer Graphitkathode in 3 M  $\text{HNO}_3$  ist in Abb. 7 anhand einer Stromdichte-Spannungskurve dargestellt (10). Die Kurve läßt sich in zwei Bereiche unterteilen. Ausgehend vom Ruhepotential der Elektrode, das im wesentlichen durch das  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Gleichgewicht gegeben ist, bis zu einem



Potential von ca. -300 mV reicht das Gebiet, in dem ausschließlich NO als Produkt gefunden wird. Unterhalb dieses Potentials setzt zusätzlich die Wasserstoffentwicklung ein, wobei auch geringe Mengen  $N_2O$  gebildet werden. Bei Anwesenheit von katalytisch wirkenden Metallionen wird jedoch die anfänglich auftretende Wasserstoffbildung unterdrückt und es erfolgt bevorzugt eine Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak. Der dargestellte Fall eines MAW-Simulats, das diese Katalysatoreigenschaften besitzt, zeigt eine Verschmälerung des Bereiches der ausschließlichen NO-Bildung und eine Verschiebung des Bereiches der  $NH_4^+$ -Produktion zu positiveren Potentialen.

Das heißt, daß im Falle einer elektrochemischen Salpetersäurereduktion an Graphit wahlweise NO oder Ammoniak bzw. Ammoniumionen produziert werden können. Die  $NH_3$ -Bildung erfordert zwar hohe Strommengen, bietet dafür aber im Vergleich zu den anderen Produkten einen doppelten Neutralisationseffekt.

Wir haben in unseren Experimenten mit Laborzellen beide Zielrichtungen verfolgt. Der Stoffumsatz in einer Elektrolysezelle ist nach dem Faradayschen Gesetz direkt mit dem Stromdurchsatz gekoppelt. Für den Bereich der NO-Produktion wurde eine den Umsatz limitierende relativ niedrige Grenzstromdichte beobachtet. Um dennoch eine für technische Elektrolyseprozesse hinreichend hohe Raumzeitausbeute zu erlangen, wurde als Kathode ein Festbett aus Graphitpartikeln gewählt, das sich durch eine große Elektrodenoberfläche pro Volumeneinheit auszeichnet. Für  $NH_3$  als Produkt ist diese Beschränkung weniger von Bedeutung, d.h. es werden sehr viel höhere Stromdichten realisiert. Daher wurde für die Reduktion der  $HNO_3$  zu  $NH_3$  eine Plattenzelle mit einer glatten Graphitelektrodenoberfläche gewählt.

Die in Abb. 8 gezeigte Plattenzelle wurde ohne Diaphragma betrieben, um Verstopfungen durch mögliche Ausfällungen und eine unerwünschte zusätzliche Erwärmung des Elektrolyten durch die im Diaphragma auftretende joulesche Wärme zu vermeiden. Die Zelle ist ausgelegt für einen kontinuierlichen Durchsatz von 1 l MAW/h und eine Strombelastung von 150 A.

Der aus Graphit gefertigte Zelltrog dient als Kathode, als Anode wird ein platinisiertes Tantalstreckmetall verwendet. Auf eine Trennung von Anoden- und Kathodenraum kann verzichtet werden, da das gebildete  $NH_4^+$  im sauren Milieu an der Anode nicht rückoxidiert wird.

In Abb. 9 sind Ergebnisse von Versuchen mit der Plattenzelle angegeben. Bei konstantem Strom von 100 A wurde die Verweilzeit des Elektrolyten in der Zelle variiert. Als Katalysator wurden 10 mg Cu-Ionen/l eingesetzt. Zur Erinnerung: theoretisch werden für  $\text{NH}_3$  als Produkt 214 Ah/Mol benötigt.

Dieser Wert wird hier bei einer Verweilzeit von 14 min gefunden. Bei einem höheren Säuregehalt in der Zelle, der durch eine niedrigere Verweilzeit aufrechterhalten wird, finden wir einen steigenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Anteil am Reaktionsprodukt. Aufgrund der Neutralisationsreaktion des gebildeten Ammoniaks mit Salpetersäure zu Ammonnitrat ist für den Umsatz der freien Säure nur die Hälfte des Strombedarfs der Ammoniakbildung, also 107 Ah/Mol  $\text{H}^+$ , anzusetzen. Experimentell gefunden wurden 132 - 139 Ah/Mol  $\text{H}^+$ . Da nicht ausschließlich  $\text{NH}_3$  gebildet wurde, sondern z.B. über NO auch ein elektrochemischer Kurzschluß durch Rückoxidation an der Anode erfolgen kann, sind die höheren experimentellen Werte verständlich. Da bei der Denitrierung die Säurekonzentration erniedrigt wird, steigt der pH-Wert mit langsamer werdendem Fluß infolge erhöhten Umsatzgrades an.

Die Reduktion des  $\text{NO}_3^-$ -Ions verläuft im alkalischen Bereich jedoch nur bis zum  $\text{NO}_2^-$ -Ion, das in der diaphragmenlosen Plattenzelle an der Anode wieder zum  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wird. Die Zelle befindet sich daher in den ersten beiden angeführten Versuchen mit hohem pH-Wert am Zellenauslauf zu etwa 50 % in einem elektrochemischen Kurzschluß, wodurch der hohe Strombedarf zu erklären ist.

In Abb. 10 ist eine als Integralreaktor konzipierte Festbettzelle gezeigt. Durch Verwendung eines Diaphragmas wurde eine dem Idealrohrreaktor entsprechende Elektrolytströmung realisiert. Dadurch kann unter Berücksichtigung der mikrokinetischen Ergebnisse mit Hilfe der Idealrohrreaktortheorie das reaktionstechnische Verhalten vorausberechnet werden. Durch Vergleich der theoretisch zu erwartenden Produkte und Umsatzgrade mit den experimentellen Ergebnissen kann die Zuverlässigkeit der theoretischen Modelle, die zur Zellauslegung verwendet werden sollen, überprüft werden.

Die Ergebnisse eines Festbett-Elektrolyseversuches mit MAW-Simulat sind in Abb. 11 dargestellt. Die bei einem Zellstrom von 35 A resultierende mikrokinetische Stromdichte von  $22 \text{ mA/cm}^2$  läßt gemäß der mikrokinetischen Stromspannungskurve in Abb. 7 erwarten, daß als Hauptprodukt NO neben geringen Mengen  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  entsteht. Die experimentell bestimmten Stromausbeuten für diese Produkte bestätigen dies. Für die 80 Durchläufe dieses Experiments resultiert aus der Idealrohrreaktortheorie bei ausschließlicher NO-Bildung ein Umsatz von 2,94 Molen  $\text{NO}_3^-$ . Infolge paralleler  $\text{H}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Bildung resultiert ein etwas geringerer Umsatz von 2,88 Molen  $\text{NO}_3^-$ , wie aus dem linken Diagramm zu ersehen ist.

Ausgehend von den Ergebnissen der geschilderten Versuche wurde eine Prototyp-Zelle ausgelegt, mit der je nach Fahrweise wahlweise NO oder  $\text{NH}_3$  produziert werden kann, wobei ein MAW mit 2,7 Mol/l Säure auf weniger als 0,1 Mol/l freie Säure bei einem Durchsatz von 1 l/h abgereichert werden kann.

In Abb. 12 sind die für die Auslegungsrechnung benutzte mikrokinetische Geschwindigkeitsgleichung, das Differentialgleichungssystem für die Stromdichteverteilung in der Festbettelektrode und die Differentialgleichung des Integralreaktors dargestellt (11,12). Die Berechnung zeigt, daß mit einer 0,6 cm dicken Bettelektrode je nach angelegter Bettstromdichte verschiedene Stromdichteverteilungen resultieren, die alternativ zu NO oder  $\text{NH}_3$  als Hauptprodukt führen.

Der berechnete Idealrohrreaktor wird technisch durch eine als Kaskade arbeitende in Abb. 13 gezeigte 10-Kammer-Trogzelle realisiert. Bei einer Elektrodenhöhe von 6,6 cm ergibt sich eine Gesamtlänge von 150 cm, d.h. 15 cm pro Zellkammer. Im Falle der NO-Bildung wird das Produkt im Querstrom nach oben abgeführt und mit Hilfe eines Trägergases ausgebracht. Die Elektrolytführung erfolgt in jeder Kammer zunächst an der Streckmetallanode vorbei und durch das Kathodenbett hindurch. Dadurch werden die gebildeten Produkte in den hinter der Kathode liegenden Raum geführt, so daß ein chemischer Kurzschluß auch ohne Verwendung eines Diaphragmas vermieden werden kann. Im Falle der  $\text{NH}_3$ -Bildung stellt dies ohnehin kein Problem dar,

da in saurer Lösung  $\text{NH}_3$  nicht rückoxidiert wird. Die Kathodenbetten der Zellkammern sind austauschbar angeordnet, damit bei Festlegung auf ein Reaktionsprodukt eine optimale Anpassung an Durchsatz und Stromversorgung durch Variation der Bettstärke erfolgen kann. Die Graphitpartikel der Kathodenbetten können mit Hilfe eines Spülsystems gewechselt werden, so daß Verstopfungen durch Ausfällung und Niederschlagsbildung beherrschbar sind.

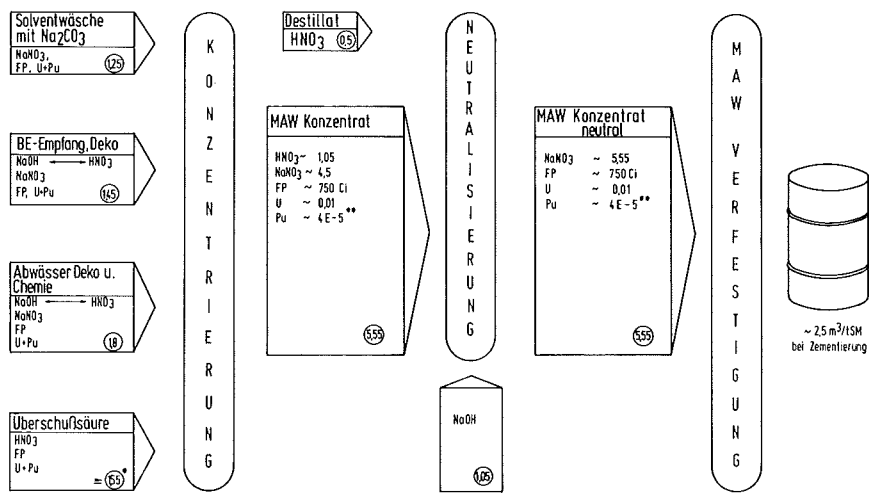
Die Leistungsdaten dieser Prototyp-Festbettzelle, die in nächster Zeit auch im heißen Betrieb erprobt werden soll, sind in Abb. 14 zusammengestellt. Da die  $\text{NH}_3$ -Bildung eine höhere mikrokinetische Stromdichte erfordert, ergibt sich ein entsprechend höherer Strom als bei der NO-Bildung. Durch den doppelten Neutralisationseffekt bei der Reduktion zu  $\text{NH}_3$  resultiert bei der vorgegebenen Säureabreicherung auf 0,1 M/l in diesem Falle eine fast doppelt so hohe Raumzeitausbeute.

In Abb. 15 haben wir ein neues Bilanzschema für die MAW-Verarbeitung unter Berücksichtigung des Einsatzes des Hydrazinwaschverfahrens und der elektrochemischen Zersetzung der Salpetersäure erstellt. Im Vergleich zum eingangs gezeigten Bilanzschema mit Natriumcarbonatwäsche und Neutralisierung der Salpetersäure resultiert eine Verringerung des Salzanfalles im neutralen MAW-Konzentrat um 40 %. Bezogen auf das MAW-Zementprodukt bedeutet dies eine Reduktion des zu lagernden Abfalls um  $1 \text{ m}^3/\text{t}$  Brennstoff entsprechend einer Faßzahl von 7000 Stück pro Jahr.

Die immer noch große Restmenge an Natriumnitrat entsteht durch Verwendung von Natronlauge bei Dekontaminationsarbeiten. Würde es gelingen, diese Natronlauge durch Substanzen zu ersetzen, die in gasförmige Endprodukte umsetzbar sind, so könnte der MAW-Anfall weiter drastisch reduziert werden.

Literatur

- 1) NUKEM Systemstudie "Radioaktive Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland", Bd. 1 und 2 (SRA1, SRA2), Studie im Auftrag des BMFT, Hanau 1976
- 2) M. Kelm, R. Köster, ABRA-KfK, private Mitteilung, 1979
- 3) H. Schmieder, K.L. Huppert, H. Goldacker, in "Chemie der Nuklearen Entsorgung", Bd. II, Verlag Karl Thiemig, München, 1978
- 4) ASA-KfK-Studie "Konsequenzen des großtechnischen Einsatzes der Kernenergie in der Bundesrepublik Deutschland", Bd. II, KfK 2702, Okt. 1978
- 5) V. Motoi, GWK-EF, private Mitteilung, 1979
- 6) M. Jacob, ADB-KfK, private Mitteilung, Juli 1979
- 7) H. Willers, M. Heilgeist, G. Petrich  
"Extraktionsmittelwäsche mit Hydrazinkarbonat und Natriumkarbonat an einem Modell-Mischabsetzer im WAK-Maßstab", KfK 2763, Apr. 1979
- 8) F. Baumgärtner, H. Schmieder, Radiochimica Acta, 25 (1978) 191
- 9) H. Schmieder, IHCH-KfK, private Mitteilung, Sept. 1975
- 10) G. Kreysa, G. Breidenbach  
"Salpetersäurereduktion - eine elektrochemische Verfahrensstufe bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen", Vortrag GDCh-Tagung "Technische Elektrolysen", Frankfurt/M., 4./5.10.1979
- 11) G. Kreysa, Electrochimica Acta 23 (1978) 1351
- 12) G. Kreysa, Chem.-Ing.-Techn. 50 (1978) 332



FP= Spaltprodukte  
 \* einschließlich Vergasung  
 \*\* abhängig von Prozefführung  
 (25) kMol ( HNO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub> )  
 Angaben in kMol/t Brennstoff  
 SH= Schwermetall



Bilanzschema der MAW-Verarbeitung bei Einsatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaOH

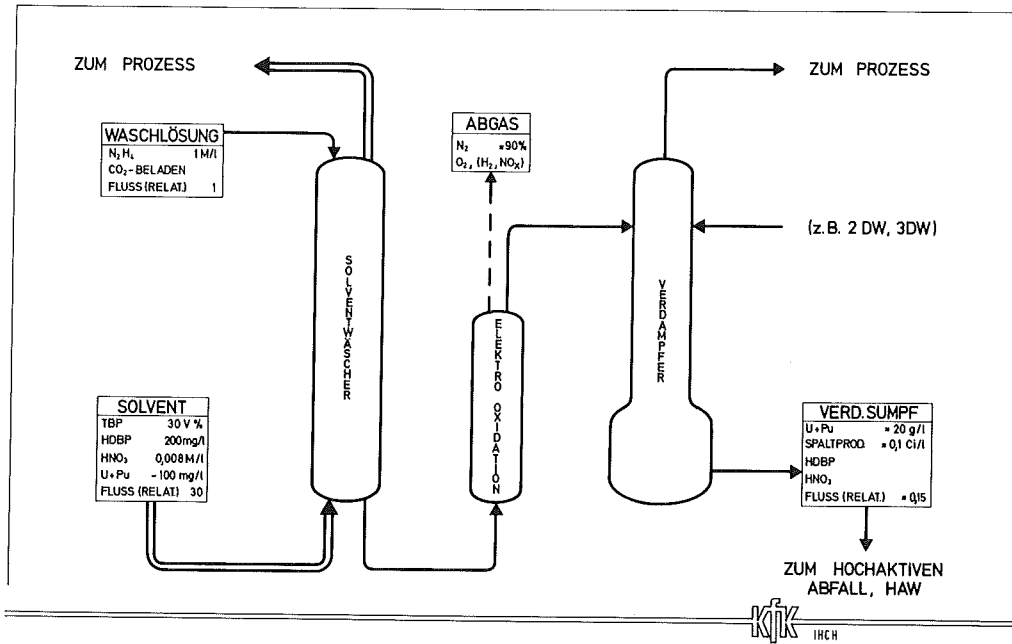
Abb. 1

Volumenreduktion von	Möglichkeiten	Nachteile / Probleme
HNO <sub>3</sub>	Rückführung (d. Verdampfung)	begrenzt  langsame Reaktion / Reaktionsführung Eignung von NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> zur Zementierung
	chem. Denitrierung	
	elektrochem. Denitrierung	
Salz/NaNO <sub>3</sub>	Ersatz von Na <sup>+</sup> durch N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Säureproduktion
	Elektrodialyse	Membranstabilität



Möglichkeiten zur Verringerung des MAW-Anfalls

Abb. 2



EXTRAKTIONSMITTELWÄSCHE MIT HYDRAZIN

Abb. 3

Vers. Nr.	Rohsolvent 30vol.% TBP/Dodekan			Waschlösung		Kontaktzeit t min	Dekontaminationsfaktoren [ $C_{ein} / C_{aus}$ ] org					
	HDBP mg/l	U g/l	106 Ru mCi/l	$N_2H_4$ Mol/l	$CO_2$ Mol/l		HDBP			Ru		
							I	II	Ges.	I	II	Ges.
20	85	0,7	0,47	0,9	0,43	10,6	3,7	>1,5	>5,6	8,8	2,1	18
21*	85	0,7	0,47	0,49	0,24	10,6	- 9	-	- 9	4,8	2,3	11
22	300	0,7	0,47	0,87	0,42	5,3	10,3	> 3	>31	4,2	1,7	7
23	300	0,7	0,47	0,95	0,3	10,6	20	- 1,5	>30	7,9	2,2	18

Mischabsetzer I u. II in Reihe geschaltet

Flußverhältnis  $Q_0 / Q_{aq} = 20$ ; [ $HNO_3$ ] = 0,012 M/l

\* U-Ausfällungen wegen  $U : CO_2 = > 6$

KIK ICH

Ergebnisse der Waschversuche mit Solvent aus der MILLI in Miniaturmischabsetzern

Abb. 4

Elektrochemisches Verfahren:		
Anodenreaktion	$N_2H_5^+$	$\rightarrow N_2 \uparrow + 5H^+ + 4e^-$
Kathodenreaktion	$4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2 \uparrow$
Bruttoreaktion	$N_2H_5^+$	$\rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow + H^+$

Chemisches Verfahren:		
	$2N_2O_4 + N_2H_5^+$	$\rightarrow N_2 \uparrow + N_2O + 2HNO_3 + H_3O^+$
bzw.	$2HNO_2 + N_2H_5^+$	$\rightarrow N_2 \uparrow + N_2O + H_3O^+$



Zersetzungsgleichungen des Hydrazins

Abb. 5

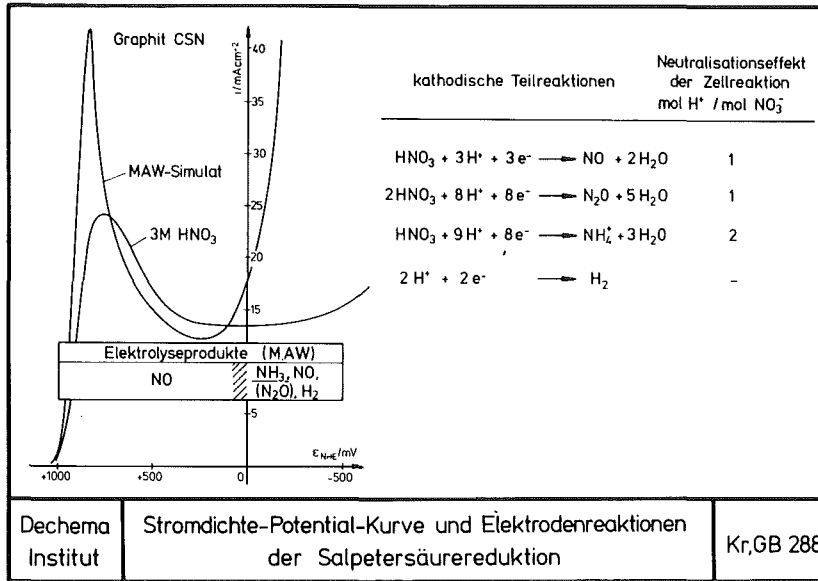
Kathodenprodukt X	Wertigkeit des Stickstoffs	Strombedarf (theor.) [Ah/Mol HNO <sub>3</sub> ]	Standard-EMK (α <sub>H<sup>+</sup></sub> = 1) [V] X / HNO <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+4	26,8	+0,81
HNO <sub>2</sub>	+3	53,6	+0,94
NO	+2	80,4	+0,96
N <sub>2</sub> O	+1	107,2	+1,11
H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+1	107,2	+0,9
N <sub>2</sub>	0	134	+1,24
NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	-1	160,8	+0,72
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-2	187,6	+0,82
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-3	214,4	+0,88



Reduktionsprodukte der HNO<sub>3</sub>

Abb. 6





Dechema Institut

Stromdichte-Potential-Kurve und Elektrodenreaktionen der Salpetersäurereduktion

Kr,GB 288

Abb. 7

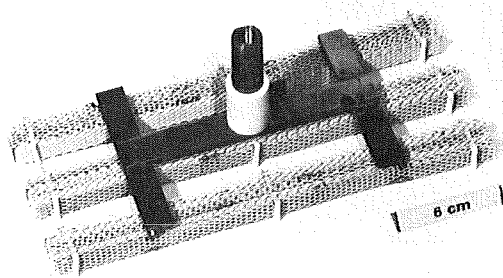
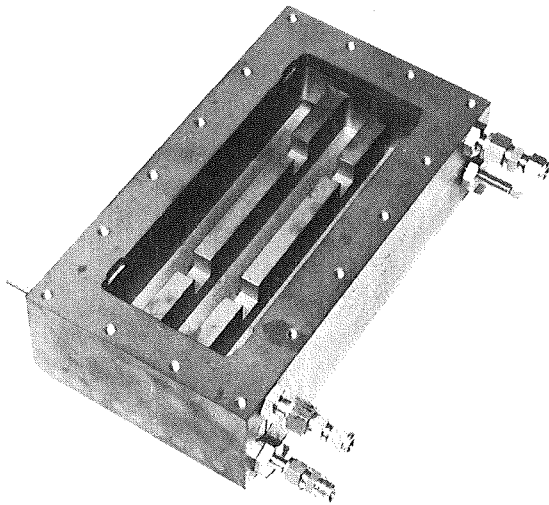


Abb. 8 Trogzelle

Graphitzellkörper (Kathode)

Streckblechanode

Feedkonzentration: 0,5M HNO<sub>3</sub>/l ; 2,5 NaNO<sub>3</sub>/l  
 10 mg Cu<sup>2+</sup>/l ; 50 mg [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]  
 Strom (Konst.) I=100 A ; U=3,3 V

Stromdichte ( Kath.) i=176 mA/cm<sup>2</sup>  
 Temperatur: 333 K

Meßwerte zum Zeitpunkt des Reaktionsgleichgewichts (Zellenauslauf)

t <sub>v</sub> * [min]	pH	Strombedarf		NH <sub>3</sub> -Bildung [ Mol/h ]	H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> O	
		[ Ah/ Mol Nitrat ]	[ Ah/ Mol H <sup>+</sup> ]		Vol. %	Prozentuale Stromausbeute	Vol. %	Prozentuale Stromausbeute
84	12,05	617	621	0,06	24,2	14,2	0,7	1,6
42	11,9	505	317	0,114	7,1	2,4	1,1	1,43
21	9,8	249	165	0,266	-	-	1,6	2,97
14	8,45	217	132	0,34	-	-	1,5	2,87
10,5	0,5	204	139	0,31	-	-	5,5	9,95

\* Verweilzeit



Elektrolytische Denitrierung in diaphragmenloser Plattenzelle (Graphit)

Abb. 9

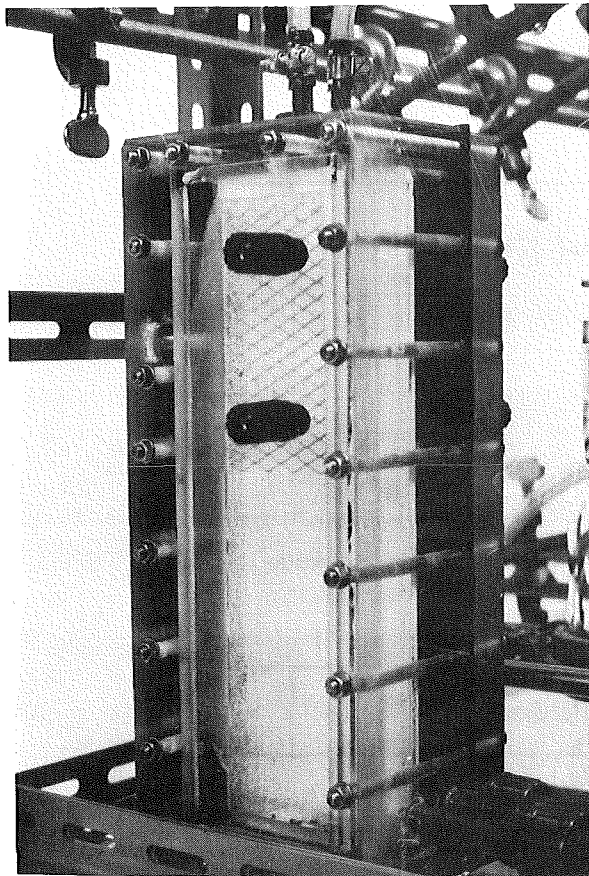


Abb. 10

Festbettzelle

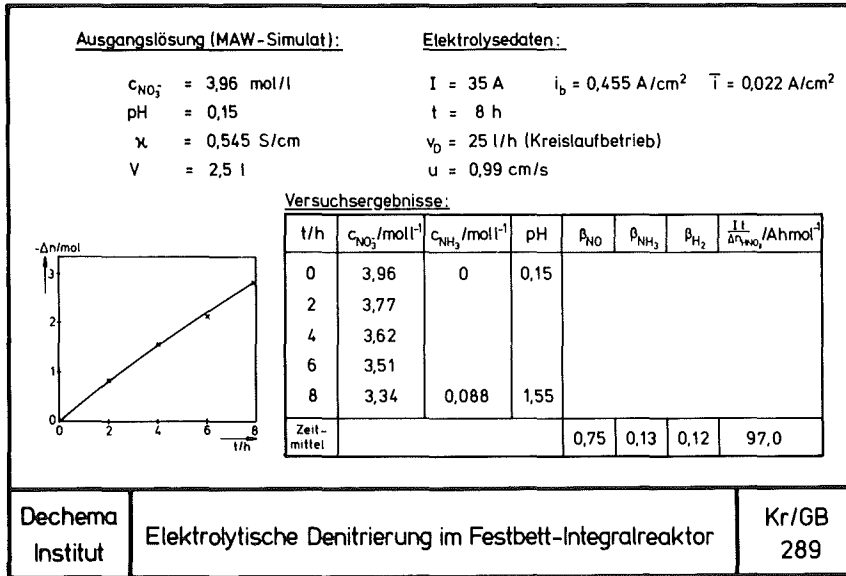


Abb. 11

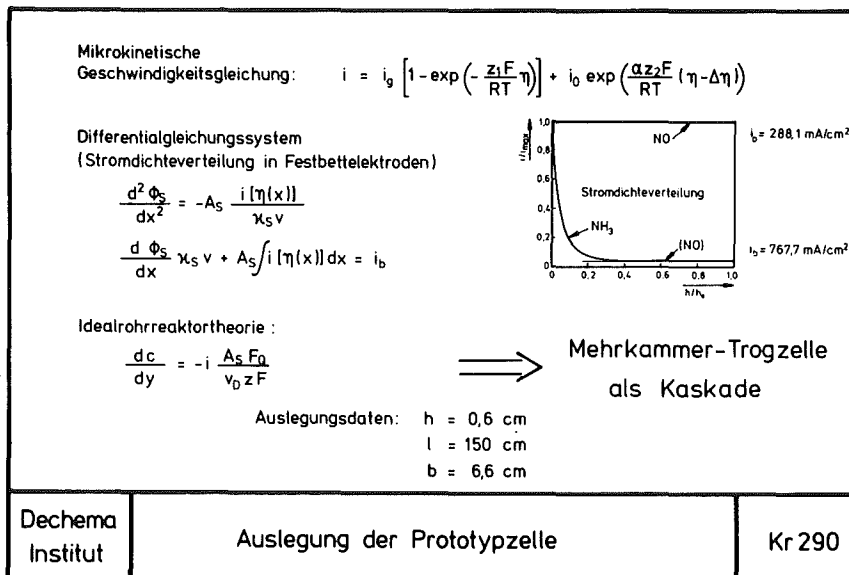


Abb. 12

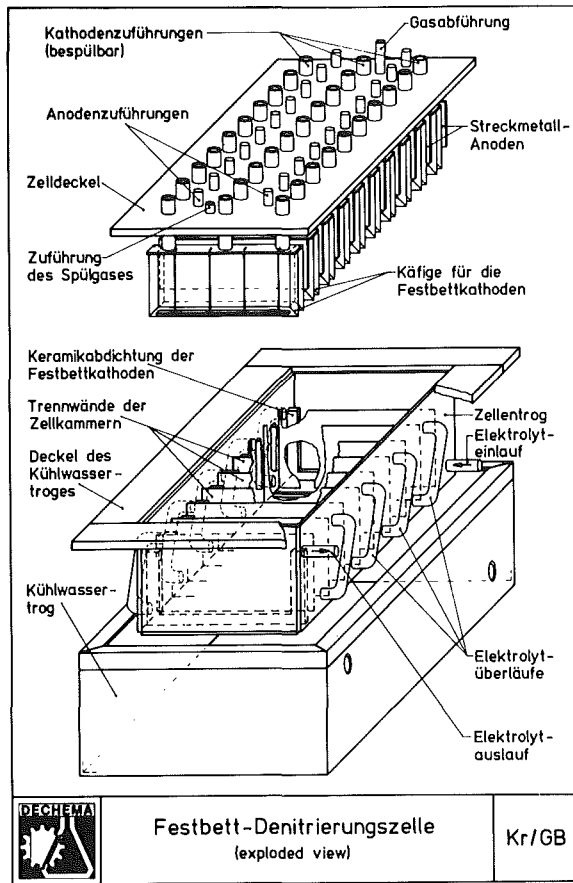

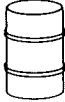


Abb. 13

	<u>NO - Bildung</u>	<u>NH<sub>3</sub> - Bildung</u>
Zellstrom / A	288	768
Zellspannung / V	3 ..... 7	
Durchsatz / lh <sup>-1</sup>	1,38	2,76
Eingangskonzentration mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	2,7	2,7
Endkonzentration mol l <sup>-1</sup> H <sup>+</sup>	0,1	0,1
Raum-Zeit-Ausbeute l MAW/hl	0,047	0,093
(Annahme: Reaktionsordnung n=0)		
Dechema Institut	Leistungsdaten der Prototyp-Festbettzelle	
		Kr/GB 291

Abb. 14

Verfahrensschritt	Neues - Verfahren	Altes - Verfahren
Solventwäsche	$N_2 H_4 / CO_2$ + Elektrooxidation	$Na_2 CO_3 / Na OH$
MAW Konzentrat	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math>HNO_3 \sim 2,3</math>  <hr/> <math>Na NO_3 \sim 3,25</math> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math>HNO_3 \sim 1,05</math>  <hr/> <math>Na NO_3 \sim 4,5</math> </div>
MAW Konzentrat - Behandlung	Elektrochemische Denitrifizierung $\leq 1500 \text{ kWh/t}$ Brennstoff	Neutralisierung mit Natronlauge + $1,05 \text{ kMol NaOH/t}$ Brennstoff
MAW Konzentrat Neutral	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math>Na NO_3 \sim 3,25</math> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math>Na NO_3 \sim 5,55</math> </div>
MAW Verfestigung	 $\sim 1,5 \text{ m}^3 / \text{t SM}$ bei Zementierung	 $\sim 2,5 \text{ m}^3 / \text{t SM}$ bei Zementierung
Angaben in kMol/t Brennstoff SM = Schwermetall		



Bilanzschema: Einsatz von Hydrazin und Elektroredoxverfahren  
im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren

Abb. 15

## Chemische Denitrierung von radioaktiven Abfalllösungen mit Ameisensäure

M. Kelm, B. Oser, S. Drobnik, W.D. Deckwer  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

### 1. Einführung

Hoch- und mittelaktive wässrige Abfälle aus dem Kernbrennstoffwiederaufarbeitungsprozeß enthalten freie Salpetersäure. Für ein Entsorgungszentrum mit einem Durchsatz von 1400 t Uran pro Jahr, wie es von der Deutschen Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff (DWK) geplant wird, wird mit einem Anfall von  $600 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$  hochaktivem Abfallkonzentrat mit 2 bis 5 Mol  $\text{l}^{-1}$  freier Salpetersäure und mit  $2000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$  mittelaktivem Abfallkonzentrat, das mindestens 1 Mol  $\text{l}^{-1}$  freie Salpetersäure enthält, gerechnet.

Zur Zeit ist geplant, die Salpetersäure bei der Verglasung des hochaktiven Abfalls zu verdampfen und als kontaminierte Säure zurückzugewinnen. Dieser Prozeß ist mit einem hohen Verlust von Ruthenium in das Abgassystem verbunden (1, 2). Die mittelaktiven Abfallkonzentrate müssen vor der Verfestigung neutralisiert werden. Dies erhöht die Salzfracht und damit das Abfallvolumen in beträchtlichem Umfang.

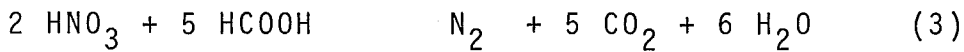
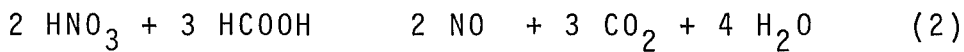
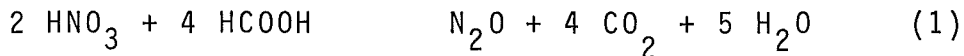
Um diese Nachteile bei der Abfallbehandlung zu vermeiden, wurde an vielen Stellen an der reduktiven Salpetersäurezerstörung gearbeitet, jedoch haben nur Verfahren, die Formaldehyd oder Ameisensäure als Reduktionsmittel verwenden praktische Bedeutung erlangt.

### 2. Experimente

Während der letzten Jahre wurde bei uns ein Denitrierungsprozeß entwickelt, der mit echten hoch- und mittelaktiven Abfällen im Labormaßstab und mit simulierten Lösungen auch im Technikummaßstab erprobt wurde und der sich folgendermaßen charakterisieren läßt:

- Die Zerstörung der Salpetersäure wird chargenweise mit konzentrierter Ameisensäure durchgeführt.

- Die Abfallösung wird innerhalb von 2 bis 5 Stunden zu einer stöchiometrischen Menge Ameisensäure, die unter Rückfluß siedet, hinzudosiert. Dabei werden vornehmlich Kohlendioxid und Distickstoffoxid gebildet (Gleichung (1)).



- Zur Nachreaktion wird die Lösung noch etwa 3 Stunden unter Rückfluß gekocht.
- Die Reaktion startet nach einer Induktionszeit von wenigen Sekunden.
- Die gasförmigen Reaktionsprodukte, die durch die Nebenreaktionen (2) und (3) einige Prozent Stickoxid und wenig Stickstoff enthalten, können in die Umgebung abgegeben werden, ohne die erlaubten Immissionswerte der TA - Luft zu überschreiten. Dies gilt auch für das geplante Entsorgungszentrum.
- Unumgesetzte Ameisensäure kann durch Zusatz von Wasserstoffperoxid zu der siedenden Lösung zerstört werden.

Unsere Erfahrungen mit der Denitrierung beruhen im wesentlichen auf Ergebnissen von 25 Laborversuchen, bei denen insgesamt 8,1 hochaktiver und 3,2 l mittelaktiver Abfall verarbeitet wurden. Die Laborversuche wurden mit Chargen von 0,2 bis 1 l in einem Glaskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt, die meisten Technikumsversuche mit 200 l Chargenvolumen in einer Pilotanlage aus Edelstahl (Abb. 1).

Insgesamt sind in dieser Apparatur in ca. 45 Einzelversuchen insgesamt 9 m<sup>3</sup> simulierte hochaktive Abfallösung und in 125 Versuchen 25 m<sup>3</sup> simulierte mittelaktive Abfallösung behandelt worden.

Für die Versuche mit echtem hochaktivem Abfall benutzen wir Spaltproduktlösungen aus der Aufarbeitung von Schnellbrüterbrennstoff mit einem Spaltproduktoxidgehalt von etwa 200 g l<sup>-1</sup>. Die echten mittelaktiven Abfälle stammten aus der Aufarbeitung von Leichtwasserreaktorbrennelementen und hatten einen Gesamtnitrationengehalt von 4 Mol l<sup>-1</sup>, davon 1,5 Mol l<sup>-1</sup> freie Salpetersäure.

Die in der Technikumsapparatur in Chargen von 200 l verarbeiteten simulierten hochaktiven Lösungen enthielten ca. 70 bis 80 g Oxide/l, wobei die Alkalimetalle durch Natrium, die Erdalkalimetalle durch Calcium, die Edelmetalle durch Eisen, Kobalt und Nickel, die Seltenerdmetalle durch Aluminium sowie Uran und Plutonium durch Blei simuliert waren. Aus Kostengründen ist im Technikumsmaßstab nur ein einzelner Versuch mit 100 l Chargenvolumen mit voll nach dem Origen-Programm (3) simulierten hochaktiven Abfall bei 6 Jahren Kühlzeit, 3,5% Anfangsanreicherung, 36 GWd/t Abbrand und einer Konzentration von 428 l/t Uran durchgeführt worden. Der Salpetersäuregehalt lag bei allen Versuchen bei ca.  $5 \text{ Mol l}^{-1}$ . Bei den Versuchen mit simulierten mittelaktiven Abfällen wurden Lösungen benutzt, die bis zu  $2,5 \text{ Mol l}^{-1}$  Natriumnitrat und bis zu  $4 \text{ Mol l}^{-1}$  Salpetersäure enthielten. Die Schwermetalle wurden durch  $0,06 \text{ Mol l}^{-1}$  Eisennitrat simuliert.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Bilanzierung

Bei allen Denitrierversuchen wurde der Umsatz, der Restsäuregehalt, der End- $p_{\text{H}}$ -Wert sowie die Gasentwicklungsrate und die Reaktionsgaszusammensetzung bestimmt. Abb.2 zeigt eine Stickstoffbilanz bei der Denitrierung verschiedener Abfallösungen. Es wurden Umsätze zwischen 85 und 98% erzielt. Die Salpetersäure- bzw. Nitratendkonzentration lag zwischen  $0,02$  und  $0,7 \text{ Mol l}^{-1}$ . Je nach Versuchsbedingungen wurden 65 - 80% des Nitratstickstoffs zu Distickstoffoxid, 15 - 20% zu Stickoxid und ca. 3% zu Stickstoff reduziert. Der Anteil der zu nitrosen Gase führenden Nebenreaktion (Gl. 2) am Gesamtumsatz steigt mit steigender Dosierrate, höherer Salpetersäure- und Schwermetallkonzentration in der Feedlösung sowie bei Verwendung einer unterstöchiometrischen Menge Ameisensäure. Zusätze von Dekontaminationschemikalien wie Citronen- oder Oxalsäure sowie Tensiden haben keinen Einfluß auf den Prozeß.



Abb. 3 zeigt einen charakteristischen Verlauf für die Gasentwicklung und die Gaszusammensetzung über die gesamte Reaktionsdauer.

Die Versuche mit echten mittelaktiven Abfallkonzentraten führten zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen wie die mit simulierten Lösungen. Während der Denitrierung traten Niederschläge in Mengen von 2 bis 6 g/l auf. Als Hauptbestandteile enthielten sie praktisch alles Uran und einen großen Teil des Eisens. Sie enthielten außerdem bis zu 7% der Gesamt- $\beta$ -Aktivität. Eine Ausfällung von Ruthenium wurde nicht beobachtet. Bei der Denitrierung von simulierten und echten hochaktiven Abfalllösungen kommt es schon während der Dosierung zu einer weitgehenden Ausfällung der Schwermetalle. Frühere Untersuchungen mit simulierter Lösung ergaben, daß die Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium bis zum Metall reduziert werden (4). Neuere Untersuchungen zeigten, daß gleichzeitig mit der Bildung von Ammoniumionen zu rechnen ist und sich ein geringer Teil der Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasserstoff zersetzt. Dadurch ergibt sich für solche Lösungen eine Nitratendkonzentration von etwa  $0,7 \text{ Mol l}^{-1}$  bei einem  $p_H$ -Wert über 7.

### 3.2 Reaktionskinetische Untersuchungen

Die Denitrierungsreaktion ist ein komplexes System von Folge- und Parallelreaktionen, so daß die Aufstellung eines auf Elementarreaktionen basierenden Reaktionsmodells sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Trotzdem ist es für die Reaktionsführung in einer technischen Apparatur vorteilhaft und aus Sicherheitsgründen wünschenswert, die wichtigsten thermodynamischen und makrokinetischen Daten zu kennen. Vor diesem Hintergrund ist in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Hannover ein für unsere Versuchsführung und für schwermetallarme Lösungen - d.h. also für mittelaktive Abfälle - ein brauchbares, auf experimentellen Daten basierendes formal-kinetisches Reaktionsmodell ausgearbeitet worden. Zur Ermitt-

lung der kinetischen Daten wurden für verschiedene Konzentrationsbereiche unterschiedliche Meßmethoden angewandt, nämlich neben der Aufnahme gewöhnlicher Konzentrations/Zeit-Kurven auch punktuelle Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter streng isothermen Bedingungen im Rührkessel und in großem Umfang thermokinetische Messungen.

Alle Teilergebnisse lassen sich mit einem maximalen Bestimmtheitsmaß durch den formalkinetischen Ansatz mit  $C_A$  in der zweiten und  $C_N$  in der dritten Potenz beschreiben, wenn  $k_0$  und  $E_A$  noch leicht mit der Ameisensäurekonzentration variieren.

$$- \frac{dc_N}{dt} = k_0 e^{-E_A/RT} c_A^2 c_N^3$$

$c_A, c_N$  = Ameisensäure- bzw. Salpetersäurekonzentration

Unterhalb einer Ameisensäurekonzentration von  $7 \text{ Mol l}^{-1}$  beträgt der präexponentielle Faktor

$$k_0 = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ l}^4 \text{ Mol}^{-4} \text{ s}^{-1}$$

und die Aktivierungsenergie

$$E_A = 136 \text{ kJ Mol}^{-1}.$$

Der Verlauf von  $k_0$  und  $E_A$  bis hin zu Ameisensäurekonzentrationen von  $26 \text{ Mol l}^{-1}$  kann durch hyperbolische Funktionen an die experimentellen Werte angenähert werden. Mit Hilfe dieses Ansatzes können wir den Konzentrationsverlauf im Denitrator während der Nachreaktionsphase ausgezeichnet vorhersagen. Zur Beschreibung der Dosierphase ist die Kenntnis der Zeitabhängigkeit des Flüssigkeitsvolumens im Reaktionsgefäß und der genauen Stöchiometrie - das ist das Molzahlverhältnis von Ameisensäure und Salpetersäure, die miteinander reagieren - notwendig. Bei Annahme einer linearen Volumenzunahme während dieser Zeit und einer Variation der Stöchiometrie zwischen 2,03 und 1,85, läßt sich auch die Dosierphase hinreichend genau beschreiben.

Im Zuge der reaktionskinetischen Untersuchungen wurde ferner die aus den thermodynamischen Daten berechnete und für die Auslegung einer technischen Denitrieranlage wichtige Reaktionsenthalpie experimentell bestätigt. Für die Distickstoffoxidbildung wurde ein Wert von  $-426 \text{ kJ Mol}^{-1}$  Salpetersäure berechnet, während der experimentell gefundene Mittelwert bei etwa  $-370 \text{ kJ Mol}^{-1}$  lag.

### 3.3. Induktionszeit

Die Denitrierung ist durch das Auftreten einer von der Temperatur und den Konzentrationen abhängigen Induktionszeit beim Start der Reaktion gekennzeichnet. Die Induktionszeit ist vom Sicherheitsstandpunkt her eine wichtige Größe, da sich während dieser Zeit Salpetersäure in der im Reaktionsbehälter vorgelegten Ameisensäure akkumulieren kann.

Unter solchen Bedingungen ist ein verzögerter Reaktionsstart mit einer plötzlichen hohen Wärme- und Gasfreisetzung und den daraus resultierenden Probleme, wie Überlastung des Reaktionsgaskühlers, Überschäumen und Druckaufbau verbunden. Wegen dieser sicherheitstechnischen Relevanz wurde - ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Hannover - versucht, die experimentell gefundenen Induktionszeiten in ihrer Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit mathematisch zu beschreiben. In der Literatur (5, 6) wird das verzögerte Anspringen der Denitrierungsreaktion mit dem Auftreten von auto-katalytisch gebildeten Nitriten in Verbindung gebracht (Abb. 4). Eigene ionenchromatographische Messungen zeigten, daß während der Reaktion tatsächlich Nitriten in Konzentrationen bis zu  $0.1 \text{ Mol l}^{-1}$  im Reaktionspool gebildet werden. Unter der Annahme, daß zum Reaktionsstart eine bestimmte Mindestkonzentration an diesem Zwischenprodukt vorliegen muß, ist dessen Bildungsgeschwindigkeit der gemessenen Induktionszeit umgekehrt proportional. Deshalb sollten sich die Meßwerte für die Induktionszeit in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich gut in Form eines Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes darstellen lassen (Abb. 5).

$$\frac{1}{\tau} = 2,8 \cdot 10^{29} \cdot c_A^3 c_N e^{-\frac{26040}{T}}$$

$c_A, c_N$  = Konzentration (HCOOH bzw. HNO<sub>3</sub>) in Mol l<sup>-1</sup>

T = Temperatur in K

$\tau$  = Induktionszeit in min

Hieraus errechnet sich bei Siedetemperatur und bei Vorlage von konzentrierter Ameisensäure eine Induktionszeit von 5 s. Tatsächlich ist bei allen bisher durchgeführten Denitrierungen im Labor- und Technikumsmaßstab niemals eine längere Induktionsphase beobachtet worden. Die Gleichung mit Ameisensäure in der dritten Potenz zeigt ferner, daß bei unserer Reaktionsführung, d.h. der Vorlage von konzentrierter Ameisensäure, die kürzest mögliche Induktionszeit erzielt wird. Weitere Untersuchungen insbesondere nach Dosierunterbrechungen von wenigen Stunden ergaben, daß die reaktive Zwischensubstanz nur langsam aus dem Reaktionsgemisch verschwindet. Dies bedeutet, daß die tatsächlichen Induktionszeiten in solchen Fällen deutlich kürzer als die errechneten Werte sind (siehe Abb. 5).

### 3.4 Aerosolmessungen

Da die Denitrierungsreaktion mit einer starken Gasentwicklung verbunden ist, muß bei der Behandlung von radioaktiven Lösungen mit dem Austrag von Radionukliden in Form von Aerosolen gerechnet werden. Entsprechende quantitative Messungen wurden im Labormaßstab mit simulierten und echten mittelaktiven Abfalllösungen und im Technikumsmaßstab mit simulierten Lösungen durchgeführt. Bei den Laborversuchen wurden die Aerosole auf zwei hintereinander geschalteten Filtern abgeschieden. Bei den nicht aktiven Versuchen wurden zur quantitativen Auswertung Natrium bzw. Rubidium als Leit-

elemente verwendet. Bei der Denitrierung von echten mittelaktiven Abfällen konnte die Flüchtigkeit der Elemente Ce, Ru, Cs, Sr und Sb über eine Aktivitätsmessung getrennt untersucht werden. Es ergab sich ein elementunspezifischer Aerosolaustrag von  $\leq 5$  ppm bezogen auf die Zusammensetzung der Feedlösung. Die Versuche an der Technikumsapparatur mit einem Szintillationsteilchenzähler und Natrium als Leitelement ergaben etwas detailliertere Aussagen. Danach variiert der Aerosolaustrag nur unwesentlich mit der Dosierrate und steigt während der Dosierphase von  $0.15 \text{ ppm h}^{-1}$  auf  $0.4 \text{ ppm h}^{-1}$  bezogen auf den gesamten Natriumgehalt im Reaktionsbehälter - an. Bei Dosierende geht der Aerosolaustrag schnell gegen null.

Die Ameisensäureverluste über den gesamten Denitrierungsprozeß liegen ebenfalls bei ca. 1 ppm der eingesetzten Menge. In unserer Apparatur wurden sie praktisch quantitativ in der Waschkolonne abgeschieden.

### 3.5 Korrosion

Bei der Entwicklung des Denitrierverfahrens schien die Verwendung von konzentrierter Ameisensäure aus Korrosionsgründen nachteilig zu sein. Vergleichende Untersuchungen mit 27 verschiedenen nichtrostenden Stählen ergaben sehr unterschiedliche Korrosionsraten, die in belüfteter Ameisensäure besonders hoch waren. Als beständigstes Material wurde Incoloy 825 ausgewählt, das unter diesen Bedingungen eine Abtragsrate von  $0,5 \text{ mm a}^{-1}$  aufwies. Detaillierte Untersuchungen mit diesem Material zeigten, daß bei Beanspruchungszyklen wie sie für die Denitrierung charakteristisch sind, die Abtragsraten bei nur  $0,014 \text{ mm a}^{-1}$  liegen. Diese Ergebnisse wurden durch ausführliche Versuche mit Hilfe der Radionuklidtechnik im Labor für Isotopentechnik verifiziert. Bei sehr konservativen Annahmen über die Zykluszeiten während einer Denitrierung - z.B. regelmäßiges längeres

Kochen von konzentrierter Ameisensäure vor Dosierbeginn - kommt man zu etwa 10fach höheren Korrosionsraten, nämlich  $0,16 \text{ mm a}^{-1}$  bei 400 Chargen. Dieser Wert gilt auch für Schweißnähte.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Denitrator und der Kondensator der Technikumsapparatur aus Incoloy 825 gefertigt. Während der Herstellung wurden von der Lieferfirma Arbeitsproben mit Schweißnähten angefertigt, mit denen bei uns Spannungsrißkorrosionsprüfungen unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden. Nach 20 Denitrierungszyklen wurde weder bei den Proben, die in der Flüssigphase lagerten, noch bei denen aus der Gasphase interkristalline Korrosionserscheinungen beobachtet, die über einen geringfügigen Angriff bis in  $15 \mu\text{m}$  Tiefe durch unsachgemäßes Beizen hinausgehen. Vergleichsproben mit gefrästen Oberflächen zeigten unter den gleichen Bedingungen keinen Angriff ähnlich wie Proben, die einem verschärften Straußtest nach DIN 50 914 mit der dreifachen Menge Schwefelsäure unterworfen wurden.

Die Prüfung der Innenflächen des Denitrators nach etwa 100 batch-Versuchen ergab mit Kunststoff-Abdruck- und Farbeindringtests sowie durch optische Kontrolle unter dem Mikroskop keinen Anhaltspunkt für interkristalline Korrosion.

#### 4. Ausblick und Zusammenfassung

Der Denitrierungsprozeß mit Ameisensäure als Reduktionsmittel ist im Laufe mehrerer Jahre unter verschiedenen Aspekten untersucht worden. Alle Arbeiten - besonders solche zur Sicherheit des Prozesses - sollen demnächst abgeschlossen werden. Dazu gehören Untersuchungen zum Abkling- und Wiederanfahrverhalten der Reaktion bei Dosierunterbrechungen, eine Fehlerbaumanalyse, Bestimmungen des Explosionsverhaltens von Ameisensäuredampf-Luftgemischen sowie Tests zur weiteren Verringerung des Stick-

oxidgehalts in den Reaktionsgasen durch Waschen der Gase mit heißer Ameisensäure.

Insgesamt ist die Denitrierung ein effektiver Vorbehandlungsschritt zur Entfernung von Salpetersäure aus radioaktiven Abfalllösungen, wobei unsere Prozeßführung einige Vorteile aufweist:

- Es ist keine Salpetersäurerückgewinnung notwendig.
- Es treten nur extrem kurze Induktionszeiten auf.
- Die Säureendkonzentration ist gering.
- Die Verdünnung der Abfallösung ist vernachlässigbar.
- Es treten keine ernststen Korrosionsprobleme auf.

L i t e r a t u r

- (1) Ortins de Bettencourt, A., Jouan, A.  
"Volatility of Ruthenium during fission product vitrification Operations"  
Report CEA-R-3663 I and II (1969)
- (2) Krause, H. et al.  
"Jahresbericht 1968"  
KfK 1030 (1970)
- (3) Gasteiger, R.  
"Abbrandrechnungen für LWR-Brennstoff als Datenbasis zur Auslegung von Wiederaufarbeitungsanlagen"  
KfK 2373 (1976)
- (4) Krause, H. et al.  
"Jahresbericht 1972"  
KfK 2000 (1974)
- (5) Bradly, R.F., Goodlet, C.B.  
"Denitration of Nitric Acid Solutions by Formic Acid"  
DP-1299 (TID-4500, UC-10)
- (6) Healy, T.V.  
"The Reaction of Nitric Acid with Formaldehyde and with Formic Acid and its Application to the Removal of Nitric Acid from Mixtures"  
J.Appl.Chem., Vol. 8,p. 553-561, (1958)



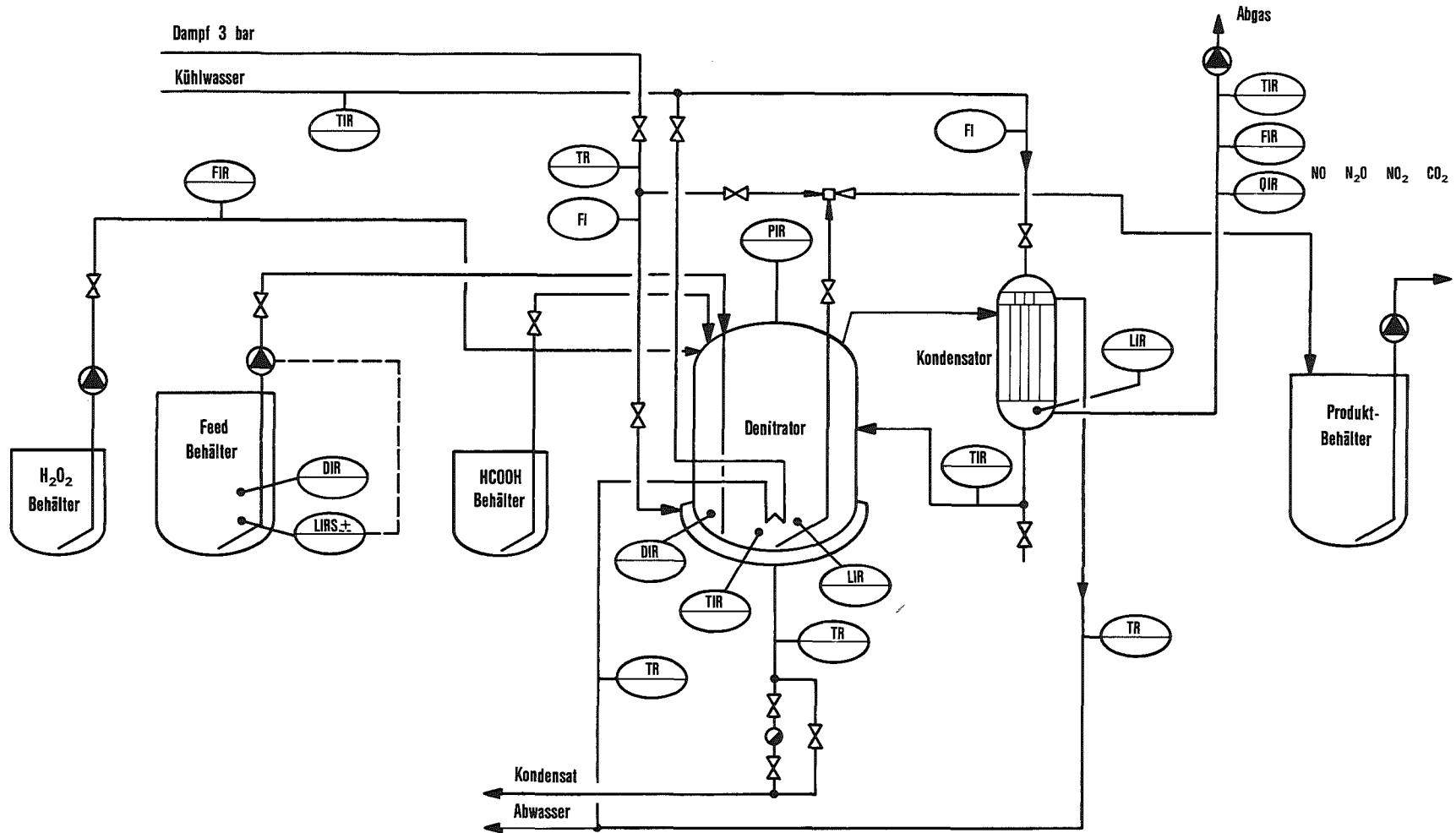
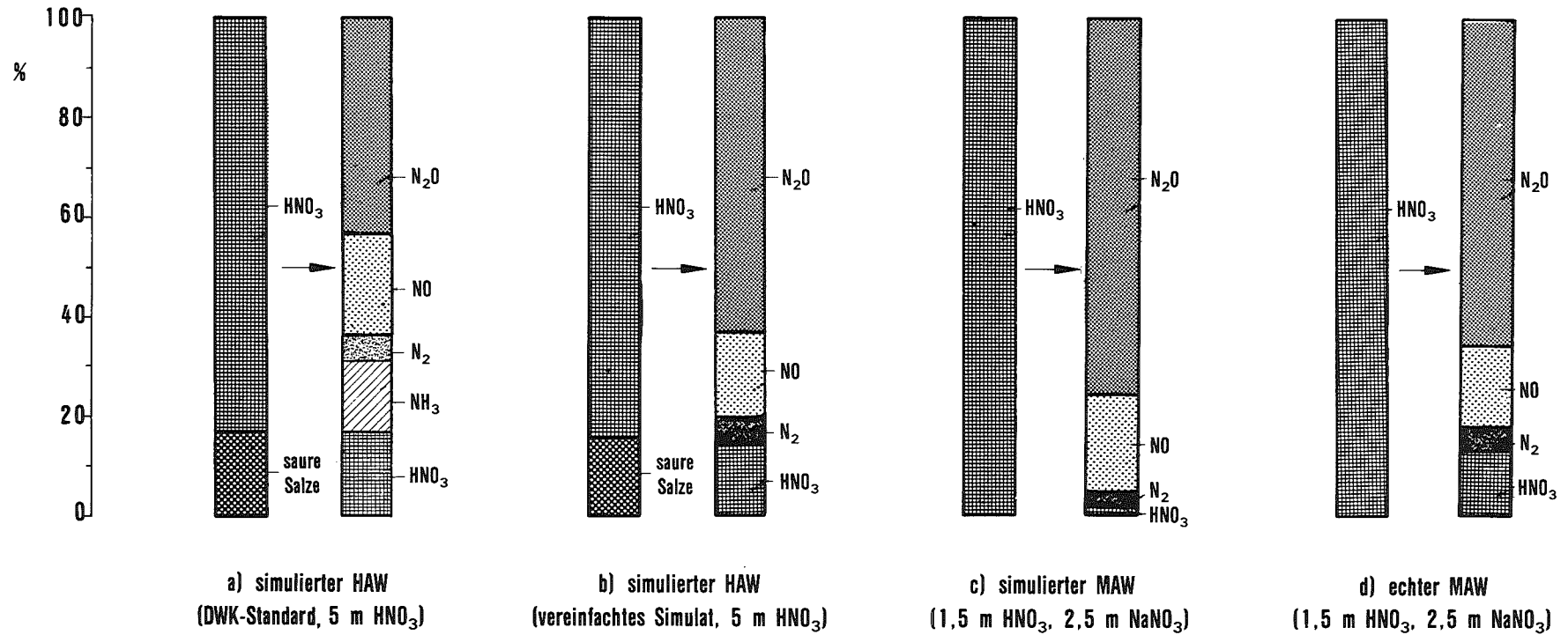
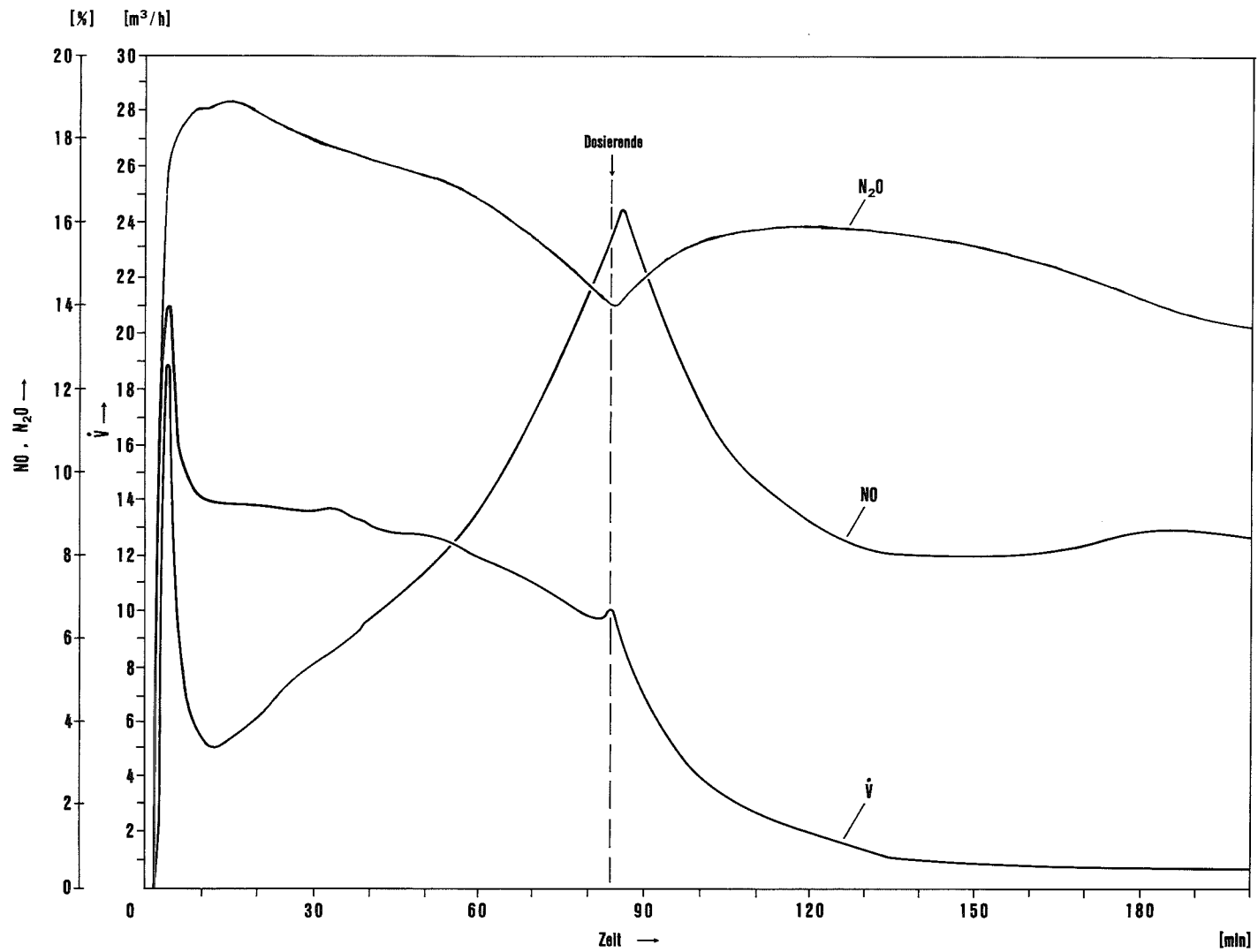


Abb. 1: Vereinfachtes Schema der Pilot-Denitrieranlage



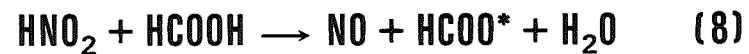
linke Kolonne: titrierte Säure in der Feed-Lösung  
rechte Kolonne: Reaktionsprodukte

Abb. 2: Stickstoffbilanz bei der Denitrierung verschiedener Abfallösungen



**Abb. 3: Gasentwicklungsrate, NO und N<sub>2</sub>O-Gehalt im Reaktionsgas in Abhängigkeit von der Zeit**

Feed: 200 l, 1,5m HNO<sub>3</sub>, 1 m NaNO<sub>2</sub>, 0,01 m Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Lit.: Orebaugh (1976)  
Longstaff + Singer (1954)



ABRA

Abb. 4: Reaktionsschema

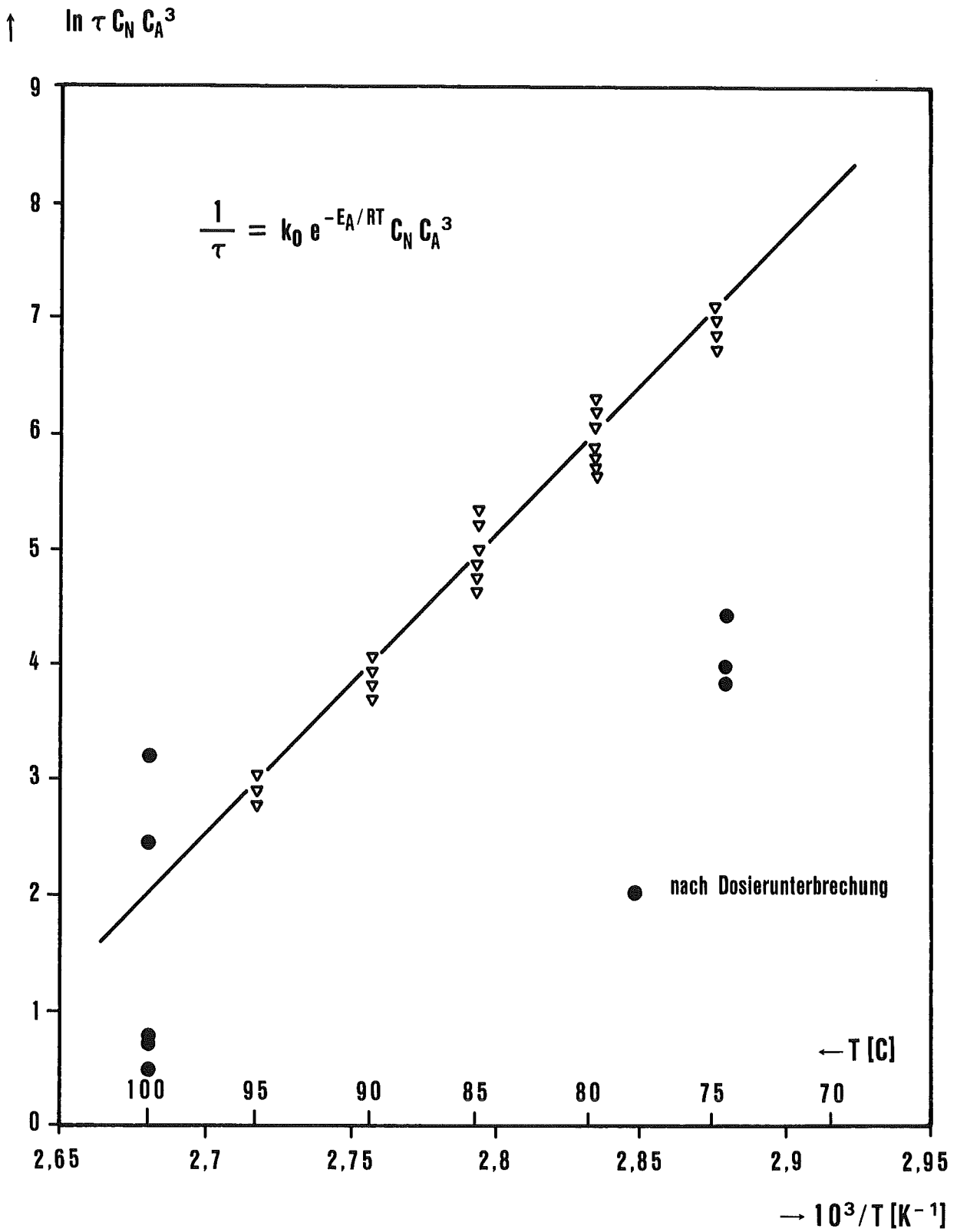


Abb. 5: Induktionszeit bei der Denitrierung

## Vorgänge auf der Schmelzbadoberfläche eines flüssiggespeisten HAW-Keramikschemelzers

W. Grünewald, S. Weisenburger

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

### 1. Einführung

In elektrisch beheizten Keramikschemelzöfen für die HAW-Verglasung ist es möglich, auch bei technisch relevanten HAW-Durchsätzen von über 30 l/h die Spaltproduktlösung flüssig in den Ofen einzuspeisen. Die elektrische Direktheizung der Schmelze läßt einen genügend hohen Energieeintrag in das Schmelzbad zu, so daß auf der Oberfläche des Glasbades die Prozeßschritte Verdampfung, Kalzinierung und Einschmelzung des Trockenrückstandes der Spaltproduktlösung kontinuierlich ablaufen können. Durch den Flüssigeintrag der Lösung wird eine einfache und damit attraktive Verfahrensweise angestrebt, da keine prozeßbedingte Staubeentwicklung im Schmelzofen auftritt.

In der praktischen Anwendung des Verfahrenskonzeptes hat sich jedoch herausgestellt, daß eine sorgfältige Prozeßkontrolle erforderlich ist, die sich insbesondere auf den Überflutungszustand und die mögliche Bildung einer geschlossenen Feststoffkruste auf der Badoberfläche bezieht.

### 2. Prinzip eines HAW-Keramikschemelzers

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines elektrisch direktbeheizten Keramikschemelzofens. Die inneren Schmelzbadwände bestehen aus einer bis 1600<sup>0</sup> C hochtemperaturbeständigen Keramik, die von einer Keramikisolierung und außen von einem Stahlmantel umgeben ist. Der Stahlmantel um das Schmelzsystem ist wegen der Unterdruck-

haltung im Schmelzofen erforderlich und sichert die Gasdichtigkeit des Schmelzsystems. Zwischen den eingetauchten Elektroden fließt elektrischer Wechselstrom durch die Glasschmelze, wobei Ströme zwischen 500- 1000 A je Elektrodenpaar auftreten. Die Glasschmelze wird über Ablaufsysteme (Bodenauslauf oder Glasüberlauf) diskontinuierlich oder kontinuierlich abgelassen.

Die flüssige Spaltproduktlösung läuft von oben über ein Feedeinlaufrohr drucklos auf die Mitte der Badoberfläche. Die Badoberfläche stellt die maximal mögliche Wärmeaustauschfläche des Systems zur Durchführung der Prozeß-Schritte Trocknen, Kalzinieren und Einschmelzen dar. Die in das Schmelzbad einführbare Energie und die Badoberfläche bestimmen in der Hauptsache die maximal mögliche Durchsatzleistung an flüssigem HAW.

### 3. Prozeßbedingungen auf der Schmelzbadoberfläche

Ein direkter Kontakt zwischen der 1100 - 1200<sup>0</sup> C heißen Badschmelze und der flüssig zulaufenden Spaltproduktlösung ist nur im Anfahrzustand gegeben. Nach Beginn der Feeddosierung überzieht sich die Badoberfläche im Laufe von wenigen Stunden mit Feststoffkrusten, die auf der Schmelze schwimmen und oben mit kochender Spaltproduktlösung bedeckt sind.

Bei Ausnützung der maximalen Durchsatzkapazität des Verglasungs-ofens wird mit einer solchen Feedrate in den Ofen dosiert, daß im Gleichgewichtszustand gerade die gesamte Schmelzbadoberfläche mit flüssiger Spaltproduktlösung bedeckt ist. Unter der Flüssigkeitsschicht von ca. 2-4 cm Dicke bildet sich im Verlaufe von mehreren Stunden eine mehr oder weniger geschlossene Feststoffdecke von einigen cm Dicke aus, die an ihrer Unterseite im Kontakt mit der Schmelze steht und von hier aus abschmilzt. Die Schnelligkeit der Einschmelzreaktionen ist von wesentlichem Einfluß auf das weitere Dickenwachstum der Feststoffkruste, wenn der Überflutungszustand der Badoberfläche sehr lange (> 20 h) aufrechterhalten wird. Die Einschmelzreaktionen laufen schneller

ab, wenn die in den Schmelzofen mit einzubringende Glasfritte homogen im Trockenrückstand verteilt ist.

Ein langsames Einschmelzen der relativ geschlossenen Feststoffkruste führt nicht nur zum Dickenwachstum der Kruste, sondern wegen der Wärmeisolationwirkung zu einer verminderten Zufuhr von Wärmeenergie, die zur Verdampfung der Spaltproduktlösung auf der Oberseite der Feststoffschicht gebraucht wird. Bei diesem Betriebszustand könnte, wenn durch die Prozeßkontrolle kein Eingriff in Form einer Reduzierung der Feedrate erfolgt, der Oberofen des Schmelzsystems mit einer erheblichen Flüssigkeitsmenge belastet werden.

Der Zustand der überfluteten Schmelzbadoberfläche entspricht aus einer Reihe von Gründen nicht der anzustrebenden Betriebsweise des Schmelzsystems, insbesondere dann nicht, wenn diskontinuierliche Glasentnahme zum Abguß eines Glasblockes erfolgt. Hierbei wird innerhalb von ca. 1 h der Schmelzbadspiegel um 1/3 seiner Gesamthöhe abgesenkt. Es besteht nämlich bei völliger Badüberflutung mit flüssiger Spaltproduktlösung die Gefahr, daß die das ganze Schmelzbad überziehende Feststoffkruste an den Seitenwänden des Schmelzbades fest ansintert. Bei entsprechender Dicke wird sie sogar selbsttragend über die Badoberfläche. Wird in diesem Betriebszustand ein Glasblock abgefüllt, so kann die Feststoffdecke der Absenkung des Badspiegels nicht folgen und es entsteht ein Hohlraum zwischen dem nach der Abfüllung um ca. 10 cm niedrigeren Badniveau der Feststoffdecke. Bei weiterhin zulaufendem Feed auf die Feststoffdecke kann sich eine erhebliche Flüssigkeitsmenge im Oberofen akkumulieren. Im Laufe der weiteren Betriebszeit wird schließlich die Feststoffdecke rissig und ein Teil der Spaltproduktlösung läuft durch die Risse auf die 1100 - 1200<sup>o</sup> C heiße Schmelze, wobei es je nach durchlaufender Flüssigkeitsmenge zu stark erhöhten Verdampfungsraten kommt. Sehr starke Verdampfung ist gegeben, wenn die Feststoffdecke partiell einbricht



(meist in der Nähe einer Ofenecke) und die Flüssigkeit auf die darunterliegende Schmelze abläuft.

Für das Schmelzsystem nicht tolerierbare Druckerhöhungen werden jedoch bei diesen Vorgängen nicht beobachtet. Die Druckerhöhungen liegen bei ca. 20-40 mm WS über dem normalen Betriebsdruck im Ofen (ca. 40 mm WS Unterdruck), die Zeitdauer beträgt jeweils unter ca. 1 sec.

Bei Einspeisung der Spaltproduktlösung mit einer geringen Feedrate kommt es zum nur teilweisen Abdecken der heißen Glasschmelze mit Feststoffen und Flüssigkeit. Dieser Zustand ist wegen ausdampfender Bestandteile der Schmelze, z.B.  $\text{Cs}_2\text{O}$ , zu vermeiden.

#### 4. Auswahlkriterien für den optimalen Betrieb aufgrund der Vorgänge auf der Badoberfläche

Optimale Prozeßbedingungen in einem flüssiggespeisten HAW-Keramikschmelzsystem sind gegeben, wenn die Schmelzbadoberfläche auf ca. 85-95 % mit Lösung oder Feststoffkrusten abgedeckt ist. Bei diesem Betriebszustand ergeben sich folgende Vorteile:

1. Bei Variation, d.h. Absenken des Badspiegels kann die aufschwimmende Feststoffkruste der Niveau-Änderung unmittelbar folgen.
2. Die Ausdampfraten aus der Schmelze sind auf einem Minimum gehalten.
3. Die Abgasbelastung mit Feststoffpartikeln und flüchtigem Ruthenium ist so niedrig wie möglich gehalten. Der Feststoffaustrag und die Rutheniumflüchtigkeit steigt mit abnehmender Bedeckung der Badoberfläche an.
4. Über die Abgastemperatur kann die Badbedeckung kontrolliert werden. Relativ geringe Abweichungen vom Bedeckungsgrad 85-95 % zeigen sich in diesem Bereich in erheblicher Zu-

oder Abnahme der Abgastemperatur am Schmelzerausgang. Die Abgastemperatur beträgt bei 85-95 % Badüberflutung ca. 210 - 240<sup>0</sup> C. Sie fällt bei vollständiger Überflutung unter 160<sup>0</sup> C und steigt bei Abnahme der Badüberflutung von 85-95 % auf 60 % auf über 350<sup>0</sup> C an.

Bei Einhaltung dieser Betriebsbedingungen ist jedoch einer der drei Hauptparameter des Betriebs, nämlich eingeführte Schmelzenergie, einzuhaltende Schmelztemperatur und vorgegebene Feedrate, nicht mehr frei wählbar. Die bisherigen Erfahrungen mit diesem Verglasungsprozeß haben gezeigt, daß trotz der teilweise verwickelten Vorgänge auf der Badoberfläche eine relativ zu anderen Verfahren einfache Prozeßführung möglich ist.

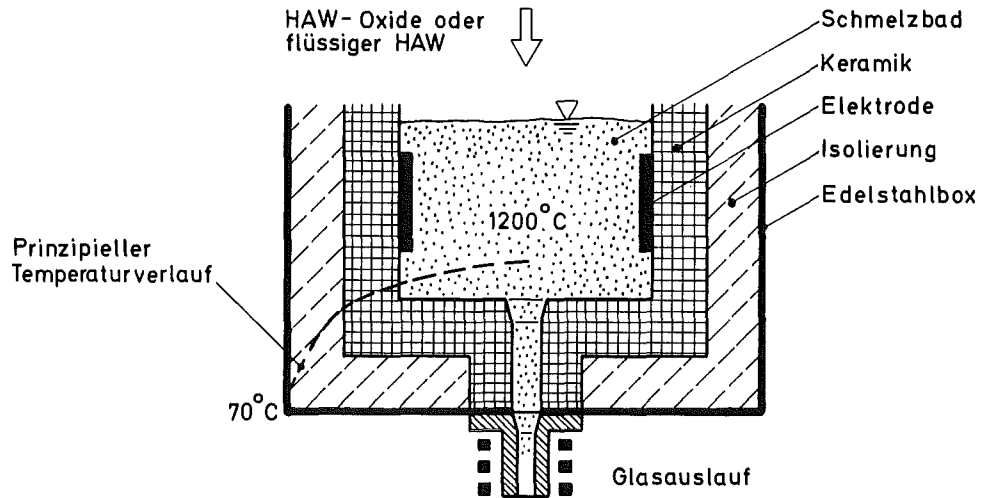


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines elektrisch direktbeheizten HAW-Keramikschmelzsystems

Borosilikatglas- und Glaskeramikprodukte mit verfestigten hochaktiven Abfallösungen von bestrahlten Kernbrennstoffen

W. Guber, L. Kahl, H. Kment, W. Müller, U. Riege, J. Saidl,  
K. Scheffler  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Bei der Entwicklung von Matrices für die Verfestigung von HAW wurden bei ABRA von Beginn an Borosilikatgläser und - im geringeren Maße - Borosilikatglaskeramiken favorisiert. Bis 1976 wurden mehrere hundert verschiedene Borosilikatgläser und etwa 20 Glaskeramiken auf ihre Eignung untersucht. Bei der Bewertung stand die möglichst problemlose Herstellung und aus ökonomischen Gründen die große Aufnahmefähigkeit von HAW-Oxiden im Vordergrund. Diesen Vorstellungen entsprachen das Borosilikatglas VG 98 und die Glaskeramik VC 15 am besten (Tab. 1). Sie können bis zu 30 Gew.-% HAW-Oxide in der Glasmatrix lösen. Mit Ihnen werden alle in der Folge beschriebenen Experimente durchgeführt.

In den letzten drei Jahren haben sich die Anforderungen an die HAW-Verfestigungsprodukte gewandelt. Statt hohem HAW-Oxidgehalt trat die chemische und mechanische Stabilität dieser Produkte mehr in den Vordergrund. Diese steht aber im umgekehrten Verhältnis zu der Konzentration an HAW-Bestandteilen im Glas. Die HAW-Bestandteile, von denen in Tabelle 2 die wichtigsten aufgeführt sind, fungieren in den seltensten Fällen als Glasbildner. Insgesamt enthält der HAW ca. 50 Elemente in unterschiedlichsten Konzentrationen.

Um die Stabilität der Borosilikatglasprodukte zu verbessern wurden 1977 und 1978 auf der Basis des VG 98 25 Borosilikatglasprodukte mit einem von den üblichen 20 auf 15 Gew.-% herabgesetzten Gehalt an HAW-Oxiden hergestellt und untersucht. Von diesen 25 Produkten entsprach das GP 98/12 den gewandelten Vorstellungen am besten. Es ist zusammen mit einer Gd-haltigen Version (GP 98/26) seit über einem Jahr Gegenstand eingehender

Untersuchungen /1/. Tabelle 3 gibt die Zusammensetzung der beiden Produkte wieder. Die Entwicklung von Glaskeramiken wurde bei ABRA nicht mehr weiter verfolgt.

## 2. Die hochradioaktiven Produkte VG 98 und VC 15

Es ist üblich, die meisten Untersuchungen an inaktiv simulierten HAW-Produkten durchzuführen. Damit wird kein großer Fehler gemacht, da aus dem Anreicherungsgrad für U-235 im LWR-Brennstoff, dem Abbrand und der Kühlzeit die Zusammensetzung der hochaktiven Abfallösungen exakt berechnet werden kann /2/. So entsprechen die Angaben der Tab. 2 dem HAW eines sogenannten LWR-Standardbrennelement mit 3,5% U-235, 36 000 MWd/tU Abbrand und 6 Jahre Kühlzeit.

Stimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften von frisch hergestellten inaktiv simulierten und hochaktiven Produkten weitgehend überein, so sind Aussagen über langfristige Einflüsse durch die nach der Herstellung mehrere Tausend Ci betragende spezifische Aktivität der Produkte nur aus den hochaktiven Produkten zu erhalten. Bestrahlungseinflüsse auf die Eigenschaften und Strahlenschäden lassen sich nicht simulieren.

Die in der Folge beschriebenen Experimente wurden und werden auch weiterhin mit den Produkten VG 98 und VC 15 durchgeführt. Sie wurden bereits in den Jahren 1975 und 1976 hergestellt; bevor die auf höhere Stabilität gerichtete Betrachtungsweise eingesetzt hatte. Die erhaltenen und noch zu erwartenden Erkenntnisse zeigen auch, daß sich die gewünschte Aufklärung von Strahlungseinflüssen an diesen Produkten ebenfalls ermitteln läßt. VG 98 und VC 15 sind die einzigen in der Bundesrepublik vorhandenen hochaktiven Produkte, die auch im inaktiven Zustand hinreichend untersucht sind. Das rechtfertigt ihre weitere Untersuchung, zumal die neuen Produkte GP 98/12 und GP 98/26 in den nächsten Jahren hochaktiv nicht verfügbar sein werden.

## 2.1 Die Herstellung der hochradioaktiven Produkte VG 98 und VC 15

Die Herstellung der hochaktiven Produkte erfolgte in einer Laborapparatur, in enger Anlehnung an den technischen Ver-  
glasungsprozeß. Die Laborschmelzapparatur war in den Heißen  
Zellen der Kerntechnischen Betriebe aufgebaut. Der HAW stamm-  
te aus mehreren Aufarbeitungskampagnen verschiedener Brenn-  
elementtypen der Anlage Milli des Institutes für Heiße Chemie.  
Abbildung 1 gibt die einzelnen Herstellungsschritte wieder.

Insgesamt wurden 8 zylindrische Glasblöcke (Durchmesser 5 cm)  
von jeweils 0,3 Liter Volumen mit einem Gesamtgewicht von  
6,7 kg hergestellt. Der Schmelzvorgang in dem Tiegel aus  
Inconel 600 dauerte etwa 4 Stunden. Nach dem Abguß der Schmelze  
in vorgeheizte Graphitformen wurde das VG 98 2 Stunden bei  
einer Temperatur von 600°C gehalten und dann mit einer Geschwin-  
digkeit von 10°/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Temper-  
schritt diente dem Abbau innerer Spannungen. Die Glaskeramik  
wurde für die vollständige Kristallisation 20 Stunden bei  
450°C und anschließend 72 Stunden bei 630°C getempert.

Tabelle 4 gibt die Spezifikation der einzelnen hergestellten  
aktiven Produkte wieder. Die Blöcke 1 und 2 des VG 98 und VC 15  
wurden mit 20 Gew.-% HAW-Oxiden aus der Aufarbeitung eines  
Schnellbrüterelementes mit 60 000 MWd/tU Abbrand hergestellt.  
Wegen der langen Kühlzeit beträgt die bei der Herstellung im  
Glas inkorperierte spezifische Aktivität nur etwa ein Drittel  
der für DWK-Standardbedingungen erwarteten spezifischen Aktivi-  
tät von LWR-Wastegläsern. Diese Aktivität wurde ziemlich genau  
bei den Blöcken 3 und 4 erreicht. Der gegenüber den Standard-  
bedingungen (siehe Seite 2 ) geringere Abbrand wird durch die  
kürzere Kühlzeit aufgewogen. Diese Produkte enthalten neben  
20 Gew.-% HAW-Oxiden noch 10 Gew.-%  $Gd_2O_3$ .

Bei der Verwendung von Gadolinium als homogenes Neutronengift  
im Brennelementauflöser verbleibt das Gadolinium im HAW und

muß zusätzlich mit den HAW-Oxiden vom Glas aufgenommen werden. Da über die Anwendung des Gadoliniums noch keine endgültige Entscheidung gefallen ist, wird bei der Glasentwicklung für HAW zweigleisig verfahren und Produkte mit und ohne  $Gd_2O_3$  untersucht. Das gilt ebenso für GP 98/12 und GP 98/26.

Das Produkt der Blöcke 5 - 8 enthält wegen der kurzen Kühlzeit des HAW eine etwa dreifach höhere Aktivität als es den Standardbedingungen entspricht. Diese abgestufte Aktivität wird bei genügend langer Lagerzeit und entsprechender Strahlungsdosis zur Klärung der Frage beitragen, welcher radiolytischen Belastung die Produkte ausgesetzt werden können, ohne bestimmte Qualitätsmerkmale zu verlieren.

Die hohe Aktivität in den Blöcken 5 - 8 konnte trotz der kurzen Kühlzeit nur durch das Einschmelzen von 30 Gew.-% HAW-Oxiden erreicht werden. Das ist die Grenze für die homogene Aufnahmefähigkeit von Nichtglasbildneroxiden. Daher konnte kein Produkt mit  $Gd_2O_3$  oder noch höherer spezifischer Aktivität hergestellt werden.

## 2.2 Die Untersuchung der hochaktiven Produkte

### 2.2.1 Untersuchung der Homogenität

Die eingehende Untersuchung der hochaktiven Produkte ist noch nicht abgeschlossen. Bisher wurde vor allem der Frage nach der Homogenität und der Aktivitätsverteilung nachgegangen. Im Makrobereich erfolgte dies durch  $\gamma$ -Scanning,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Autoradiographie und Röntgendurchstrahlung. Im Mikrobereich wurden aus den Blöcken geschnittene, plangeschliffene und polierte Proben mit dem Lichtmakroskop, dem Rasterelektronenmikroskop und der Mikrosonde untersucht.

Im Makrobereich sind wenig Inhomogenitäten in der Aktivitätsverteilung festzustellen. Abbildung 2 zeigt z.B. für das VG 98 bei der  $\alpha$ -Autoradiographie lediglich Gießschlieren, bei der  $\beta$ -Autoradiographie nur kleine Bereiche erhöhter  $\beta$ -Aktivität.

Diese stammen von Edelmetallausscheidungen (Ru, Rh, Pd), die in allen HAW-Gläsern auftreten. Abbildung 3 gibt die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Autoradiographie für die Glaskeramik wieder. Neben den auch hier auftretenden Edelmetallausscheidungen gibt es Bereiche erhöhter  $\alpha$ -Aktivität. Sie stammen, wie metallographische Untersuchungen ergeben haben, von Tellurverbindungen seltener Erdmetalle, die als Wirkphase von Aktiniden dienen. Diese Ausscheidungen stellen keine Gefahr für die Integrität der Produkte dar, zumal Untersuchungen nach 25 Jahren keine Veränderungen bzw. Vergrößerungen dieser Ausscheidungen zeigen.

Im Mikrobereich ergaben die Untersuchungen mit der Mikrosonde die erwähnten Ausscheidungen von Ru, Rh und Pd bei VG 98 und VC 15. Ihre Größe beträgt kleiner 1  $\mu\text{m}$ . Bei der Glaskeramik wurden folgende weitere Phasen ermittelt: Tellurate von Seltenerdmetallen,  $\text{CeO}_2$ , Calciumtitanat, Perovskit, Diopsid und Nephelin. Die Tellurite als Wirkphase von Aktiniden sind bei den Gd-haltigen Produkten etwas stärker ausgebildet.

### 2.2.2 Untersuchung der hydrolytischen Stabilität

Ein wesentliches Kriterium bei der Beurteilung von Matrices zur HAW-Fixierung ist die hydrolytische Stabilität. Die meisten Untersuchungen wurden nach Methoden vorgenommen, die von der International Standard Organisation (ISO) vorgeschlagen wurden /3/. Das ist die Auslaugung von Proben mit definierter Oberfläche in ruhendem destilliertem Wasser bei Raumtemperatur und weiterhin die Auslaugung im Soxhlet-Apparat bei  $100^\circ\text{C}$ .

Üblich ist die hydrolytische Stabilität als Auslaugrate in Gramm ausgelaugter Substanz pro Quadratcentimeter Oberfläche und Auslaugzeit in Tag ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) anzugeben. Die Auslaugwerte für Proben aus den Blöcken 1 und 2 bei Raumtemperatur enthält Tabelle 5. Verfolgt wurde die Aktivitätszunahme im Auslaugmedium für Einzelnuclide und der gesamt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aktivität nach 40 Tagen. Die Auslaugwerte für die Aktiniden wurden aus



gleichartigen aber getrennten Versuchen erhalten /4/. Die Auslaugraten unterscheiden sich nicht von denen inaktiv simulierter Produkte oder mit dem VG 98 von anderen Arbeitsgruppen vorgenommener aktiver Versuche /5, 6/. Ein Einfluß der Strahlung auf die hydrolytische Stabilität bei Raumtemperatur ließ sich bisher nicht feststellen.

Die Auslaugversuche werden an den anderen hochaktiven Produkten fortgesetzt. Im einzelnen werden der Soxhlettest bei 100°C und Versuche bei einem Druck bis 130 bar und Temperaturen bis 200°C durchgeführt. Als Auslaugmedium werden in den Autoklaven gesättigte NaCl-Lösung und die sogenannte quinäre Gleichgewichtslauge (25 Gew.-% MgCl<sub>2</sub>, 2% MgSO<sub>4</sub>, 1,4% NaCl, 4,0% KCl, 67,6% H<sub>2</sub>O) eingesetzt. Da es sich dann um mehrjährig mit hoher Dosis bestrahlte Proben handelt, müßte sich ein etwaiger Einfluß von Strahlenschäden in den Produkten auf die hydrolytische Stabilität in den Auslaugraten bemerkbar machen.

### 3. Untersuchung von $\alpha$ -dotiertem VG 98

Parallel mit der Herstellung der beschriebenen hochaktiven Produkte lief ein Untersuchungsprogramm, daß den Einfluß des  $\alpha$ -Zerfalls auf das VG 98 und die Aufnahmefähigkeit dieses Glases speziell für Aktinidenelemente zum Ziele hatte. Diese Arbeiten wurden bereits publiziert /7, 8, 9/ und es sollen hier nur die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Experimenten beschrieben werden.

#### 3.1 Aufnahmefähigkeit des VG 98 für Aktinidenelemente

Diese Untersuchungen hatten zum Ziel festzustellen, welche Mengen an Aktinidenelementen von der Glasmatrix - mit und ohne HAW-Oxide - gelöst werden können. Diese Frage ist u.a. von Interesse für mögliche Fehldosierungen bei der Feeddosierung in den Schmelzer und bei der Verglasung von speziellen aktinidenhaltigem Abfall aus der Brennelementfertigung.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit der hier auftretenden Akti-

nidenoxide wurde so vorgegangen, daß in dem Glas eine solche Menge des betreffenden Oxids eingeschmolzen wurde, von der man aus Erfahrung annahm, daß die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Dem folgte dann eine Untersuchung mit der Mikrosonde zur Feststellung von aktinidenhaltigen Phasen. Aus der Bilanz der eingeschmolzenen Menge zum Anteil der ungelösten Phasen konnte dann die sogenannte Grenzkonzentration für die Aktinidenoxide berechnet werden.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgelistet. Wie zu erwarten, nimmt die Löslichkeit mit dem Vorhandensein anderer Nichtglasbildneroxide im Glas ab. Im reinen Grundglas VG 98 können z.B. mehr als 20 Gew.-%  $UO_2$  homogen gelöst werden, dagegen ist die Löslichkeit im VG 98 mit 20 Gew.-% simulierter HAW-Oxide plus 10 Gew.-%  $Gd_2O_3$  bereits auf einen Wert zwischen 3,2 und 5,4 Gew.-% gesunken. Analoges gilt besonders auch für  $PuO_2$ . Die ermittelten Werte geben die Sicherheit, daß Ausscheidungen von Aktinidenoxiden in den HAW-Produkten auch bei Auftreten von Fehlchargen nicht auftreten werden, da ihre Mengen im HAW weit unter diesen Grenzkonzentrationen liegen.

### 3.2 Ermittlung der Speicherfähigkeit des VG 98 für Energie

Modellrechnungen /10/ besagen, daß durch den radioaktiven Zerfall hervorgerufene Platzwechsellvorgänge in den HAW-Gläsern zu 96% durch  $\alpha$ -Teilchen und durch Rückstoßatome des  $\alpha$ -Zerfalls hervorgerufen werden. Dabei können Teilchen im angeregten Zustand verbleiben. Plötzliche Rückkehr der angeregten Teilchen in den Grundzustand würde zu einer Aufheizung des Glases führen. Zur Abschätzung der Größenordnung einer Energiefreisetzung wurden Zeitrafferexperimente, in denen die  $\alpha$ -Bestrahlung des VG 98 über 10 000 Jahre simuliert wurde, durchgeführt.

Wiederum VG 98 mit und ohne HAW-Oxid wurde mit einer spezifischen Aktivität von 2,5 Ci Cm-242 und 0,14 Ci Am-241 pro Gramm Glas hergestellt. Cm-242 ist ein kurzlebiger  $\alpha$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 163 Tagen. Die durch seine Aktivität

auf das Glas wirkende  $\alpha$ -Dosis ist nach etwa 20 Monaten gleich der von 10 000 Jahren für ein Glas mit 20 Gew.-% HAW-Oxide. Abbildung 4 gibt diese Verhältnisse wieder. Nach 10 000 Jahren bestimmt nur noch der  $\alpha$ -Zerfall die Aktivität der Gläser und die Dosisleistung erreicht einen Sättigungswert. Für die Gläser mit Cm-242 (durchbrochene Kurve) wird diese gleiche Dosisleistung nach 20 Monaten erreicht.

Die nach dieser Bestrahlungszeit gespeicherte Energie wurde ermittelt durch Differentialthermoanalyse (DTA) von bestrahlten und unbestrahlten Vergleichsproben. Beim langsamen Aufheizen der bestrahlten Proben wird die gespeicherte Energie wieder abgegeben und macht sich bei der DTA in einem exothermen Kurvenverlauf bemerkbar. Die Ergebnisse (Abb. 5) zeigen, daß desto mehr Energie gespeichert wird, je komplexer das Glas aufgebaut ist. Der höchste Sättigungswert mit 95 cal gespeicherter Energie pro Gramm Glas wird für VG 98 mit 20 Gew.-% HAW-Oxide und 10 Gew.-%  $Gd_2O_3$  nach  $1,9 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -Zerfälle erreicht. Das entspricht einer Bestrahlungszeit von 6000 Jahren. Eine plötzliche Freisetzung dieser Energie würde das Glas auf etwa  $250^\circ C$  aufheizen. Diese Temperatur erreicht aber ein eingelagertes HAW-Glas nach etwa 50 Jahren infolge der freigesetzten Zerfallswärme als maximale Aufheiztemperatur. Danach nimmt die Temperatur wieder ab. Gefährlich für die Integrität des HAW-Glases wären Temperaturen oberhalb des Transformationsbereiches von  $500^\circ C$ .

#### 4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen der mit HAW oder mit hohem Aktinidenanteil hergestellten Gläser VG 98 oder der Glaskeramik VC 15 haben bisher keine Hinweise auf Verschlechterung von technologisch oder endlagerrelevanten Produkteigenschaften erbracht. Auch die Untersuchung des hohen Strahlendosen ausgesetzten VG 98 hinsichtlich mechanischer und hydrolytischer Stabilität brachte keine gegenteiligen Ergebnisse. Die weiteren Untersuchungen der hochaktiven Produkte werden in dieser Hinsicht weitere Erkenntnisse bringen.

5. Literaturverzeichnis

- /1/ Guber, W., Hussain, M., Kahl, L., Ondraceck, G.,  
Saidl, J. Dippel, Th.  
Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten  
Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven  
Spaltproduktlösungen (HAW). Teil 1.  
KfK 2721 (1979)
- /2/ Gasteiger, R.  
Abbrandrechnungen für LWR-Brennstoff als Datenbasis zur  
Auslegung von Wiederaufarbeitungsanlagen.  
KfK 2373 (1976)
- /3/ ISO-Documents, ISO/TC 85/SC 5/WG 5 N 22 and N 25  
Long Term Leach Testin of Radioactive Waste Solidifica-  
tion Products (N 22)  
Soxhlet Leach Test Procedure for Testing of Solidified  
Radioactive Waste Products (N 25)
- /4/ Scheffler, K., Riege, U., Lourier, K. Matzke, H.J.,  
Ray, I., Thiele H.  
Long Term Leaching of Silicate Systems: Testing Procedure  
Actinides Behaviour and Mechanism.  
KfK 2456, EUR 5509 e (1977)
- /5/ Kahl, L., Hussain, M., KfK  
  
(Unveröffentlichte Ergebnisse)
- /6/ Vernaz, E., Francillon, N., Magnier, A.  
  
(Unveröffentliche Ergebnisse)

- /7/ Scheffler, K. Riege U., Walker, C.T.  
Chemical Compatibility of HLW Borosilicate Glasses  
with Actinides: Solubilities and Segregation Processes.  
KfK 2552, EUR 5750 e (1978)
- /8/ Scheffler, K. Riege, U.  
Investigation on the Long-term Radiation Stability  
of Borosilicate Glasses against Alpha Emitters  
KfK 2422 (1977)
- /9/ Scheffler, K., Riege, U. Hild, W.  
Energiespeicherung in Borosilikatgläsern  
KfK 2333 (1976)
- /10/ Jenks, G.H., Bopp, C.D.  
Energy Storage in High Level Radioactive Waste and  
Simulation and Measurement of Stored Energy with  
Synthetic Wastes.  
ORNL-TM-3781 (1973)

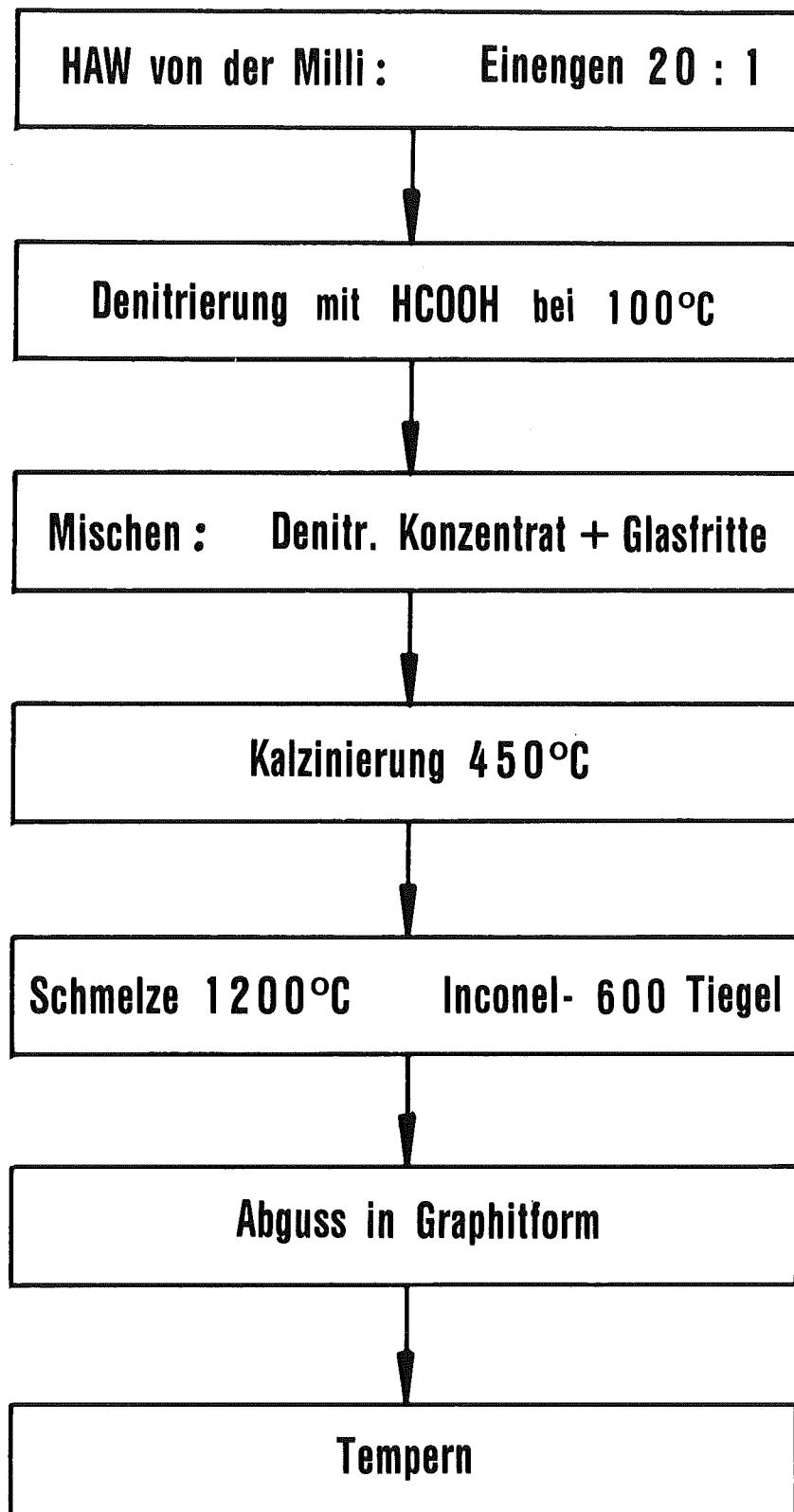
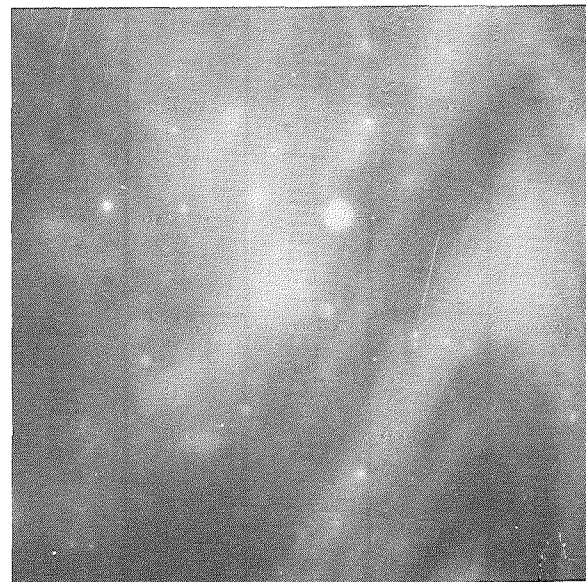


ABBILDUNG 1 **Herstellung der hochaktiven Produkte**



$\alpha$

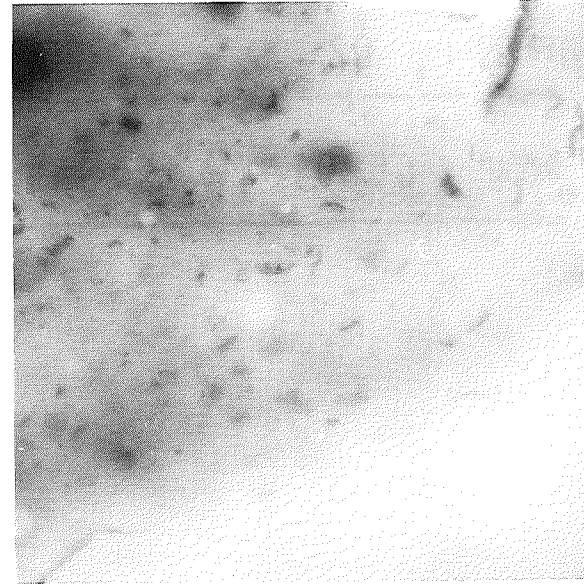
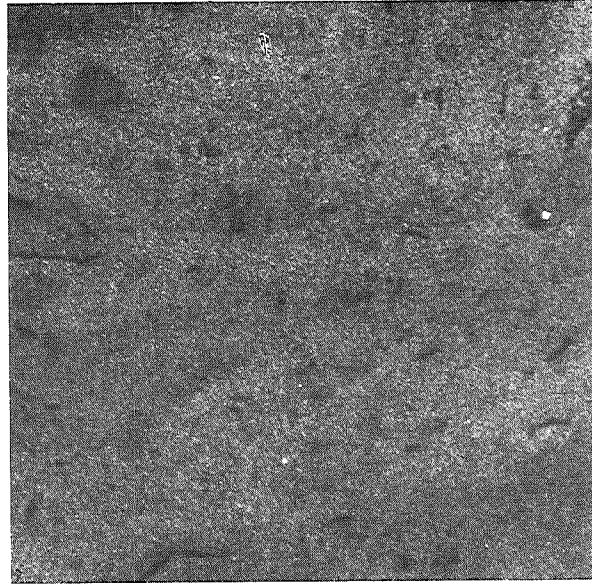
Autoradiographie

$\beta/\gamma$

ABBILDUNG 2



Verteilung der  $\alpha$ - und  $\beta/\gamma$ -Aktivität in dem hochaktivem Borosilikatglasprodukt VG 98



$\alpha$

Autoradiographie

$\beta/\gamma$

ABBILDUNG 3

Verteilung der  $\alpha$ - und  $\beta/\gamma$ -Aktivität In

hochaktiven

Glaskeramik VC 15





$\alpha$ -Dosis in  $10^{11}$  rad

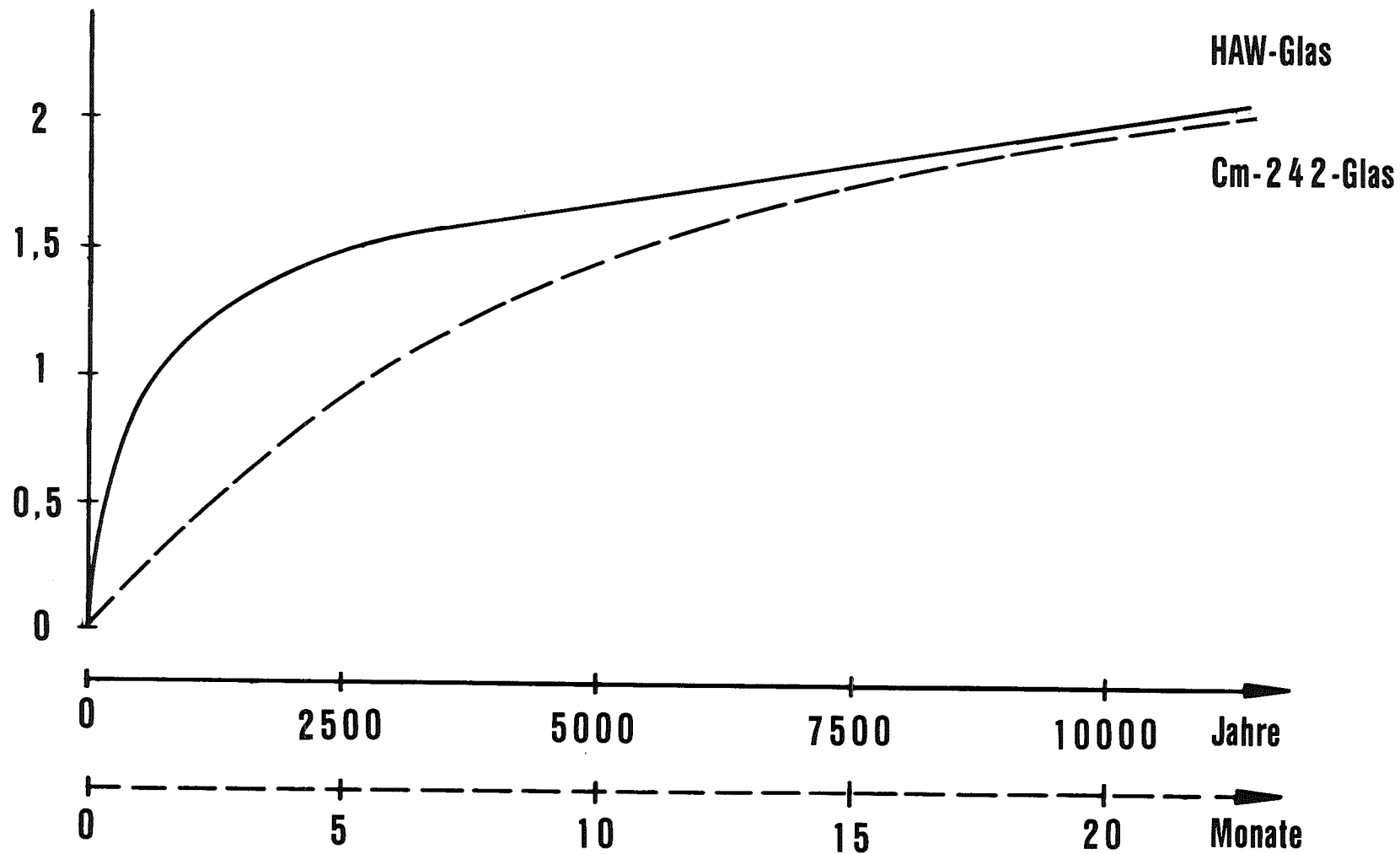
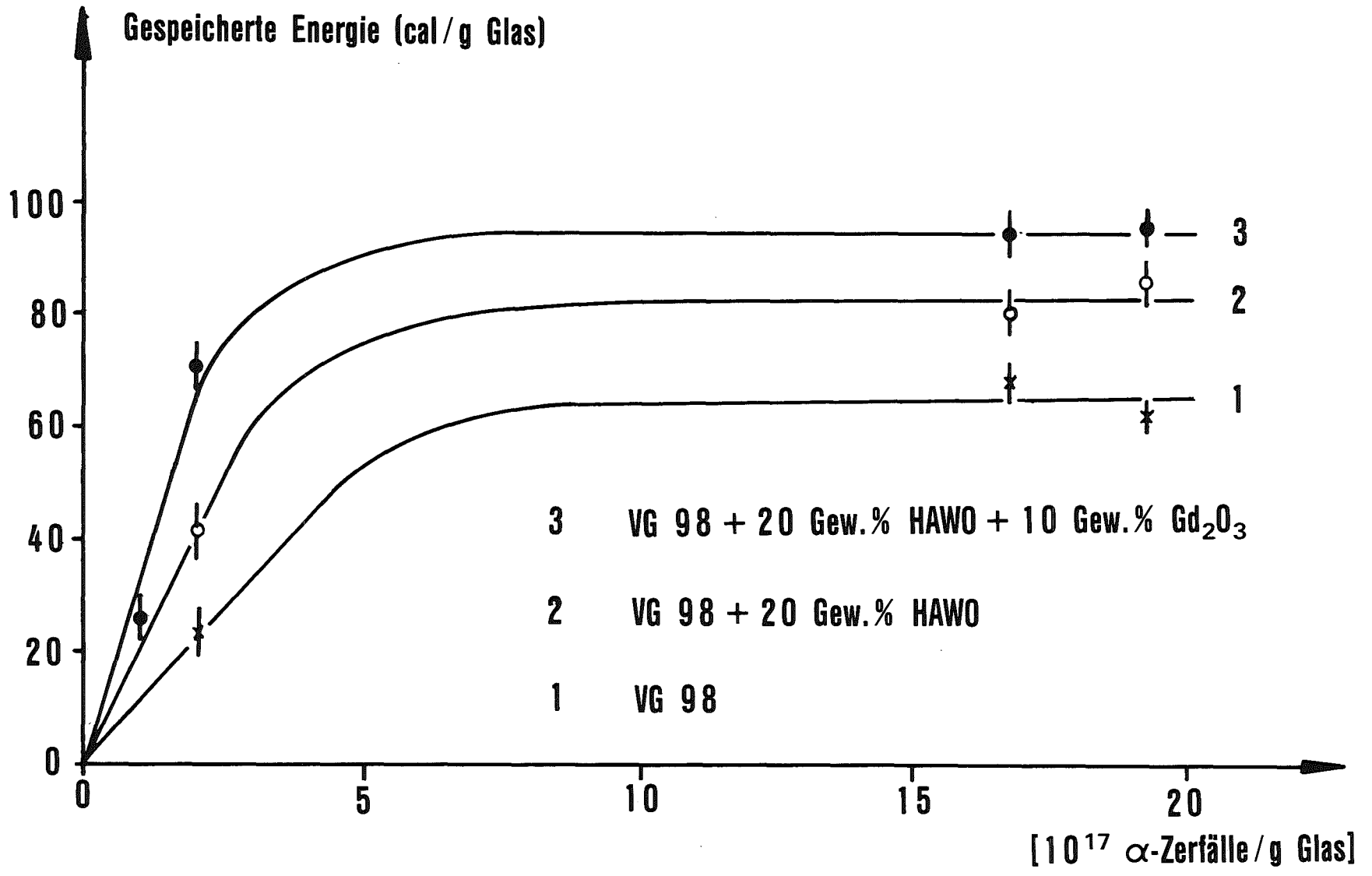


ABBILDUNG 4 Vergleich der  $\alpha$ -Dosis in HAW- und Cm-242-Glasprodukten



3 VG 98 + 20 Gew.% HAWO + 10 Gew.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 2 VG 98 + 20 Gew.% HAWO  
 1 VG 98

[ $10^{17}$   $\alpha$ -Zerfälle/g Glas]



ABBILDUNG 5 Energiespeicherung in VG 98 Gläsern mit 2,6 Ci/g Cm-242

	<b>VG 98</b>	<b>VC 15</b>
<b>Komponenten</b>	<b>[Gew. %]</b>	<b>[Gew. %]</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>50,5</b>	<b>50</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>4,2</b>	<b>5</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1,4</b>	<b>10</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>13,6</b>	<b>5</b>
<b>CaO</b>	<b>2,8</b>	<b>5</b>
<b>MgO</b>		<b>5</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>27,5</b>	<b>5</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>		<b>5</b>
<b>Li<sub>2</sub>O</b>		<b>10</b>



TABELLE 1

**Zusammensetzung des Borosilikatglases VG 98  
und der Glaskeramik VC 15**

	Menge	Aktivität
Spaltprodukte	[g/l]	[Ci/l]
Sr	2,1	175
Y	1,5	175
Ru	5,5	47
Rh	1,0	47
Sb	0,1	6
Cs	6,2	371
Ba	4,2	229
Ce	6,3	36
Pr	3,0	36
Pm	0,1	70
Sm	2,2	3
Te	1,2	3
<b>99% der Gesamt-β-Aktivität</b>	<b>33,4</b>	<b>1198</b>
<b>Aktiniden</b>		
U	4,5	$1 \cdot 10^{-5}$
Pu	0,1	0,9
NP	1,3	0,1
Am	0,9	2,1
Cm	0,1	6,3
<b>100% der Gesamt-α-Aktivität</b>	<b>6,9</b>	<b>9,4</b> davon 8,4 Ci α
<b>Korrosionsprodukte</b>		
Fe	1,3	
Ni	0,6	
Cr	0,5	
	<b>2,4</b>	
<b>50% des Gesamtfeststoffanteils</b>	<b>42,7</b>	



TABELLE 2 Hauptbestandteile des HAW

	GP 98/12	GP 98/26
Komponenten	[Gew. %]	[Gew. %]
SiO <sub>2</sub>	48,2	46,2
TiO <sub>2</sub>	3,9	3,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	2,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	10,1
MgO	1,8	1,7
CaO	3,5	3,3
Na <sub>2</sub> O	14,9	14,2
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3,7
HLW-Ox.	15,0	15,0

HLW: LWR  
 burn up: 36000 MW · d · t<sup>-1</sup>  
 cooling time: 6 years



TABELLE 3

**Zusammensetzung des Borosilikatglases  
 GP 98 / 12 and GP 98 / 26**

Block	Brennelement	Abbrand [MWd / t]	Kühlzeit [a]	Matrix	Waste-Oxid- Konzentration [Gew. %]	Aktivität	
						$\alpha$ [Ci/l]	$\beta$
1	LMFBR	60.000	10,2	VG 98	20 HAWO	5	1327
2	— " —	— " —	— " —	VC 15	20 HAWO	4	1118
3	LWR	28.600	3,0	VG 98	20 HAWO + 10 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	3666
4	— " —	— " —	— " —	VC 15	20 HAWO + 10 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	4523
5 — 8	LWR	33.300	1,6	VG 98	30 HAWO	138	13.212



TABELLE 4

### Charakteristik der hochaktiven Produkte

gemessene Spezies	VG 98 [g · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> ]	VC 15 [g · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> ]
Gesamt- $\alpha$ -Aktivität	6,7x10 <sup>-9</sup>	3,3x10 <sup>-8</sup>
Gesamt- $\beta$ -Aktivität	3,1x10 <sup>-7</sup>	4,1x10 <sup>-7</sup>
Spaltprodukte		
Cs-134 + Cs-137	8,3x10 <sup>-8</sup>	2,2x10 <sup>-8</sup>
Ce-144	1,5x10 <sup>-9</sup>	2,7x10 <sup>-8</sup>
Ru-106	6,0x10 <sup>-9</sup>	—
Sb-125	5,2x10 <sup>-8</sup>	7,4x10 <sup>-7</sup>
Pm-147	7,3x10 <sup>-9</sup>	—
Eu-152	2,4x10 <sup>-7</sup>	2,9x10 <sup>-7</sup>
Actiniden		
Pu-239	1,8x10 <sup>-7</sup>	
Am-241	4,5x10 <sup>-7</sup>	
Cm-242	3,0x10 <sup>-8</sup>	

Auslaugzeit: 40 Tage



TABELLE 5

Auslaugraten der hochradioaktiven VG 98 und VC 15 (Block 1 und 2) bei 23°C in destill. Wasser

Oxid	Menge der gelösten Oxide im Glas [Gew. %]		
	VG 98	VG 98 + 20 HAWO	VG 98 + 20 HAWO + 10 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
UO <sub>2</sub>	> 10,0	> 5,4	> 3,2 < 5,4
NpO <sub>2</sub>	> 4,0	3,5 ± 0,3	3,2 ± 0,2
PuO <sub>2</sub>	4,5 ± 0,3	4,4 ± 0,3	1,3 ± 0,4
AmO <sub>2</sub>	> 5,0	> 5,0	> 5,0
CmO <sub>2</sub>	> 0,09	> 0,09	> 0,09

TABELLE 6 Löslichkeit der Aktinidenoxide im VG 98



Sinterglas - Weiterentwicklung der  
Glastechnologie zur Verfestigung  
hochaktiver Abfälle

G. Ondracek, Institut für Material-  
und Festkörperforschung  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

## Pulvertechnologische Produktentwicklung

### Zusammenfassung

Der Zusammenhang von Aufbau, Eigenschaften und Technologie für jedes Material schreibt die Weiterentwicklung der Glastechnologie zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle vor, wenn die an das Produkt zu stellenden Anforderungen erfüllt werden sollen. Borosilikatglasgranulat mit simuliertem hochradioaktivem Abfall (15 Gew.%) wird über ein pulvertechnologisches Verfahren makroskopisch homogenisiert und zu zylindrischen Formkörpern ( $\sim 25$  und ca. 200 mm Durchmesser) verdichtet ( $\sim 97\%$  T.D.). Es wird Kaltpressen, isostatisches Kaltpressen und Sintern sowie Drucksintern unterhalb der Erweichungstemperatur des Verfestigungsproduktes auf Borosilikatbasis angewandt.

## Product Development by Powder Technology

### Summary

As regulated for any material by the interrelationship between structure, properties and technology also for glass basis products desired properties demand research and development in technological aspects. Simulated high active waste (15 w/o) containing products on the basis of borosilicate glass have been macroscopically homogenised and densified (97% th.D.) forming cylindrical parts ( $\sim 25$  mm diameter) and blocks ( $\sim 200$  mm diameter) by powder technological procedures. These procedures include cold pressing, isostatic cold pressing and sintering as well as hot pressing below the softening temperature of the glass basis product.

## 1. Einleitung

Ein Material wird zum Werkstoff /8/, wenn

- sein Aufbau im festen Aggregatzustand technisch verwertbare Eigenschaften ergibt,
- es technologisch und wirtschaftlich machbar ist.

Überträgt man diese Definition auf Produkte zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle, so ergibt sich, daß zu ihrer Beurteilung - neben ihrem **A u f b a u** und ihren **E i g e n s c h a f t e n** - immer auch ihre **T e c h n o l o g i e** mitbetrachtet werden muß. Diese - und nur diese - **k o m b i n i e r t e** Betrachtung macht die Gläser im Vergleich zu anderen Verfestigungsprodukten (z.B. Superkalzinat, Synrock oder Glas-keramik) durch den derzeit fortgeschrittenen Stand der Glastechnologie zur bevorzugten Alternative für die Verfestigung hochradioaktiver Abfälle. Die weitere Entwicklung dieser Glastechnologie mit dem speziellen Ziel ihrer Optimierung für die Abfallverfestigung ist Gegenstand der Untersuchungen, über die hier berichtet wird.

## 2. Verfestigungsprodukte auf Borosilikatglasbasis

Dem Zusammenhang zwischen Aufbau, Eigenschaften und Technologie entsprechend gibt es aufbau-, eigenschafts- und technologiebezogene Forderungen, die an ein Verfestigungsprodukt auf Glasbasis zu stellen sind:

- seine stoffliche Zusammensetzung, Feinstruktur und Gefügestruktur (Aufbau) soll die Löslichkeit großer Mengen von Abfallelementen zulassen
- sein Schmelzpunkt und seine Viskosität im flüssigen Zustand sollen so niedrig sein, daß es ohne nennenswerte Abdampfverluste einfach vergossen werden kann (Technologie)
- seine Stabilität gegenüber mechanischer und thermischer sowie chemischer Beanspruchung und Strahlung soll möglichst groß sein (sicherheitsrelevante Eigenschaften)

Nach dem derzeitigen Stand der Entwicklung sind es Gläser auf **B o r o - s i l i k a t** basis, die diesen Forderungen am ehesten gerecht werden /2,4/. Ihre Zusammensetzung ist relativ komplex, da einzelne Komponenten immer nur die Erfüllung einer bestimmten Forderung begünstigen. Sie haben oft gleichzeitig unerwünschte Nebenwirkungen, die dann wiederum durch

weitere Zusätze abgeschwächt werden müssen.

In Abb.1 sind die in einem Verfestigungsprodukt auf Borosilikatglasbasis

The image shows a periodic table of elements with various shading patterns. The elements are arranged in rows and columns, with their atomic numbers and symbols. The shading indicates their presence in different types of waste: light gray for base glass, yellow for high-radioactive waste, dark gray for highly radioactive waste, and red for dominant elements. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the lanthanide and actinide series shown below the main body.

Abb.1: Elemente des Periodensystems, die im Grundglas (hellgrau bzw. gelb) und im hochradioaktiven Abfall (dunkelgrau bzw. rot) enthalten sind. Die dominierenden Elemente sind schraffiert.

mit simuliertem, hochradioaktivem Abfall (VG 98/12 /2/) enthaltenen Elemente im Periodensystem eingetragen. In ihm dominieren mit etwa drei-viertel Gewichtsanteilen die Oxide der Elemente Silizium ( $\text{SiO}_2$ ), Bor ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) und Natrium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) als Komponenten, so daß das in Abb.2 ausschnittsweise gezeigte Zustandsdiagramm des  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ -Dreistoffsystems qualitativ technologisch relevante Aufschlüsse über die Gleichgewichtsverhältnisse im Verfestigungsprodukt geben kann /6/. Die Zusammensetzung des derzeit favorisierten Grundglases, reduziert auf seine drei dominierenden Komponenten, entspricht näherungsweise derjenigen, die durch den Kreis im Phasendreieck der Abb.2 angegeben ist. Seine Phasengleichgewichte sind - ebenfalls näherungsweise - aus dem Temperaturkonzentrationsschnitt in Abb.2 ablesbar. Technologisch relevant ist in diesem Zusammenhang die Schlußfolgerung, daß Entmischungs- bzw. Segregationstendenzen bei dem verwendeten Glas nicht auszuschließen sind, da es im Gleichgewichtszustand mehrphasig ist. Die Untersuchung verschiedener Chargen des geschmolzene Produktes bestätigt, daß - nicht re-

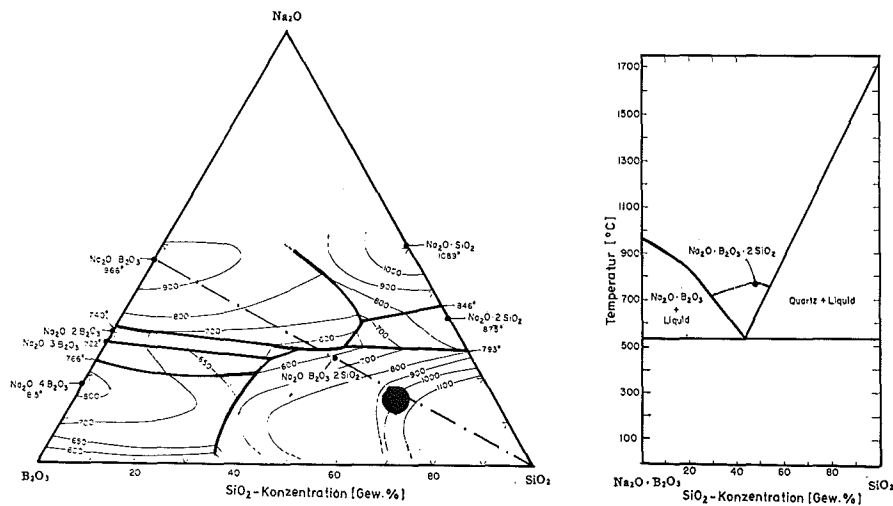


Abb.2: Phasengleichgewichte im  $B_2O_3$ - $Na_2O$ - $SiO_2$ -System /6/.

Seigerungen auftreten (Abb.3) und schlierenartige Bestandteile unterschiedlicher Farbe unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen (Abb.4), womit die Tendenz zur Mehrphasigkeit - auch im Ungleichgewichtszustand - bestätigt wird. Hinzukommt, daß in der Mehrzahl aller untersuchten Glasprodukte auf Borosilikatbasis nach isothermen Glühungen ( $\geq 2000$  Stunden,  $750\text{ K} \leq T \leq 850\text{ K}$ ) zumindest mit beginnender Kristallisation zu rechnen ist (Abb.5). Solche Inhomogenitäten haben Eigenschaftsanisotropien zur Folge, wie z.B. lokal erhöhte Auslaugraten infolge der chemisch geringeren Korrosionsresistenz stark borhaltiger Phasen /9/ oder mechanische Spannungen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung der Phasen im Temperaturgradienten. Diese wiederum setzen die Einschätzbarkeit des Langzeitverhaltens des Verfestigungsproduktes über mehrere hundert Jahre drastisch herab. Als erste technologische Optimierungsaufgabe ergab sich daher die makroskopische Homogenisierung des Verfestigungsproduktes.

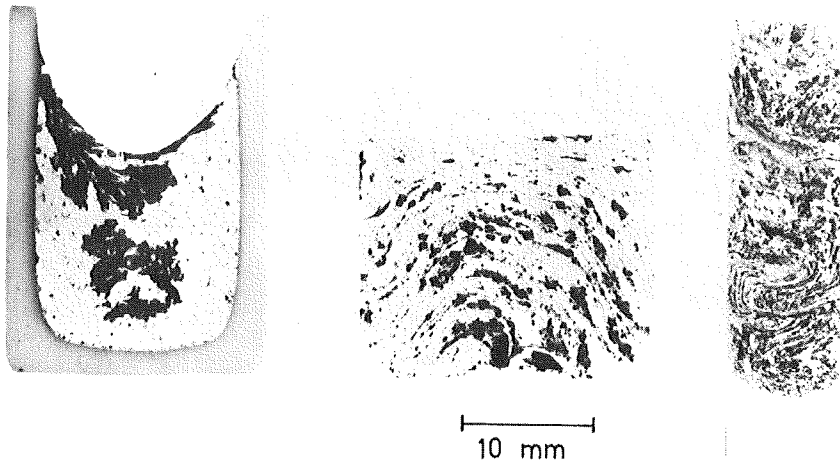


Abb.3: Schlieren in gegossenem Borosilikatglas mit simuliertem, hochradioaktivem Abfall (15 Gew.%).

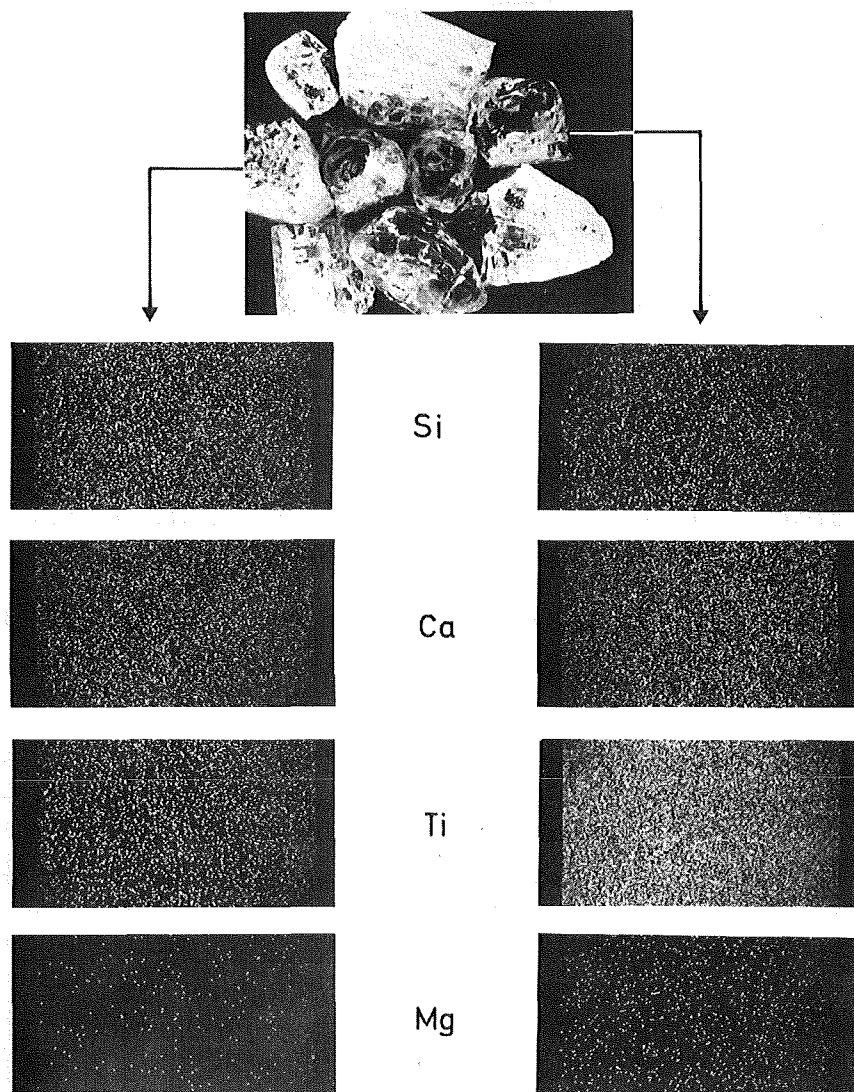


Abb.4: Verfestigungsproduktstücke auf Borosilikatglasbasis mit hellen und dunklen Bestandteilen (oben) und deren stoffliche Zusammensetzung bezüglich einiger Elemente nach Mikrosondenanalyse (unten).

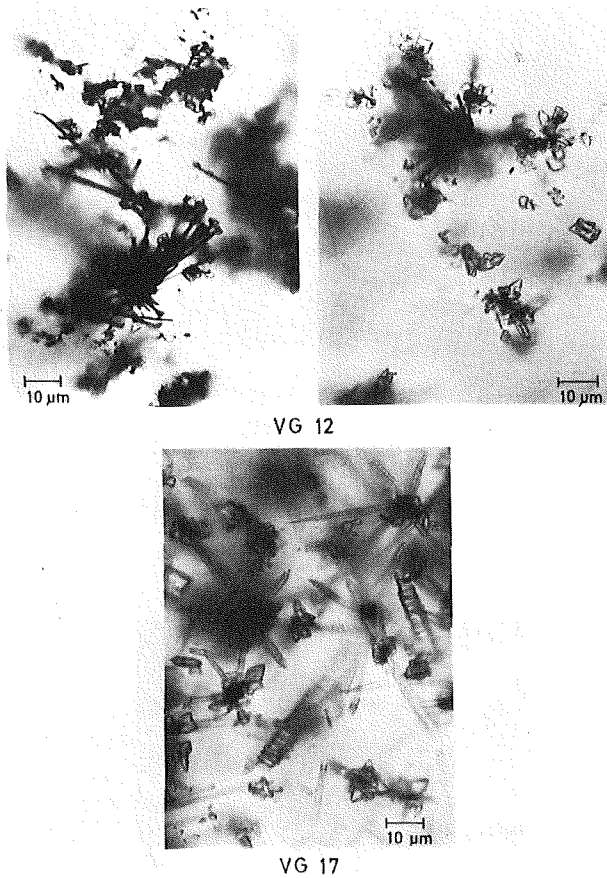


Abb.5: Beginnende Kristallisation in Verfestigungsprodukten auf Boro-  
silikatbasis.

### 3. Pulvertechnologische Homogenisierung, Verdichtung und Formgebung

Um Inhomogenitäten zu reduzieren, wurde eine pulvertechnologische  
Verfahrensvariante erprobt. Sie bietet folgende Vorteile:

- durch mechanische Zerkleinerung und Mischung des Granulats wird eine makroskopisch homogene - mikroskopisch quasihomogene - Verteilung der verschiedenen Phasen und Bestandteile des Produktmaterials erreicht
- die Verdichtung des Granulats durch Pressen und Sintern bei Temperaturen unterhalb seines Erweichungspunktes vermeidet das erneute Schmelzen des Materials und die damit verbundene Gefahr der Phasensegregation
- da Sintertemperaturen beträchtlich unter Schmelztemperaturen liegen, ist mit gravierenden Abdampfverlusten nicht zu rechnen
- die pulvertechnologische Verdichtung kann mit einer pulvertechnologischen Formgebung des Verfestigungsproduktes direkt verbunden werden.

Der pulvertechnologische Prozeß beginnt mit der mechanischen Zerkleinerung des erstarrten Schmelzgutes (Kugelmühle, Scheibenschwingmühle) und der Aufnahme einer Pulvercharakteristik. Das in den bisher durchgeführten Versuchen verwendete Glasgranulat (Partikelgröße  $\leq 50 \mu\text{m}$  mittlere Sehnenlänge) hatte beispielsweise die in Abb.6 gezeigten Klopfdichten, deren Kenntnis beim Auffüllen der Pressmatrizen erforderlich ist. Umgekehrt ist aus den

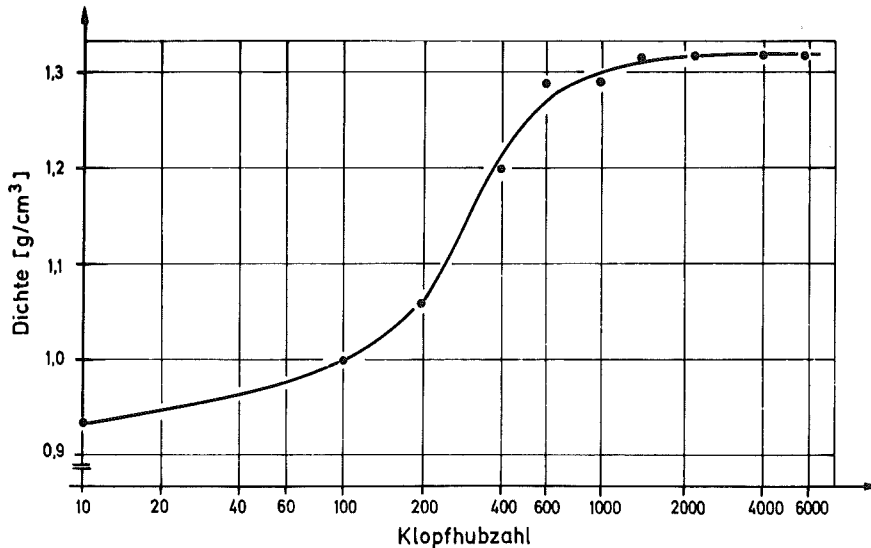


Abb.6: Klopfdichten von Pulver des Verfestigungsproduktes in Abhängigkeit von der Klopffhubzahl.

Klopfdichten ableitbar, welche Matrizenhöhen für bestimmte Formkörperlängen nötig sind. Es sei hier angemerkt, daß aus Sicherheitsgründen möglichst grobe Pulver gehandhabt werden wollen, um Staubentwicklung zu vermeiden bzw. gering zuhalten.

Das so hergestellte und charakterisierte Pulver wird dann einem längeren Mischprozeß unterworfen (z.B. Taumelmischer, Mischdauer: 3 Stunden), um die unterschiedlichen Bestandteile makroskopisch homogen ineinander zu verteilen. Zu seiner Verdichtung können danach zwei pulvertechnologische Linien angewendet werden (Abb.7):

1. Das Granulat wird kaltgepreßt und anschließend gesintert.
2. Das Granulat wird druckgesintert.



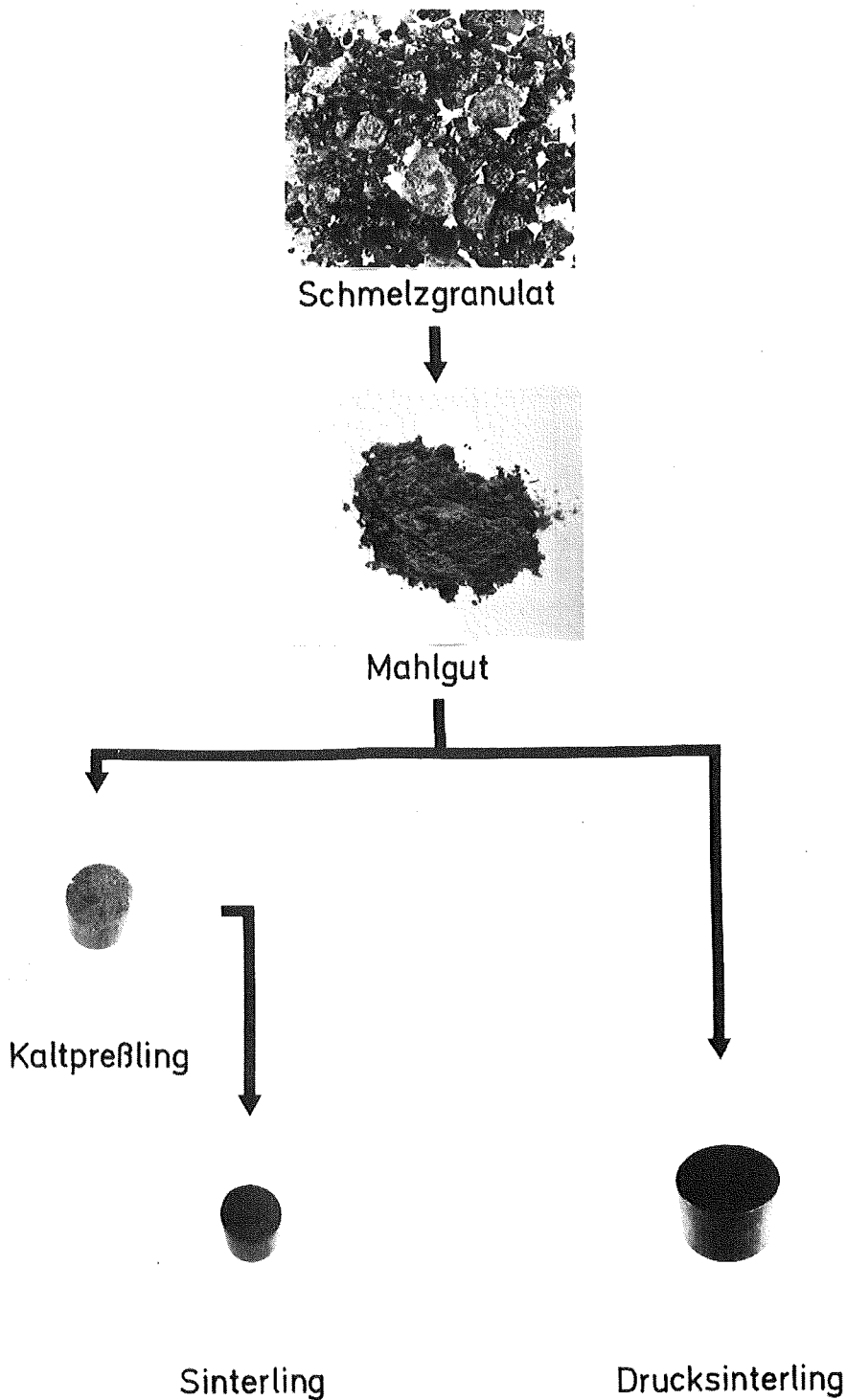


Abb.7; Pulvertechnologische Linien zur Herstellung von Formkörpern des Verfestigungsproduktes.

Kaltgepreßt wurde in Stahlmatrizen, druckgesintert in Kohlenstoffmatrizen. Eine Reaktion zwischen der Glasphase ( $\text{SiO}_2$ ) und Kohlenstoff (C) beim Drucksintern trat nicht ein und ist thermochemisch auch nicht zu erwarten /1.3/. Beim Kaltpressen (500 MPa) und Sintern (Sintertemperatur: 675-825 K; Sinterdauer: 3,5-73,5 Stunden) wurden bisher stets Dichten über 92% der

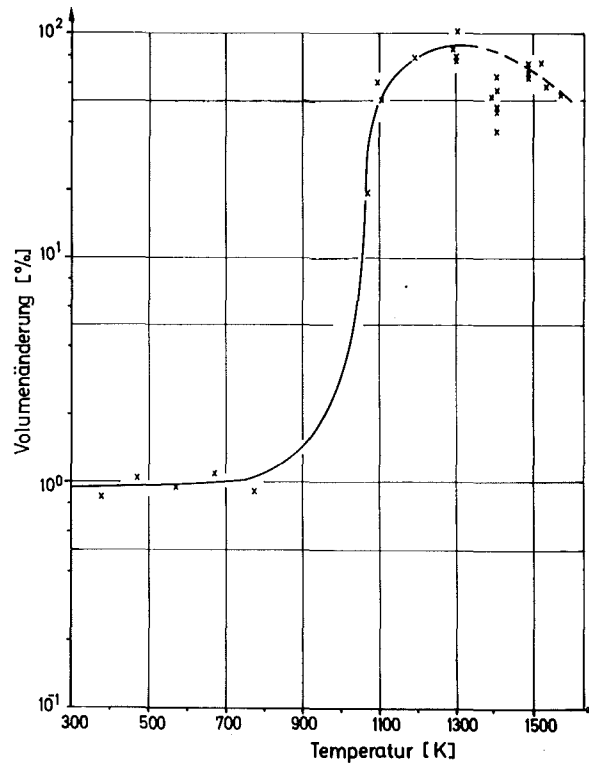


Abb.8: Volumenänderung von Borosilikatglas VG 98 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Schmelzlingsdichte ( $\rho_s = 2,74 \text{ g/cm}^3$ ) erreicht, während kurzzeitiges Drucksintern (Druck: 12,5 MPa; Drucksintertemperatur:  $740 \pm 15 \text{ K}$ ; Drucksinterdauer: 10 Minuten) zu Dichten bis 97% der Schmelzlingsdichte führten. Zur weiteren Optimierung der technologischen Bedingungen wurde inzwischen die in Abb.8 gezeigte Abhängigkeit der Volumenänderung von der Temperatur aufgenommen (dilatometrisch im Bereich des festen Aggregatzustandes; optisch mit Hilfe der Methode des liegenden Tropfens im flüssigen Aggregatzustand /7/). Wie der Kurvenverlauf zeigt, beginnt die drucklose Erweichung des Verfestigungsproduktes auf Borosilikatglasbasis bei etwa 800 K, so daß ausreichende Sinter- und Drucksintertemperaturen nennenswert tiefer liegen werden ( $\lesssim 650 \text{ K}$ ). Auf die im Kurvenverlauf der Abb.8 bei hohen Temperaturen ( $> 1300 \text{ K}$ ) einsetzende Volumenschrumpfung der Schmelze sei hier nur hingewiesen.

Die bisher im Labormaßstab hergestellten Formkörper hatten zylindrische Gestalt und 20-25 mm Durchmesser (Abb.9). Ihre Gefügestruktur und Ele-

menteverteilung nach Mikrosondenaufnahmen in Abb. 9 zeigen, daß die angestrebte makroskopische Homogenität bzw. mikroskopische Quasihomogenität mit Hilfe der Pulvertechnologie erreicht wurde. Nach ersten Auslaugtests

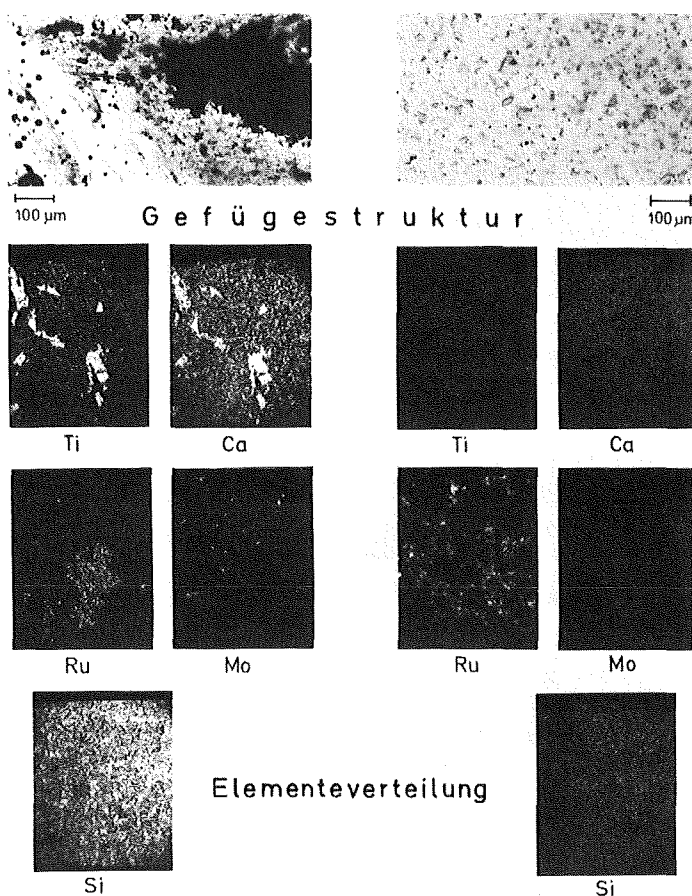


Abb.9: Gefügestruktur und Elementverteilung nach Mikrosondenanalyse im schmelz- (links) und im pulvertechnologischen Verfestigungsprodukt (rechts).

an nicht optimalen Sinterglasproben (Dichte; < 90% TD) ist deren Verhalten mindestens nicht schlechter als dasjenige der getesteten Schmelzproben /5/. Es wurde daher versucht, die pulvertechnologische Homogenisierung, Verdichtung und Formgebung auf größere Formkörperdimensionen zu übertragen. Als erste Verfahrensvariante wurde das *i s o s t a t i s c h e* Kaltpressen - mit anschließendem Sintern - gewählt, da isostatische Druckaufbringung gleichmäßigere Verdichtung gewährleistet. Dichtegradienten im Preßling sind besonders beim unaxialen Kaltpressen größerer Formkörper nicht auszuschließen. Die Versuche laufen. Abb.10 zeigt einen der ersten isostatisch kaltgepreßten Formkörper mit ca. 20 cm Durchmesser und dokumentiert symbolisch den derzeitigen Stand der Versuche zur Weiterentwicklung der Glastechnologie zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle.

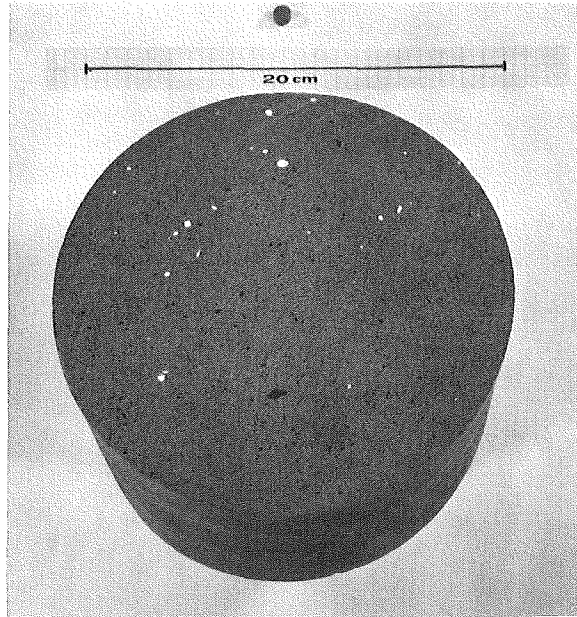


Abb.10: Im Labormaßstab druckgesinterte (oben) und industriell isostatisch kaltgepreßte Formkörper (unten) des Verfestigungsproduktes.

Nächstes Ziel dieser Versuche ist die Einbringung des hochradioaktiven Abfalls in das vorher erschmolzene und granuliert Grundglas beim Sintern, um die Abdampfgefahr für hochaktive Elemente zu vermindern. Dabei bleibt - dies sei hervorgehoben - die schmelztechnologische Herstellung des Grundglases unverzichtbare Voraussetzung, was die Richtigkeit des bisher beschrifteten Weges zur Entwicklung eines solchen Grundglases bestätigt.

#### Literatur

- /1/ Ebi R., Dissertation Universität Karlsruhe, Institut für chemische Technologie (197 )
- /2/ Guber W., M. Hussain, L. Kahl, G. Ondracek, J. Saidl, Th. Dippel, KfK-2721 (1979)
- /3/ Gugel E., H.W. Hennicke, P. Schuster, Ber. DKG 46-9 (1969), 481
- /4/ Lutze W., J. Borchardt, A.K. Dé, Proc. Symp. Science Underlying Radioactive Waste Management, Plenum Press Boston (1978)
- /5/ Malow G., Hahn-Meitner-Institut Berlin, pers. Mitteilung (1979)
- /6/ Morey G.W., J. Soc. Glass Techn. 35 (1951), 270
- /7/ Nikolopoulos P., G. Ondracek, KfK (Unveröffentlichte Ergebnisse)
- /8/ Ondracek G., Werkstoffkunde, expert- und VDE-Verlag, Grafenau-Berlin (1979), 11
- /9/ Spauszus S., Werkstoffkunde, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1975), 119