

KfK 3740  
September 1984

**Sammlung der Vorträge  
anlässlich des  
5. Statusberichtes des  
Projektes Wiederaufarbeitung  
und Abfallbehandlung  
am 20./21. März 1984**

**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 3740

PWA 47/84

Sammlung der Vorträge anlässlich des  
5. Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung  
und Abfallbehandlung am 20./21. März 1984

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seiten
1. Eröffnung und Begrüßung H. Böhm, Vorsitzender des Vorstandes der Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	1 - 6
2. Die Entsorgung der Kernkraftwerke in der Bundesrepublik Deutschland - Bilanz und Perspektiven H.H. Haunschild, Staatssekretär im Bundesministerium für Forschung und Technologie	7 - 21
3. 10 Jahre Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung R. Kroebel, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	22 - 46
4. Kenntnisse und Erfahrungen aus Versuchs- betrieben für die industrielle Wieder- aufarbeitung H. Müller von Blumencron, Mitglied des Vorstandes der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- stoffen mbH	47 - 65
5. Arbeiten auf dem Gebiet der Wiederauf- arbeitung im Institut für Radiochemie H.J. Ache, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	66 - 90
6. Stand und zukünftige F+E-Arbeiten auf dem Gebiet Wiederaufarbeitung von Kern- brennstoffen K. Ebert, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	91 - 101
7. Anlagenkonzept und Erfahrungsbasis für die Schnellbrüter-Wiederaufarbeitung G. Koch, G. Böhme, Kernforschungs- zentrum Karlsruhe GmbH	102 - 127
8. Ergebnisse und Perspektiven der Arbeiten zur Behandlung radioaktiver Abfälle H. Krause, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	128 - 142
9. Einsatz der Informationstechnik im Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen H. Trauboth, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	143 - 155

10. Anforderungen an die Abgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage und technische Lösungen J. Wilhelm, J. Furrer, A. Linek, K. Jannakos, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	156 - 182
11. Entwicklung und Ergebnisse verbesserter Abgasreinigungsverfahren E. Henrich, R.von Ammon, E. Hutter, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	183 - 206
12. Die Karlsruher Elektroredoxverfahren: Von der Entwicklung zum technischen Einsatz H. Schmieder, H. Goldacker, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	207 - 226
13. Quantitativer Vergleich von Uran/ Plutonium-Trennprozessen G. Petrich, H. Schmieder, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	227 - 257
14. Ergebnisse der MILLI-Experimente W. Ochsenfeld, H.-J. Bleyl, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	258 - 273
15. Ergebnisse aus dem UEZ-Betrieb K. Eiben, H. Zimmermann, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH	274 - 287
16. Das Betriebsverhalten von Pulskolonnen bei großen dispersen und kleinen kontinuierlichen Volumenströmen H. Schmidt, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	288 - 310
17. Chemische und radiolytische Veränderungen des Solvents und ihr Einfluß auf den Purex-Prozess L. Stieglitz, R. Becker, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	311 - 320
18. Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden H. Würz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	321 - 345
19. Entwicklung von Neutronenmonitoren im Institut für Radiochemie E. Gantner, U. Kuhnes, J. Reinhardt, D. Trundt, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	346 - 361

20.	Betriebsergebnisse mit der fernbedienbaren prototypischen Verglasungsanlage VA-3 W. Grünewald, H. Koschorke, B. Luckscheiter, G. Roth, S. Weisenburger, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	362 - 381
21.	Zur Qualität technischer Glasprodukte aus der LEWC-Simulatverfestigung H. Pentinghaus, L. Kahl, J. Saidl, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	382 - 402
22.	Naßveraschung plutoniumhaltiger Abfälle Stand der Verfahrensentwicklung B. Oser, H. Wieczorek, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	403 - 417
23.	Entsorgung gasförmiger radioaktiver Abfälle aus der Wiederaufarbeitung mit Zeolithen R.-D. Penzhorn, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	418 - 435
24.	KADABRA: Informationssystem für die Abfallbehandlung in der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe R. Weidemann, F.J. Polster, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	436 - 453
25.	Rechnergestützte Prozeßführung in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe A. Alberti, K. Gremminger, R. Hüttner, W. Reh, A. Volz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	454 - 469
26.	Die Werkstoffauswahl für den Einsatz in der Wiederaufarbeitung durch Anwendung chemischer und elektrochemischer Methoden der Korrosionsprüfung S. Leistikow, R. Kraft, R. Simon, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	470 - 489

## Eröffnung und Begrüßung

H. Böhm, Vorsitzender des Vorstandes der Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Sehr geehrter Herr Staatssekretär,  
meine sehr verehrten Damen und Herren!

Im Namen des KfK begrüße ich Sie sehr herzlich zum 5. Statusbericht unseres PWA. Mein besonderer Gruß gilt Herrn Staatssekretär Haunschild, der im Anschluß an meine Begrüßung zu Ihnen sprechen wird und der mit seiner Anwesenheit deutlich macht, welche Bedeutung das BMFT den Karlsruher Arbeiten zur Wiederaufarbeitung beimißt. Ich freue mich über die große Zahl der Teilnehmer an diesem Statusbericht, dokumentiert sie doch das Interesse an der nuklearen Entsorgung im allgemeinen und den Arbeiten des KfK auf diesem Gebiet im besonderen.

Auch wenn es sich um einen Statusbericht eines KfK-Projektes handelt, so tragen wir unserer engen Zusammenarbeit mit der DWK doch dadurch Rechnung, daß die DWK mit Vorträgen zu der Veranstaltung beiträgt.

Dieser 5. Statusbericht erhält durch zwei Aspekte bzw. Ereignisse einen besonderen Rahmen.

Zum ersten kann das PWA in diesem Jahr auf sein 10-jähriges Bestehen zurückblicken. 1974 erfolgte nach einer mehrmonatigen Projektdefinitionsphase die Gründung des PWA. Anlaß hierzu war die sich ändernde Situation auf dem Gebiet der kommerziellen Wiederaufarbeitung, konkreter werdende Pläne bezüglich des Baus einer großen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage und die Überzeugung und wachsende Einsicht, daß auch für die LWR-Wiederaufarbeitung noch umfangreiche FuE-Arbeiten erforderlich seien.

Die Entscheidung, die FuE-Aktivitäten zur Wiederaufarbeitung im KfK zu konzentrieren und projektmäßig zu organisieren, war naheliegend, verfügte doch Karlsruhe zu diesem Zeitpunkt mit der WAK, dem IHCH und seiner MILLI sowie der ADB seit vielen Jahren über umfangreiche Versuchsanlagen im Bereich der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung sowie über erhebliche FuE-Kapazitäten und konnte schon auf über 10 Jahre FuE-Arbeit auf

den Gebieten WA, Abfallbehandlung undendlagerung zurückblicken. In den 10 Jahren seines Bestehens ist das PWA zu einem wichtigen und angesehenen Partner von Wirtschaft und Staat bei der Realisierung des deutschen Entsorgungskonzeptes geworden, es hat sich zu einem der größten Projekte des KfK entwickelt und es wird - der Bedeutung der Entsorgung entsprechend - auch mittelfristig ein Schwerpunkt der FuE-Tätigkeit des KfK bilden.

Durch die enge vertragliche Bindung unserer Arbeiten mit der Wirtschaft ist die Rückkopplung mit den industriellen Vorhaben und der schnelle Transfer unserer Ergebnisse zur Wirtschaft sichergestellt.

Durch die internationale Kooperation wird der Austausch von Ergebnissen und Erfahrungen mit ausländischen Forschungseinrichtungen sowie die Durchführung gemeinsamer Vorhaben möglich, was nicht nur den FuE-Arbeiten zugute kommt, sondern auch die internationale Zusammenarbeit auf der Industrieseite fördert.

Dieser Statusbericht soll nun keineswegs nur einen Rückblick auf 10 Jahre PWA bilden sondern - wie auch bei den vorangegangenen Veranstaltungen - die Ergebnisse der Arbeiten seit dem letzten Statusbericht an Hand von Übersichts- und Fachvorträgen darlegen.

Das Jubiläum des zehnjährigen Bestehens rechtfertigt aber wohl auch an dieser Stelle auf einige wenige Erfolgsmarksteine der Arbeiten hinzuweisen, auch wenn Herr Dr.Kroebel in seinem Vortrag hierauf ausführlich eingeht. Für den Erfolg angewandter FuE zählt nicht allein Kreativität und die Qualität der Arbeit sondern primär die technische Realisierung. Deshalb will ich mich mit Hinweisen auf einige wenige solcher Entwicklungen begnügen, die diesen Kriterien entsprechen und bei denen die Mitarbeiter des KfK darüberhinaus auch bei der Errichtung der entsprechenden industriellen Anlagen direkt maßgeblich mitgewirkt haben

- So haben die Arbeiten zur Entwicklung elektrochemischer Verfahren für den Wiederaufarbeitungsprozeß im Einbau der elektrochemischen Mischabsetzer 1 B-EMMA und 2 B-EMMA in die WAK ihre erfolgreiche Realisierung gefunden,
- die langjährige Entwicklung eines Verfahrens zur Verglasung hochaktiver Abfälle einschl. der dazu erforderlichen Fernhantierungstechnik erfährt im Bau der PAMELA-Anlage in Mol und in der Übernahme in die WA-350-Planung ihren technischen Durchbruch,
- die in Karlsruhe entwickelten Jod-Filter haben ihre Eignung in WA-Anlagen im jahrelangen Betrieb in der WAK überragend demonstriert,
- das Verfahren zur Naßveraschung  $\alpha$ -haltiger Abfälle und zur Pu-Rückgewinnung hat in Form der Anlage ALONA in Mol seine technische Einsetzbarkeit unter Beweis gestellt und last not least finden
- die zahlreichen Verbesserungen des chemischen Fließschemas ihre Anwendung in der Planung der WA-350.

Diese beispielhafte, unvollständige Nennung erfolgreicher Entwicklungen, die durch viele auch in der HDB eingesetzte Verfahren und Prozesse ergänzt werden kann, spiegelt nicht nur das Engagement und die Leistungsfähigkeit unserer Mitarbeiter wieder, sie weist auch auf die gute Zusammenarbeit mit den Partnern in Industrie und Wirtschaft hin, die Voraussetzung ist für ein rasches Umsetzen der Entwicklungen in die Praxis.

Die Zahl von 70 Lizenzabkommen mit Firmen außerhalb der DWK, mit der zusammen wir einen Kenntnispool besitzen, und von diesen wiederum zahlreiche mit ausländischen Firmen, macht deutlich, daß wir der Vermarktung unserer Ergebnisse seit Jahren das gleiche Gewicht beimessen wie der Durchführung der FuE-Arbeiten.

Wenn ich das 10-jährige Bestehen des PWA zum Anlaß nehme, auf eine außerhalb des FuE-Bereichs liegende, aber zum Gebiet der Entsorgung gehörende Aktivität des KfK besonders hinzuweisen, nämlich auf die erfolgreiche Sanierung und Modernisierung unserer umfangreichen Betriebseinrichtungen zur Abfallbehandlung, die bei fortlaufendem Betrieb erfolgte, dann nicht nur weil damit die Breite der KfK-Aktivitäten auf dem Gebiet der Entsorgung angedeutet wird, sondern auch weil diese Arbeiten ebenfalls vor ca. 10 Jahren begannen.

Für das PWA hat das Jahr 1984 nicht nur wegen des 10-jährigen Bestehens eine besondere Bedeutung, es ist auch ein Jahr, in dem wir wichtige Entscheidungen auf dem Gebiet der nuklearen Entsorgung erwarten, Entscheidungen, die auch für die Zukunft unserer Arbeiten von großer Bedeutung sind.

So ist zu hoffen, daß in diesem Jahr sowohl von den Genehmigungsbehörden wie auch vom Bauherrn die Voraussetzungen geschaffen werden, daß mit dem Bau der WA-350 bald begonnen werden kann und daß die Phase noch bestehender Unklarheiten über das ob, wann und wo einer WA-350 abgelöst wird von einer klaren, zielgerichteten, durch den Bau der Anlage und die Weiterentwicklung der WA-Technologie bestimmten Phase.

Haben die Entscheidungen über die weitere Schnellbrüterentwicklung im vergangenen Jahr bereits klare Zeichen gesetzt im Hinblick auf die Verstärkung unserer Arbeiten zur Wiederaufarbeitung von SBR-Brennelementen, so wird die von den Regierungschefs für Mitte der 80-er Jahre angekündigte Entscheidung zum Entsorgungskonzept auch Klarheit über das längerfristige Vorgehen bei der LWR-Entsorgung schaffen. Ich möchte möglichen Ausführungen von Herrn Haunschild hier jedoch in keiner Weise vorgreifen.

Aber nicht nur im nationalen Rahmen versprechen wir uns von diesem Jahr einiges, sondern auch bezüglich unserer internationalen Kooperation auf dem Gebiet der Entsorgung erhoffen wir nennenswerte Fortschritte.

Dies gilt insbesondere für die Ausweitung der bestehenden europäischen Brüter-Kooperation auf das Gebiet der Wiederaufarbeitung, nachdem alle Beteiligten die Vorteile und die Notwendigkeiten einer solchen Zusammenarbeit deutlich sehen.

Unsere Kooperation mit der PNC in Japan auf verschiedenen Teilgebieten der Entsorgung hat sich trotz der räumlichen Entfernung und gewisser Sprachbarrieren als partnerschaftlich sehr vertrauensvoll und für beide vorteilhaft bewährt.

Erlauben Sie mir noch ein paar Worte über die Zukunft unserer Arbeiten zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung.

Mit der Vorgabe, daß die Errichtung und der Betrieb von Entsorgungsanlagen im technischen Maßstab - entsprechend dem Verursacherprinzip - Sache der Privatwirtschaft ist, wird die Rolle der GFE klar auf dem Forschungsgebiet verbleiben und sich hier - mit zunehmender Realisierung von LWR-WA-Anlagen - stärker neuen Entwicklungen in der LWR-Wiederaufarbeitung, insbesondere aber der SBR-Wiederaufarbeitung zuwenden.

Unter der Annahme, daß mit dem Bau der 350-jato-LWR-Wiederaufarbeitungsanlage demnächst begonnen wird, werden jedoch ohne Zweifel über die Errichtungsdauer umfangreiche baubegleitende FuE-Arbeiten erforderlich werden.

Wir gehen daher davon aus und stehen hierbei in voller Übereinstimmung mit dem BMFT wie mit der Privatwirtschaft, daß die Arbeiten zur nuklearen Entsorgung auch zukünftig ein Schwerpunkt der vielfältigen Aktivitäten des KfK sein werden und den forschungspolitischen Kriterien für die Arbeiten einer GFE voll entsprechen.

Die Einschätzung, daß diese Arbeiten auch langfristig eine hochprioritäre Aufgabe des KfK sein werden, wird gestützt durch den Umstand, daß nur hier umfassende FuE-Arbeiten zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung durchgeführt werden und nur hier die entsprechende technische Infrastruktur für "heiße" Arbeiten vorhanden ist, die wir durch den Bau heißer Chemiezellen den Erfordernissen der nächsten 20 Jahre anpassen werden.

Gestatten Sie mit zum Abschluß meiner Einführung noch ein paar Worte des Dankes, gerichtet vor allem

- an unsere Mitarbeiter für die geleistete Arbeit und ihr anhaltendes Engagement
  - an unsere Partner, insbesondere die DWK für die faire, partnerschaftliche Zusammenarbeit und last but not least
  - an das BMFT und hier insbesondere an
    - Herrn SS Haunschild als langjährigen Vorsitzenden unseres AR
    - Herrn Dr. Lehr als derzeitigen AR-Vorsitzenden
    - Herrn Dr. Popp als Vorsitzender des WTA unseres AR und
    - Herrn Dr. Randl als Leiter des zuständigen Fachreferats
- für die stete Förderung und Unterstützung unserer Arbeiten - was gelegentliche Kritik nicht ausschließt -, für zahlreiche Anregungen und für das durch eine lange Leine gekennzeichnete Vertrauen.

Ihnen, meine Damen und Herren, wünsche ich eine Veranstaltung mit interessanten Vorträgen, lebhaften Diskussionen und einem für alle Beteiligten nutzbringenden Informationsaustausch.

Ich darf jetzt Herrn SS. Haunschild zu seiner Ansprache auf das Podium bitten.

## Die Entsorgung der Kernkraftwerke in der Bundesrepublik Deutschland - Bilanz und Perspektiven -

Ansprache von Staatssekretär Hans-Hilger Haunschild, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, anlässlich des 5. Statusberichts des Projekts "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" des Kernforschungszentrums Karlsruhe am 20. März 1984 in Karlsruhe

---

Ich freue mich sehr, dass ich heute bei dem 5. Statusbericht des Projekts "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" des Kernforschungszentrums Karlsruhe bei Ihnen sein kann. Dieser Statusbericht bedeutet ja auch eine Jubiläumsveranstaltung zum 10-Jährigen Bestehen des Projekts. Er ist ein willkommen er Anlass, einen Blick zurück auf die vergangenen 10 Jahre zu werfen und was sie für die Entsorgung der Kernkraftwerke in der Bundesrepublik Deutschland gebracht haben. Diese 10 Jahre reichen von der Vorstellung des integrierten Entsorgungszentrums auf der Reaktortagung in Berlin 1974 bis zu den Anhörungsterminen für die WA 350 in Dragahn und Wackersdorf; sie erstrecken sich auch noch bis zum Jahresende und den dann anstehenden Entscheidungen über die nukleare Entsorgung.

In diesen 10 Jahren lag eine tiefe Zäsur für die Entsorgungspolitik im Jahre 1979 in dem Beschluss der niedersächsischen Landesregierung, das in Gorleben geplante integrierte Ent-

...

sorgungszentrum in der vorgesehenen Form für politisch nicht durchsetzbar zu erklären. Allerdings brachte die Übereinkunft der Regierungschefs von Bund und Ländern am 28.9.1979 rasch danach die Möglichkeit, dennoch mit gemeinsamer Zielsetzung die Entsorgung der Kernkraftwerke in Angriff zu nehmen, wobei aus dem integrierten Entsorgungszentrum das "integrierte Entsorgungskonzept" geworden war. Dieses neue Konzept erlaubte es, einzelne Entsorgungsanlagen auch räumlich getrennt voneinander zu realisieren. Es wurde beschlossen, eine Wiederaufarbeitungsanlage so zügig zu errichten, wie dies unter Beachtung aller in Betracht zu ziehenden Gesichtspunkte möglich ist. Es wurde weiterhin festgelegt, auch andere Entsorgungstechniken - wie die direkteendlagerung von abgebrannten Brennelementen - auf ihre Realisierbarkeit und sicherheitsmässige Bewertung zu untersuchen. Ziel ist es, ein abschließendes Urteil darüber, ob sich hieraus entscheidende sicherheitsmässige Vorteile ergeben können, in der Mitte der 80er Jahre zu ermöglichen. Die Planung der Bundesregierung für die Entsorgungsvorsorge geht weiterhin von dieser Grundlage aus.

Was ist nun seit diesem Beschluss der Regierungschefs im Jahre 1979 an konkreten Massnahmen zur nuklearen Entsorgung durchgeführt worden?

- Die Kompaktlagerung bestrahlter Brennelemente im Reaktor und damit ein erster Teilschritt des integrierten Entsorgungs-

...

konzepts ist für die meisten laufenden Kernkraftwerke atomrechtlich genehmigt und wird für alle neuen Kernkraftwerke, die im Bau sind, vorgesehen.

- Noch im FrühJahr dieses Jahres wird das erste externe Zwischenlager in Gorleben seinen Betrieb aufnehmen. Ebenfalls in diesen Monaten soll der Bau eines weiteren externen Zwischenlagers in Ahaus beginnen.
- Die Benennung von Standorten für Wiederaufarbeitungsanlagen konnte deutlich vor den in der Vereinbarung der Regierungschefs genannten Zeitpunkten erfolgen. Für die Standorte Wackersdorf und Dragahn hat die Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, die DWK, die Sicherheitsberichte vorgelegt. Die atomrechtlich vorgesehene öffentliche Erörterung des Sicherheitsberichts zur Beteiligung betroffener Bürger ist für Wackersdorf im Februar durchgeführt worden und läuft gerade jetzt für Dragahn. Bei weiterer zügiger Verfolgung des Projekts könnte eine erste Teilarrichtungsgenehmigung zur Jahreswende erwartet werden.
- Die Verglasungsanlage Pamela in Mol wird im Herbst 1984 die kalte Inbetriebnahme und 1985 den "heissen" Betrieb aufnehmen.

...

- Für die Endlagerung radioaktiver Abfälle wird im Bergwerk Asse weiterhin ein umfangreiches Forschungs- und Versuchsprogramm betrieben. Hierbei werden inzwischen auch hochradioaktive Strahlenquellen getestet. Es ist in Aussicht genommen, in enger Zusammenarbeit mit den Vereinigten Staaten auch einen weitergehenden HAW-Versuch - d.h. eine realistische Demonstration für die spätere Einlagerung in Gorleben - durchzuführen.
- Für das ehemalige Eisenerzbergwerk Konrad laufen die notwendigen Verfahren zur Planfeststellung als Endlager für schwachradioaktive Abfälle und Abfälle aus dem Abriss von Kernenergieanlagen.
- Die Erkundung des Standorts Gorleben für die Endlagerung aller Arten von Abfällen aus dem Kernbrennstoffkreislauf schreitet zügig voran. Die Aufträge für das Schachteufeilen sind vergeben, die notwendigen Baumassnahmen haben begonnen.
- Planung und Bau der WAK waren die konsequente Anwendung bzw. Weiterentwicklung der Forschungs- und Entwicklungs-Ergebnisse hier in Karlsruhe. Dabei war durch die Tatsache, dass der Betrieb durch eine eigene Gesellschaft mit Beteiligung der

...

Industrie erfolgte, von Anbeginn sichergestellt, dass alle erworbenen Betriebserfahrungen dem Betreiber einer grösseren industriellen Anlage zur Verfügung stehen würde. Der erfolgreiche Betrieb der WAK - schliesslich wurden hier nahezu 150 t abgebrannte Brennelemente mit Spitzenabbränden von über 40 000 MWd/t aufgearbeitet - gestattete schliesslich, dass die Anlage ab Beginn dieses Jahres von der Industrie in eigener Verantwortung und auf eigene Rechnung betrieben wird.

- Schliesslich verläuft auch die Untersuchung anderer Entsorgungstechniken termingerecht. Die experimentellen Arbeiten und die sicherheitstechnischen Überlegungen, die in den letzten Jahren durchgeführt worden sind, werden es auch erlauben, das Ziel einer sicherheitsmässigen Bewertung der unterschiedlichen Entsorgungstechniken, das in dem Beschluss der Regierungschefs von 1979 vorgegeben war, zur Jahreswende zu erreichen.

Die Bilanz der vergangenen 5 Jahre zeigt somit, dass die politischen Vorgaben des Beschlusses der Regierungschefs von Bund und Ländern in der Tat technisch umgesetzt worden sind, wobei die gesetzten Termine eingehalten und z.T. unterschritten werden konnten.

Die wichtigste Entwicklung innerhalb der vergangenen 10 Jahre ist der Übergang der Verantwortung für die Realisierung des Entsorgungssystems auf die Industrie. Dies ist, gerade wenn man die Situation mit der in anderen Ländern mit privatwirtschaftlich organisierter Energiewirtschaft vergleicht, durchaus keine Selbstverständlichkeit. Mit der Gründung und Unterstützung der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, DWK, hat sich die deutsche Elektrizitätswirtschaft dieser Aufgabe gestellt. Die Aufwendungen hierfür haben längst die Milliarden-Marke überschritten und schliessen auch zahlreiche in eigener Verantwortung durchgeführte Entwicklungsarbeiten und auf eigene Kosten errichtete Versuchsanlagen zur Erprobung wichtiger Komponenten ein. Dies hat insgesamt dazu geführt, dass nunmehr lückenlos eine sehr moderne, eigenständige Wiederaufarbeitungstechnologie vorhanden ist, die in der geplanten Anlage verwirklicht werden soll.

An dieser Stelle möchte ich ausdrücklich auf die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen der Industrie und dem Kernforschungszentrum, besonders dem Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung, hinweisen.

Ein besonders gutes Beispiel für die enge Zusammenarbeit zwischen Zentrum und Industrie und für die Bedeutung seiner Arbeiten für den industriellen Partner ist der Vertrag von

1979 zwischen DWK und KfK. Danach stellte einerseits das Zentrum der DWK alle relevanten Ergebnisse zur uneingeschränkten Nutzung zur Verfügung; andererseits zahlt DWK jährlich eine Pauschale in zweistelliger Millionenhöhe, um Zugang zu diesen Ergebnissen zu erlangen.

Auch bei der Entwicklung des Pamela-Verfahrens hat sich die enge Kooperation zwischen Zentrum und Industrie bewährt.

Ein Bereich bleibt freilich weiterhin in staatlicher Verantwortung: Gemäss der Regelung im Atomgesetz hat die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Braunschweig die Aufgabe, Planung, Bau und Betrieb von Bundesendlagern zu übernehmen, in Angriff genommen. Die PTB bedient sich dabei, wie im Atomgesetz vorgesehen, eines "Dritten", der dafür gegründeten Deutschen Gesellschaft für Bau und Betrieb von Endlagern, DBE, die inzwischen zu einem voll funktionstüchtigen Unternehmen aufgebaut werden konnte. Sie führt auf der Basis eines Kooperationsvertrages mit der PTB die Arbeiten zur Erkundung des Salzstocks Gorleben durch und übernimmt in wachsendem Umfang auch die Arbeiten zur Einrichtung eines Bundesendlagers für leichtaktive Abfälle und Abfälle aus dem Abriss von kerntechnischen Anlagen in dem Erzbergwerk Konrad in Salzgitter, das nach Abschluss des laufenden Planfeststellungsverfahrens etwa 1988/89 den Betrieb aufnehmen soll. Wohl kaum ein anderes Land der Welt ist in seinen Vorbereitungen für geologische Endlager, vor allem auch

für hochaktive Abfälle, so weit fortgeschritten wie wir.

Das Jahr 1984, das vor uns liegt, wird ein Jahr der Entscheidung: dies gilt für die Industrie z.B. hinsichtlich des Standortes und der Auftragsvergabe für die Planung und Errichtung der Wiederaufarbeitungsanlage WA 350, dies gilt aber auch für die staatliche Seite, die die abschliessende Bewertung über entscheidende sicherheitsmässige Vorteile bei anderen Entsorgungstechniken durchzuführen hat. In manchen Diskussionen klingt an, dass immer noch der Eindruck vorhanden ist, es ginge zum Jahresende um die Entscheidung über die Alternative "Wiederaufarbeitung oder direkte Endlagerung". Dies war und ist nicht so:

Für die Bundesregierung bleibt die Entsorgung über die Wiederaufarbeitung der entscheidende Pfeiler der Entsorgungsvorsorge. Die Wiederaufarbeitungs-Technologie hat für die Energiepolitik zwei Aspekte: einen Versorgungsaspekt und einen Entsorgungsaspekt. Der Versorgungsaspekt betont die Möglichkeit, bei der Wiederaufarbeitung das in den abgebrannten Brennelementen enthaltene Uran und Plutonium zurückzugewinnen und einer erneuten Nutzung zuzuführen. Hierbei darf man aber nicht nur die Brennstoffersparnis von 30 bis max. 40 % durch den Wiedereinsatz im Leichtwasserreaktor im Auge haben, sondern muss langfristig auch an die Nutzung im Schnellbrüter denken.

...

Die Rezyklierstrategie entspricht der mit Nachdruck weltweit erhobenen Forderung nach einem schonenden Umgang mit natürlichen Ressourcen, insbesondere Energierohstoffen. Der Verzicht auf die Wiederaufarbeitung, d.h. die Verfolgung einer "Wegwerfstrategie", wäre nicht vereinbar mit diesem Prinzip.

Der Entsorgungsaspekt ist gegeben durch die Abtrennung der nicht verwertbaren Spaltprodukte bei der Wiederaufarbeitung und durch ihre Verarbeitung zu endlagerfähigen Produkten. Diese Strategie wurde seit Beginn der Kernenergienutzung weltweit verfolgt und ist heute Stand der Technik.

Ausserdem muss darauf hingewiesen werden, dass die Weiterentwicklung der Wiederaufarbeitungstechnologie in vielen grossen Industriestaaten vorangetrieben wird, wie in Frankreich, Japan und Grossbritannien. Ein Verzicht der Bundesrepublik Deutschland auf diese Technik würde unser Land von der internationalen Kernenergieentwicklung abkoppeln, könnte also auch für die internationale Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Industrie nachteilig sein.

Im Vergleich zur Wiederaufarbeitung, die seit Jahren, ja seit Jahrzehnten in technischem Masstab betrieben wird, gibt es bei der direkten Endlagerung nur begrenzte praktische Erfahrungen. Vor allem ist festzustellen, dass noch kein Brennelement endlager-

...

gerecht konditioniert und in einer geologischen Formation endgültig eingelagert worden ist. Man muss daher heute sagen, dass die direkte Endlagerung technologisch einen Rückstand von mindestens 5, eher 10 Jahren gegenüber der Wiederaufarbeitung hat. Die Wiederaufarbeitung kann auf eine lange Betriebserfahrung zurückgreifen; ihre Genehmigungsfähigkeit ist bereits in vielen Ländern bestätigt worden. Die direkte Endlagerung zeichnet sich andererseits durch eine einfachere Technologie aus, so dass sie voraussichtlich bis Ende dieses Jahrhunderts zu grosstechnischem Einsatz entwickelt werden könnte.

Möglicherweise zeigen sich in einigen Punkten bei der direkten Endlagerung gewisse Vorteile: So lässt sie geringere Emissionen bei der Behandlung der Brennelemente und eine geringere Strahlenbelastung des Betriebspersonals erwarten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Strahlenbelastung bzw. das Strahlenrisiko in beiden Entsorgungswegen von vornherein sehr niedrig ist. Auch könnte eine direkte Endlagerung kostengünstiger sein als die Wiederaufarbeitung. Hierbei ist aber zu bedenken, dass bei der Wiederaufarbeitung Kostenvorteile durch die Wiedergewinnung von Brennstoffen erzielt werden. Eine wirtschaftliche Gesamtbeurteilung der direkten Endlagerung ist z.Zt. noch nicht möglich. Der Vergleich wird zudem dadurch erschwert, dass bei der Wiederaufarbeitung eine existierende und vielerorts praktizierte Technologie zugrunde gelegt werden kann, während bei der direkten Endlagerung noch von Konzeptstudien ausgegangen werden muss. In diesem Stadium werden die Kosten erfahrungsgemäss

meistens unterschätzt.

Ein weiterer, quantitativ schwer fassbarer Gesichtspunkt bei der direkten Endlagerung ist die Akkumulierung grosser Mengen an spaltbarem Material, vor allem von Plutonium, im Endlager. Dies ist ein Problem, das wegen des abnehmenden Selbstschutzes der Brennelemente durch die abnehmende Radioaktivität vor allem langfristig und bei sehr umfangreicher Anwendung dieser Technik doch zu Bedenken Anlass gibt. Übrigens ist auch das Problem nicht gelöst, wie die nach dem Nichtverbreitungs-Vertrag notwendige internationale Kontrolle des in allen Brennelementen enthaltenen Spaltmaterials durch effektive und praktikable Safeguardsmassnahmen durchgeführt werden soll.

Dies alles haben wir natürlich auch vor 5 Jahren, als die Arbeiten zur direkten Endlagerung begannen, schon grundsätzlich gewusst. Das Verdienst der Untersuchungen, an denen das Kernforschungszentrum Karlsruhe führenden Anteil hat, liegt in der systematischen Durchdringung des Problems und in der Analyse der technischen Machbarkeit. Es wäre auf dem Hintergrund der genannten erheblichen Probleme aber verfehlt, von der in diesem Jahr anstehenden politischen Entscheidung über die sicherheitsmässige Beurteilung der anderen Entsorgungstechniken eine wesentliche Revision des Entsorgungskonzepts zu erwarten.

Neben der technischen Situation muss im übrigen auch die rechtliche in Betracht gezogen werden. Das Atomgesetz begründet im § 9 a Abs. 1 den Vorrang der schadlosen Verwertung vor einer geordneten Beseitigung radioaktiver Reststoffe. Es wird gegebenenfalls zu prüfen sein, ob ausser der Wiederaufarbeitung mit Rückführung der dabei gewonnenen Kernbrennstoffe auch die direkte Endlagerung diese rechtlichen Voraussetzungen erfüllt.

In jedem Fall ist es sicherlich sinnvoll, die direkte Endlagerung weiter zu untersuchen. Man kann davon ausgehen, dass die direkte Endlagerung für einige Arten von Brennelementen notwendig und rechtlich zulässig sein wird. Dann wird es aber in der Entsorgungspolitik kein Gegeneinander zweier Alternativen sondern ein Miteinander zweier sich ergänzender technischer Möglichkeiten geben.

In Übereinstimmung mit dem Beschluss der Regierungschefs von Bund und Ländern 1979 stellt die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente keinesfalls eine Alternative zur Errichtung der jetzt geplanten deutschen Wiederaufarbeitungsanlage dar.

Die direkte Endlagerung befindet sich noch im Konzeptstadium und könnte somit derzeit keine belastbare Entsorgungsfunktion übernehmen. Deshalb kommt der Errichtung der jetzt geplanten Wiederaufarbeitungsanlage weiterhin eine Schlüsselfunktion im

Entsorgungssystem zu. Ich möchte hierzu auch noch einmal ausdrücklich erinnern, dass die zeitgerechte Verwirklichung des integrierten Entsorgungssystems eine Voraussetzung für die Erteilung aber auch für die Belastbarkeit von Genehmigungen für Bau und Betrieb von Kernkraftwerken darstellt. Ihr kommt demnach eine grosse Bedeutung für die deutsche Kernenergieversorgung und wegen ihres hohen und in den nächsten Jahren rasch steigenden Anteils auch für die gesamte deutsche Stromversorgung zu. Wegen dieser strategischen Bedeutung der Wiederaufarbeitung würde eine auf Dauer ausschliesslich im Ausland erfolgende Wiederaufarbeitung wohl dem Ziel einer sicheren Entsorgung zuwider laufen, da sich die Bundesrepublik Deutschland damit hinsichtlich dieses wichtigen Entsorgungsschrittes in eine vollständige Abhängigkeit begeben würde.

Dies ist aber keine Absage an die internationale Zusammenarbeit. Auch für die Zukunft wird es notwendig sein, im Bereich der Entsorgung der Kernkraftwerke verstärkt anzustreben, in einer international koordinierten, arbeitsteiligen Zusammenarbeit die Probleme zu lösen. Dies gilt für die industrielle Kooperation ebenso wie für die forschungspolitische. Auf dem industriellen Gebiet möchte ich nur auf die gemeinsamen Anstrengungen von Belgiern, Franzosen, Briten und Deutschen zur Wiedereröffnung der Eurochemic hinweisen, ebenso auf die Verhandlungen der DWK mit Frankreich über eine enge Zusammenarbeit. Ich hoffe sehr, dass nach der weit fortgeschrittenen eigenständigen Technologieentwicklung in

...

der Bundesrepublik Deutschland jetzt auf gleichberechtigter Grundlage eine Kooperation mit französischen Unternehmen möglich wird.

Weitere Gespräche mit europäischen Partnern sind insbesondere auch bei der Plutoniumverarbeitung und bei einem koordinierten Vorgehen bei der Entwicklung eines Schnellbrüter-Brennstoff-Kreislaufs notwendig. In der europäischen Schnellbrutreaktor-Kooperation sind bereits erste Verträge geschlossen worden, die Gespräche für den Brennstoffkreislauf stehen noch am Anfang. Ich hoffe, dass auch hier vertragliche Lösungen gefunden werden, die ein gemeinsames Vorgehen ermöglichen.

Eine solche Entwicklung wird auch ihren Einfluss auf das zukünftige Forschungs- und Entwicklungsprogramm im Bereich des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung haben. Hier wird weiter darauf zu achten sein, dass die noch laufenden Arbeiten im Bereich Leichtwasserreaktor-Brennelemente auf die Industrie übergeleitet und nur noch staatliche Aufgaben wie Risikovorsorge und Lösung grundsätzlicher sicherheitstechnischer Fragestellungen durchgeführt werden. Andererseits muss die zukunftsorientierte Vorsorgepolitik im FuE-Programm ihren Niederschlag finden, wobei verstärkt Fragestellungen des Brennstoffkreislaufs fortgeschrittener Reaktorsysteme bearbeitet werden sollen. Ich bin überzeugt, dass es dem Kernforschungszentrum

...

gelingen wird, diesen geänderten Randbedingungen in der Struktur des Forschungsprogramms Rechnung zu tragen.

Ich wünsche Ihnen für den weiteren Verlauf dieser Veranstaltung viel Erfolg.

## 10 JAHRE PROJEKT WIEDERAUFAARBEITUNG UND ABFALLBEHANDLUNG

---

(R. Kroebel, Projektleitung Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung)

Meine Damen und Herren!

### 1. Einleitende Bemerkungen

Wie im Titel ausgedrückt, begehen wir heute mit unserem 5. Statusbericht auch unser 10-jähriges Bestehen als Projekt. Indes, die Wurzeln des Projekts reichen zurück bis 1960, so daß in diesem Zentrum bereits fast 25 Jahre einschlägige Arbeiten zu unserem Thema durchgeführt werden.

Lassen Sie mich die Geschichte der Entwicklung der nuklearen Entsorgung in der Bundesrepublik seit 1960 durch einige wichtige Daten aufzeigen:

- |             |   |
|-------------|---|
| 1960        | Beginn der KfK-Arbeiten zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung |
| 1967        | Beginn der Einlagerungen in ASSE                                    |
| 1967-69     | Bau der MILLI   |
| 1967-70     | Bau der WAK   |
| 1971        | Inbetriebnahme der WAK<br>Gründung der KEWA<br>Gründung der URG     |
| <u>1974</u> | <u>Gründung des PWA</u>   |

---

URG      United Reprocessors GmbH  
KEWA     Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsgesellschaft mbH  
WAK      Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

- 1975 Gründung der PWK
- 1977 Gründung der DWK
- 1979 Abschluß des KfK-DWK-Kooperationsvertrages  
Gorleben-Hearing
- 1983/84 Beginn der Genehmigungsverfahren in Dragahn und Wackersdorf für eine Anlage an einem der beiden Standorte

Bereits 1971 war danach der Betrieb von F+E-Anlagen sowie Prototypanlagen wie WAK und ASSE bereits möglich und der Brennstoffkreislauf versuchsweise geschlossen. Es fehlte nur noch die Demonstration der Verarbeitung von HAW und dessen Versuchseinlagerung in ein Endlagermedium.

Über die URG waren internationale Verbindungen hergestellt, die Firma für Bau und Betrieb einer deutschen Großanlage - KEWA - war gegründet worden.

1974 wurden gleichzeitig ein Forschungs- und Entwicklungsvorprojekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) innerhalb des KfK und ein Industrieprojekt innerhalb der KEWA gegründet. Sie sollten Hand in Hand arbeiten und die noch verbliebenen Probleme für eine große - damals auf 1400 Jährstonnen Durchsatz ausgelegte - Wiederaufarbeitungsanlage lösen.

Die prinzipielle Machbarkeit war im Inland durch die bereits erwähnten Versuchs- und Prototypanlagen, im Ausland durch Anlagen mit einem Durchsatz bis zu einer Tagestonne bewiesen. Eine etwa gleichgroße 1500-jato-Anlage befand sich in USA im fortgeschrittenen Bauzustand. Man glaubte, in etwa 10 Jahren die deutsche Anlage in Betrieb nehmen zu können. Unsere F+E-Anstrengungen waren daher vor allem auf den scale-up, d.h.

- PWK Projektgesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
- DWK Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH

die Vergrößerung der Anlage gegenüber unserem industriellen Kenntnisstand sowie auf in Deutschland gegenüber den ausländischen Voranlagen andersartigen Sicherheitsmerkmale gerichtet. Darüber hinaus hatten wir in Karlsruhe einige neue Verfahrensvarianten - z.B. die elektrolytischen Verfahren, die Jodfilterung direkt am Ursprung des Austrags aus dem Auflöser, die keramische Schmelzerlinie für die HAW-Gläser, die Fernhantierungstechnik - anzubieten, die aber erst industriereif gemacht werden mußten.

Die Jahrestabelle enthält noch ein paar Daten mehr, die kurz erläutert werden sollten. KEWA war ein Tochterunternehmen der vier Chemiefirmen Bayer, Hoechst, Gelsenberg und NUKEM. Es fehlte jedoch das Engagement der Verursacher, die sich vor allem finanziell beteiligen sollten. Die Errichtung der Projektträgergesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (PWK) war der Einstieg der Kernkraftwerke betreibenden Energieversorgungsunternehmen (EVU's) in die Wiederaufarbeitung. Nach Übernahme sämtlicher Chemieanteile von KEWA und GWK wurde PWK in die Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK) umgewandelt.

Die Pläne zum Bau der 1400-jato-Anlage - als Standort war Gorleben vorgesehen - fanden im Mai 1979 nach der Regierungs-erklärung des Ministerpräsidenten Albrecht in Hannover, die dieser einige Wochen nach dem Gorleben Hearing abgab, ein jähes Ende. Dort hatte er erklärt, daß die WAA sicherheitstechnisch realisierbar, jedoch politisch nicht durchsetzbar sei.

Trotzdem schloß DWK mit KfK im Juni 1979 einen Kooperations-vertrag ab, der das ganze Gebiet der Wiederaufarbeitung so-

---

GWK      Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstof-fen mbH; heute WAK - Wiederaufarbeitungsanlage Karls-ruhe, Betriebsgesellschaft mbH

wohl von LWR-BE<sup>\*)</sup> als auch von SBR-BE<sup>\*\*) abdeckte und einen gemeinsamen Know-how pool schuf.</sup>

Seit 1980 gibt es ein gemeinsames F+E-Programm von DWK und KfK. Darüber hinaus finanziert DWK den Betrieb der WAK als Versuchsanlage sowie die Testeinrichtung Lahde zur Erprobung der fernbedienbaren Modultechnik FEMO.

Das letzte in der Zeitskala erwähnte Ereignis - Beginn der Genehmigungsverfahren sowohl in Bayern als auch in Niedersachsen - ist in vollem Gange.

Mit dem 1979/1980 für Hessen geplanten - inzwischen aufgegebenen - Projekt ist die Anlagengröße auf 350 jato zurückgenommen, d.h. viele Teststände - besonders in der TEKO - sind heute im scale-up zu groß; die einsträngige Planung hat heute nur noch etwa den halben Durchsatz der für Gorleben vorgesehenen Doppelstranganlage für 2 x 700 jato.

Nachdem dieser Gesamtrahmen dargestellt worden ist, will ich jetzt auf die Leistungen eingehen, die in den letzten 10 Jahren von PWA erbracht worden sind.

## 2. Durchführung des Projektes

(Daten, Ziele, Ergebnisse, zukünftige Arbeiten)

Auf den Abb. 1 und 2 ist der Personal- und Mittelaufwand der letzten 10 Jahre dargestellt. Die Abb. 3 zeigt diese Entwicklung als Zahlenspiegel. Wie ich noch erläutern werde, sind rd. zwei Drittel der Investitionen in Teststände und Anlagen

---

\*) LWR-BE - Leichtwasserreaktor Brennelemente

\*\*) SBR-BE - Schnellbrutreaktor Brennelemente

TEKO Technikumshalle für Komponentenerprobung

geflossen, deren Investitionssumme 1 Mio DM oder mehr ausmachten, was die Technologieorientiertheit unserer Arbeiten wohl besonders betont.

Wie Sie wissen, werden die Projektarbeiten in den Instituten und Hauptabteilungen der KfK durchgeführt. Abb. 4 zeigt die 14 Institutionen der KfK, die derzeit im Projekt mitarbeiten.

In der folgenden Übersicht sind die Hauptzielrichtungen sowie die Arbeitsschwerpunkte des Projektes dargestellt:

#### Allgemeine Zielsetzung des Projektes

Verbesserung vorhandener sowie Entwicklung und Erprobung neuer Verfahren, Apparate und Produkte in Hinblick auf

- Erhöhung der Wirtschaftlichkeit
- Erhöhung der Sicherheit
- Erniedrigung der Umweltbelastung

#### Arbeitsschwerpunkte

- Headend und Abgas
- Extraktion
- Abfallbehandlung
- Interventions- und Hantierungstechnik, Werkstoffuntersuchungen
- Prozeßkontrolle und Prozeßdatenverarbeitung

Abb. 5 zeigt graphisch das Spannungsfeld zwischen Sicherheit, Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit, in dem sich unsere Arbeiten bewegen.

Für das weitere Verständnis der Einordnung unserer Arbeiten wollen wir jetzt ein Brennelement durch die WAA über den Eingangsbereich, das sogenannte Headend, die Extraktion und die Behandlung der Abfälle verfolgen, um uns am Schluß mit den

Besonderheiten der Interventions- und Hantierungstechnik, Werkstoffuntersuchungen und der Prozeßkontrolle und -datenverarbeitung zu beschäftigen.

## 2.1 Headend

Die nachstehende Übersicht beschreibt die Zielsetzungen des Teilprojektes Headend und Abgasbehandlung, die bisherigen Ergebnisse sowie die laufenden und geplanten Arbeiten.

### Zielsetzung

- Optimierung der Auflösebedingungen für Brennstoff von LWR und SBR
- Charakterisierung des Feedklärschlammes
- Entwicklung und Erprobung von Abgas- und Abluftsystem
- Entwicklung von Methoden zur Fixierung von Krypton
- Entwicklung der integralen Auflösung von SBR-Brennstoff

### Bisherige Ergebnisse

- Das Löseverhalten verschiedener Pu-Brennstoffe wurde ermittelt; Verfahren zur nahezu vollständigen Austreibung von Jod beim Auflösevorgang (Versuchsanlage HET) sind entwickelt
- Es wurde die Zusammensetzung des FKS bestimmt
- Für das Auflöserabgas wurde ein Reinigungssystem entwickelt und getestet (Versuchsanlagen PASSAT, REDUKTION, KRETA); die Ergebnisse sind in die Planung AZUR für die WAK eingeflossen
- Es wurden Verfahren zur Kr-Fixierung in Zeolithen und in Metallen durch Ionenimplantation untersucht und die Produkteigenschaften ermittelt
- Die Möglichkeit der Kr-Lagerung in Druckgasflaschen wurde nachgewiesen
- Behälterabgassystem ist entwickelt

---

AZUR Anlage zur Reinigung von Auflöserabgas

### Laufende und geplante Arbeiten

- Optimierung der Auflösebedingungen für SBR-Brennstoff, z.B. integrale Auflösung
- Aufklärung der Nachfällungsphänomene in Speiselösungen
- Untersuchungen zur Kr-Rückhaltung mittels Frigen-Wäsche
- Störfallfilterentwicklung für Brände und Explosionen
- Entwicklung der Fixierungstechnik von Krypton im halbtechnischen Maßstab

In Tabelle 1 werden alle Testanlagen dieses 1. Teilprojektes aufgelistet, die in ihrem Gesamtumfang mehr als 1 Mio DM kostete.

Tabelle 1:

#### Testanlagen des PWA (seit 1974) über 1 Mio DM - Headend

Bezeichnung	A. = f.aktiven Betrieb IA. = f.inaktiven "	Organisations- einheit	Erstellung	Kosten Mio DM
Headend-Teststand (HET)	IA.	IHCh	1975/1977	2,5
KRETA + ADAMO	IA.	IT/IHCh	1975/1977	2,5 <sup>*1</sup>
PASSAT	IA.	LAF/IT	1978/1980	1,0 + 1,4 <sup>*1</sup>
WÄSCHE	IA.	IT/LAF	1981/1982	1,5
REDUKTION	IA.	IHCh/KTB	1979/1981	0,8 + 0,7 <sup>*1</sup>
BEATE	IA.	LAF	1981/1982	1,0
				6,8 + 4,6 <sup>*</sup>

\*1 - Diese Mittel stammen aus dem PNS-Estat; Anlagen zur Abgasbehandlung waren bis 1978 bei PNS aufgeführt

In den nachfolgenden Vorträgen der Institutsleiter werden einige der Teststände auch im Bild vorgestellt.

#### 2.2 Extraktion

Die Zielsetzungen, Ergebnisse sowie laufende und geplante Arbeiten zum Teilprojekt zeigt nachstehende stichwortartige Übersicht:

---

PNS Projekt Nukleare Sicherheit

### Zielsetzung

- Erarbeitung chemischer Fließschemata für die Wiederaufarbeitung von LWR- und SBR-Brennstoff
- Minimierung der Pu-Verluste und Abfallmengen
- Verbesserung der Sicherheit und Zuverlässigkeit von Apparaten und Verfahren
- Erprobung von Verfahren zur  $H^3$ -Rückhaltung
- Erhöhung der Sicherheit beim Einsatz von Pulskolonnen durch Kenntnis des dynamischen Verhaltens

### Bisherige Ergebnisse

- Verbesserung des chemischen Fließschemas durch experimentelle (MILLI, LABEX) und theoretische (Modellbildung) Untersuchungen; Wiederaufarbeitung von SBR-Brennstoff in der MILLI
- Entwicklung von elektrochemischen Verfahren und Apparaten zur Reduktion und Oxidation von Pu, zur Denitrierung, zur Oxidation von Hydrazin; erfolgreiche Erprobung eines Elektroreduktions-Mischabsetzers in der WAK
- Einsatz von Hf als Neutronenabsorber für große Pulskolonnen; modellmäßige Erfassung von Störungen im PUREX-Prozeß
- Ermittlung der apparativen und verfahrenstechnischen Kenngrößen für optimale  $H^3$ -Rückhaltung im 1. Zyklus
- Radionuklidtechnische Methoden zur Ermittlung der Fluid-dynamik

### Laufende und geplante Arbeiten

- Ermittlung günstiger Fließschemata für kurzgekühlten SBR-Brennstoff
- Weiterentwicklung der elektrochemischen und salzfreien Verfahren zur Verfahrensverbesserung und -vereinfachung sowie zur Abfallminimierung

- Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Kinetik des Stoffüberganges und zur Fluidodynamik in Extraktionsapparaten
- Entwicklung und Erprobung von Schnelleextraktoren
- Untersuchungen über den Einfluß von Störungen im PUREX-Prozeß
- Verminderung der Pu-Verluste im SBR-WA-Kreislauf
- Scale-up Datenermittlung für große Pulskolonnen (Tri-tiumwaschkolonne)
- Sicherheitsuntersuchungen am 1. Extraktionszyklus und math. Modellierung

Tabelle 2:

Testanlagen des PWA (seit 1974) über 1 Mio DM - Extraktion

Bezeichnung	A. = f. aktiven Betrieb IA. = f. inakt.	Betrieb " "	Organisations- einheit	Erstellung	Kosten Mio DM
UTE	A.		IHCh	1975/1982	2,0
PUTE	A.		IHCh	1976/1982	7,5
MILTESSA	A.		IHCh	1979/1983	1,5
PUSTA (in TEKO)	IA.		IT/KTB	1979/1982	3,0
MILLI-Modernisierung	A.		IHCh	1983/1985	3,0
					17,0

Nicht aufgezählt ist die (WA-Laboranlage) MILLI, da sie bereits 1971 in Betrieb ging. Für die Fließschemaentwicklung sowohl für LWR- wie SBR-Brennstoffe ist sie für uns unentbehrlich, weswegen sie derzeit auch modernisiert wird.

An dieser Stelle sollte ferner erwähnt werden, daß die DWK besonders auf dem Gebiet der Extraktion die 1:1 Teststände in der Technikumshalle für Komponentenerprobung (TEKO) für ca. 40 Mio DM errichtet hat und betreibt, während wir als KfK unsere Entwick-

lungen im allgemeinen bei Prototypen im kleineren Maßstab beenden.

### 2.3 Abfallbehandlung

Auch hierzu werden die Zielsetzungen, Ergebnisse sowie laufende und geplante Arbeiten in Übersichtsform dargestellt.

#### Zielsetzung

- Entwicklung und Erprobung von Verfestigungsverfahren für HAW
- Entwicklung von Verfahren zur Verfestigung von Feed-klärschlamm (FKS)
- Entwicklung von Verfahren zur Behandlung von  $\alpha$ -Abfällen
- Entwicklung von Verfahren zur Behandlung von SBR-Abfällen
- Ermittlung des Verhaltens von Endlagerprodukten und deren Optimierung
- Entwicklung von Verfahren zur Abtrennung der Aktivität aus MAW, Spaltung in MAW und LAW
- Entwicklung des Zementproduktes für die "in-situ" Verfestigung

#### Bisherige Ergebnisse

- Verglasungsverfahren sind entwickelt und erprobt; eine entsprechende aktive Anlage (PAMELA) wird z.Z. in Mol errichtet
- Zur Konditionierung von FKS wurde ein Verfahren zur Verfestigung in einer Keramikmatrix konzipiert
- Entwicklung eines Verfahrens zur Naßveraschung von  $\alpha$ -Abfällen; Errichtung einer entsprechenden Anlage (ALONA) in Mol
- Bestimmung der endlagerrelevanten Eigenschaften sowie Charakterisierung von Glas- und Bitumen-Endlagerprodukten sind weitgehend abgeschlossen

- Abtrennung der Aktivität aus MAW vermindert drastisch Abschirmbetonmenge
- "In-situ" Verfestigung technisch inaktiv bis 10 m<sup>3</sup> erprobt
- Einsatz der Pulvertechnologie zur Herstellung von HAW und FKS-Produkten inaktiv halbtechnisch

Kosten- und personaleinsatzmäßig liegt hier die Verfahrensentwicklung für die HAW-Verglasung im keramischen Schmelzer vorn. Im Rahmen eines vom BMFT direkt geförderten HAW-Technologieprogramms, dessen Ergebnisse in den Bau der PAMELA-Anlage Mol einfließen, arbeiteten hier neben KfK die DWK, das HMI, die KFA und NUKEM auf deutscher Seite sowie zusätzlich in Belgien EUROCHEMIC und das SCK Mol mit. Wir haben die 1:1-Ofenzelle einschließlich der Fernhantierungs- und Kupplungstechnik eingebracht. Neben HAW-Produkten wurden die von DWK ausgewählten MAW- und LAW-Produkte charakterisiert. Daneben laufen Verfahrens- und Produktentwicklungen für fortschrittliche Konzepte mit weniger Abfall oder besserer Handhabung der Abfälle sowie die Direktverfahren der Abfallbehandlung und -beseitigung in einem Schritt (in-situ).

#### Laufende und geplante Arbeiten zur Abfallbehandlung

- Errichtung der Anlage PAMELA (Verfahrenstechnik); Auswertung der Betriebserfahrungen
- Entwicklung des Keramikschrmelzers WA-350
- Weiterentwicklung des Verfahrens zur Abfall-Einbettung in Keramik
- Aktive Erprobung der Naßveraschung in der Anlage ALONA; Auswertung der Betriebserfahrungen
- Langzeitversuche zum Verhalten von Zementprodukten unter Endlagerbedingungen; Ermittlung der Produktqualität von im technischen Maßstab hergestellten HAW-Glasprodukten (Schmelz- und Pulvertechnologie)

- Aktive und technische Durchführung des MAW-Splitting
- Großversuche in-situ mit 1000 m<sup>3</sup> (84/85 auf der ASSE IV)
- Produktentwicklung und Verfahrenstechnik für SBR-HAW
- Produktentwicklung und Verfahrenstechnik für SBR-FKS
- Produktentwicklung und Verfahrenstechnik für Müll- und Strukturmateriale von SBR-BE

Ein Blick auf die Testanlagen verdeutlicht den hier gesetzten Schwerpunkt technologischer Entwicklungen.

Tabelle 3:

Testanlagen des PWA (seit 1974) über 1 Mio DM - Abfallbehandlung

Bezeichnung	A. = f.aktiven Betrieb IA. = f.inakt. "	Organisations- einheit	Erstellung	Kosten Mio DM
Verglasungsanlage I	IA.	INE	1974/1975	1,0
Verglasungsanlage II	IA.	INE	1979/1980	2,5
Verglasungsanlage III	IA.	INE	1981/1982	5,5
Verglasungsanlage WA-350	IA.	INE	1983/1985	1,3
MOX-Boxenlinie	A.	INE	1979/1982	6,0
ILONA	IA.	INE	1979/1980	1,0
ALONA	A.	INE (Mol)	1980/1982	3,0
				20,3

2.4 Interventions- und Hantierungstechnik, Werkstoffuntersuchungen

Zielsetzungen, erzielte Ergebnisse sowie laufende und geplante Arbeiten hierzu sind nachstehend zusammengefaßt:

Zielsetzung

- Entwicklung und Erprobung von Fernhantierungssystemen und -komponenten
- Untersuchung des Werkstoffverhaltens; Ermittlung der bestgeeigneten Werkstoffe

Bisherige Ergebnisse

- Entwicklung des Fernhantierungssystems für PAMELA
- Festlegung von Zeitablaufschemata für fernbedienbare Wartung
- Korrosionsuntersuchungen an Werkstoffen für Auflöser und Prozeßapparate
- Untersuchung von Hf als Werkstoff für kritikalitäts-sichere Apparate;  
Werkstoffzulassung des TÜV erteilt

Laufende und geplante Arbeiten

- Erprobung von Fernhantierungskonzepten und -komponenten für WA 350
- Korrosionsuntersuchungen an Komponentenwerkstoffen
- Entwicklung und Erprobung der Modultechnik für SBR-WA Zwecke

Da hier viele kleinere Einzelapparaturen gebaut werden, ist die Summe für Testanlagen vergleichsweise klein. Dies bedeutet jedoch nicht, daß es hier billig zuging, nur sind größere Teststände Sache der DWK, wohingegen wir die Komponenten entwickeln und prüfen.

Tabelle 4:

Testanlagen des PWA (seit 1974) - Fernhantierungstechnik

Bezeichnung	A. = f.aktiven Betrieb IA. = f.inakt. "	Organisations- einheit	Erstellung	Kosten Mio DM
3 Fernbedienungstest- stände	IA.	IT	1976-83	0,5
Fernbedienbare Kupplung	IA.	IT		0,85
Fernbedienbarer Schweiß- stand	IA.	IT		0,2
PAULA	IA.	IT		0,2
				1,75

## 2.5 Prozeßkontrolle und -datenverarbeitung

Wie bereits am Beginn des Projekts vorauszusehen war, gewinnt dieses Teilprojekt noch immer zunehmend an Umfang und Bedeutung. Nachdem die Vorplanungen für eine große WAA und ein Kernmaterialüberwachungskonzept vorliegen, müssen Prozeßkontrolle und Kernmaterialüberwachung im Prozeß weitgehend synchronisiert werden. Hier hilft uns die Entscheidung, die Kernmaterialüberwachungsarbeiten in unser Projekt seit Beginn des Jahres '84 zu integrieren. Zum anderen hat die moderne Datenverarbeitung Möglichkeiten eröffnet, die noch in keiner bisherigen Anlage vorhanden waren. Die Spanne der Ziele reicht daher auch von neuen In-line Meßmethoden über die automatisierte Analyse zur rechnergeführten Prozeßkontrolle und Kernmaterialüberwachung. Hierzu entwickelte Geräte und Monitore sind z.T. unabdingbare Bestandteile der großen WAA.

Da der Einsatz dieser Geräte bei der Vorplanung nur räumlich vorgesehen sein muß, stehen uns für die Fertigstellung und Erprobung noch einige Jahre Entwicklungszeit zur Verfügung.

Auch hierzu zeige ich Ziele, Ergebnisse sowie laufende und geplante Arbeiten nachstehend auf:

### Zielsetzung

- Entwicklung von In-line-Meßmethoden
- Automatisierung des Laborbetriebs
- Rechnergeführte Prozeßkontrolle und Betriebsabwicklung
- Kernmaterialüberwachung

### Bisherige Ergebnisse

- Prototypreife Meßinstrumente
  - Brennelementmonitor
  - $\alpha$ -Trommelmeßzelle
  - Nichtdispersive RFA
  - $\gamma$ -Absorptiometer
  - Dichte/Leitfähigkeitsmessung
  - K-Kanten-Absorptiometer

- Automatisierte Laboreinrichtungen
  - $\alpha$ -Präparationsbox
  - $\gamma$ -Probenwechsler
  - Probenverteilungssystem
- Laborerprobte Meßkonzepte
  - Gadolinium-Monitor
  - HAW-Monitor
  - Akkumulations-Monitor
  - Hafnium-Monitor
- EDV-Einsatz zur Prozeßkontrolle
  - Demonstration Prozeßdatenerfassung bei WAK
  - Versuchsauswertung bei HAW-Verglasung
  - Abfall-Buchführungssystem bei HDB
- Prozeßkontrolle
  - Bilanzierungsmodell 1000 jato-Anlage

#### Laufende und geplante Arbeiten

- Geräte-Entwicklungen
  - Faßmonitor
  - Lichtleiter-Laser-Photometer
  - Kanten-Absorption/RFA-Hybridgerät
  - Verbesserte  $\alpha$ -Präparationsbox
  - ICP-Emissions-Spektrometer
- Untersuchung neuer Meßmöglichkeiten
  - Gepulstes N-Experiment zur Pu-Bestimmung in Abfallfässern
  - N-Messungen an Hülsen und FKS
  - Test N-Meßverfahren zur Spaltstoffbestimmung in Pulskolonnen
  - LASER-RAMAN-Spektrometrie
  - Uran-Bestimmung per Laser Fluorimetrie
- Prozeßrechner-Einsatz
  - Prozeßdatenerfassungssystem 'PRODES' für 1. Extraktions- und 2. Uran-Zyklus der WAK
  - Labor-Informationssystem 'DIANA'
  - Bundesweites Abfall-Informationssystem
- Strategische Konzepte
  - Optimierungsverfahren zur Abfallbehandlung und Lagerung
  - Modellbildung zum WA-Prozeß-Verhalten
  - NRTA-Methoden zur Spaltstoffbilanzierung
  - Verifikation von Meßverfahren

Die Vielfalt der Einzelaufgaben soll hier nur dargestellt, nicht jedoch einzeln kommentiert werden.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über vorhandene Testanlagen, deren Zahl sich in Zukunft sicher noch vermehren wird.

Tabelle 5:

Testanlagen des PWA (seit 1974) über 1 Mio DM - Analytik und Prozeßkontrolle

Bezeichnung	A. = f.aktiven Betrieb IA. = f.inakt. "	Organisations- einheit	Erstellung	Kosten Mio DM
Heiße Zelle f. Analytik	A.	IRCh	1978/1982	1,5
HF-Monitor	IA.	INR/IRCh	1979/1982	1,0
ESKA + SIMS	IA.	IRCh	1981/1982	1,0
				3,5

3. Zusammenarbeitspartner des PWA außer DWK

3.1 NATIONAL (außer DWK, mit der das gemeinsame Programm aufgestellt wird)

- KFA, HMI, GSF  
NUKEM, KAH, UHDE/LURGI (deleg. Ingenieure)
- 13 Hochschulen mit 22 Gruppen über Projektträger Universitätsforschung
- Im HAW-Technologieprogramm (DWK, EUROCHEMIC Mol, HMI, NUKEM, KFA, CEN-Mol)  
ca. 85 Mitarbeiter, davon sind 32 im PWA enthalten (endete 1983)

DWK führt ihren Teil des F+E-Programms teils selbst (FEMO-Teststände u.a.), teils durch WAK (TEKO u.a.) aus. Der Betrieb der WAK hat ebenfalls Entwicklungscharakter für die Großanlage.

### 3.2 INTERNATIONAL

- Die Europäische Kommission bietet finanzielle Hilfe in 7 Vorhaben des PWA
- EUROCHEMIC (Naßverbrennung  $\alpha$ -haltiger Abfälle, Bituminierung, PAMELA)
- USA, KfK als Partner im Abfallvertrag des BMFT-US/DOE mit PNL, HEDL, SRL, ORNL, Sandia, INL
- PNC-Japan (Vertrag PNC-KfK) auf dem Gebiet der Abfallbehandlung seit Februar 1981, in der Wiederaufarbeitung seit November 1982
- Brasilien - Vertrag KfK / NUCLEBRAS

Leider fehlen hier seit Jahren die URG-Partner der Anfangszeit, BNFL und CEA/COGEMA.

Hierunter litt auch der Vertrag des KfK mit dem französischen CEA von 1974, der uns seinerzeit geholfen hatte, rasch erste belastbare Ergebnisse in französischen radioaktiv betreibbaren Anlagen zu erzielen. Wir hoffen jetzt jedoch auf einen die SBR-Wiederaufarbeitung umfassenden Vertrag mit dem CEA, evtl. auch mit der UKAEA.

Voraussetzung für eine gleichwertige deutsche Mitarbeit ist die Verfügbarkeit einer Chemiezellenanlage, die radiochemische Arbeiten mit hohen Aktivitätsinventaren gestattet, um unsere Verfahrensentwicklungen auch aktiv abzusichern. Da hier positiv entschieden wurde, solche Zellenanlagen in KfK zu er-

---

BNFL            British Nuclear Fuels Ltd.

CEA/COGEMA    Commissariat à l'Energie Atomique / Cogema  
                  Générale des Matières Nucléaires

richten, hofft das Projekt auf die rasche Abwicklung und Mittelbereitstellung für dieses zentrale Instrument unserer zukünftigen F+E-Aktivitäten.

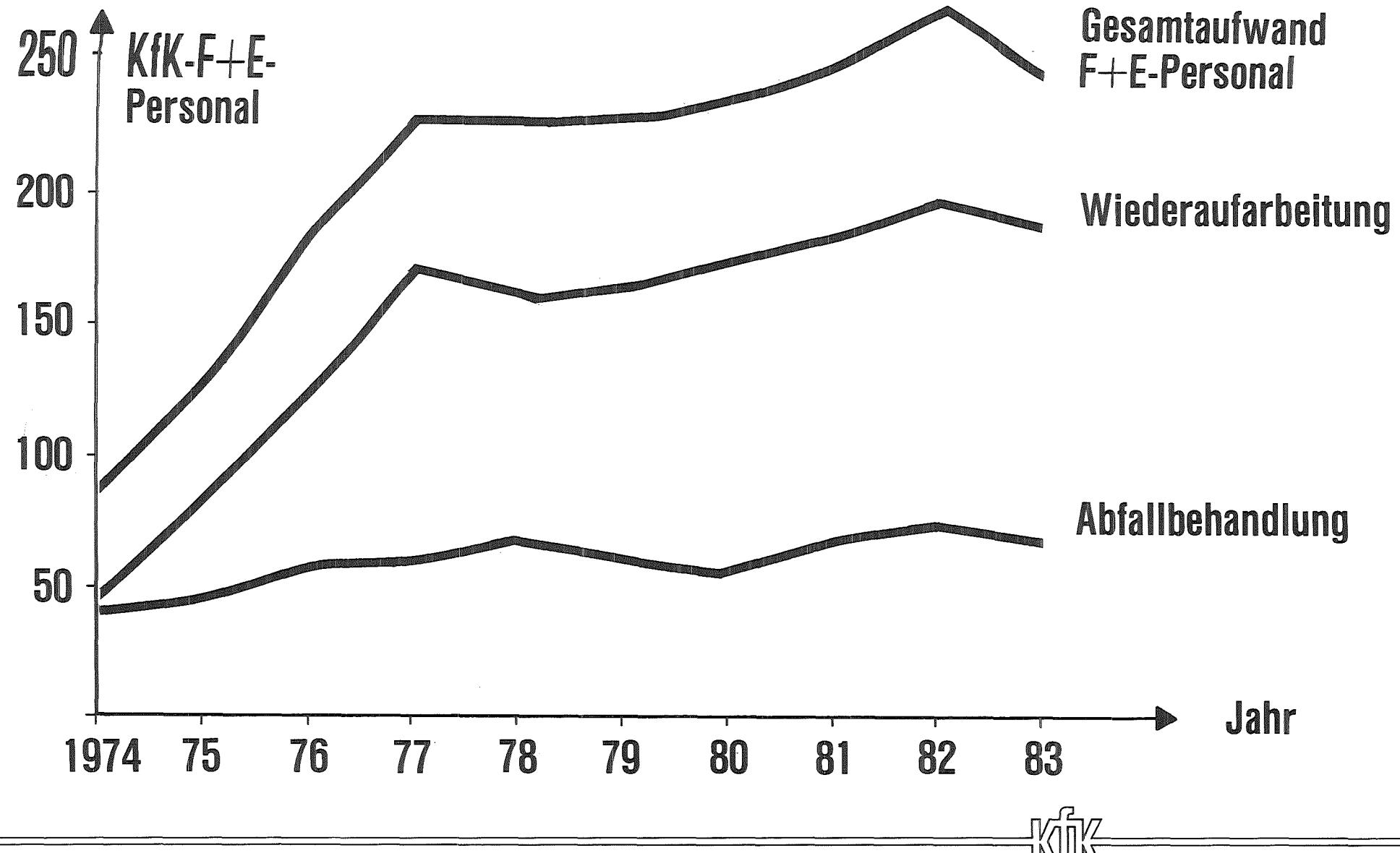
#### 4. Schlußbemerkungen

In einer Studie, die im Auftrag des BMFT von einer Schweizer Firma erstellt wurde, konnte gezeigt werden, daß für die drei LWR-Wiederaufarbeitungsanlagen in Frankreich, Großbritannien und der Bundesrepublik etwa der gleiche F+E-Aufwand getrieben wird. Dies hat (s. Abb. 6) in Europa dazu geführt, daß rund 3000 Personen für rd. 500 Mio DM/a F+E für drei LWR-WA-Anlagen durchführen, wobei in den drei Programmen auf weiten Gebieten ähnliche Aufgaben angegangen werden. Für den Brüter-WA-Aufwand gibt die Abbildung für Frankreich und Deutschland einige Zahlen; bei Großbritannien wären ca. 500 MJ für Brüter-Arbeiten nachzutragen. Unsere Brüter-WA-Anstrengungen werden sich von '84 auf '85 etwa verdoppeln und dann weiter auf Kosten der LWR-WA wachsen.

Mit dem Dank an die vielen Mitstreiter innerhalb und außerhalb des Projektes PWA für die in den letzten 10 Jahren geleistete Arbeit möchte ich schließen.

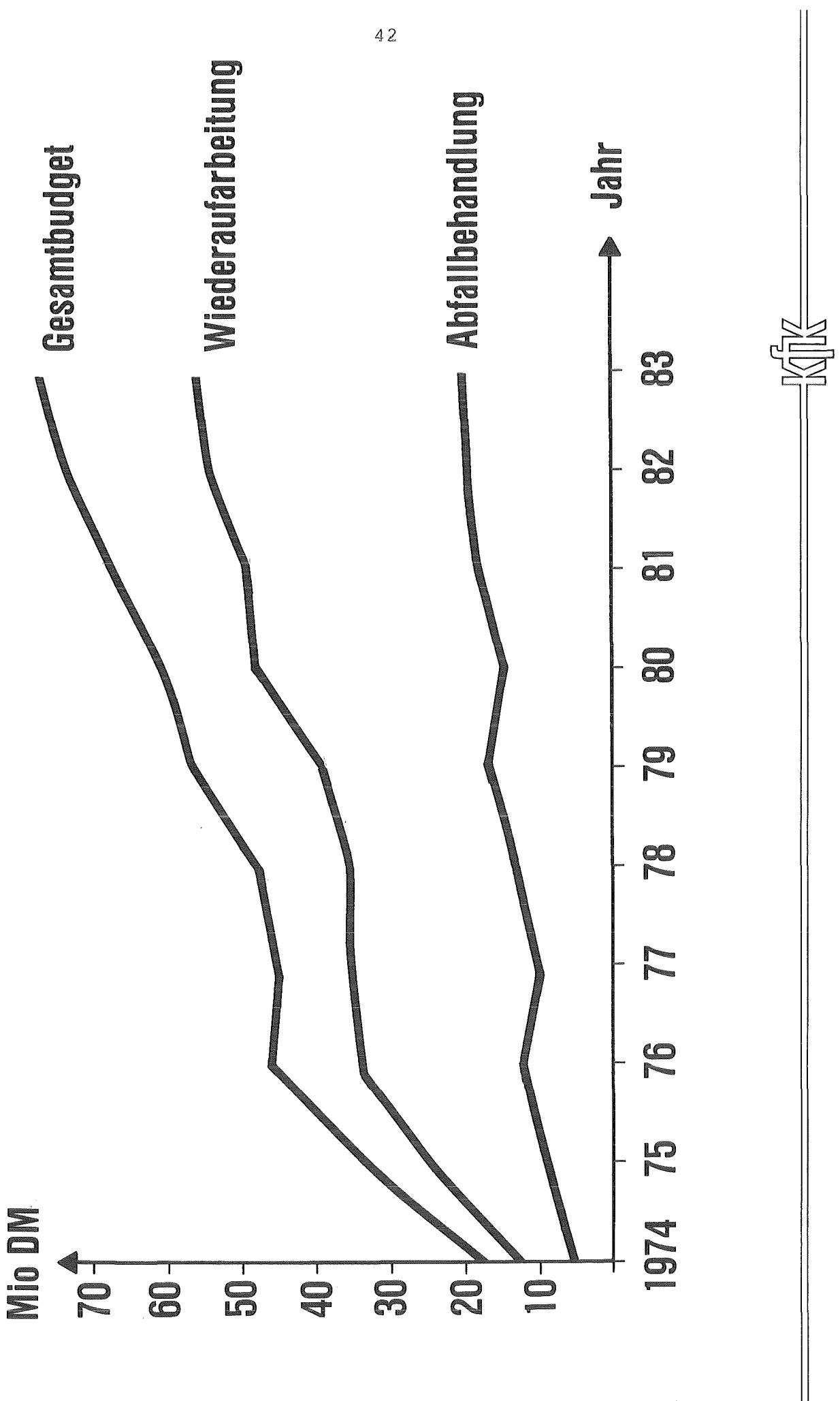
## Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 F+E-Personalaufwand für PWA
- Abb. 2 Aufwendungen für PWA
- Abb. 3 Entwicklungsaufwand der KfK von 1974-1983
- Abb. 4 Einrichtungen der KfK, die im Rahmen des PWA zusammenarbeiten
- Abb. 5 Spannungsfeld, in dem sich die Arbeiten des PWA bewegen
- Abb. 6 Aufwand und Personaleinsatz für F+E zur Entsorgung von LWR/SBR in 1983



F+E-Personalaufwand für PWA

Abb. 1



Aufwendungen für PWA

Abb. 2

Jahr	Investitionen in	Betriebskosten in	Personaleinsatz (Eigenpers.)
	Mio DM	Mio DM	in Mannjahren
1974	2,4	15,2	85
1975	5,6	28,6	185
1976	9,4	35,4	207
1977	7,8	37,0	226
1978	9,0	39,1	226
1979	11,2	42,5	225
1980	8,6	51,1	231
1981	7,6	58,0	249
1982	8,6	65,2	268
1983	10,5	66,6	254
1974	80,7	438,7	2156
1983			

\* Nur innerhalb PWA



Abb. 3

## Entwicklungsaufwand der KfK\* von 1974-1983

Institut für Heiße Chemie	IHCH
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik	INE
Hauptabteilung Ingenieurtechnik	IT
Institut für Radiochemie	IRCH
Institut für Datenverarbeitung in der Technik	IDT
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik I und II	LAF
Institut für Material- und Festkörper- forschung	IMF
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik	INR
Institut für Reaktorbauelemente	IRB
Hauptabteilung Datenverarbeitung und Instrumentierung	HDI
Hauptabteilung Kerntechnische Betriebe	KTB
Labor für Isotopentechnik	LIT
Entwicklungsabteilung Kernmaterialsicherung	EKS
Institut für Kernphysik III	IK-III



## WIRTSCHAFTLICHKEIT

Erhöhung der Zuverlässigkeit  
der Apparate und Verfahren

Fernhantierungstechnik

Minimierung der Pu-Verluste  
und Abfallmengen

Prozeßkontrolle

HAW-Verfestigung

Verbesserung der Sicherheit  
von Apparaten und Verfahren

Behandlung von  
 $\alpha$ -Abfällen

Optimierung von  
Endlagerprodukten

Abgasreinigung

## SICHERHEIT

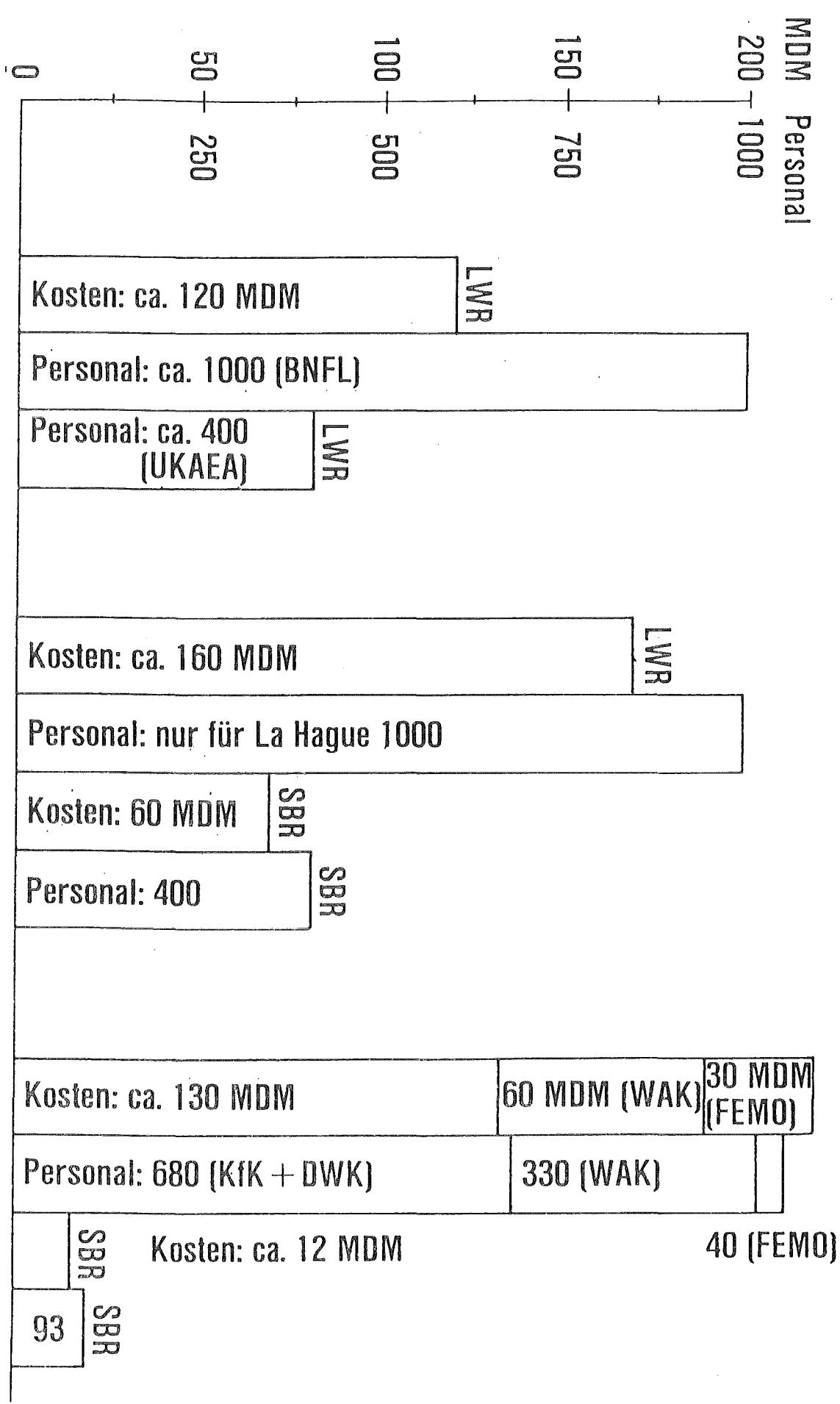
## UMWELTVERTRÄGLICHKEIT



GB

F / LWR+SBR

D / LWR+SBR



## Aufwand und Personaleinsatz für F+E zur Entsorgung von LWR/SBR in 1983

Abb. 6

Quelle: ATAG-Studie Jan. 1983

KENNTNISSE UND ERFAHRUNGEN AUS VERSUCHSBETRIEBEN FÜR DIE INDUSTRIELLE WIEDERAUFGARBEITUNG

Dr. H. Müller von Blumencron, Mitglied des Vorstandes der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Hannover (DWK)

Meine sehr geehrten Damen und Herren,

Das Ziel von Entwicklungsarbeiten ist die Bereitstellung von Kenntnissen und Erfahrungen zur praktischen Anwendung. Dazu erweist sich die erfolgreiche Übertragung der Entwicklungsergebnisse für die industrielle Anwendung als höchste Motivation des Wissenschaftlers und Ingenieurs für seine Arbeit. Dieses lässt sich belegen durch einen Überblick über das breite Fundament unserer Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der Aufarbeitung ausgedienter Brennelemente, die bisher in die Planung unseres Projektes Wiederaufarbeitungsanlage 350 (WA-350) eingeflossen sind. Das Konzept der WA-350 basiert auf den umfangreichen Ergebnissen der in der B.R. Deutschland geleisteten Entwicklungsarbeiten. Heute können wir zum 10-jährigen Jubiläum des PWA auf eine langjährige, erfolgreiche Zusammenarbeit des wissenschaftlich ausgerichteten Kernforschungszentrums mit der industriell-tätigen DWK zurückblicken.

#### 1. Rückblick

Das KfK führt seit 1960 im Institut für Heiße Chemie F+E-Arbeiten zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen durch. Im Jahre 1967 errichtet das KfK im Auftrag der Bundesregierung die WAK-Pilotanlage mit einem geplanten maximalen Durchsatz von 35 t pro Jahr. Die Betriebsführung übernahm die Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH (GWK), die dafür 1964

gegründet wurde (siehe Abb. 1).

Das chemische Fließbild unserer WA-350-Planung basiert auf den Erkenntnissen und Erfahrungen der WAK-Anlage, die indessen seit 1971 über 12 Jahre in Betrieb ist.

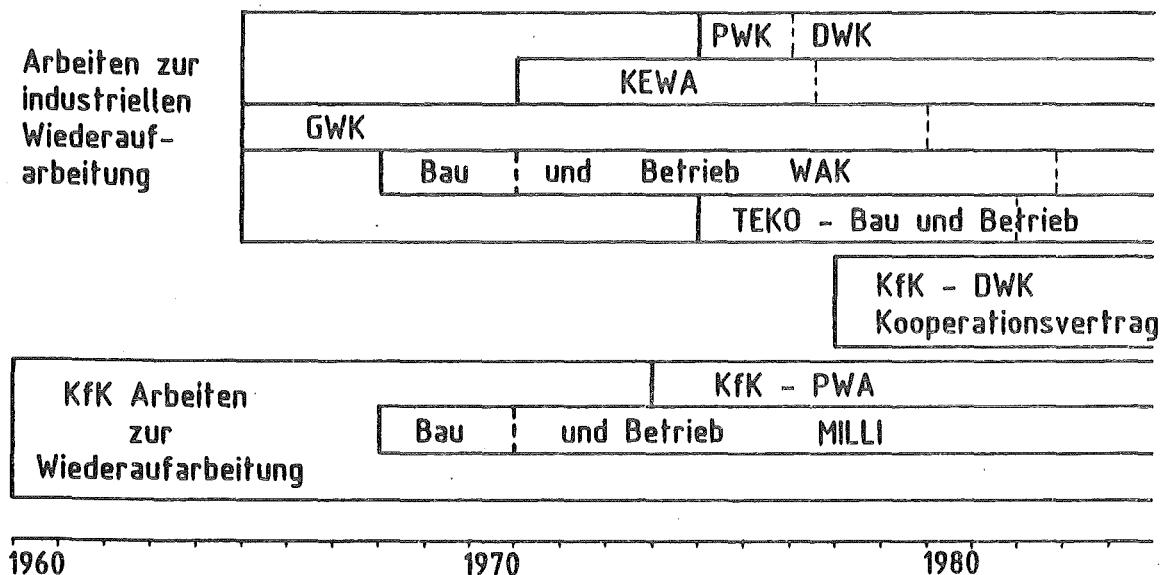


Abb. 1 Zusammenstellung der Eckdaten der KfK-Zusammenarbeit mit DWK, PWK, GWK und KEWA.

Im Jahre 1975 wurde die DWK, damals aus der Vorläufer-Firma Projektgesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (PWK) gegründet, mit dem Auftrag, die zweite deutsche Wiederaufarbeitungs-Anlage zu planen, zu errichten und zu betreiben. Dazu erwirbt DWK die 1971 gegründete KEWA und die damalige GWK, die heutige WAK-B-GmbH. 1977/78 wird eine partnerschaftliche Zusammenarbeit zwischen KfK und DWK in dem Kooperationsvertrag vereinbart. Die Partner verabreden, ihre Entwicklungsprogramme auf die Planung und Errichtung einer deutschen Wiederaufarbeitungsanlage abzustimmen. Die Arbeitsgebiete umfassen sowohl die LWR- als auch SBR-Aufarbeitung und die Behandlung von radioaktiven Abfällen. Aus Sicht der DWK kann ich mit Blick auf die hinter uns liegenden Jahre feststellen, daß die Zusammenarbeit zwischen den wissenschaftlich

und industriell ausgerichteten Entwicklungsprogrammen erfolgreich ist.

## 2. Die Grundlagen des Konzeptes der WA-350

Das industrielle Konzept der Wiederaufarbeitungsanlage mit einem Jahresdurchsatz von 350 t ausgedienter Brennelemente (WA-350) basiert in allen einzelnen Schritten auf den praktischen Erfahrungen und Kenntnissen aus den eigenen deutschen Entwicklungsarbeiten einschließlich der Erfahrungen der EUROCHEMIE-Anlage, an der die B.R. Deutschlang maßgeblich beteiligt ist. Die Abb. 2 zeigt anschaulicherweise die Bereitstellung der Technologie für die industrielle Wiederaufarbeitungsanlage. Stellt man dem technischen Konzept der geplanten industriellen Anlage den Stand der erreichten Kenntnisse und Erfahrungen für die einzelnen Verfahrensschritte gegenüber, so ist folgendes festzustellen:

WA Wackersdorf/Dragahn				
Industrielle Anlagen	Brenn-element-Lager	Wiederaufarbeitung	Abfallbehandlung	U/Pu-Produkt-verarbeitung
		Head-End      Chem.Trennung      Abgas PUREX-Verfahren	LAW/MAW/HAW	
Betriebe/Versuchsanlagen	BLG 1500t-Lag.	WAK - Betrieb 35t/a	KfK HOB	DWK PAMELA ALKEM
Technika und Komponententeststände	DWK CASTOR Programm	TEKO Bündel-schere      Klärzen-trifuge      Uran-Extraktionszyklus	DWK/TUM Siedekühlung	
		DWK-Lahde FEMO-Test		
	KfK - IHCh MILLI	: LAF PUTE	UTE : PASSAT	KFK-INE/IT PAMELA-Mock-up

Abb. 2: Bereitstellung der Technologie für eine industrielle Wiederaufarbeitungsanlage

- Die Entwicklung der Lager- und Behältertechnik für die Trockenlagerung ist praktisch abgeschlossen. Die Anlagen werden mit Beginn des III. Quartals 1984 betriebsbereit sein.
- Die WAK-Anlage demonstriert in betriebsgemäßen Umfang die Wiederaufarbeitung vom Brennelement-Eingang bis zum reinen U/Pu-Nitrat als Endprodukt.
- Die Abfallbehandlung und Konditionierung für leicht- und mittleradioaktiver Abfälle (LAW und MAW) wird im technischen Umfang seit 1960 im Bereich der KfK/HDB betrieben.
- Die Verglasung von hochradioaktiven flüssigen Abfällen (HAWC) ist kalt im Maßstab 1:1 im keramischen Schmelzofen erfolgreich erprobt. Eine Demonstrationsanlage (PAMELA) wird zur Zeit in Mol errichtet und soll 1985 den heißen Betrieb aufnehmen.
- Eine erprobte Technologie zur Herstellung Pu-haltiger Brennelemente (MOX-BE) steht über die Firma Alkem zur Verfügung.

Begleitend zu unserer Planung werden Komponenten- und System-Erprobungen im Maßstab 1:1 durchgeführt:

- Die Lagertechnik wird durch die 1985 auslaufenden Langzeitversuche mit den Trockenlagerbehältern (CASTOR Ib) bestätigt;
- In der TEKO werden Programme zur Erprobung der Großkomponenten Bündelschere und Klärzentrifuge durchgeführt und der Verbundbetrieb des ersten Extraktionszyklus unter 'Uran -Bedingungen betrieben;
- Korrespondierend mit der TEKO betreibt die DWK in Lahde einen FEMO-Teststand, in dem die Technik der fernhantierten Instandhaltung der in einzelnen Modulen aufgestellten Anlagensysteme erprobt wird;

- Als Beispiel einer Erprobung spezieller sicherheitstechnischer Einrichtungen ist die Demonstration der HAW-Siedekühlung an einem Teststand in der TU-München zu erwähnen;
- Projektbegleitende Entwicklungsarbeiten zur Weiterentwicklung einzelner Techniken oder Optimierung bestehender Prozeßschritte werden im Rahmen des PWA durchgeführt.

### 3. Arbeitsteilung zwischen Wissenschaft und Industrie

Die Zusammenarbeit zwischen KfK und DWK ist ausgerichtet auf das gemeinsame Ziel, eine deutsche Wiederaufarbeitungsanlage zu errichten, die sicher und ökonomisch betrieben werden kann. Das gemeinsame Entwicklungs-Programm liefert Unterlagen für die Planung der Anlage, die in der Verantwortung der DWK liegt. Dieses Vorgehen erfordert eine Arbeitsteilung. Dazu veranschaulicht die Abb. 3 die notwendigen Schritte, um die wissenschaftlichen Erkenntnisse in die industrielle Anwendung zu überführen. Aus dem Experiment als Quelle der Erkenntnis wird über den Versuchsaufbau im Labor

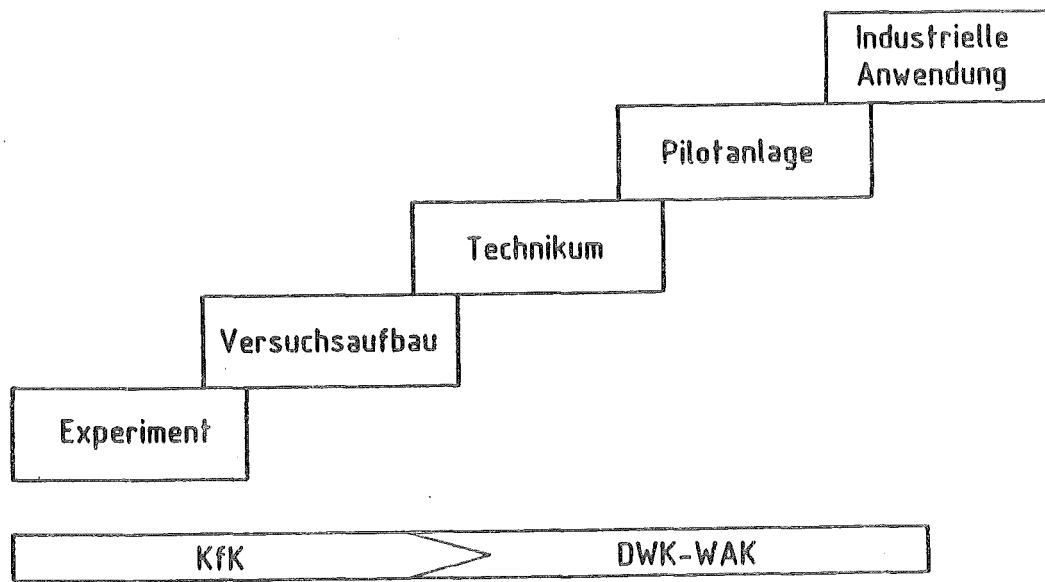


Abb. 3: Kenntnistransfer aus der Forschung und Entwicklung  
zur industriellen Anwendung

Eine Erprobung im Technikum oder eine betriebliche Optimierung in einer Pilotanlage sind weitere Stationen auf dem Wege zur industriellen Anwendung. Ein Ziel der wissenschaftlichen Arbeiten muß die Erarbeitung von ausreichenden Basisdaten für die technische Anwendung sein. In den 70er Jahren war Maßstab der technischen Anwendung der Einbau von Komponenten in die WAK-Pilotanlage. Mit Inbetriebnahme der TEKO hat sich der Maßstab vergrößert. Es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse des Technikums bereits ausreichende Daten zur Planung im industriellen Maßstab liefern. Inzwischen liegen zahlreiche Beispiele für den Ergebnistransfer aus dem KfK/PWA in die WA-350-Planung vor (siehe Abb. 4); um einige zu nennen:

- die elektrochemische Apparateentwicklung der Plutonium-Rück-oxidationszelle (ROXI) aus dem IHCh;
- die Iodfilterentwicklung im LAF;
- die Entwicklung des keramischen Schmelzofens im INE und IT für die HAW-Verglasung;
- die Entwicklung des Brennelement-Monitors im INR;

	Experiment/ Versuchsaufbau	Technikum	Pilotanlage	industrieller Einsatz
Plutonium Rück- oxidationszelle ROXI	KfK - IHCh  PUTE ROXI	TEKO ROXI	WAK 2B-ROXI	WA 350 ROXI (1B,2B,3B)
Iodfilter	KfK - LAF  PASSAT		WAK Iodfilter	WA 350 Iodfilter
Keramischer Schmelzer	KfK - INE (IT)  PAMELA Mock-up		DWK PAMELA	WA 350 HAW-Verglasung
Brennelement- monitor	KfK - INR  BEM-Labormuster		WAK BEM-Industriemuster	WA 350 BEM

Abb. 4: Beispiele für den Ergebnistransfer von KfK zur WA-350-Planung der DWK

Auf Grund der geschilderten Arbeitsteilung verlagern sich mit dem fortgeschrittenen Stand unserer Planungen für die WA-350 die Aufgabenschwerpunkte hin zur technischen Erprobung der Komponenten. Die akkumulierten Kosten der F+E-Arbeiten für die Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (incl. BMFT-Förderung) betragen bis 1983 ca. 1,6 Mrd. DM und liegen damit in gleicher Größenordnung wie z.B. in Frankreich. KfK und DWK werden einschließlich des vom BMFT geförderten Projektes PAMELA im Laufe des Jahres 1984 etwa 220 Mio. DM für Entwicklung und Erprobung ausgeben (siehe Abb. 5). Ein wesentlicher Teil dieser Kosten entsteht beim Betrieb der WAK, deren finanzielle Verantwortung seit 1983 bei DWK liegt.

KfK PWA	79 Mio DM
WAK-Betrieb und Entwicklung	94 Mio DM
DWK-Entwicklung	9 Mio DM
TEKO, Lahde	32 Mio DM
PAMELA	8 Mio DM
<hr/> Summe	<hr/> 222 Mio DM
<hr/>	<hr/>

Abb. 5: Kosten der Entwicklungsarbeiten zur Wiederaufarbeitung in 1984

#### 4. Schwerpunkt der Komponenten- und Systemerprobung

Entsprechend dem Projektfortschritt liegen die Schwerpunkte der DWK-Arbeiten bei der Erprobung von Einzelkomponenten und ihres Zusammenwirkens in Systemen. Wesentliche Prozeßschritte werden in besonderen Testständen zur Bereitstellung gesicherter Daten und Erfahrungen erprobt. Dazu veranschaulicht die Abb. 6 die wesentlichen Verfahrensbereiche mit den zu erprobenden Komponenten.

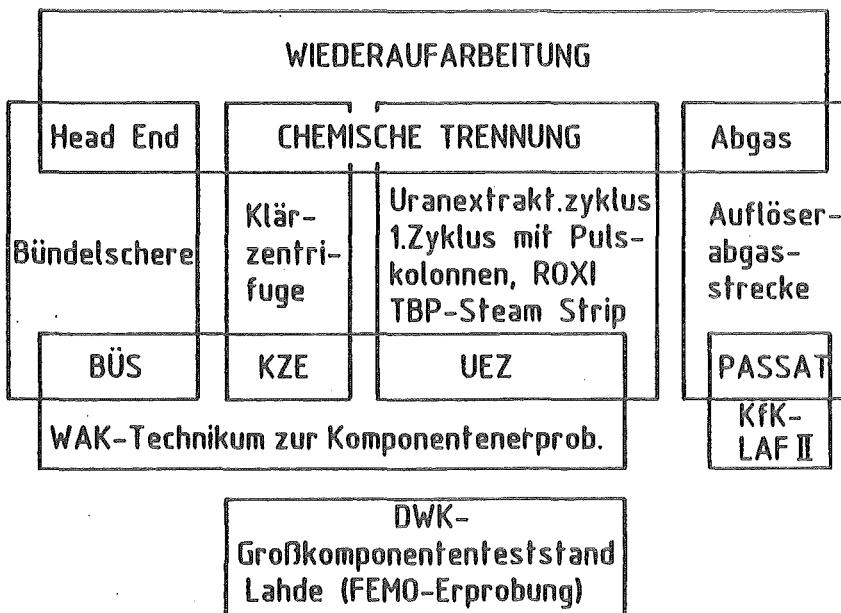


Abb. 6: Errichtung und Erprobung von Komponenten und deren Bezug für die Anlagen-Auslegung.

Das TEKO-Gebäude ist von KfK ab 1975 erstellt und von DWK mit finanzieller Unterstützung des BMFT mit den Testständen für BÜS, KZE und UEZ eingerichtet worden.

#### Bündelschere (BÜS)

- Die als 1:1-Komponenten im Test befindliche Bündelschere zur Zerkleinerung von Brennelementen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Thyssen-Henschel entwickelt.
- Erste Schnittversuche unter Verwendung von Brennelement-Dummies zeigten die Eignung der BÜS für den Einsatz in einer industriellen Wiederaufarbeitungsanlage.

#### Klärzentrifuge (KZE)

- Für einen kontinuierlichen Betrieb der Extraktion ist eine ausreichende Klärung der Brennstofflösung notwendig; in der Praxis sind dafür Filter sowie Zentrifugen eingesetzt worden. Die Konstruktion und Bau der Klärzentrifuge wurden von Krauss-Maffei

durchgeführt und bestätigte die Richtigkeit dieser Vorgehensweise.

#### Uranextraktionszyklus (UEZ)

Über den Stand der E-Arbeiten wird im einzelnen Herr Dr. Eiben in einem gesonderten Vortrag hier berichten, wobei insbesondere die Auslegungsdaten der Pulskolonnen dargestellt werden.

Der Teststand in Lahde hat zur Zielsetzung die Erprobung der Fernhantierung von Modulen und Wechselkomponenten als betriebsgemäßen Vorgang im Rahmen unserer Instandhaltungsstrategie. Dieser Teststand für Fernhantierung wurde in einem stillgelegten Teil des Kraftwerkes Heyden I bei Minden aufgebaut und entspricht einem 1:1-Ausschnitt aus der FEMO-Großzelle der WA-350. Dabei wurden Gruppen von Komponenten und Apparaten in Modulen mit den Abmessungen 3x3x13 m zusammenfaßt.

Die FEMO-Technik basiert auf den Erkenntnissen der fernbedienten Savannah-River-Anlage in Canyon-Bauweise, weiterentwickelt zu in Großzellen aufgestellten Modulen. Unsere betriebliche Vorgehensweise ist es, den Modulwechsel mit Kran und Schlagschrauber durchzuführen sowie in den Modulen Kleinkomponenten (z.B. Pumpen) auszutauschen. Eine vergleichbare Technik wird heute in der WAK-Anlage in Zelle 1 benutzt. Das Ziel der FEMO-Entwicklung ist es, in der WA-Technik die Verfügbarkeit der Anlage zu erhöhen und die Strahlenbelastung des Personals zu mindern.

Die Aufgaben des Teststandbetriebes lauten:

- Optimierung der Modulgestaltung
- Fernhantierung von Modulen und Wechselkomponenten
- Erprobung der Fernbedienungsgeräte.

Über die Ergebnisse aus dem WAK-Betrieb und deren Einfluß auf die Planung einer industriellen Wiederaufarbeitungsanlage wurde schon hier berichtet (1979): Statusbericht Dr. Huppert/Dr. Heintz). Welche wesentlichen Aussagen von dort her geliefert werden, veranschaulicht die Abb. 7.

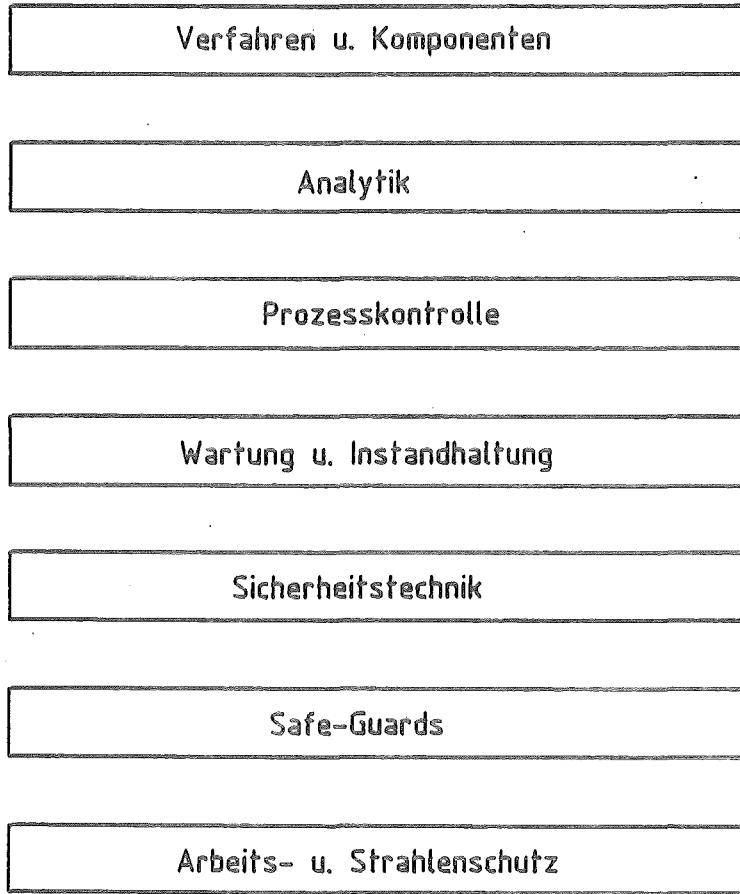


Abb. 7: Beispiel für Erfahrungen aus dem Betrieb der WAK und dessen Einfluß auf die WA-350-Planung.

Die Erkenntnisse aus der Analytik und Prozeßkontrolle, der Sicherheitstechnik, Spaltmaterialbilanzierung sowie des Arbeits- und Strahlenschutzes und vieles mehr werden in den Betriebs-Kampagnen und auch in den Stillstandzeiten gewonnen, verarbeitet und in die Planung transferiert.

Von dem in den letzten Jahren eingeführten organisatorischen Aufbau der WAK-Betriebsgesellschaft bis hin zu ihrer Programmgestaltung für die nächsten Jahre richten wir uns auf die begleitende Unterstützung der Planung der WA-350 ein. Dabei hat die WAK eine erfolgreiche Aufarbeitungs-Bilanz gemäß Abb. 8 vorzuweisen.

Die WAK wurde 1967 - 1970 vom KfK im Auftrag der Bundesregierung errichtet und von der GKW (jetzt WAK-BGmbH - 100%ige Tochter der DWK) ab 1971 betrieben. Die Ziele der WAK-Pilot-Programme sind:

- Verbreiterung der Erfahrungsbasis mit LWR-Brennstoffen
- Demonstration des Verbundbetriebes im WA-350-Fließbild
- Gewinnung von Daten für Planung und Genehmigungsverfahren
- Ausbildung von Betriebspersonal

Der Durchsatz seit 1971 beträgt über 140 t SM verschiedener BE-Typen kommerzieller deutscher KKW mit maximalen Abbränden bis zu 39 GWd/tU.

In der Betriebszeit von 1971 bis 1983 - in 12 Jahren - hat die WAK-Anlage insgesamt 45% der verfügbaren Zeit Betriebskampagnen durchgeführt (sogenannte Zeitverfügbarkeit).

Die übrige Zeit wurde überwiegend für den Einbau und die Erprobung neuer Komponenten sowie für die Wartungs- und Überwachungsarbeiten benötigt. In diese Zeit fallen Stillstände zum Einbau des neuen Auflösers 1980 (2,5 Jahre), des Iodfilters 1975/76, des Uran-Verdampfers 1978/79, des 2B-EMMA 1978/79 und der HA-Batterie 1973/74.

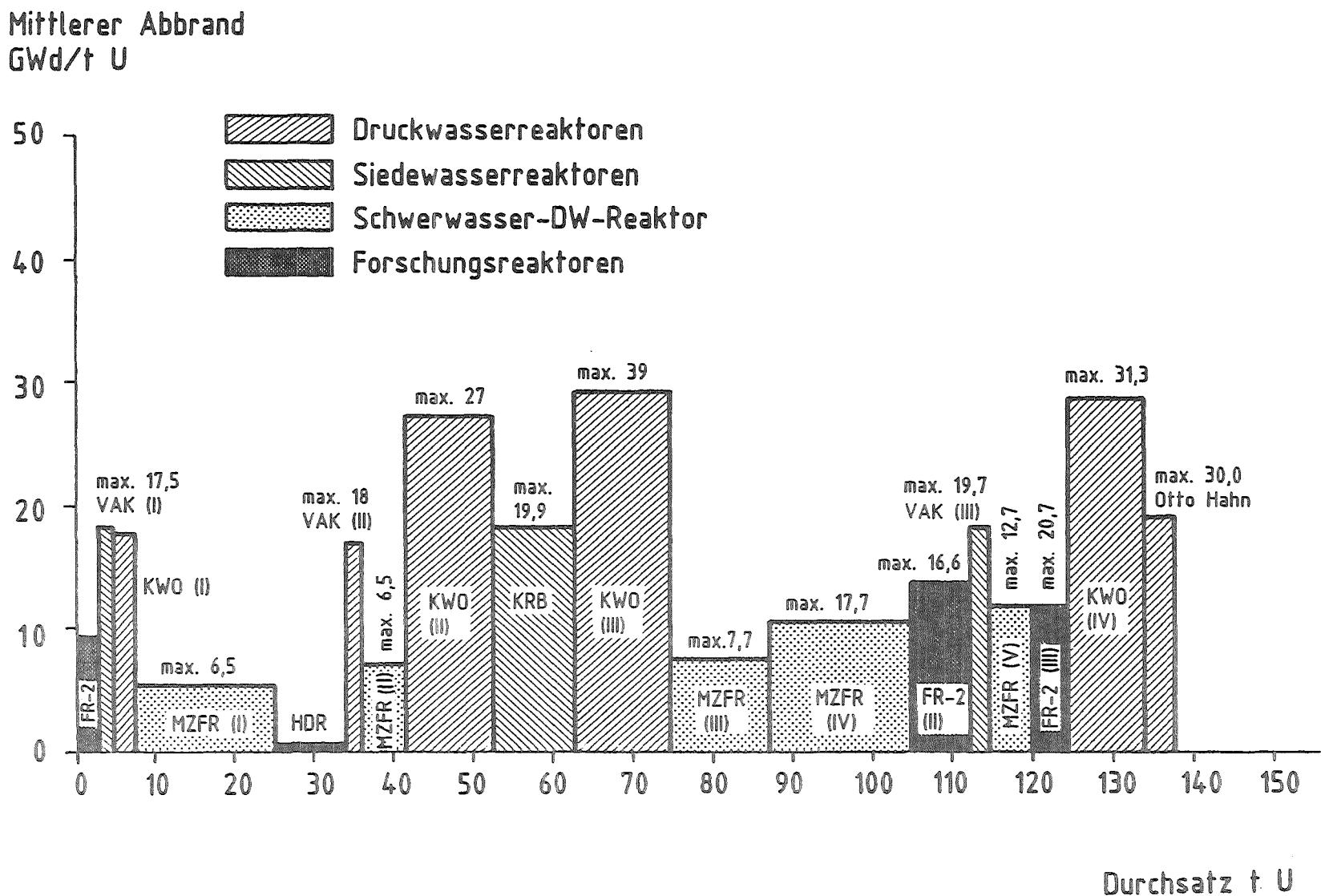


Abb. 8: Menge und Herkunft der durch die WAK durchgesetzten Kernbrennstoffe.

Diese Stillstandzeiten lieferten aus Sicht der Planung der Großanlage wichtige Erkenntnisse auf den Gebieten der Dekontaminations- und Interventions-Technik.

In den Jahren 1982 und 1983 wurde eine betriebliche Verfügbarkeit der WAK-Anlage von ca. 70% erreicht. Der Einsatz von Leistungsreaktorbrennstoff aus kommerziellen Kernkraftwerken in 3 Kampagnen sieht zukünftig so aus:

- 1985/86 - 37 t-Kampagne mit WA 350-typischem Brennstoff  
(7 Jahre Kühlzeit - 33 GWd/t)
- 1986/87 - Demonstration der WA von KWO-MOX-BE  
(verschnitten mit anderem Brennstoff)

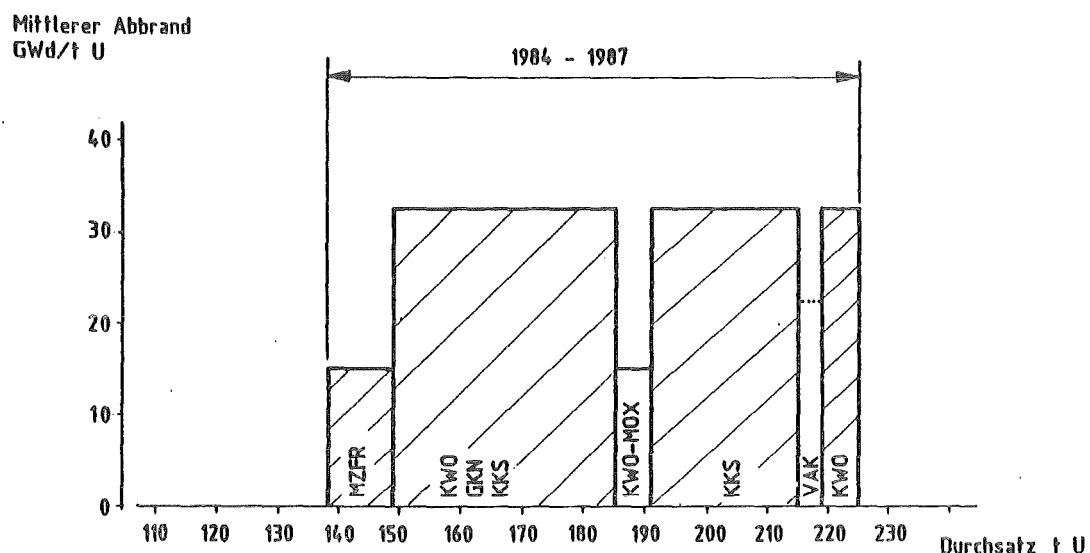


Abb. 9: Kernbrennstoffdurchsatz in der WAK für die nächsten Jahre (Planung 1984 - 1987)

Da die WAK keine HAW-Verarbeitung in Form einer Verglasungsanlage besitzt, erfolgt an anderer Stelle die technische Erprobung der notwendigen Schritte zur Abfallbehandlung. Die Aufgabe der Anlage PAMELA ist die "heiße" Demonstration der Verglasung von HAW in einem keramischen Schmelzer zu Borosilikatglas-Kokillen. Im Projekt WA-350 ist diese Technik neben dem französischen

AVM-Verfahren als Planungsgrundlage für die HAW-Verglasung vorgesehen.

Die Grundlagen für dieses Projekt wurden bei KfK/INE (Schmelzofen), KfK-IT (Fernhantierung) und im DWK-Technikum Mol erarbeitet. Das Projekt wird vom BMFT gefördert. Die PAMELA-Anlage befindet sich in der Errichtung, Ende 1984 findet die "kalte" Inbetriebnahme und 1985 die "heiße" Inbetriebnahme statt.

#### 5. Stand der Planung der WA-350

Die Hauptmerkmale der geplanten Wiederaufarbeitungsanlagen WA Wackersdorf/Dragahn sind in der Abb. 10 dargestellt.

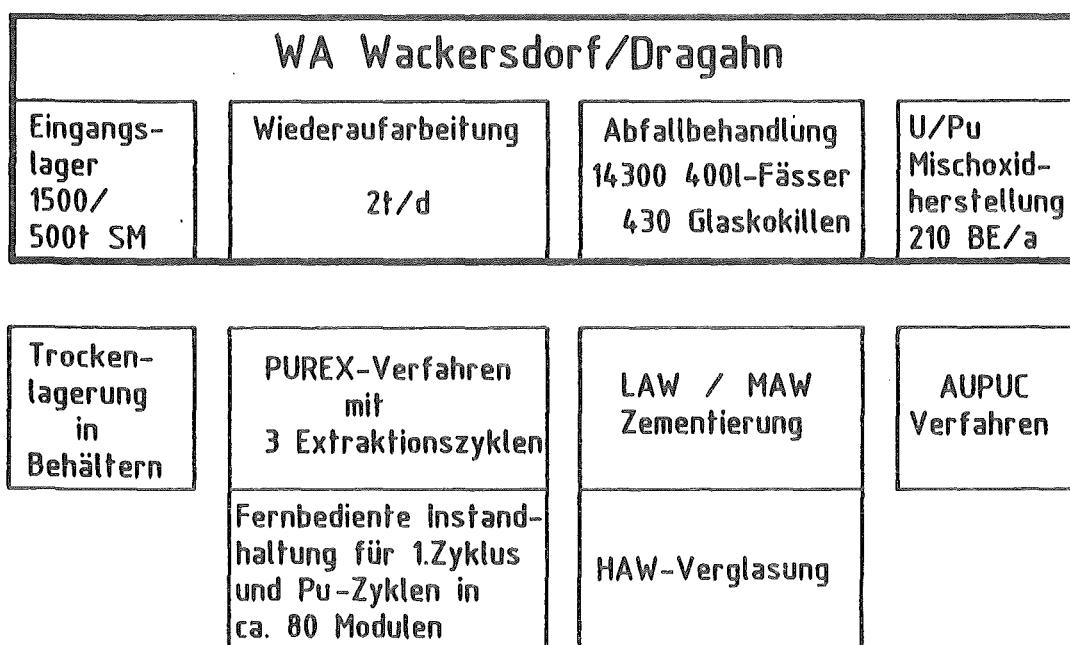


Abb. 10: Hauptmerkmale der WA-350-Planung.

Die Wiederaufarbeitungsanlage wird für einen mittleren Jahresdurchsatz von 350 t (Mittel über die ersten 10 Jahre) geplant, der nominelle Tagesdurchsatz (Auslegungsdurchsatz) beträgt 2 t pro Tag. Wir rechnen mit 235 Produktionstagen, an denen die Anlage im Mittel zu 75% verfügbar ist (Leistungsverfügbarkeit).

Die Lagerkapazität des Eingangslagers beträgt 1.500 t Kernbrennstoff in Wackersdorf bzw. 500 t in Dragahn.

Die erzeugten Produkte sind Uran- und Plutonium-Nitrat. Das Plutonium und das Uran werden zu Mischoxid-BE für den Einsatz in Leichtwasserreaktoren verarbeitet. Die 430 Glaskokillen (HAW) und 14.300 400-l-Fässer (MAW/LAW) werden pro Jahr an das Endlager abgegeben.

Als Extraktionsapparate werden Pulskolonnen im 1. Zyklus und in den Pu-Zyklen eingesetzt. Die U-Zyklen werden mit Mischabsetzern ausgerüstet. Der Grundriß des Hauptprozeßgebäudes wird in Abb. 11 veranschaulicht. Daraus wird die Aufstellung der einzelnen Prozeßsysteme deutlich. Die Entlade- und Zerlegezelle sind in Heißzellentechnik aufgeführt. Der erste Extraktionszyklus, die Pu-Zyklen und die MAW-Behandlung werden in Modulbauweise errichtet.

Im Hauptprozeßgebäude ist ebenfalls die Verglasung des hochradioaktiven flüssigen Wastes untergebracht. Dieser Betriebsteil ist in Heißzellentechnik mit fernbedienter Wartung aufgeführt. Zum Zwecke des Brandschutzes ist die Sauerstoffkonzentration in der Großzelle auf unter 8% O<sub>2</sub> abgesenkt (Inertisierung mit N<sub>2</sub>).

Im Bereich einer FEMO-Zelle sind die einzelnen Module an den Wänden entlang aufgestellt. Die Verbindungen der Module untereinander werden direkt oder über eine Wandverrohrung hergestellt. Die Verbindungen zu Bereichen außerhalb der Großzelle (Probenahme, Abgas, Make up usw.) werden über lösbare Verbindungen (Jumper) vom Kopf des Moduls zu Wanddurchführungen geführt (siehe Abb. 12).

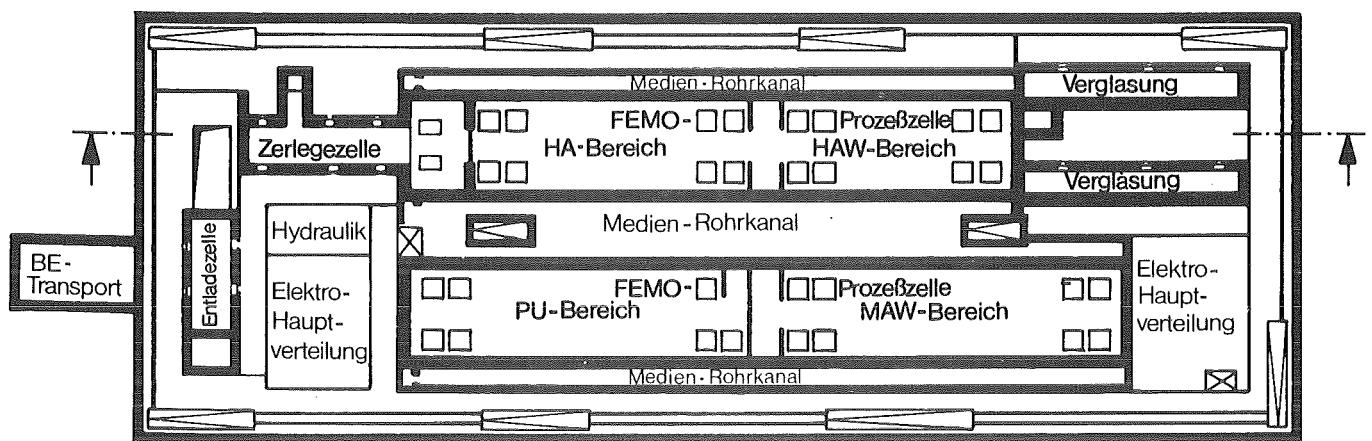


Abb. 11: Querschnitt durch das Hauptprozeßgebäude.

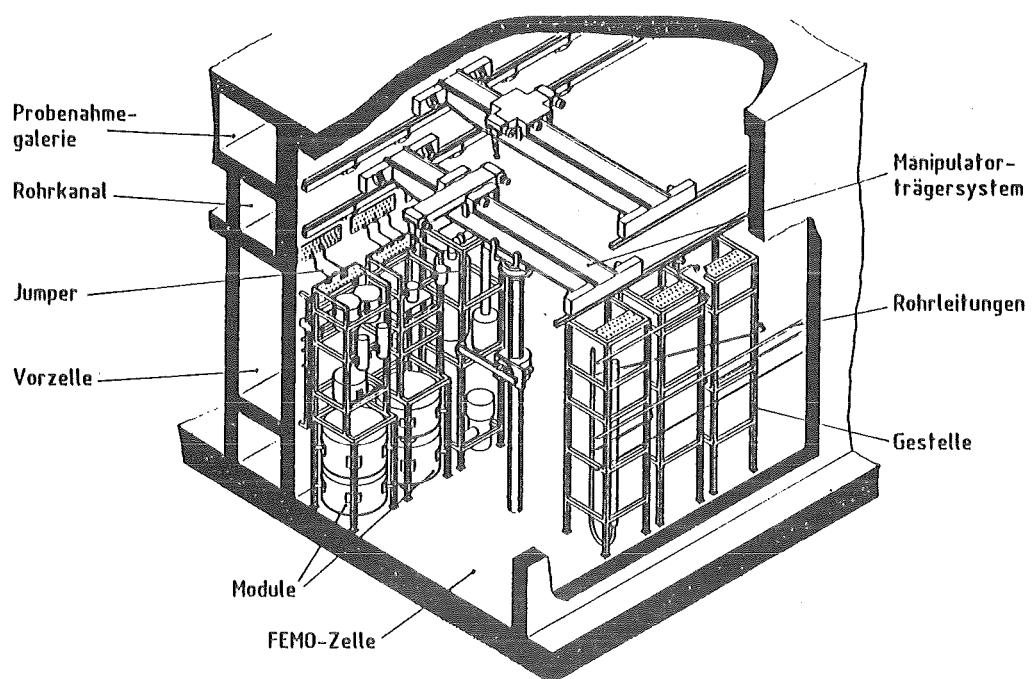


Abb. 12: Aufriß durch die FEMO-Zelle

Zur Wartung der Module dienen der im oberen Bereich der Zelle verfahrbare Kran mit ankoppelbaren Fernhantierungseinrichtungen (z.B. Schlagschrauber) sowie das Manipulator-Träger-System auf einer Ebene darunter. Die FEMO-Zelle wird technisch so ausgerüstet, daß Wartung und Reparatur einzelner Komponenten und der Austausch von Modulen betriebsgemäß durchgeführt werden können. Das erfordert einen entsprechenden Genehmigungsrahmen, in dem die notwendigen Maßnahmen ohne längere Betriebsunterbrechung durchgeführt werden können.

Das Hauptprozeßgebäude, das die wesentliche Radioaktivität in sich trägt, ist gegen Einwirkungen von außen (EVA) und innen (EVI) sicher ausgelegt. Dem trägt die Bauweise des Gebäudes und die Anordnung der Zellen und Apparate im inneren Rechnung, wie die Abb. 13 veranschaulicht.

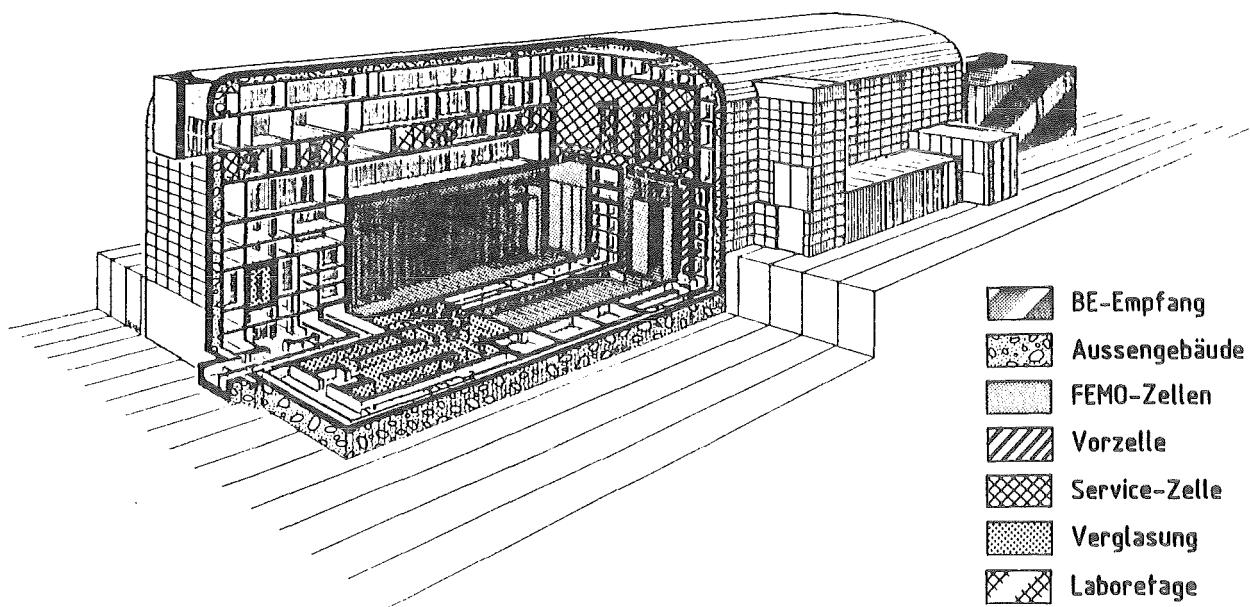


Abb. 13: Aufriß des Hauptprozeßgebäudes

Das Außengebäude (Stahlbeton) kann entsprechende Einwirkungen von außen abfangen. Die Gebäudeabmessungen betragen ca. 160 m Länge, 60 m Breite und 30 m Höhe über Gelände.

Der Stand des Projektes ist kurzgefaßt folgender; wobei die Abb 14 die Verhältnisse erläutert. Das Konzept der WA 350 ist erstellt, der Sicherheitsbericht den Behörden übergeben. In Bayern hat die öffentliche Erörterung im Februar, in Niedersachsen im März stattgefunden.

Wir erwarten im atomrechtlichen Genehmigungsverfahren die erste Teilerrichtungsgenehmigung (TEG) Anfang 1985. Auf der Genehmigungsseite muß ein vorläufiges Gesamtgutachten erstellt werden, auf der Bauseite die Errichtungsgenehmigung für das BE-Eingangslager und die Infrastruktur.

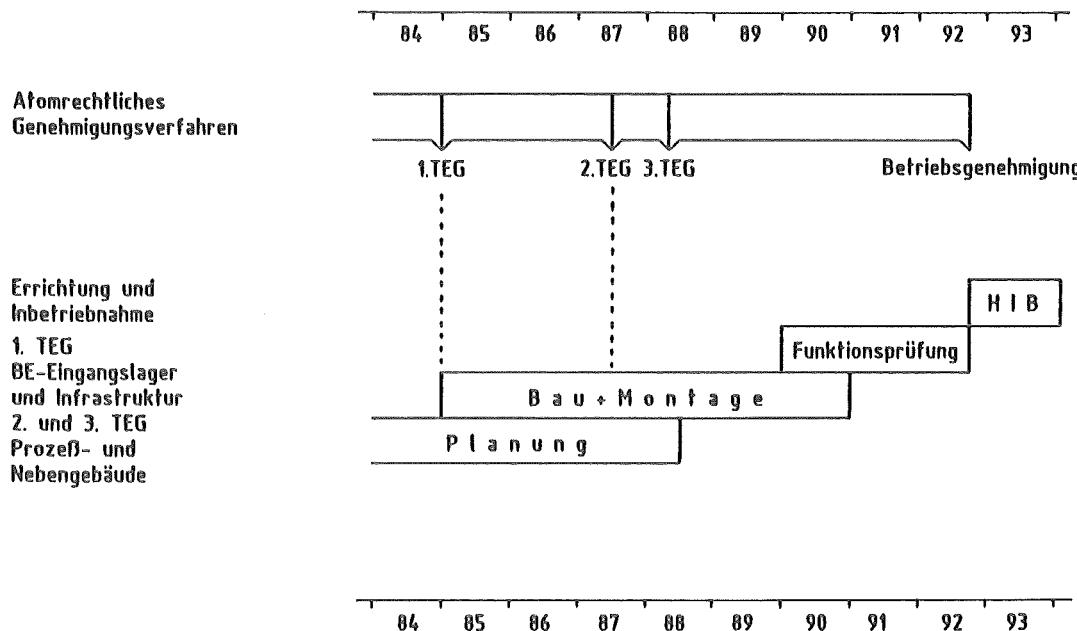


Abb. 14: Terminplan für die Wiederaufarbeitungsanlagen  
Wackersdorf/Dragahn

Entsprechend diesen Terminen laufen parallel Entwurfsplanung (bis etwa 1988) sowie Bau und Montage (bis 1990). Die kalte Inbetriebnahme mit den Funktionsprüfungen soll 1990 beginnen. Die heiße Inbetriebnahme ist für 1992 vorgesehen.

Abschließend ist festzustellen, daß die Aufarbeitung von ausgedienten BE seit über 25 Jahren industriell durchgeführt wird. Die Bundesrepublik hat frühzeitig parallel zu dem Bau von Kernkraftwerken die Entwicklung geeigneter technischer Wege zur Schließung des Kernbrennstoffkreislaufes in Zusammenarbeit mit Forschung und Industrie eingeleitet. Heute können wir auf eine 10-jährige Zusammenarbeit im PWA zurückblicken, das sich die Entwicklung der Grundlagen einer kommerziellen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage zum Ziel gesetzt hat.

Ich möchte Ihnen, auch im Namen meiner Kollegen und Mitarbeiter, für die geleistete Arbeit und Ihr Engagement danken. Es sollte uns ein wenig stolz und auch zuversichtlich machen, auf dem vorgezeichneten Weg zum erfolgreichen Bau und Betrieb einer deutschen Wiederaufarbeitungsanlage fortzuschreiten.

Wichtige Entscheidungen über den Standort der Anlage und deren Bau stehen bevor. Mit dem vorgestellten technischen Konzept der WA-350 haben wir alle unseren wichtigen Beitrag aus der Entwicklung dazu leisten können.

**Statusbericht 1984  
des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung  
des Kernforschungszentrums Karlsruhe**

**Arbeiten auf dem Gebiet der  
Wiederaufarbeitung im Institut für Radiochemie**

**Hans J. Ache**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Radiochemie**

**Karlsruhe, 20. - 21. März 1984**

**Zehn Jahre Projekt Wiederaufarbeitung bedeuten auch zehn Jahre Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung im Institut für Radiochemie.**

Dieses Jubiläum sollte daher ein Anlaß sein, einen zusammenfassenden Überblick über die Arbeiten im IRCH zu geben. Als Einleitung möge ein kurzer Rückblick in die Vergangenheit dienen. Das Institut für Radiochemie ist eines der ältesten im Zentrum. Seiner Gründung lag damals der Gedanke zugrunde, in diesem Institut spezielle Probleme auf dem Gebiet der Radiochemie und der Analytischen Chemie zu bearbeiten, die aus dem generellen Bereich der Kernenergieforschung stammen. Aus dieser Vorgeschichte ergab es sich auch, daß mit der Zeit ein recht weites Spektrum von Aufgaben, die meist in der Grundlagenforschung beheimatet waren und sich auf mehrere Projekte oder Arbeitsschwerpunkte erstreckten oder wie besonders in der Analytik Servicecharakter hatten, im Institut wahrgenommen wurde. Dies galt auch zunächst für die Mitarbeit des Instituts im Projekt Wiederaufarbeitung, wo ebenfalls methodische Grundlagen, meist in Laborversuchen, erarbeitet wurden.

Die letzten Jahre zeigten jedoch, daß auf dem Kernenergiesektor eine Grundlagenentwicklung nur dann erfolgreich sein kann, wenn sie Hand in Hand mit einer dazu gehörigen angewandten Forschung durchgeführt wird; d. h. die Möglichkeit muß gegeben sein, die im Labor gefundenen neuen Methoden und Verfahren möglichst schnell in Pilot-oder halbtechnischen Anlagen unter realistischen Bedingungen und das schließt das Arbeiten mit echten Prozeßlösungen oder Brennelementabschnitten ein, zu erproben, damit sie in der Industrie oder in den geplanten WA-Anlagen bald ihren Einsatz finden können.

Das wiederum bedeutete für die Arbeiten im IRCH, daß weitaus mehr als früher umfangreiche Versuchsanlagen und Teststände errichtet werden mußten, in denen die in grundlegenden Arbeiten entwickelten Verfahren getestet werden können.

Ein typisches Beispiel dafür sind die Arbeiten zur **Krypton-85-Fixierung**. Radioaktives Krypton-85 wird beim Zerkleinern und Auflösen des Brennstoffs freigesetzt. Es ist bisher noch nicht in der Wiederaufarbeitung zurückgehalten worden, da umfassende Untersuchungen gezeigt haben, daß die radiologische Belastung durch Krypton in der Umgebung einer Wiederaufarbeitungsanlage äußerst gering ist. Trotzdem erschien es notwendig, Anlagen für seine Rückhaltung zu entwickeln, um auch in Zukunft dem Prinzip des Strahlenschutzes entsprechen zu können, wonach die Strahlenbelastung auch

unterhalb der zulässigen Grenze so niedrig wie vernünftig erreichbar zu halten ist. Im IRCH wurden dazu zunächst Untersuchungen durchgeführt, die zeigten, daß ein Einschluß von gasförmigem radioaktivem Krypton in Druckflaschen eine Möglichkeit darstellt, die alle Bedingungen für eine Endlagerung erfüllen kann. Eine Beseitigung in fester Form erschien jedoch eine optimalere Lösung zu sein. Es wurde daher im IRCH eine Methode entwickelt, die auf der unter Endlagerbedingungen irreversiblen Fixierung von Krypton in Zeolithen beruht. Die grundlegenden Arbeiten sind bereits seit einiger Zeit abgeschlossen. Sie haben den Nachweis erbracht, daß beträchtliche Mengen von Krypton in Zeolithen sicher fixiert werden können. Der dieser Methode zugrundeliegende Prozeß ist eine Verglasung, d.h. eine hydrothermale Änderung der Gitterstruktur des Zeoliths bei höheren Drucken und Temperaturen, verbunden mit einem irreversiblen Einschluß der Gasatome in den Hohlräumen des Zeoliths. Erst bei Temperaturen über 800 °C kann durch eine weitere Gitteränderung wieder eine Freisetzung des Gases erfolgen. Laugen oder Wassereinwirkung verursachen keine Freisetzung. Diese Versuche wurden zunächst auf Laborversuche mit radioaktivem Krypton ausgedehnt und dann im Pilotmaßstab mit inaktivem Krypton erprobt. Das dazu entwickelte Verfahren ist die sogenannte **Sorbo-Einpressung mittels Einwegautoklaven** (Fig. 1). Hierbei wird der nötige Druckaufbau durch eine Erwärmung des am Zeolith adsorbierten Gases direkt im Einwegautoklaven erreicht. In dieser Weise kann ohne Hochdruckkompressor oder sonstige reparaturanfällige bewegte Teile gearbeitet werden, was dieses Verfahren besonders vorteilhaft erscheinen läßt für den Einsatz unter kerntechnischen Bedingungen.

Die **Behandlung von tritiumhaltigen Abfällen** und hier besonders von wäßrigen tritiumhaltigen Prozeßströmen ist ein zweites Gebiet, auf dem eine Entwicklungsarbeit durchgeführt wird, die sich nicht unbedingt an den heutigen bereits fest definierten Erfordernissen, sondern an zukünftigen auf die Kerntechnik zukommenden Problemen orientiert. In der geplanten 350 Jato Wiederaufarbeitungsanlage muß man mit einem jährlichen Anfall von ca. 700 m<sup>3</sup> an tritiumhaltigen Wasser aus Destillaten von Auflöserprozeßströmen mit einer spez. Aktivität von 0.1 Ci/l rechnen. Zur Zeit und für einige Zeit wird man mit einer Verpressung dieser Wässer in bestimmte geologische Formationen auskommen können. Für die Zukunft jedoch wird man auch nach anderen Lösungen suchen müssen. Dies schließt ein die Aufkonzentrierung um den Faktor 100 - 1000 und die Überführung der Konzentrate in ein endlagerfähiges Gebinde. Obwohl dieser Beitrag sich auf Fragen im Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung bezieht, sollte an dieser Stelle auch auf die Bedeutung der Tritiumbehandlung und -anreicherung im Zusammenhang mit der

Fusionstechnologie hingewiesen werden und da speziell auf die Verknüpfung mit der Tritiumtechnologie oder Blankettechnologie, wo die Frage, welche Technik z.B. bei der Rückgewinnung von Tritium aus dem tritierten Kühlwasser eines Fusionsreaktors angewendet werden kann, eine zentrale Bedeutung erlangt hat. Im IRCH befindet sich daher zur Zeit eine Pilotanlage auf der Basis des sogenannten **CE/CE-Verfahrens** (combined electrolysis/catalytic exchange) in der Erprobung. Hierbei wird auf einem hydrophoben Katalysator ein Isotopenaustausch:  $\text{HT} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{THO} + \text{H}_2$  eingeleitet, der zu einer Anreicherung des Tritiums im Wasser und einer entsprechenden Abreicherung im Wasserstoffgas führt (Fig. 2). Für den Einsatz dieser Methode in der Kerntechnik zeichnen sich bereits als besonders problematisch der Elektrolyseur und die Standzeit und Effektivität des Katalysators ab; auf beiden Gebieten wird weitere Entwicklungsarbeit notwendig sein.

Die **Dekontaminierung von Mittelaktiven Abfallströmen** ist ein anderes Gebiet, auf dem im IRCH intensive Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden. Bei der Dekontaminierung von flüssigem, wäßrigem MAW geht man derzeit so vor, daß die vereinigten MAW-Ströme nach einem Konzentrationsprozeß einer chemischen Behandlung unterworfen werden, in der das radioaktive Material so weit wie möglich entfernt wird. Gegenwärtig werden dazu hauptsächlich chemische Fällungsmethoden eingesetzt. Im IRCH wurde dazu ein anderes Konzept entwickelt. Es geht davon aus, daß es vorteilhafter wäre, eine **gezielte Dekontaminierung der einzelnen Prozeßströme** solange sie noch eine wohldefinierte Zusammensetzung aufweisen, d.h. vor ihrer Vereinigung, durch **spezifische Dekontaminationsverfahren** vorzunehmen, wobei chromatographische insbesondere Ionenaustauschersysteme im Vordergrund stehen würden.

Dieses Prinzip soll an zwei Beispielen erläutert werden. Das eine ist die **Entfernung von Aktiniden wie U, Np, Pu und den Spaltprodukten aus den basischen Natriumkarbonatlösungen**, die zur Reinigung des im Purex-Prozeß verwendeten organischen Extraktionsmittels TBP von org. Radiolyseprodukten eingesetzt werden.

Das im IRCH ausgearbeitete Verfahren geht zurück auf grundlegende Arbeiten zum Rückhaltevermögen von Ionenaustauschersäulen für Aktinide und Spaltprodukte. Ein typisches Beispiel ist das dabei gefundene ausgeprägte Rückhaltevermögen des Ionenaustauschersystems Bio - Rex-5 für Uranylcarbonatkomplexe aus basischen karbonathaltigen Lösungen und was von gleicher

Bedeutung ist, die Möglichkeit, das Uran von diesem System mit wenigen Kolonnenvolumina an 4 N HNO<sub>3</sub> quantitativ zu eluieren (Fig. 3). Ähnliche Ergebnisse liegen für die anderen Aktinide und die Spaltprodukte vor. Diese Erkenntnisse führten zu einem Verfahren zur Abtrennung der Aktinide und Spaltprodukte und deren Rückführung an geeigneter Stelle in den Purex-Prozeß, das bereits mit kleineren Mengen echten MAW getestet werden konnte (Fig. 4). Zusätzlich zu der rückgeführten Lösung entsteht als einziges anderes Produkt praktisch radioaktivitätsfreier (LAW) Abfall, der die gesamte Salzfracht der ursprünglichen MAW-Lösung enthält.

Als ein weiteres Beispiel möge die Entwicklung eines technologisch einsetzbaren Verfahrens zur Abtrennung von Cs aus den wässrigen MAW-Lösungen von Kernbrennstoffwiederaufarbeitungsanlagen dienen. Die Realisierung eines solchen Vorhabens würde die Möglichkeit bieten, den längerlebigen Aktivitätsträger Cs-137 abzutrennen, was zu einer deutlichen Einsparung an den Abschirmungskosten des endbehandelten Abfalls führen würde.

Die Voraussetzung für solch ein Konzept ist, daß das zu entwickelnde Verfahren eine möglichst große Schwankungsbreite in der Zusammensetzung der zu behandelnden Lösungen tolerieren kann, so daß sich jeglicher zusätzlicher Aufwand zur Einstellung optimaler Prozeßbedingungen wie Salzgehalt und pH-Wert der Lösung erübrigkt. Erfahrungsgemäß beschränkt sich die Cs-Verteilung auf nitrathaltige stark salpetersaure Prozeßlösungen. In grundlegenden Laborexperimenten wurde daher die Rückhaltung von Cs aus solchen Lösungen auf einer Reihe - in diesem Fall anorganischer -Ionenaustauscher untersucht. Die Ergebnisse zeigen die klare Überlegenheit des AMP-1 Systems, Ammoniummolybdatophosphat der Firma Bio-Rad, gegenüber anderen Ionenaustauschern wie Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC), hydratisiertes Antimonpentoxid (HAP) und Zirkonphosphat (ZPH), nicht nur was die Ladekapazität als solche anbelangt, sondern auch besonders was den weiten pH-Bereich betrifft, in dem mit diesem System operiert werden kann (Fig. 5-7). Auch hier verliefen die Untersuchungen mit kleineren Mengen an echtem MAW-Abfall voll zufriedenstellend.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Verfahren für den Einsatz in WA's nachzuweisen, müssen sie einer Erprobung unter realistischen Bedingungen und im größeren Maßstab unterzogen werden. Im Falle der letzten beiden Beispiele beinhaltet dies insbesondere auch den Umgang mit größeren Mengen an radioaktivem Material. Im IRCH wurde dieser Entwicklung zu größeren

Anlagen und dem sicheren Umgang mit großen Mengen radioaktivem Material in den letzten Jahren bewußt Rechnung getragen. Zum einen konnte beispielsweise gerade in der Spaltmolybdänproduktion, wo wöchentlich über 50 kCi radioaktives Material aufgearbeitet wurde, um reinstes Spaltmolybdän für nuklear-medizinische Zwecke herzustellen, wertvolles know-how in der heißen Zellentechnik und bei der Abfall- und Abgasbehandlung erworben werden. Aufbauend auf diesen Erfahrungen ist das IRCH nun in der Lage, auch technisch anspruchsvollere Aufgaben, wie die bereits oben angesprochene aktuelle heiße Verfahrenserprobung im Pilot- oder halbtechnischen Maßstab selbst durchzuführen. Zum andern wurde auch dafür gesorgt, daß durch die Ertüchtigung der Zellen der ehemaligen Isotopenstelle des IRCH in absehbarer Zeit entsprechende heiße Chemiezellen für diese Aufgaben bereitstehen werden.

An dieser Stelle sollte bereits darauf hingewiesen werden, daß eine zusätzliche und die vielleicht wichtigste Rolle, die diesen heißen Zellen zugeschrieben wird, darin liegt, daß sie die sogenannten "heißen analytischen Teststände" aufnehmen sollen.

Zunächst soll jedoch auf das **Programm der Analytik im IRCH** eingegangen werden. Aufgrund der jahrzehntelangen Arbeiten auf dem Gebiet der Analyse hochradioaktiver Proben hat sich hier im IRCH ein einzigartiger Erfahrungsschatz angesammelt. Aufbauend auf diesem know-how wurde daher in den letzten Jahren damit begonnen, moderne analytische Techniken zu entwickeln oder auch weiterzuentwickeln im Hinblick auf die speziellen Erfordernisse bei der Erfüllung der analytischen Aufgaben im IRCH. Dies führte zu einer Dreiteilung der **Aufgabenstellung im analytischen Bereich: Spezieller Analysenservice, Methodenentwicklung und F+E-Vorhaben, wo eindeutig analytische Probleme im Vordergrund stehen.**

**Analysenservice** wird oftmals als Routineangelegenheit betrachtet. Ein Blick jedoch auf die Breite der Problemstellungen wie sie sich der Analytik präsentieren und die von U-Pu Analysen bis zur Vielkomponenten-Bestimmung in Substraten verschiedenster Zusammensetzung reichen, zeigt die Komplexität der Aufgabe, die praktisch für jede Analysenserie das Ausarbeiten neuer Verfahrensweisen erfordert (Fig. 8).

Als typisches Beispiel sollen einige **Feedklärschlamm-Analysen** herausgehoben werden. Hier ist eine fast quantitative Analyse der Zusammensetzung von Proben, die von der Auflösung von LWR- und SBR-Brennelementen stammen,

gelungen. Die Resultate zeigen dabei, daß die relative Zusammensetzung der Hauptspaltprodukte Zr, Mo, Tc, Ru, Rh und Pd sich nur wenig mit der Natur und Herstellung des Brennstoffs ändert (Fig. 9).

Für die **Methodenentwicklung** wurden folgende Ziele gesetzt. Abgesehen davon, daß die Methoden sich optimal für die anliegenden Probleme, die sich aus der Wiederaufarbeitung ergaben, eignen sollten, sollten sie

1. zu einer Reduktion der benötigten Menge des oft hochradioaktiven Probenmaterials führen und sich
2. für die **In-line Analytik** eignen.

Die erste Forderung ergibt sich aus der Tatsache, daß das Arbeiten mit größeren Mengen an radioaktivem Probenmaterial kostspielige Abschirmmaßnahmen wie heiße Zellen und ähnliches erfordert, was dazu noch zeitraubende Manipulationen, wie Ein- und Ausschleusen, und dergleichen mehr verlangt sowie Probleme bei der Abfallbeseitigung bereitet. Ein Weg, die Probenmenge zu reduzieren, ist es, die Empfindlichkeit der Methode zu erhöhen, so daß kleinere Mengen mit gleich guter Statistik gemessen werden können. Ein Beispiel dafür ist die **Entwicklung der elektrochemischen Techniken** im IRCH beispielsweise zum Nachweis geringster Mengen Technetium sowie die **Laserfluorimetrie für Urananalysen** und evtl. für Pu-Bestimmungen. Diese letztere Methode erlaubt den Nachweis von ppb Mengen U und ist damit wohl die derzeit höchstempfindliche Nachweismethode für Uran. Ein Nachteil dieser Methode war es bisher gewesen, daß die Fluoreszenz-Lösung durch die Anwesenheit von bestimmten Verunreinigungen sowie von Änderungen in der Säurekonzentration und Temperatur beeinflußt wird. Um diese Störeffekte auszuschalten, wird zur Zeit die sogenannte "time resolved" oder **zeitaufgelöste Laserfluorimetrie** entwickelt, die eine vollautomatische Quenchkorrektur erlauben wird (Fig. 10).

Ein zweites Beispiel für diese Entwicklungsrichtung ist das Vorhaben, das es sich zum Ziel gesetzt hat, einen **optischen Vielkanalanalysator** für die **ICP-Emissionsspektroskopie** bereitzustellen. Hier ist daran gedacht, das sequentielle Detektorsystem durch eine Anordnung von Photodiodearrays zu ersetzen, die simultan einen größeren Wellenlängenbereich aufnimmt. Dadurch reduziert sich die Analysenzeit um einen Faktor von ca. 50-100. Da bei dieser Technik die Probenmenge direkt proportional zur Analysenzeit ist, ergeben sich auch für die benötigten Probenmengen die gleichen Einsparungen. Es ist daran gedacht, dieses

OMA (optical multichannel analyzer) System auch bei der im IRCH gegenwärtig getesteten **Laserramanspektroskopie** einzusetzen. Diese letztere Technik ist eine Molekülspektroskopie und erlaubt z.B. verschiedene Ionenkomplexe des Urans nachzuweisen und die Bestimmung von Spuren organ. Verbindungen wie Dibutylphosphat und anderen Radiolyseprodukten des Tributylphosphats in Prozeßlösungen (Fig. 11).

Es ist ferner beabsichtigt, das Potential dieser **Techniken in Verbindung mit moderner Lichtleiteroptik als in-line Instrumente zur Überwachung und Prozeßkontrolle in Wiederaufarbeitungsanlagen** zu testen. Obwohl in-line Instrumente oder Durchflußmonitore sicher nicht in allen Punkten herkömmliche Analysentechniken ersetzen können, so ist doch zu erwarten, daß sich in-line Analytik auf Dauer an vielen Stellen durchsetzen wird. Die Vorteile liegen darin, daß diese Messungen nicht nur wesentlich einfacher, ohne Probenahme und ohne Abfall zu hinterlassen, und damit kostensparender und ohne Strahlenbelastung des Personals durchgeführt werden können, sondern auch eine real-time Information geben können. Eine solche sofort zur Verfügung stehende Information wird sich in Zukunft bei der Prozeßsteuerung, die bei der Aufarbeitung nur kurz abgekühlter SBR-Elemente eingesetzt wird, als besonders wichtig erweisen.

Ein anderer Ort, wo auf in-line Instrumentierung ganz sicher nicht verzichtet werden kann, sind z.B. die **Überwachungsmonitore von Pulskolonnen im hochradioaktiven Teil der Wiederaufarbeitungsanlage**. Solche Monitore, basierend auf Neutronenmessungen werden zur Zeit im IRCH als **Hafnium-, Akkumulations- und Konzentrationsmonitore** getestet (Fig. 12). Hierbei läßt sich die Position und die Unversehrtheit der Hf-Siebplatten, die gleichzeitig als heterogenes Neutronengift dienen, durch einen Abfall des Neutronenflusses bei aktiven Neutronenmessungen mit Cf-252 Quellen nachweisen, während eine Ablagerung von Kernbrennstoff insbesondere Pu durch einen Anstieg der Zahl der thermischen Neutronen in einer passiven Messung beobachtet werden kann. Da zwischen dem Verhältnis von therm. und epitherm. Neutronenfluß und der Kernbrennstoffkonzentration in der Lösung eine Beziehung besteht, ist auch diese durch entsprechende Messungen zugänglich.

Für alle diese Methoden gilt jedoch, daß auch die beste Erprobung unter Laborbedingungen nicht die heiße Erprobung unter realistischen Verhältnissen, d.h. mit echten Prozeß- oder Abfallströmen, ersetzen kann.

Dies unterstreicht die entscheidende Bedeutung des **Aufbaus der "heißen analytischen Teststände"** in den IRCH-Zellen. Um eine realistische Prüfung der im IRCH entwickelten analytischen Techniken zu ermöglichen, muß man dabei in der Lage sein, einzelne Prozeßschritte durch die Ergebnisse der Analysen kontrollieren zu lassen, d.h. man muß einzelne Phasen des WA-Prozesses unter realistischen Bedingungen mit echten Brennstofflösungen in den Zellen durchtesten können.

Der Aufbau eines solchen Teststandes ist im Gange und es ist zu hoffen, daß die Mitarbeiter der Analytik ihre Techniken in absehbarer Zeit an diesen Testständen erproben können. Es sollte noch hinzugefügt werden, daß wiederholt von auswärtigen Beratern des Zentrums darauf hingewiesen worden ist, daß bei der In-line Instrumentierung und Laborautomatisierung und der Entwicklung der dafür benötigten Techniken ein großer Nachholbedarf besteht. Mit der Einrichtung eines solchen Teststandes, der sicher einen Aufwand und Arbeit erfordert, wird nunmehr dieses für die Wiederaufarbeitung wichtige Gebiet effizient bearbeitet werden können und damit dieser Forderung Genüge getan werden.

Im Anschluß daran sollen noch die Vorhaben vorgestellt werden, bei denen hauptsächlich analytische Techniken im Vordergrund stehen. Dazu gehören innerhalb PWA in erster Linie systematische Untersuchungen zum **Verhalten von Lösungen der Spaltproduktelemente Ru, Rh, Pd, Tc, Mo und Zr**, die auch die Hauptkomponenten des Feedklärschlams sind, unter den Bedingungen der Kernbrennstoffauflösung. Röntgenfluoreszenzspektroskopie, photometrische Trübungsmessungen und vor allem die bereits erwähnten Laser-Raman-Makro- und Mikrotechniken, die eine Erkennung und Identifizierung von Ionenaggregaten in Lösung als Hydrolyse oder Fällungsvorstufen wie auch die Zusammensetzung von Mikropartikeln erlauben, werden hierbei eingesetzt (Fig. 13).

Ein weiteres Vorhaben befaßt sich mit der Frage der molekularen **Zusammensetzung der Filterniederschläge**, die bei der Abfallverbrennung in der HDB entstehen und oftmals zu Filterverstopfungen führen. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen Zusammenhang zwischen den Verbrennungsbedingungen und der Natur und Menge der auf den Filtern abgeschiedenen Produkte herzustellen und damit eine Optimierung der Verbrennungsbedingungen zu erreichen.

An diesen zwei Beispielen läßt sich bereits erkennen, daß ein großer Teil der im IRCH zu behandelnden Probleme nur mit **Techniken der Oberflächenchemie oder -analytik** gelöst werden kann. Mitte 1982 wurde daher im IRCH mit dem Aufbau der Arbeitsgruppe Oberflächenchemie und -analytik begonnen, die sowohl grundlegende als auch anwendungsorientierte Arbeiten durchführt.

Eine sinnvolle Aussage über die Zusammensetzung oder Beschaffenheit von Oberflächen kann aber meistens nur durch die Zusammenwirkung verschiedener Oberflächenuntersuchungstechniken erreicht werden. Die im IRCH für diese Untersuchungen vorhandenen Methoden sind in einer Übersicht zusammengefaßt (Fig. 14). Der derzeitige Stand der ESCA, Auger und SIMS-Einrichtung ist auf Fig. 15 zu sehen. Mit dieser Ausrüstung wurden eine Reihe von Aufgaben aus dem Bereich Wiederaufarbeitung durchgeführt. Dazu gehörten in erster Linie die **Untersuchungen zur Auslaugung von verglasten HAW (Simulaten)**. In Zusammenarbeit mit INE wurden bereits seit längerem Analysen von Auslauglösungen vorgenommen, in denen die herausgelösten Spaltprodukte bestimmt wurden. Nunmehr werden direkt mittels Auger-spektroskopischen und ESCA-Untersuchungen Tiefenprofile für diese Radionuklide in den ausgelaugten Glasoberflächen vorgenommen.

In ähnlicher Weise hat sich die Oberflächengruppe des IRCH an **Untersuchungen der strahleninduzierten Korrosion von Titanoberflächen** in Q-Lösungen beteiligt, wo gezeigt werden konnte, daß in Gegenwart von intensiver Strahlung Magnesium stammend aus der Q-Lösung in größeren Mengen in Form einer MgO-Schicht auf der Oberfläche abgelagert wird, im Gegensatz zu Proben, die keiner Strahlung ausgesetzt waren und wo nur eine TiO<sub>2</sub>-Schicht gefunden wurde.

Bei der Fortführung der Oberflächenuntersuchungen ist als zweite Ausbauphase eine Erweiterung der ESCA, Auger und SIMS-Anlage vorgesehen, die auch die **Untersuchung von radioaktiven Proben** erlaubt. Dazu erfolgt die Probenvorbereitung in einer speziellen Probenkammer und eine Überführung der Probe in einem Transfergefäß unter Hochvakuum, zu der entsprechenden Geräteeinheit (Fig. 16). Große Bedeutung kommt auch einer separaten SIMS-Einheit zu. In einer solchen Einheit kann ein Ionenstrahl auf eine Probe kleinsten Durchmessers gerichtet werden und diese ionisieren. Dazu sind nur geringste (ng) Mengen von Probenmaterial erforderlich. Zur anschließenden Massenspektrometer-Analyse reichen Mengen von einigen Femrogrammen (10<sup>-15</sup> g) aus, die durch Verdampfen der Probe durch den Ionenstrahl in den Analysator gelangen. Es ist beabsichtigt,

diese Technik in Verbindung mit der Isotopenverdünnungsanalyse zu einer quantitativen Analyse für die **Isotopenbestimmung von Transurannukliden im abgebrannten Brennstoff** im Zusammenhang mit Kritikalitäts- und Sicherheitsfragen zu entwickeln.

Abschließend soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß im Rahmen dieses Beitrags nicht alle derzeitigen oder früheren Arbeiten des Instituts angesprochen werden konnten. Er soll jedoch dem Leser die Tendenz des Arbeitsprogramms vermitteln und zugleich einen Ausblick auf die geplanten Aktivitäten des IRCH geben.

Der Autor dieses Artikels möchte als persönliche Bemerkung noch hinzufügen, daß die Mitarbeiter des IRCH und auch der Autor die Zusammenarbeit mit dem Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung stets als äußerst erfreulich und stimulierend empfunden haben und er möchte damit heute hier seinem Wunsch auf weitere Jahre erfolgreicher Zusammenarbeit Ausdruck geben.

**Fig. 1 Sorbo-Einpressung von Krypton**

1. Schritt: Der Einwegautoklav mit Zeolith wird evakuiert.
2. Schritt: Das Ventil zwischen Kr-Vorratsgefäß und Einwegautoklav geöffnet. Die Absorption des Kr erfolgt am Zeolith.
3. Schritt: Das Ventil wird geschlossen, der Einwegautoklav auf 390 °C erhitzt, wobei der Druck auf ca. 300 bar ansteigt. Der überwiegende Teil des Kr wird dabei durch hydrothermale Umlagerung des Zeolithgitters im Zeolith fixiert.
4. Schritt: Das nicht fixierte Kr wird in das Vorratsgefäß zurückgeführt.

**Fig. 2 Schematische Darstellung der Pilotanlage zur Tritiumanreicherung in Prozeßwässern einer Wiederaufarbeitungsanlage.**

In einem Elektrolyseur wird tritiumhaltiges Wasser in HT und O<sub>2</sub> gespalten. Das gasförmige HT wird im Gegenstrom mit der Feedlösung (tritiertes Wasser) auf einem hydrophoben Katalysator (Pt oder Pd in Teflonmatrix) in Kontakt gebracht. Es erfolgt eine Tritiumanreicherung im flüssigen Wasser und gleichzeitig eine Abreicherung im gasförmigen Wasserstoff, die im letzteren Fall praktisch quantitativ ist. Das HTO Konzentrat wird abgenommen. Das H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> verbrannt und zurückgeführt.

**Fig. 3a Uranrückhaltung aus Carbonatmedien.**

Die Retention R (in %) ist als Funktion der Beladungskapazität (in mgUran pro kg Austauscherharz) aufgetragen für die verschiedenen Austauscherharze. Die Daten beziehen sich auf eine  $2 \cdot 10^{-2}$  molare Urancarbonatlösung (pH = 9).

**Fig. 3b Elutionsausbeute ( $A_U$  in %) als Funktion der verwendeten Menge Elutionslösung (4 M HNO<sub>3</sub>) in Einheiten von Kolonnenvolumina für die verschiedenen Ionenaustauschersysteme.**

**Fig. 4 Fließschema zur Dekontamination carbonathaltiger MAW-Abfalllösungen.**

Bei der Abtrennung der Aktinoiden und Spaltprodukte und ihrer Rückführung aus der basischen TBP-Waschphase wird das hydrolysierte

Pu(IV) und der größte Teil der Spaltprodukte in einer Durchlauffiltration auf einer 2  $\mu$  dicken Sintermetallfritte zurückgehalten, während der größte Anteil des Chroms und des Neptuniums zusammen mit dem im Filtrat noch verbleibenden Plutonium (~ 1 %) und Spaltprodukten (~ 10 %) als komplexe Carbonatspezies am Austauscher fixiert werden.

Die anschließende Rückgewinnung der fixierten bzw. filtrierten Aktinoide und Spaltprodukte erfolgt mit 4 M HNO<sub>3</sub>. Dabei durchläuft das Elutionsmittel zunächst die beladene Kolonne und danach den Filter. Die aufgefangene Lösung enthält mehr als 99 % der abgetrennten Nuklide.

Fig. 5 Cäsium-Rückhaltung in [%] an AMP-1 als Funktion der Austauscherbeladung [g Cs/kg AMP-1] bei verschiedenen H<sup>+</sup>-Konzentrationen (von pH 9.5 bis ca. -0.9) ( $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

Fig. 6 Cäsium-Rückhaltung in [%] an NCFC in Abhängigkeit von der Austauscherbeladung [g Cs/kg NCFC] bei verschiedenen H<sup>+</sup>-Konzentrationen (von pH 12.5 bis ca. -1.0) ( $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

Fig. 7 Cäsium-Rückhaltung in [%] an ZPH in Abhängigkeit von der Austauscherbeladung [g Cs/kg ZPH] bei verschiedenen H<sup>+</sup>-Konzentrationen ( $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

Fig. 8 Vergleich der Einsatzmöglichkeiten verschiedener Analysentechniken für U und Pu Bestimmungen als Funktion der vorliegenden U oder Pu-Konzentrationen in g pro 100 g Matrix.

Fig. 9 Relative Zusammensetzung der Hauptspaltprodukte Zr, Mo, Tc, Ru, Rh und Pd in Proben, die nach der Auflösung von LWR- oder SBR-Brennelementen erhalten werden.

Fig. 10 Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung bei der zeitaufgelösten Laserfluorimetrie zur Messung von U (und Pu) in Lösungen.

Fig. 11 Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung der Laser-Raman-Spektroskopie und ICP-Simultan-Emissionsspektroskopie (OMA = Optical Multichannel Analyser).

Fig. 12 Schematische Darstellung der verschiedenen Neutronenmeßmethoden.

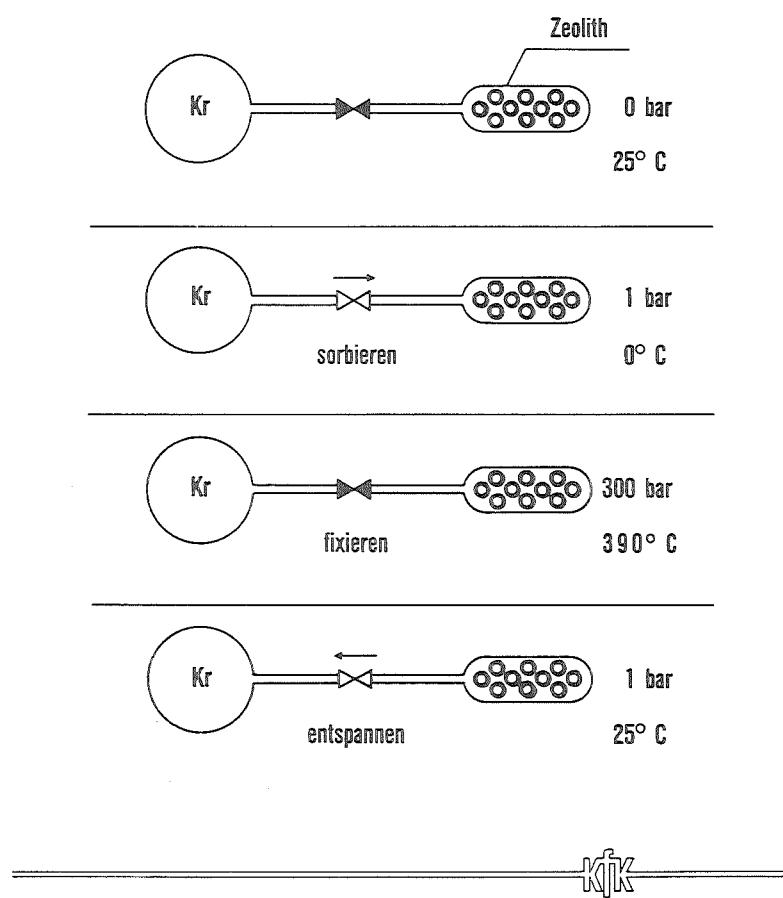
Fig. 13 Schematische Darstellung der Laser-Raman-Mikrosonde.

Ein Teil der zu untersuchenden Probe wird in einer definierten Position auf einem Objektträger mit dem Laserlicht angestrahlt. Das resultierende Ramanlicht wird in der üblichen Weise in einem Monochromator analysiert und aufgezeichnet.

Fig. 14 Übersicht über die im IRCH vorhandenen Techniken zur Oberflächenanalyse.

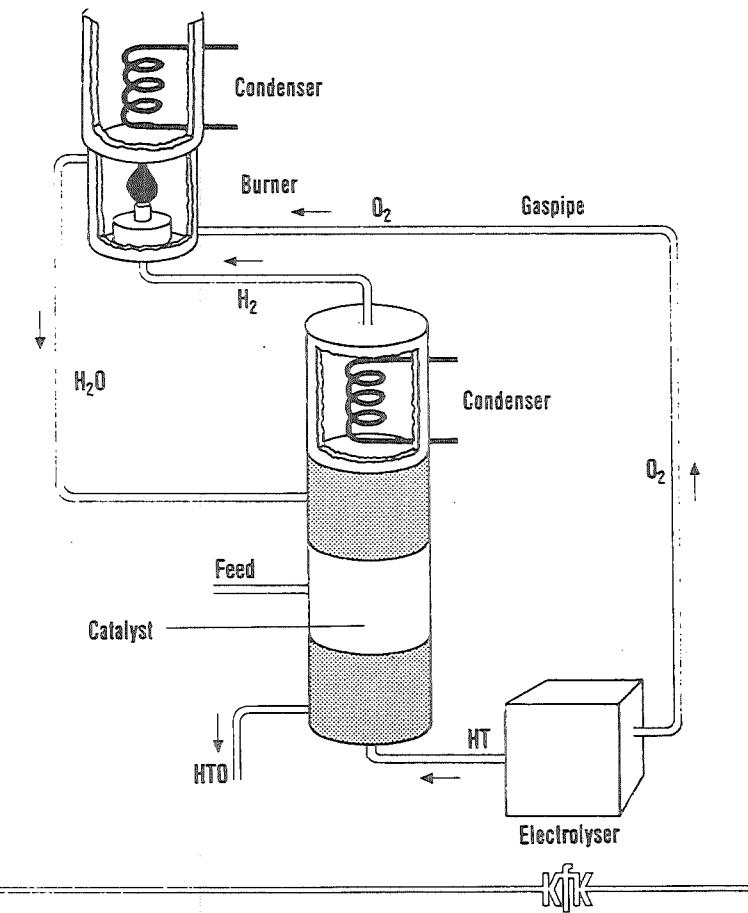
Fig. 15 Schematische Darstellung der zur Zeit im IRCH eingesetzten XPS-AES-SIMS-Anlage.

Fig. 16 Schematische Darstellung der zur Zeit im IRCH im Aufbau befindlichen erweiterten XPS-AES-SIMS-Anlage zur Untersuchung radioaktiver Proben.



Sorbo-Einpressung von Krypton

Fig. 1



Combined Electrolysis / Catalytic Exchange  
[CE / CE]

Fig. 2

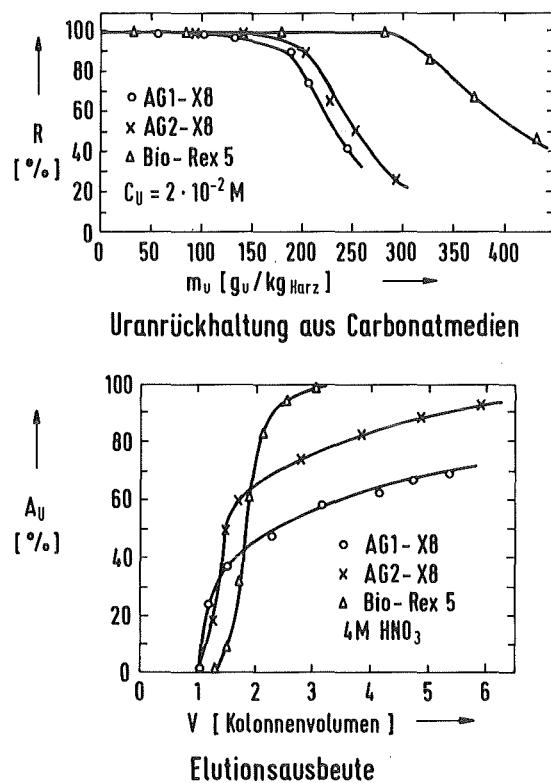


Fig. 3

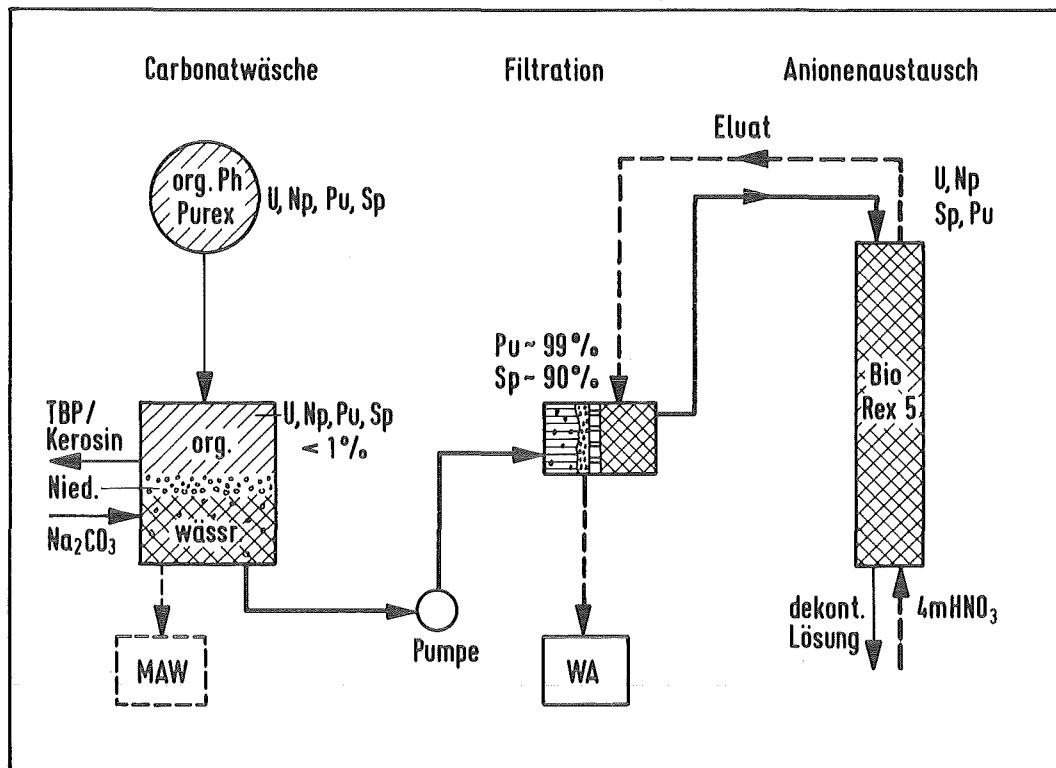


Fig. 4

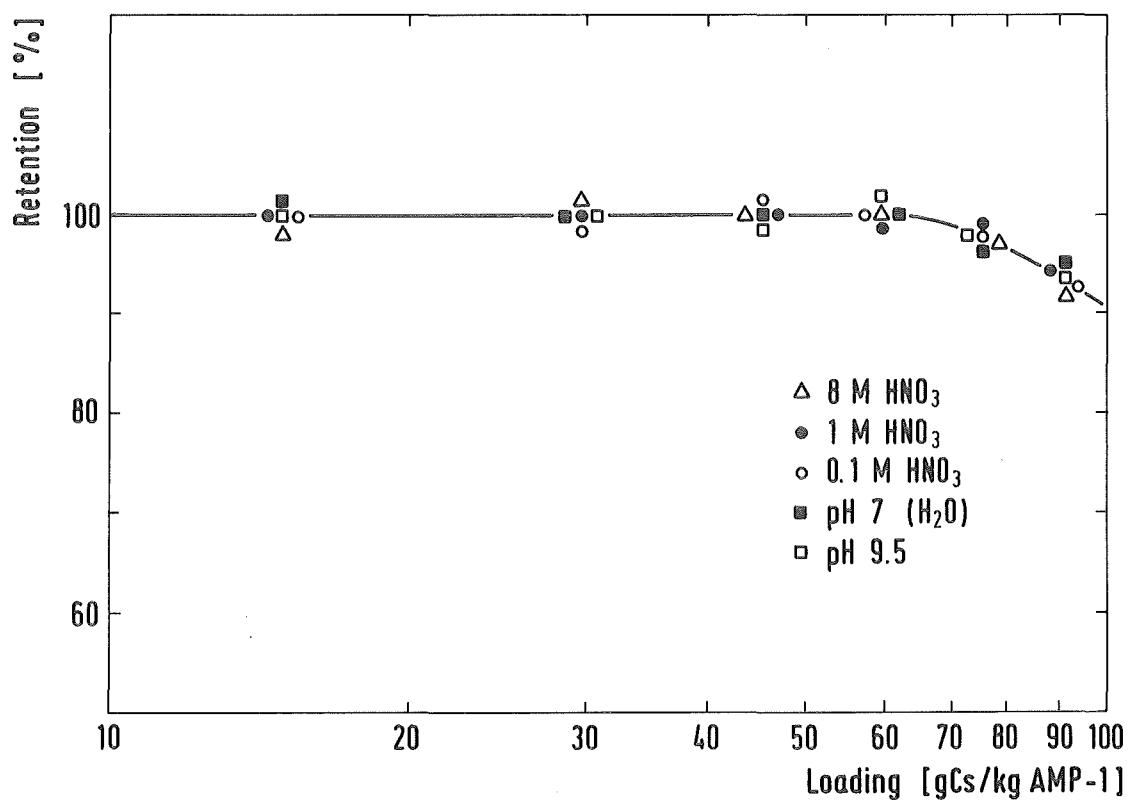


Fig. 5

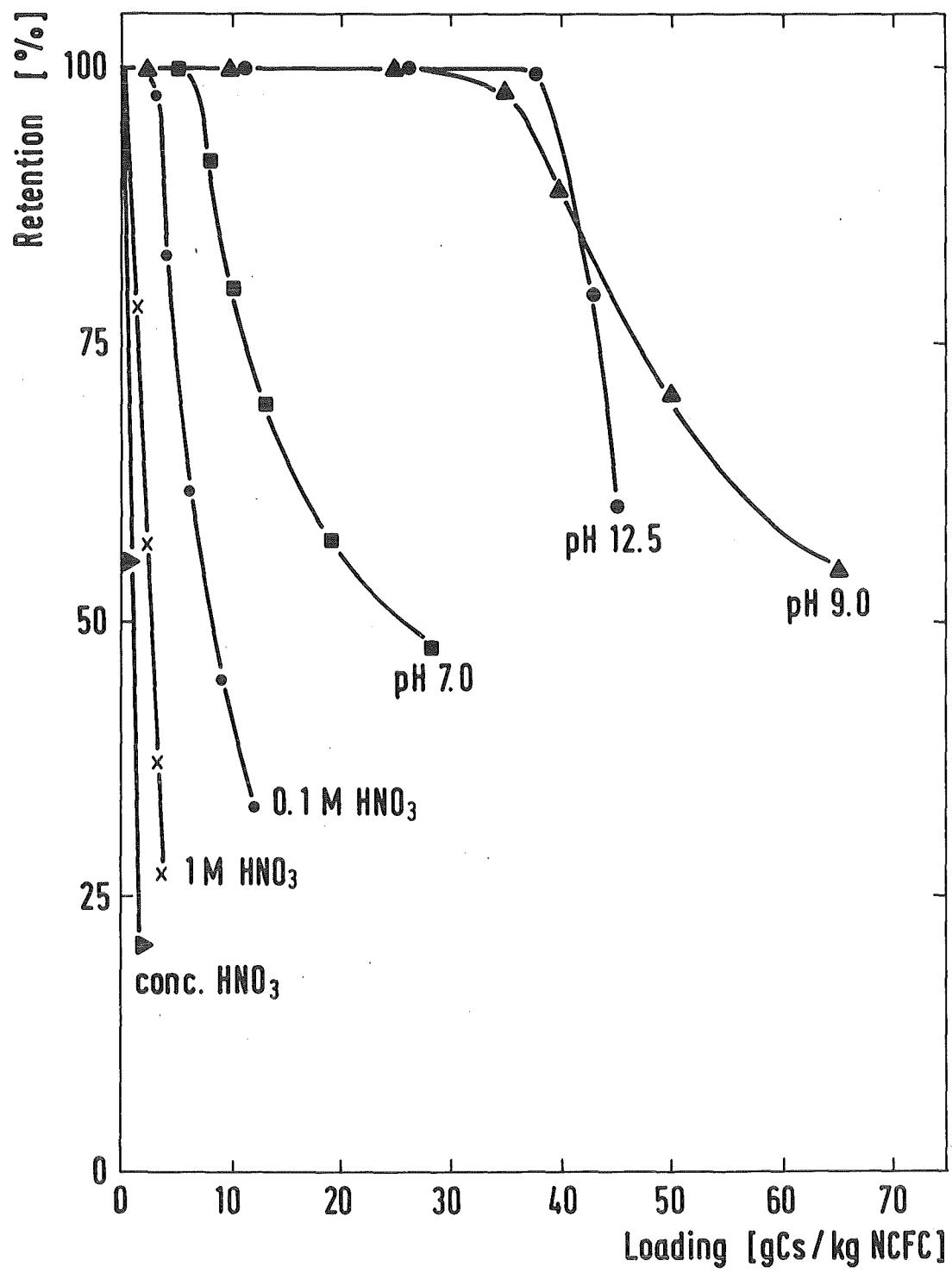


Fig. 6

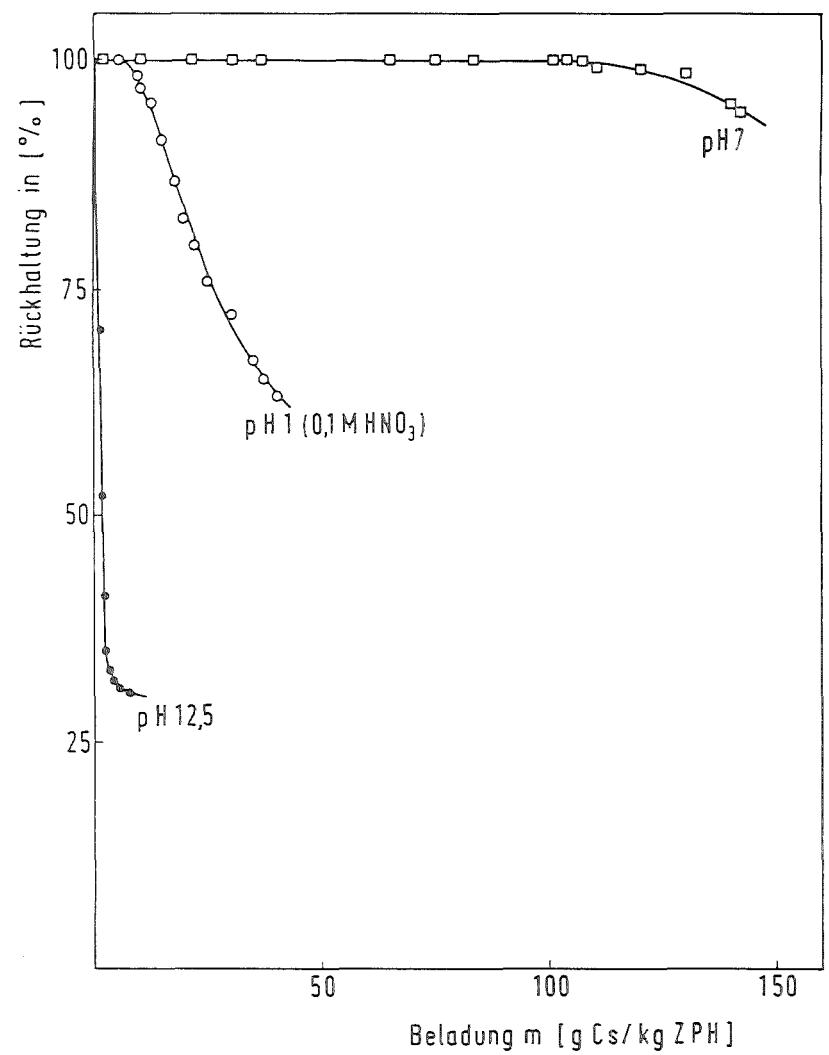
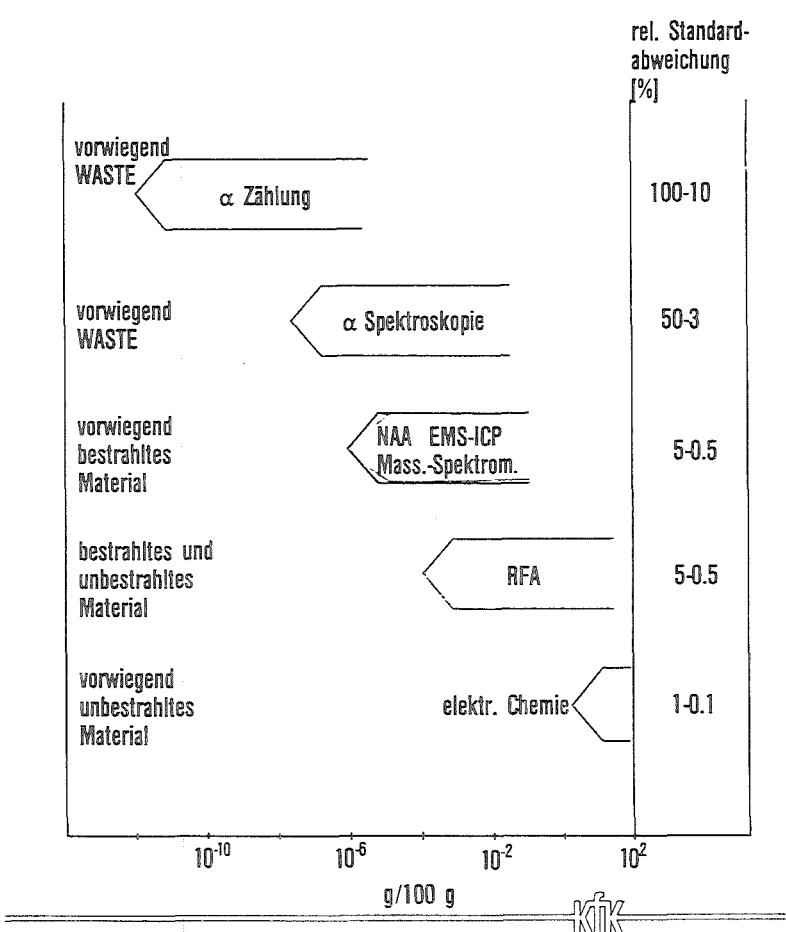
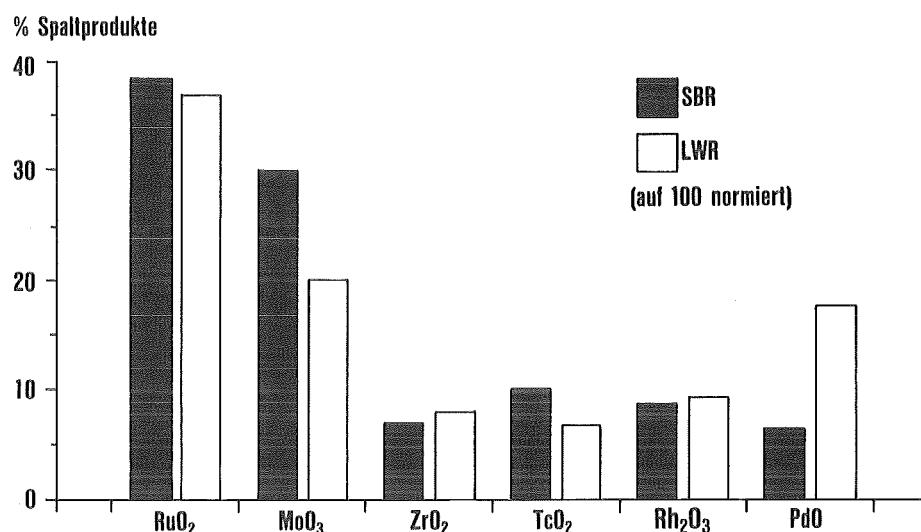


Fig. 7



U-Pu Analysentechniken

Fig. 8



Gewichtsprozente der im FKS analysierten Spaltprodukte

Fig. 9

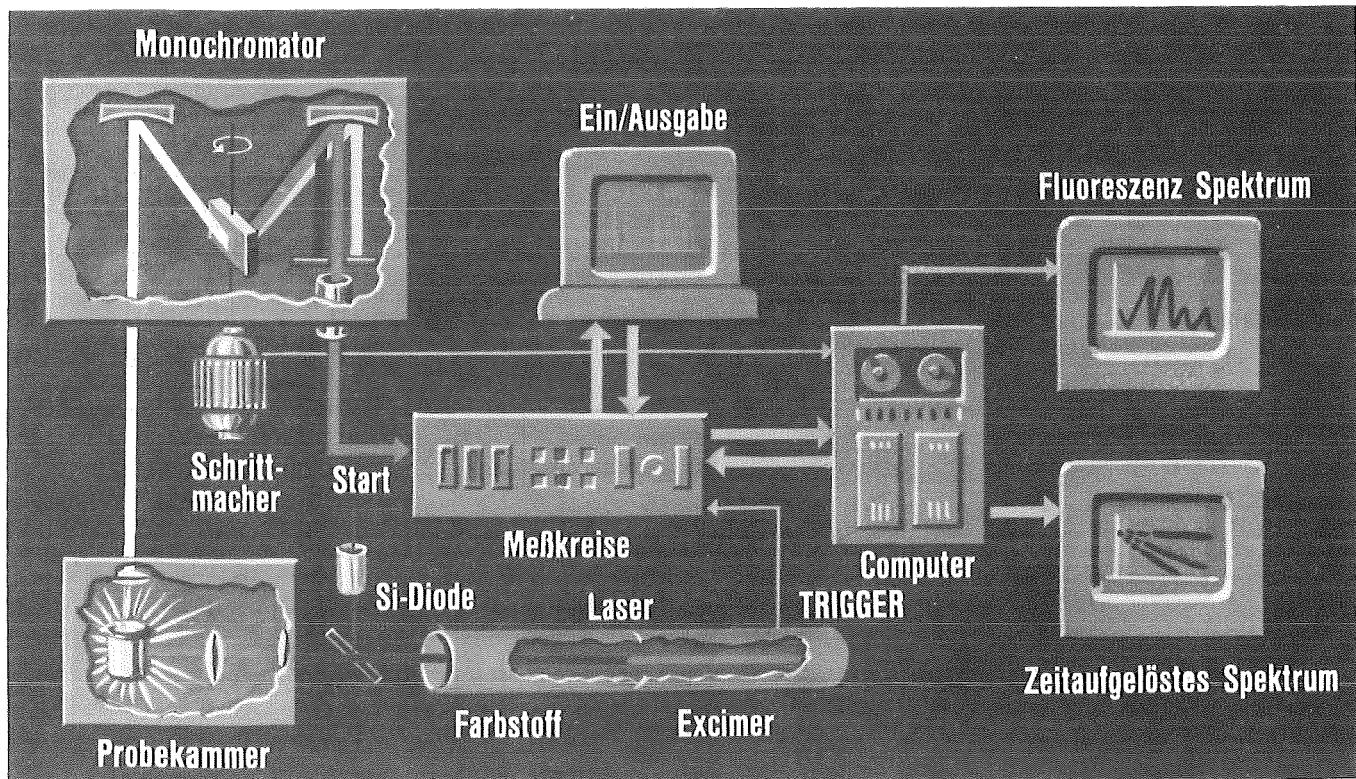
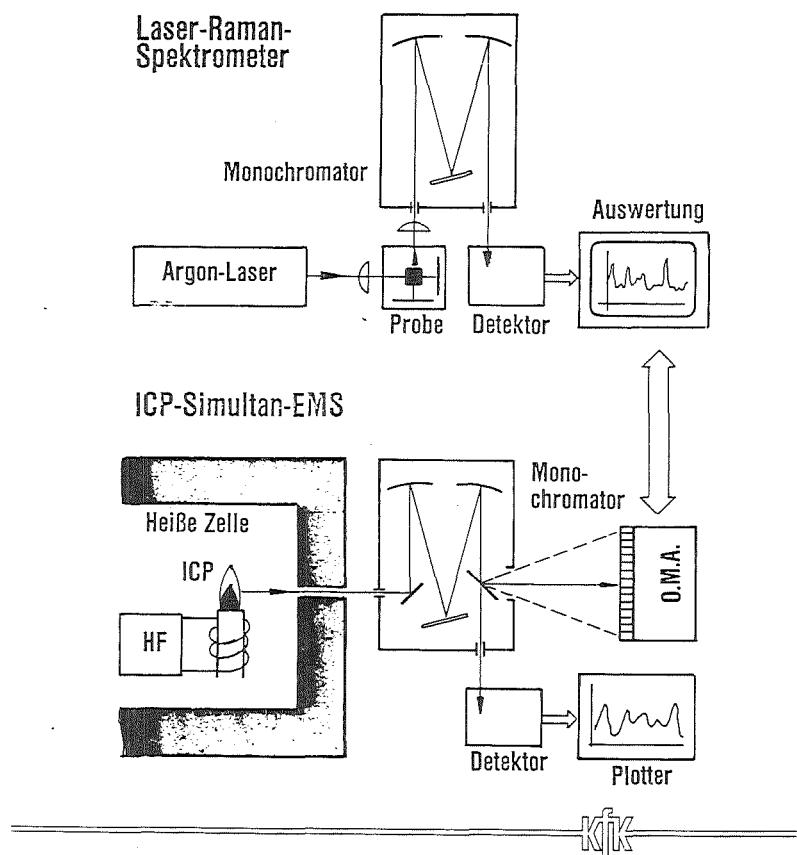
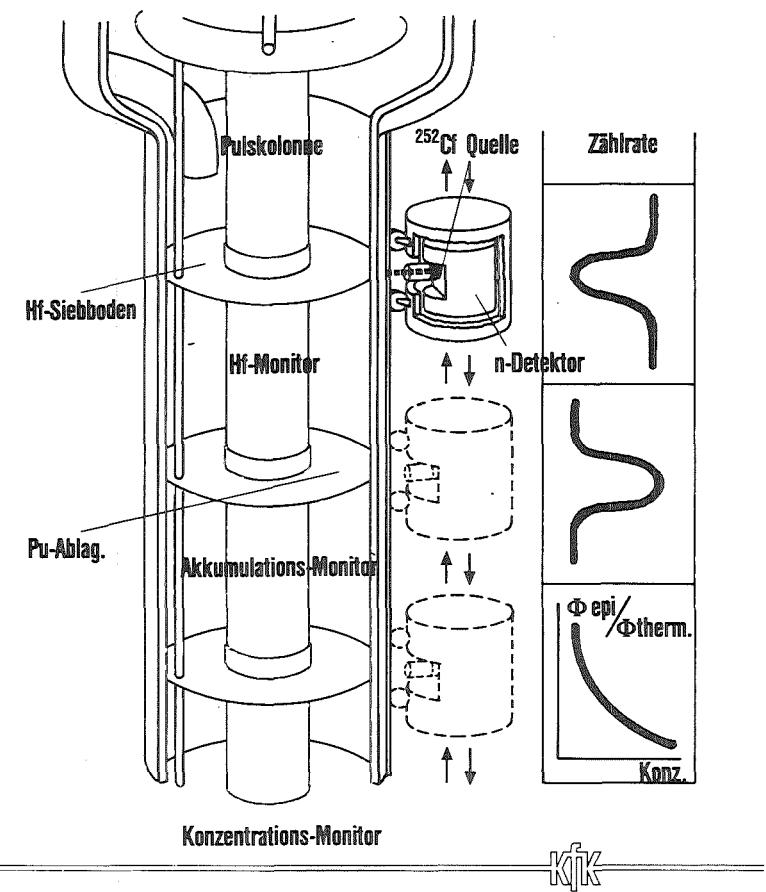


Fig. 10 Laserfluorimetrie



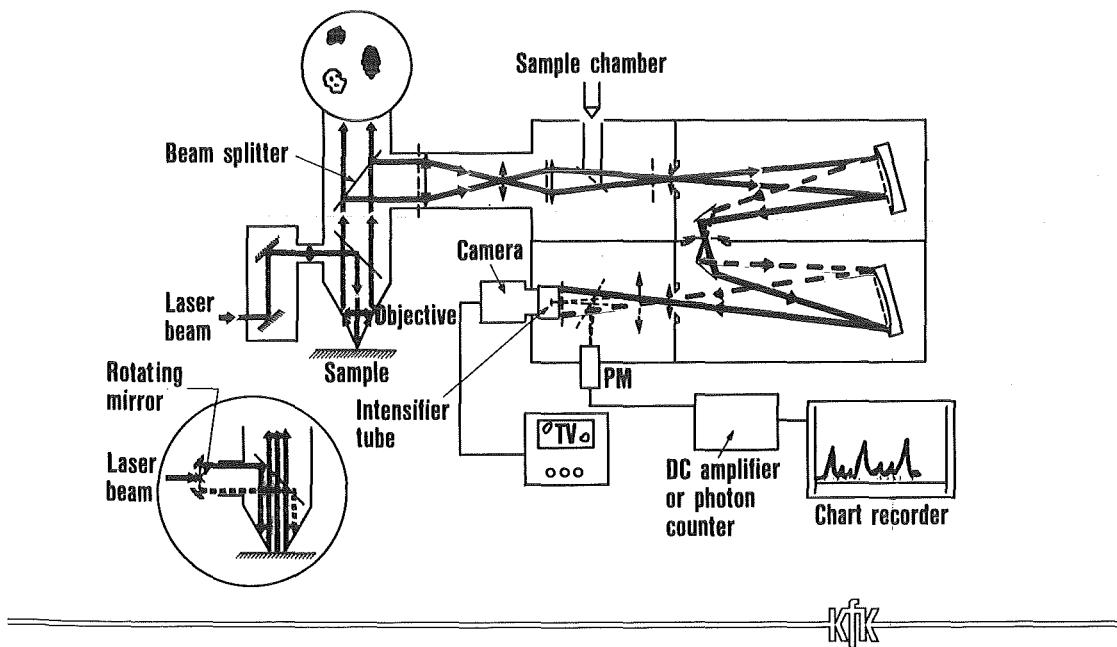
Spektrometer-Entwicklungen

Fig. 11



In-line-Instrumentierung

Fig. 12



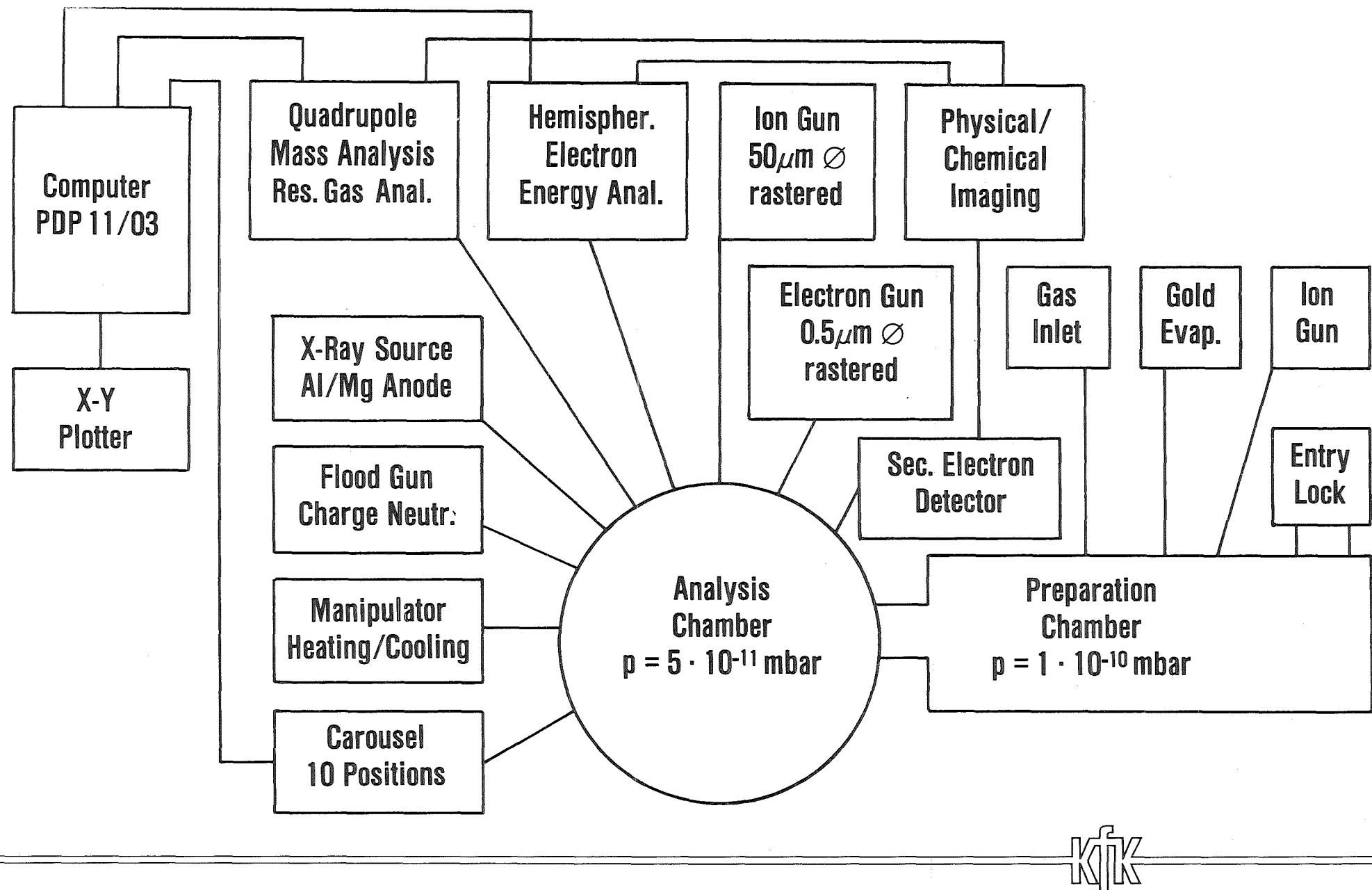
Schematic of the MOLE

Fig. 13

## **Techniques Available for Surface Analysis and Chemistry at the IRCH**

<b>ESCA</b>	<b>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</b>
<b>SAM</b>	<b>Scanning Auger Microanalysis</b>
<b>SIMS</b>	<b>Secondary Ion Mass-Spectrometry</b>
<b>SEM</b>	<b>Scanning Electron Microscopy</b>
<b>PAS</b>	<b>Photoacoustic Spectroscopy</b>
<b>MOLE</b>	<b>Molecular Optical Laser Examiner (Raman Microprobe)</b>
—	<b>Charged Particle Activation Analysis</b>





kfk

Fig. 15

## XPS-AES-SIMS-Apparatus

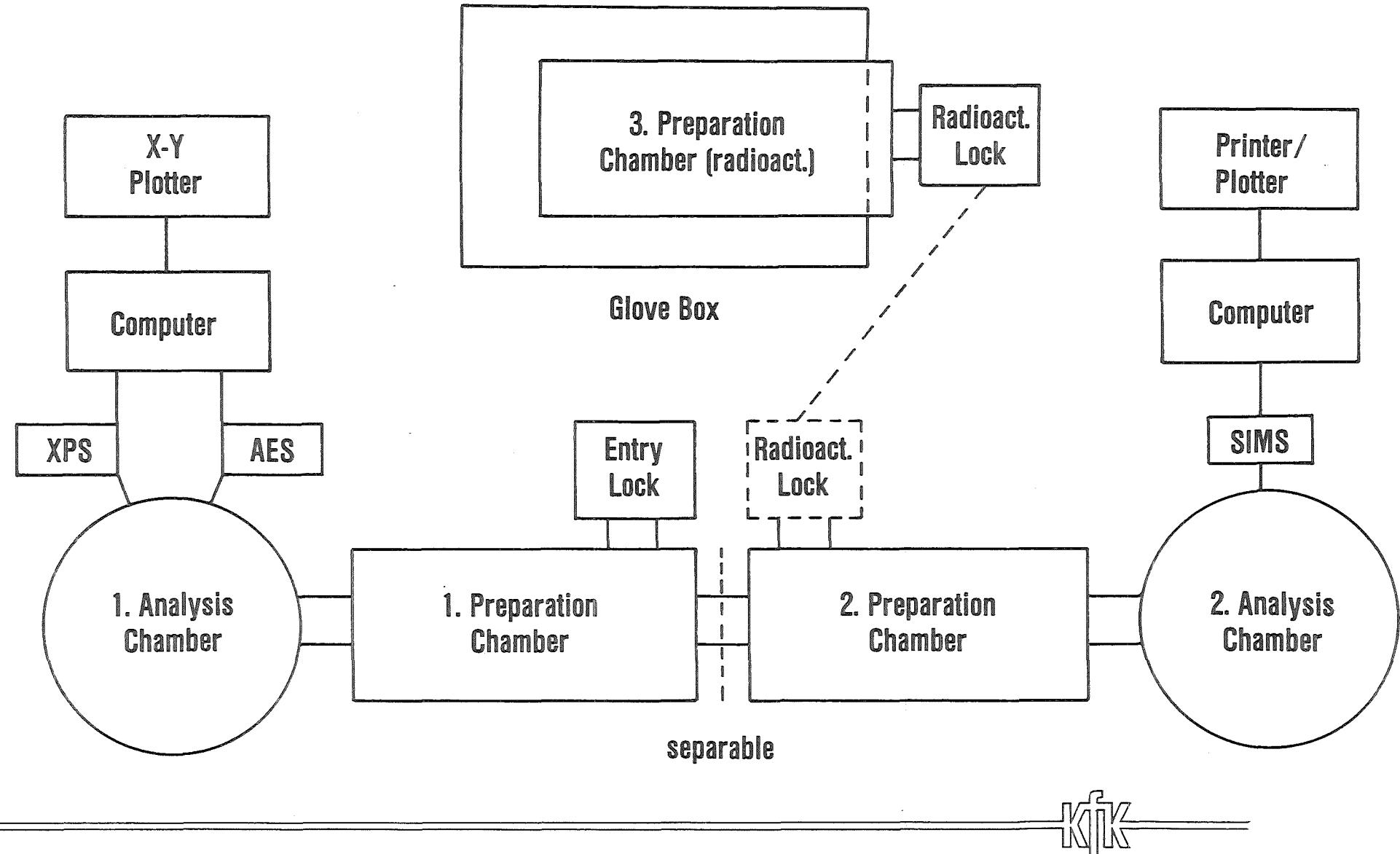


Fig. 16

## XPS-AES-SIMS-Apparatus, Final Stage

KIK

Stand und zukünftige F&E-Aufgaben auf dem Gebiet  
Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

von K. Ebert, IHCH

Die Forschung auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen im Kernforschungszentrum Karlsruhe reicht auf eine Zeitspanne von 25 Jahren zurück. Als sichtbarer Beginn der Aktivität auf diesem Gebiet kann man die Gründung des Instituts für Heiße Chemie (IHCH) im Jahre 1959 ansehen, dessen Auftrag es von Anfang an war, die F&E-Aufgaben auf dem Gebiet der Schnellbrüter-Wiederaufarbeitung umfassend zu bearbeiten. In diesem Referat werde ich einen Überblick über die Arbeiten des IHCH geben, kann dies aber wegen der Kürze der verfügbaren Zeit nur stichwortartig tun (Tab.1).

Zunächst jedoch zwei Vorbemerkungen:

1. Das IHCH ist das weitaus größte Institut in der Bundesrepublik Deutschland, das sich mit F&E-Arbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung beschäftigt. Daher sind dessen Ergebnisse in etwa gleichzusetzen mit unserem Stand des Wissens auf diesem Gebiet.
2. Die F&E-Arbeiten waren von Anfang an anwendungsbezogen und auf das Ziel der direkten Umsetzung in den technischen Maßstab ausgerichtet; dies bedingt, daß das Forschungsgebiet im Institut umfassend chemisch verfahrenstechnisch bearbeitet werden muß.

Seit Bestehen des Instituts gibt es drei übergeordnete F&E-Ziele, die zeitlich aufeinanderfolgten, jedoch mit längeren Überlappungsperioden. Im ersten Jahrzehnt des Bestehens des IHCH stand die Verfahrensauswahl im Mittelpunkt. Damals wurden eine Reihe von verschiedenen Verfahren bearbeitet bis im Jahre 1965 unter dem damaligen Leiter des Instituts, Prof. Franz Baumgärtner, die Entscheidung für den PUREX-Prozeß getroffen wurde, zu einem Zeitpunkt, da noch nicht bekannt war, ob der PUREX-Prozeß für höhere Abbrände, d.h. höhere Radioaktivitäten und höhere Plutoniumkonzentrationen geeignet ist. Aus heutiger Sicht war diese frühe Entscheidung weise und vorausschauend. Sie hatte insofern einen großen Einfluß auf die Entwicklung des IHCH, als von da an die F&E-Arbeiten auf die Weiterentwicklung dieses Verfahrens konzentriert wurden.

Tabelle 1: Übersicht über bisherige Arbeiten und zukünftige Aufgaben des IHCh

	bisherige Arbeiten:	zukünftige Aufgaben:
Head End	<ul style="list-style-type: none"> <li>- HET (<math>\text{NO}_x</math>, J)</li> <li>- Kr-Rückhaltung KRETA, R-12 Wäsche</li> <li>- Kr-Fixierung Ionenimplantation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Auflösung (Feeklärschlamm, Nachfälle)</li> <li>- Einstellung der Feed-Lösung</li> <li>- Weiterentwicklung des Auflösers (Elektroauflösung, Druckauflösung, kontinuierliche Auflösung)</li> </ul>
Extraktion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LABEX, MILLI Kolonnenteststände</li> <li>- Elektroredoxverfahren</li> <li>- Modellierung</li> <li>- Wäschen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vereinfachung des Fließbildes (Einzyklus)</li> <li>- Kristallisationsverfahren (Feinreinigung)</li> <li>- Wastefraktionierung (Gew. der Wertstoffe: Pd, Rh, Cs, Kr, Xe)</li> <li>- Modellierung des Gesamtprozesses</li> <li>- Neue Solvent-Feinreinigung</li> </ul>
Prozeßanalytik und Inline-Instrumentierung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Boxentechnik</li> <li>- Laborautomation</li> <li>- Einführung physikalischer Methoden</li> <li>- Inline-Monitore</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Laser-optische Methoden</li> <li>- Robotertechniken</li> <li>- Inline-Instrumentierung</li> <li>- EDV-Auswertemethoden</li> </ul>
Apparateentwicklung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- EMMA, ROXI (WAK)</li> <li>- ELKE</li> <li>- Schnelleextraktoren (WAK)</li> <li>- Sonderwerkstoffe: Ti, Ta, Hf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Schnelleextraktoren</li> <li>- Auflöser</li> <li>- Fehlphasenabscheider</li> <li>- Spezielle Materialfragen</li> </ul>
Grundlagen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chem. Verhalten v. Actiniden u. Spaltpr.</li> <li>- Strukturbest. v. " " "</li> <li>- Extraktionsverh. v. " " "</li> <li>- Technetiumchemie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neue Verbindungen</li> <li>- Trennung der Wertstoffe aus Waste</li> <li>- Neue Anwendung von Actiniden und Spaltprodukten</li> </ul>
Anlagenkonzepte	<ul style="list-style-type: none"> <li>- TP2-Begutachtung</li> <li>- MILLI-II Studie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neue Brüter WA-Konzepte</li> </ul>

Der PUREX-Prozeß ist von chemisch-technischer Sicht eigentlich ein relativ einfaches Verfahren. Er hat jedoch den Nachteil, daß an vielen verschiedenen Stellen des Prozesses radioaktiver Abfall (Waste) unterschiedlicher Aktivität entsteht, der im wesentlichen in drei aktiven Strömen aus dem Prozeß ausgeschleust wird. Schon frühzeitig wurde im IHCH begonnen, Verfahrensschritte zu entwickeln, die eine Verminderung des Waste-Volumens und eine Vereinfachung der Wastestromführung zum Ziel hatten. Die Idee dabei war, die Wertigkeitseinstellungen von Plutonium und Uran bei der Extraktion auf elektrochemischem Wege vorzunehmen und für die Solvent-Wäschen Chemikalien einzusetzen, die rückstandslos zerstellt werden können und somit keinen 'Waste' produzieren. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung der Karlsruher elektrochemischen Verfahren und der Solvent-Wäschen mit Hydrazin; vor allem mit letzterem kann der Anfall des Waste-Volumens drastisch reduziert werden. Elektrochemische Extraktionskolonnen haben bei optimaler Betriebsführung eine merklich verbesserte Trenneffektivität und vereinfachen die Verfahrensführung.

Die derzeitigen F&E-Arbeiten des Instituts konzentrieren sich mehr und mehr auf die Verfahrensoptimierung mit dem Ziel, einen 'verkürzten' PUREX-Prozeß zu entwickeln, in dem einfache Verfahrensschritte (z.B. Kristallisation) die extraktiven Reinigungszyklen ersetzen sollen. Auch bei diesen Arbeiten ist es unerlässlich, stets den Gesamtprozeß im Auge zu behalten, zu dem nicht nur das chemische Fließbild sondern auch die Meß-, Regel- und Dosiereinrichtungen sowie die neuesten Entwicklungen der Fernhandlungstechniken gehören. Wir sind heute der Überzeugung, daß man erhebliche Vereinfachungen am chemischen Fließbild vornehmen kann, wenn alle Möglichkeiten zur Erhöhung der Trenneffektivität der Extraktion und Kristallisation ausgenutzt werden.

Die umfassende Bearbeitung der verfahrenstechnischen Optimierung des PUREX-Prozesses ist nur möglich, weil es im Institut die notwendigen technischen Einrichtungen gibt bzw. das Potential vorhanden ist, neue zu schaffen. Diese Arbeiten werden uns noch das nächste Jahrzehnt beschäftigen. Zum Konzept der 'umfassenden Bearbeitung' des Forschungsgebietes gehören einige wichtige Randbedingungen. Die Experimente sollen, wann immer möglich, wirklichkeitsstreu d.h. heiß durchgeführt werden. Bei Untersuchungen mit bestrahltem Kernbrennstoff ist dies wegen der Genehmigungsgrenzen nur im Labormaßstab möglich; dazu gehören Experimente

über die Auflösung und die Extraktion im Zyklenverbund. Die Entwicklung von neuen Verfahrensschritten und Apparaturen wird bis in den Technikumsmaßstab im eigenen Haus betrieben. Ziel ist es, sie dann in einem heißen Testbett möglichst umgehend zu erproben. Da die Umgangsgenehmigung des Instituts mit 5 kg spaltbarem Material relativ hoch ist, können Experimente mit Trennapparaten im Versuchsmaßstab (repräsentative Extraktionskolonnen) mit realistischen Pu-Konzentrationen durchgeführt werden. Die F&E-Arbeiten der letzten Jahre bedingten eine permanente Ausschöpfung der Genehmigungsgrenzen mit den damit verbundenen Schwierigkeiten.

Als Testbett für unsere Entwicklungen wurde von uns die WAK und die TEKO bisher mehrmals genutzt; darauf wird später noch näher eingegangen.

Im Laufe der Jahre wurden im IHCH eine Reihe von Einrichtungen erstellt, von denen einige die Größe des versuchstechnischen Maßstabs erreichen. Unter diesen F&E - Einrichtungen ist die MILLI, eine hochabgeschirmte Wiederaufarbeitungsanlage im Labormaßstab mit einem Durchsatz von 1 kg Kernbrennstoff/Tag, die in erster Linie zum Studium von Fließbildern dient, die wichtigste Apparatur. Diese Anlage wurde in den Jahren 1969 bis 1972 errichtet und hat seither eine Reihe von bedeutenden Forschungsergebnissen gebracht. So wurde der Nachweis erbracht, daß der PUREX-Prozeß für Kernbrennstoffe mit hohem Abbrand und hohem Plutonium-Gehalt - also auch für Brüterkernbrennstoffe - geeignet ist, und es konnte mit KNK-II Brennstoff der Brüterkreislauf in der BRD zum erstenmal - wenn auch in kleinem Maßstab - geschlossen werden. Die Prozeßanalytik ist für die Güte der Versuchsergebnisse in unseren Anlagen verantwortlich, erfüllt aber auch wichtige Aufgaben bei der Weiterentwicklung und Verbesserung der analytischen Methoden, die gerade im kernchemischen Bereich besonders schwierig sind.

Die Degradationschemie, die sich mit den strahleninduzierten Zersetzungsreaktionen beschäftigt, ist eine Besonderheit bei kernchemischen Verfahren; hier gibt es keine Analogien zur konventionellen Verfahrenstechnik.

Die Arbeiten über Grundlagen der Actinidenchemie sind für uns aus zwei Gründen wichtig. Einmal in einem Institut, das sich so global mit der

Wiederaufarbeitung beschäftigt müssen stets Chemiker vorhanden sein, die anfallende chemische Probleme, die in aller Regel in das Gebiet der Actinidenchemie fallen, bearbeiten können, und zweitens ist es für uns eine Verpflichtung gegenüber unserer Wissenschaft, die Actinidenchemie zu pflegen. Dies ist Universitäten heutzutage kaum mehr möglich, da dort die Infrastruktureinrichtungen, die Voraussetzung für das Arbeiten mit Actiniden und radioaktiven Stoffen sind, meist nicht vorhanden sind, ganz abgesehen von den erheblichen finanziellen Mittel die die Actinidenforschung fordert.

Unter den Versuchseinrichtungen sind in erster Linie auch die Kolonnen-teststände zu nennen, in denen das Verhalten bzw. die Trenneffektivität von Einzelkolonnen oder Kolonnen im Verbund bearbeitet werden. Dabei sollte der Plutoniumteststand (PUTE) besonders erwähnt werden, der einem Extraktionszyklus von der Größe der Pu-Reinigungsstufe einer 350 jato Anlage entspricht, und in dem 10 kg Pu pro Tag durchgesetzt werden können. Bei einer zur Verfügung stehenden Gesamtmenge von 4 kg Pu bedeutet dies, daß die Zykluszeit extrem kurz bemessen ist. In zwei längeren Versuchskampagnen konnte in der PUTE die erfolgreiche Anwendung der elektrochemischen Pu-Reduktion in einer Rück-Extraktionskolonne demonstriert werden. Der Aufbau der Teststände wurde im wesentlichen von unserer eigenen Apparateentwicklung geplant und auch durchgeführt.

Im Head-End-Teststand kann die Auflöserabgasstrecke im versuchstechnischen Maßstab voll simuliert werden, wobei die Kryptonrückhaltung mit einer im Institut entwickelten Variante des R-12 Waschverfahrens erfolgt.

Die Entwicklung von In-line-Instrumenten ist ein außerordentlich wichtiges Arbeitsgebiet, da durch die Zuverlässigkeit betriebssicherer In-line-Instrumente letztlich die Anlagenverfügbarkeit erhöht wird. Zusammen mit den Methoden der Prozeßsimulation tragen sie zur Bestimmung des Anlagenoptimums und zur Betriebssicherheit wesentlich bei. Die Prozeßsimulation hat sich in den letzten Jahren enorm entwickelt; sie hat sich bei der Versuchsplanung und Auswertung von Versuchsergebnissen bereits bestens bewährt und wird in der Zukunft zunehmend neue Aufgaben erhalten, wie z.B. Störfallanalyse und Berechnung optimaler Betriebszustände bei verschiedenen äußeren Bedingungen.

Die Zukunft des IHCH hängt weitgehend von den Aufgaben ab, die im Bereich der Wiederaufarbeitung mittel- und langfristig bearbeitet werden müssen. Generell ist zu sagen, daß das Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Mischoxid-Brennstoffen (Brüter, Hochkonverter), das - wie bereits erwähnt - der eigentliche Gründungsauftrag des Instituts war, wieder mehr in den Mittelpunkt gestellt wird. Die Unterschiede zwischen der Wiederaufarbeitung von Leichtwasser- und Brüterbrennstoffen liegen im wesentlichen in unterschiedlichen Radioaktivitäten und Plutoniumgehalten; von der chemisch-verfahrenstechnischen Seite gibt es dafür keine grundlegenden Alternativen. Bei der Darlegung zukünftiger Forschungsaufgaben sollte auch auf die bisherigen Arbeiten des Instituts eingegangen werden; Tabelle 1 gibt darüber eine Übersicht, aufgeteilt nach den einzelnen Arbeitsgebieten. Über die bisherigen Arbeiten des Instituts wird in einer Reihe von Vorträgen von Mitgliedern des IHCH's innerhalb dieses Statusberichtes berichtet, so daß in den meisten Fällen ein Hinweis genügen soll.

Im Arbeitsgebiet Head-end ist ein Abschluß der bisherigen Arbeiten abzusehen. Sowohl für die NO<sub>x</sub>- und Jod-Rückhaltung als auch für die Kryptonabtrennung stehen geeignete Verfahren zur Verfügung, deren Anwendung im versuchstechnischen Maßstab entweder bereits demonstriert ist oder in absehbarer Zeit erfolgen wird. Danach kann eine endgültige Bewertung verbleibender Verfahrensalternativen vorgenommen werden. Die zukünftigen Aufgaben im Bereich Head-end konzentrieren sich mittelfristig um bessere Auflösungsverfahren, die Verhinderung von Nachfällungen sowie um bessere Verfahren zur Einstellung und Standardisierung der Feedlösung. Alternative Lösungsverfahren sind dann von Interesse, wenn sie eine quantitative Auflösung garantieren, geringere Abgasmengen in möglichst kontinuierlicher Weise produzieren, und die Lösetemperatur möglichst niedrig gehalten werden kann.

Der Extraktionsteil des PUREX-Verfahrens ist an sich technisch ausgereift, sowohl was das Fließbild als auch die Apparatekonstruktionen betrifft. Die Trennprozesse sind gut erforscht, und es gelingt, den Prozeß mit Hilfe von mathematischen Modellen im interessierenden Bereich sicher zu simulieren. Dennoch sind Verbesserungen am Verfahren möglich und sinnvoll. Eine Vereinfachung des Fließbilds von 5 auf 3 Extraktionszyklen ist bei Ausreizung aller verfahrenstechnischen und betrieblichen

Möglichkeiten unter den üblichen Anforderungen heute schon gegeben. Ob die Reinigungszyklen durch Optimierung des hochaktiven Zyklus und durch Kristallisationsverfahren ersetzt werden können und man so zu einem einzyklischen PUREX-Verfahren kommen kann, soll eingehend untersucht werden. Auch die Wastefraktionierung zur Gewinnung der Wertstoffe hat nichts von ihrer Aktualität verloren, auch wenn deren Wirtschaftlichkeit heute zweifelhaft ist und daher die zeitliche Priorität nicht sehr hoch eingestuft wird.

Die Weiterentwicklung von Modellierungstechniken auf den gesamten Trennprozeß ist ein wichtiges und anspruchsvolles Forschungsziel, das die Grundlage von Meß- und Regeltechniken bilden kann, die es ermöglichen, optimale Betriebszustände, auch bei unterschiedlichen und sich verändernden Bedingungen einzuhalten.

Die Solvent-Feinreinigung ist noch nicht genügend gut erforscht, um eine dauernde Solvent-Rezyklierung zu erreichen, auch dies dient zur Reduzierung von Wastevolumen. Hier gilt es, die wichtigen Zersetzungreaktionen vollständig zu identifizieren, kinetisch zu erfassen und wirksame Maßnahmen der Wäsche zu finden.

Auch im Bereich Prozeßanalytik kann die Weiterentwicklung von erprobten Techniken ausgehen. Die Einführung laser-optischer Methoden soll die Empfindlichkeit der spektroskopischen Analysenverfahren erhöhen, Robotertechniken sollen für einfachere Handgriffe eingesetzt werden und dienen der weiteren Verminderung der Dosisbelastung. Neue Verfahren zur in-line-Instrumentierung sollen entwickelt und bestehende weiter verbessert werden, da deren Verfügbarkeit, wie bereits erwähnt, für den Betrieb von technischen Anlagen von herausragender Bedeutung ist. Letztlich sollen EDV-Methoden für die Auswertung und Archivierung von Versuchsdaten in den Anlagen des Instituts und für die Störfallanalyse eingesetzt werden, auch um die Umsetzung der Ergebnisse in die Versuchsplanaung zu beschleunigen und zu verbessern. Ferner sollen sie eingesetzt werden bei der Unterstützung von Meß-, Regel- und Dosiereinrichtungen.

Die Apparateentwicklung wird sich in der Zukunft wieder mehr mit Schnelleextraktoren befassen, eigentlich ein altes Arbeitsgebiet des IHCH das nach wie vor ein erhebliches Potential beinhaltet.

Die Bearbeitung von Fehlphasenabscheidern ist ein aktuelles Vorhaben, das zur Verbesserung der Kolonnenleistung beiträgt. In Verbund mit neu entwickelten Löseprozessen werden neue Apparate entwickelt werden müssen und, wie immer bei Auflösern, stellen diese besondere Anforderungen an Material und Konstruktion. Spezielle Materialfragen werden – nicht nur aus diesem Grund – ein Arbeitsgebiet von hoher Priorität bleiben.

Im Bereich der Grundlagen- und Aktinidenchemie bleibt die Synthese neuer chemischer Verbindungen der Transurane und deren Strukturbestimmung eine wichtige Aufgabe. Weitere zukünftige Aufgaben sind, neue Abtrennverfahren der Spaltprodukte zu entwickeln, auch im Hinblick auf eine Waste-Verwertung. Eine lohnende Aufgabe ist es auch, neue Anwendungen von Aktiniden und Spaltprodukten zu suchen und dafür die geeignete chemische Form zu bestimmen und darzustellen.

Die umfassende Behandlung unseres Forschungsgebiets bis in den versuchstechnischen Maßstab hinein legt es nahe, auch verfahrenstechnische Anlagekonzeptstudien durchzuführen, die besonders auch dann von großem Nutzen sind, wenn Fragen bezüglich technischer Anlagen an das Institut herangetragen werden, wie das zur täglichen Arbeit gehört. Solche Studien sind aber auch hilfreich, um Weiterentwicklungen des Stands der Technik zu diskutieren und Forschungsziele zu definieren. Letztlich dienen sie auch zur Bestandsaufnahme und Darstellung der eigenen Entwicklungen.

Zusammenfassend kann man wohl feststellen, daß es auf dem Gebiet der Verfahrensoptimierung der Wiederaufarbeitung genug Interessantes und Erfolgversprechendes zu tun gibt. Es erhebt sich aber die Frage: Brauchen wir denn diese F+E-Arbeiten für die brüterspezifische Wiederaufarbeitung überhaupt? – und damit verbunden: wie weit in der Zukunft liegt denn eine industrielle Schnellbrüter-Wiederaufarbeitung aus heutiger Sicht? Nun, diese Fragen können aus verschiedenen Blickwinkeln beantwortet werden. Einmal kann man sich bei seinen Nachbarn umsehen und vergleiche anstellen. Hier bieten sich insbesondere Frankreich und Großbritannien an und schon ein oberflächlicher Vergleich zeigt, daß wir unter den Dreien sicher auf Platz drei sind. Wenn man die Entwicklungen

in den letzten Jahren verfolgt, so wird man zu dem Schluß kommen, daß wir in der BRD sehr aufpassen müssen, gegenüber Frankreich, aber auch gegenüber Großbritannien nicht ganz ins Hintertreffen zu gelangen.

Zum zweiten kann man versuchen einen Blick in die Zukunft zu werfen und dies tut man im allgemeinen anhand von Szenarien. Ich tue dies, obwohl ich weiß, daß heutzutage von vielen darauf allergisch reagiert wird, weil zu oft solche Vorhersagen total daneben liegen. Ich will ein Szenarium aus dem Januarheft der Nuclear News dieses Jahres übernehmen. Die wesentlichen Vorgaben sind in der Tab.2 zusammengestellt; ich möchte darauf nicht im Einzelnen eingehen. Die Entwicklung der Kernenergie in den USA und die Anteile von Schnellbrüter-Reaktoren - anhand dieses Szenariums abgeleitet - sind in Abbildung 1 dargestellt. Danach erhöht sich die Kernenergieleistung auf 500 Gigawatt im Jahre 2080. In diesem Szenarium beginnt das Brüterzeitalter im Jahre 2020; dann nämlich werden ausgediente LWR-Reaktoren durch Brutreaktoren ersetzt, da die Menge relativ leicht verfügbaren Urans (eine Million Tonne) zu diesem Zeitpunkt weitgehend verbraucht sein wird. In dem Szenarium ist vorausgesetzt, daß der weitaus größte Teil des ausgedienten LWR-Brennstoff wiederaufgearbeitet wird und das dabei gewonnene Plutonium zur Verfügung steht.

Für uns ist in dieser Vorschau wichtig, daß eine industrielle Brüter-Wiederaufarbeitung mit einer Kapazität von 300 t/y im Jahre 2020 zur Verfügung stehen soll. Dies bedingt folgenden Zeitplan für die Wiederaufarbeitung in den vorhergehenden Jahren. Um eine angemessene Zeit für den kalten Probeflug zu haben, wird es wünschenswert sein, daß diese industrielle Wiederaufarbeitungsanlage bereits im Jahre 2015 fertiggestellt ist. Dies bedingt jedoch den Beginn des Baus dieser Anlage bereits im Jahre 2005. Zu diesem Zeitpunkt sollte eine Brüter-Versuchsanlage bereits 5 Jahre im heißen Betrieb sein. Bei 8 Jahren Bauzeit für die Versuchsanlage müßte man mit dieser also etwa im Jahre 1992 beginnen. Falls wir also noch erfolgsversprechende Prozeßalternativen entwickeln und erproben wollen, dann können wir uns keine Verschnaufpause leisten, eher sollten wir unsere F+E-Aktivitäten verstärken.

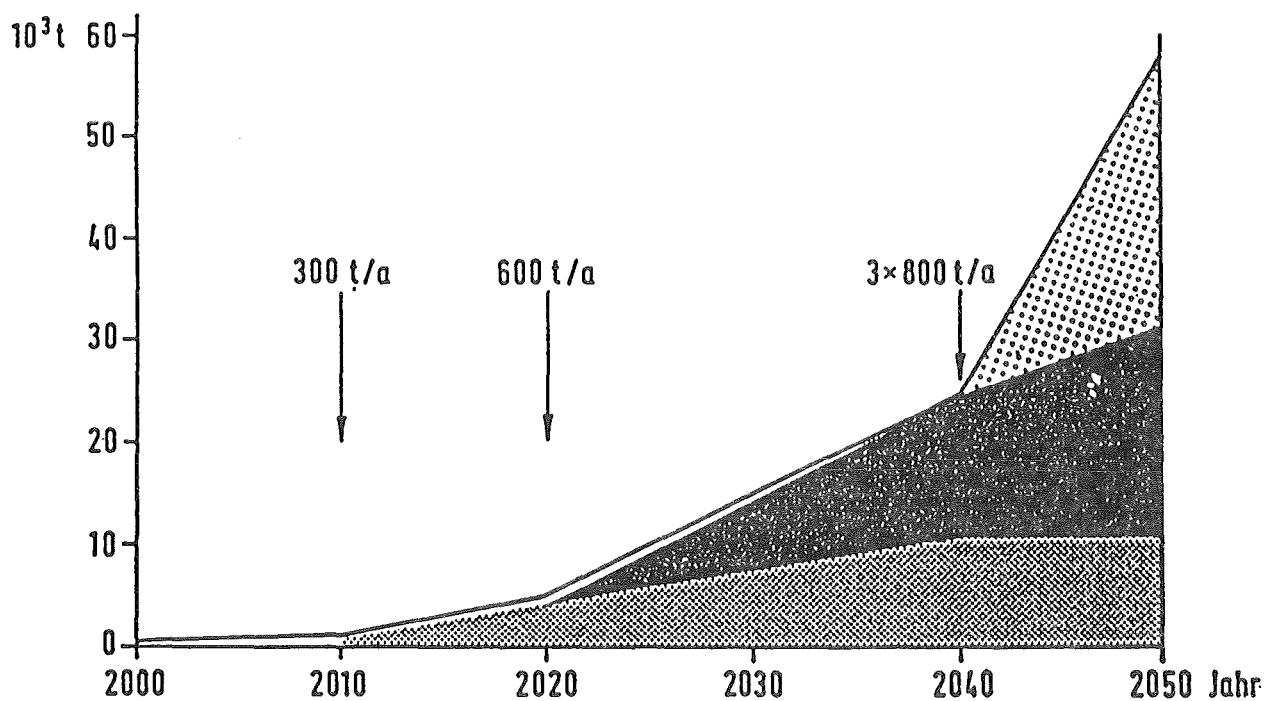
Sicher kann man über ein solches Szenarium und den Zeitplan für die Wiederaufarbeitung diskutieren. Aber so ganz falsch scheint er mir nicht sein, wenn man berücksichtigt, daß ähnliche Versuchsanlagen in Frankreich

und in Großbritannien im Stadium der Planung sind, und von Frankreich wissen wir außerdem, daß es seine Forschungsaktivitäten in den letzten Jahren erheblich verstärkt hat.

Das Szenarium über die Entwicklung der Kernenergie beruht auf zwei Voraussetzungen: 1. daß Plutonium aus den Leichtwasserreaktoren - das zum Einsatz in Brutreaktoren zur Verfügung steht und 2. eine Brüter-Wiederaufarbeitungstechnologie im Jahre 2015 im industriellen Maßstab realisiert ist. Für den ersten Punkt werden in Deutschland gerade die Voraussetzungen geschaffen und wir hoffen sehr, daß die erste industrielle Wiederaufarbeitungsanlage in der Bundesrepublik nun ohne weiteren Verzug realisiert wird. Um der 2. Voraussetzung zu entsprechen, wurde bereits vor 25 Jahren - wie ich eingangs schon erwähnt habe - sehr vorausschauend die F+E-Einrichtungen initiiert und am KfK eingerichtet über viele Jahre eine erfolgreiche Forschung und Entwicklung ermöglicht. Im Rahmen der üblichen Sparmaßnahmen ist es aber in den letzten Jahren zu einem Abbau sowohl des F+E-Personals auch der Investitionen gekommen, ich hoffe, daß dies jedoch nur episodenhaften Charakter hat. Der Standard der F+E-Arbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung in der Bundesrepublik ist hoch, viele neue Entwicklungen sind von hier ausgegangen. Wir sind weiter bereit und sicher in der Lage auch in der Zukunft zu einer erfolgreichen Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen wichtige Beiträge zu leisten.

Szenarium 1984

- Instal. Kernenergieleistung in 2020: 250 GWe
- ab 2020 Wachstum von 1,5%
- ab 2020 werden ausgediente LWR's vorw. durch SBR's ersetzt, SBR Anstieg 14% pro Jahr
- LWR-BE werden wiederaufgearbeitet
- SBR-Kühlzeit 5 Jahre
- Pu-Selbsterzeugungsrate 2% pro Jahr



ANLAGENKONZEPT UND ERFAHRUNGSBASIS  
FÜR DIE SCHNELLBRÜTER-WIEDERAUFGARBEITUNG

Günter Koch, Institut für Heisse Chemie  
und  
Georg Böhme, Hauptabteilung Ingenieurtechnik

Meine Damen und Herren,

Die Rezyklierung des Energieträgers ist entscheidend für den Erfolg des schnellen Brutreaktors. Entwicklungsarbeiten zur Wiederaufarbeitung von Schnellbrüter-Brennelementen haben deshalb eine lange Tradition in den KfK-Bereichen Heiße Chemie und Ingenieurtechnik. Schon 1965 begannen Planung und Bau der Miniatur-Wiederaufarbeitungsanlage MILLI, die 1971 hochaktiv in Betrieb genommen wurde. Die sehr erfolgreichen Betriebsergebnisse dieser Kleinanlage im Durchsatzmaßstab 1 kg/d, in der auch Brennstoff aus dem deutschen 20 MW-Schnellbrüter-Versuchskraftwerk KNK-II (Bild 1) aufgearbeitet wurde, wird Ihnen Herr Bleyl morgen vorstellen /1/.

Die parallel verlaufenen Entwicklungen neuer und besserer Verfahrensweisen und Prozeßapparate mußten bis in den Prototypmaßstab geführt werden. Sie haben uns in die Lage versetzt, das Entwurfskonzept einer prototypischen Schnellbrüter-Wiederaufarbeitungsanlage für einen Durchsatzmaßstab vorzulegen, der den industriellen Verfügbarkeitsnachweis dieser Technologie erbringt und der dem Entwicklungsstand des Kraftwerks entspricht: Sie sehen in Bild 2 das im Bau befindliche deutsche Prototyp-Schnellbrüterkraftwerk SNR-300 in Kalkar, das 1986 den Betrieb aufnehmen wird.

Warum entwickeln wir den schnellen Brüter? Die Antwort folgt aus Bild 3, das den Verbrauch des auf der Erde seltenen und deshalb kostbaren Energierohstoffs Uran - nur knapp 5 Millionen Tonnen abbauwürdigen Urans sind für den Bereich der westlichen Welt bekannt -erläutert /2/.

Für die Erzeugung von einem Gigawattjahr elektrischer Energie - das sind fast 9 Milliarden Kilowattstunden und entspricht der Jahresproduktion eines großen Kernkraftwerks der 1300 MWe-Klasse - benötigt ein Leichtwasserreaktor 205 Tonnen Natururan, wenn man den Brennstoff nur einmal durchsetzt und dann wegWirft. Nur 1,2 Tonnen werden tatsächlich zur Energieerzeugung per Umwandlung in Spaltprodukte genutzt; die anderen 204 Tonnen, davon allein 168 Tonnen als Rückstände des Anreicherungsprozesses, würden bei dieser Verfahrensweise vergraben und einer möglichen Nutzung für immer entzogen. Ein Chemiker oder Ingenieur wird sich mit einer solchen Verschwendug gewiß nicht zufrieden geben, die, wie



Bild 1. KNK-II, Kernforschungszentrum Karlsruhe

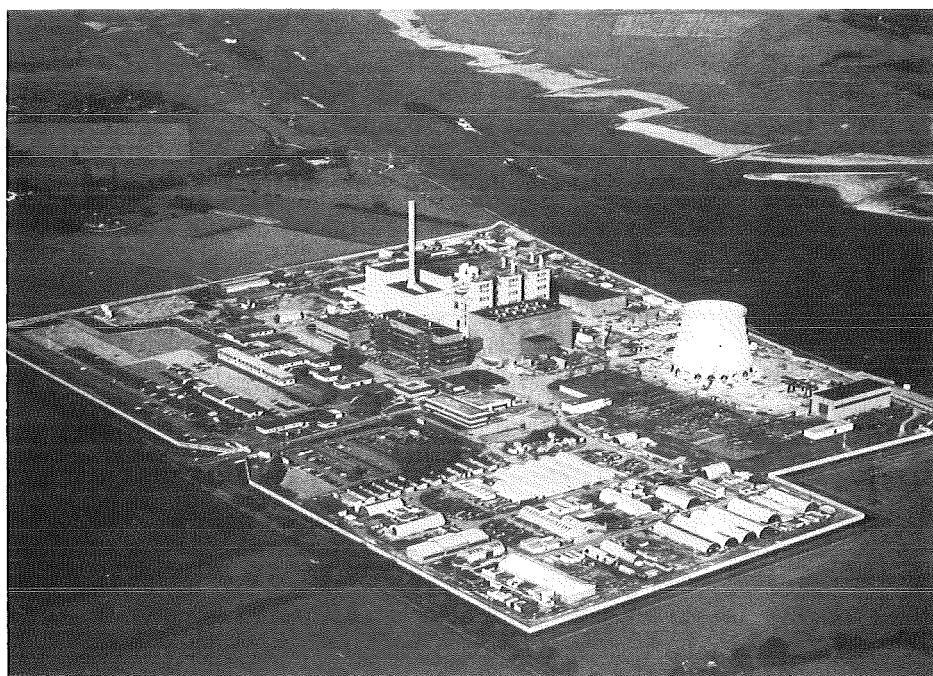
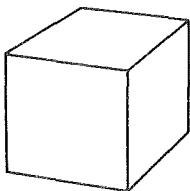
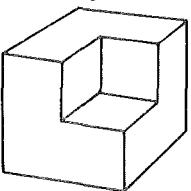
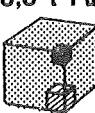
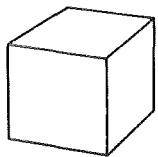
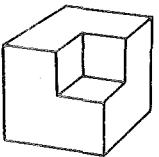


Bild 2. SNR-300, Kalkar. Mit freundlicher Genehmigung der Schnell-Brüter-Kernkraftwerksgesellschaft m.b.H., Kalkar. Luftbild freigegeben durch Reg. Präs. Münster 12.689/83.

Reaktor-Typ und -Strategie	Natur-Uran-Bedarf	Abfall = Verlust	Rezyklierung = Wiederverwendung
LWR ohne WA	205 t Natur-Uran 	168 t abger. Uran  35 t BE-Uran 1,2 t S. P. 0,3 t Pu 	Null
LWR mit WA	120 t Natur-Uran 	107 t abger. Uran  1,2 t S. P. 	12 t BE-Uran 0,1 t Pu 
SBR	1,5 t Natur-Uran oder abger. Uran 	1,0 t S. P. 	0,3 t Pu 

Natur-Uran oder abgereichertes Uran     Brennelement-Uran (vor Reaktoreinsatz auf 3 % U-235 angereichert)     Plutonium     Spaltprodukte



## Uran-Bedarf und -Verwertung für 1GW·a an erzeugter elektrischer Energie

Bild 3

auf der Weltenergiekonferenz 1980 in München vorgerechnet wurde, in weniger als 50 Jahren zur völligen Ausbeutung und Erschöpfung der oben genannten Uranreserven führen müßte /3/. Die Wiederaufarbeitung der Kernbrennelemente und die Rückführung der Energieträger in den Leichtwasserreaktor vermindert den Natururanbedarf auf 120 Tonnen pro Gigawattjahr - eine Verbesserung des Ausnutzungsgrades um immerhin 40%, doch nicht genug für eine gesicherte Energieversorgung unserer Nachkommen. Der Schnelle Brutreaktor verbraucht für dieselbe Stromerzeugung nur 1,5 t Natururan, weil er auch das sonst unbrauchbare U-238 auf dem Umweg über Plutonium mit nahezu hundertprozentiger Effektivität in Kernspaltprodukte und damit Energie umsetzt; er nützt das Uran also mehr als 100 mal besser aus als der LWR ohne Wiederaufarbeitung.

Wir lernen: die Kernenergieerzeugung mit Kraftwerken heutiger Bauart kann nur ein Intermezzo sein, weil sie in zwei Generationen zur Aufzehrung aller bekannten Rohstoffreserven führen würde und demnach keinen Ersatz, sondern nur eine Streckung der sich erschöpfenden fossilen Rohstoffe Kohle, Öl und Gas ermöglicht. Dieendlagerung von Brennelementen ist aus diesem Grunde nicht akzeptabel, die Kernenergie duldet keine Ex- und Hopp-Mentalität. Wir müssen unsere Anstrengungen vielmehr auf die Brennstoff-Rezyklierung im Schnellen Brüter richten, weil nur dieses Verfahren langfristig die Energieversorgung einer überbevölkerten Welt sicherstellt. Es gilt, die Technologie verfügbar, ihre Risiken vertretbar und ihre Kostenstruktur konkurrenzfähig zu machen.

### Zielsetzung

Aus dem vorstehend Gesagten ergeben sich demnach für eine Demonstrationsanlage zur Schnellbrüter-Wiederaufarbeitung besonders folgende Aufgaben:

- Die Schließung des Schnellbrüter-Brennstoffkreislaufs soll nach kurzer Kühlzeit der Brennelemente im Routinebetrieb demonstriert werden.
- Für die Auslegung und den Betrieb künftiger Großanlagen sind die Betriebserfahrungen zu erbringen.
- Die technische Reife neuentwickelter Vereinfachungen und Verbesserungen des Verfahrens muß im betriebsrelevanten Maßstab nachgewiesen werden.

- Abläufe von nicht bestimmungsgemäßen Betriebsphasen sollen untersucht und die Wirkung von Gegenmaßnahmen demonstriert werden können.
- Außer den Brennelementen vorhandener schneller Brutreaktoren sollen auch solche aus künftigen Großkraftwerken verarbeitet werden, ferner Plutonium-Elemente aus vorhandenen oder verbesserten Druckwasserreaktoren.
- Auch nach Inbetriebnahme soll die Anlage auf neue Verfahrensentwicklungen weitgehend umrüstbar sein.

Für das zu entwickelnde Anlagenkonzept bedeuten diese Forderungen, daß nur verfügbare und ausgereifte Technologien eingebracht werden dürfen, darüberhinaus aber eine hohe Flexibilität bezüglich Verfahren und Ausstattung erzielt werden muß.

#### Grunddaten

Vorab bedurfte es der Festlegung der Auslegungs-Richtgrößen, besonders Brennstoff-Durchsatz, Abbrand und Kühlzeit:

### Auslegungs-Richtwerte

**50 kg U + Pu pro Tag  
Abbrand 150 000 MWd/t  
 $\geq$  6 Monate Kühlzeit**



Wir gingen von der Annahme aus, daß zunächst nur Brennelemente aus den vorhandenen deutschen Schnellbrüterkraftwerken SNR-300 und KNK-II als Versuchsmaterial verfügbar gemacht werden könnten, das sind jährlich 6,5 t Schwermetall (= Plutonium + Uran) als Obergrenze. Andererseits verlangt der Betrieb von prototypischen Apparaten aus technischen Gründen

einen Mindestdurchsatz der Größenordnung 50 kg Schwermetall pro Tag als Untergrenze. Mit diesen beiden Angaben errechnet sich eine Betriebsauslastung von 130 Tagen im Jahr, wenn man das gesamte verfügbare Versuchsmaterial aufarbeitet. Erfahrungsgemäß ist eine solche Betriebszeit auch für Dauerbetriebsuntersuchungen ausreichend und vernünftig, darüberhinaus ist für die anderen oben genannten Aufgaben eine ausreichende freie Kapazität verfügbar. Im übrigen zeigt sich, was den Fachmann nicht überrascht, daß eine so kleine Anlage von nur 50 kg Tagesdurchsatz zur Schließung des Brennstoffkreislaufs eines 300 MW-Kraftwerks völlig ausreicht.

Die Mindestkühlzeit von 6 Monaten entspricht einem heute als praktikabel angesehenen Zielwert. Der Abbrand-Richwert von 150 000 MWd/t besagt im Grunde nur, daß wir uns von dieser Seite keine Einschränkungen auferlegen wollen; er hält die Möglichkeit offen, Testbrennelemente mit einem gegenüber heutigen Standards wesentlich erhöhten Abbrand zu verarbeiten. Bisherige Erfahrungen in unserer MILLI-Laboranlage (Bild 4) gehen bis 100 000 MWd/t Maximalabbrand bzw. 50 000 MWd/t Mittelabbrand bei Kühlzeiten von 10 Monaten.

#### Verfahrenskonzept /4,5/

Das Verfahrenskonzept (Bild 5) basiert auf der mechanischen Zerlegung und Zerkleinerung der Brennelemente im mechanischen Head-End, der Auflösung des Brennstoffs mit Salpetersäure im chemischen Head-End und der anschließenden chemischen Abtrennung und Reinigung der Wertstoffe Plutonium und Uran mittels eines modifizierten PUREX-Verfahrens. Das sehr vereinfachte Blockschema weist die Behandlung der festen, flüssigen und gasförmigen radioaktiven Abfallströme als weitere bedeutende Komplexe aus. Hinzu kommen zahlreiche Infrastruktur-Einrichtungen, besonders die Analytik- und Strahlenschutzlabors, aber auch solche Einrichtungen wie Wasteverarbeitungsbetriebe oder Werkstätten, deren Verfügbarkeit für die Standortwahl bedeutsam sind.

#### Transport und Zwischenlagerung

Die Brennelemente (Bild 6) werden in einer Dampfwaschanlage am Reaktorstandort von anhaftendem Natrium befreit und in luftgekühlten Transportbehältern zur Wiederaufarbeitungsanlage transportiert, wo sie in luftgekühlte Zwischenlagerbehälter umgeladen werden.

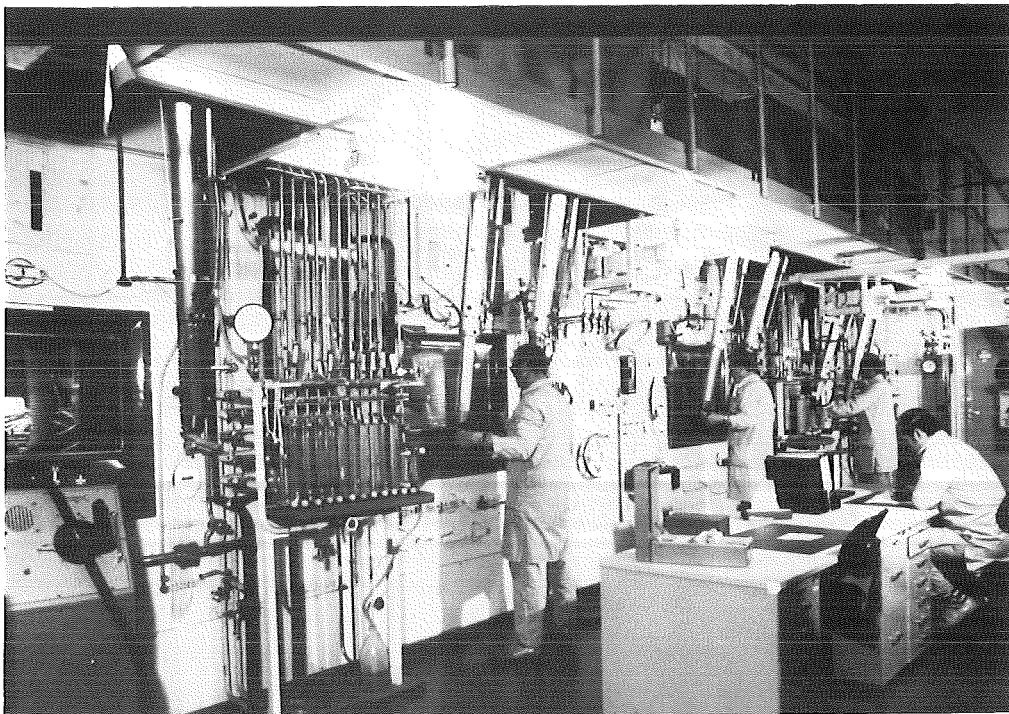
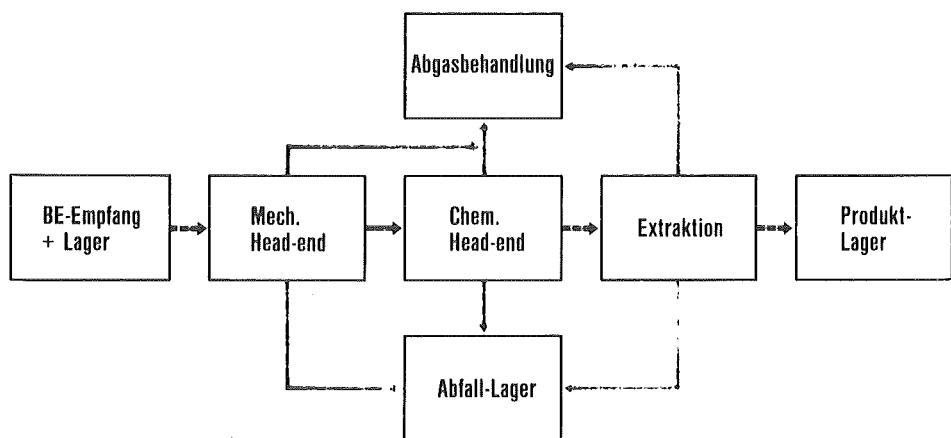


Bild 4. Laboranlage MILLI im Institut für Heisse Chemie



Infrastruktur:  
Analytik, Werkstätten, Dekont.-Einrichtungen, Medienversorgung, Strahlenschutz, Waste-Verarbeitung, etc.



**Blockschema**

Bild 5. MILLI-II: Blockschema

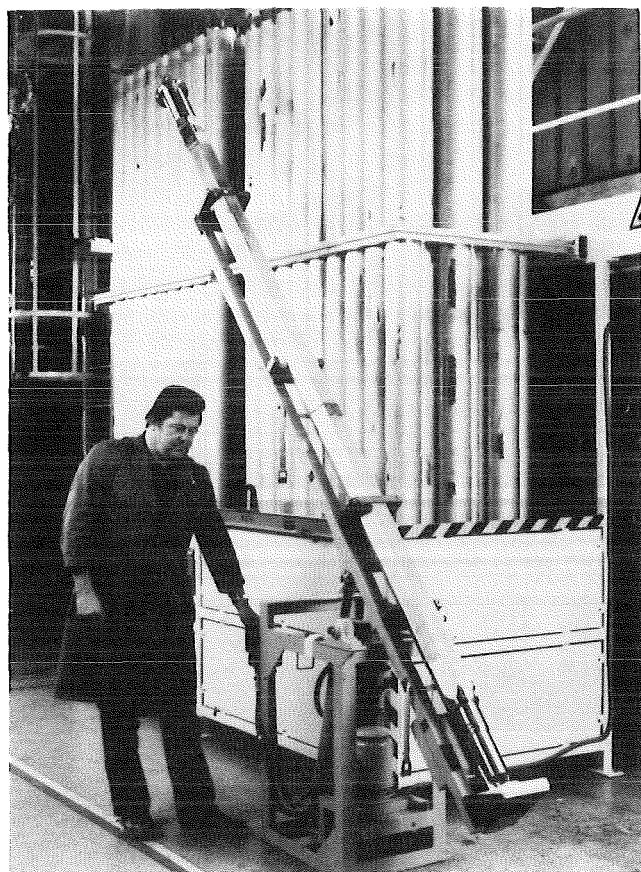
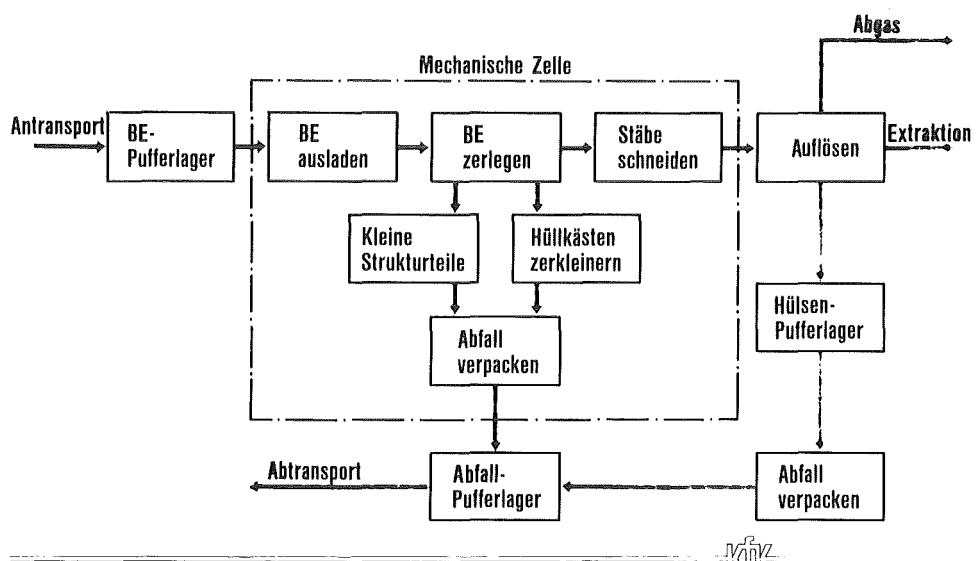


Bild 6. SNR-300-Brennelement (RBU-Werksfoto)



Mechanisches Head-end, Grund-Schema

Bild 7.

### Mechanisches Head-End /6/

Die eigentliche Wiederaufarbeitung beginnt mit der Zerlegung des Brennelements im sogenannten Mechanischen Head-End, dessen Arbeitsablauf Sie in Bild 7 sehen. Zum Ausladen wird der Behälter unter einer Einschleusezelle senkrecht angedockt und das Brennelement in die Zelle gezogen. Es wird dann horizontal geneigt, in die Zerlegezelle eingeschleust und auf der Zerlegebank abgelegt. Brüterbrennelemente zeichnen sich, wie Sie in Bild 6 erkennen können, durch eine stabile Konstruktion mit einem ziemlich massiven Edelstahl-Kasten aus. Dieser muß zuerst entfernt werden, indem man die Endstücke absägt und den Kasten abzieht. Danach können die Stabbefestigungen gelöst und die Brennstäbe aus den Abstandsgittern herausgezogen werden. Sie sehen in Bild 8 die Zerlegung eines hochabgebrannten KNK II - Elements in den Heißen Zellen unserer Hauptabteilung Kerntechnische Betriebe. Der infolge Aktivierung im Reaktor hochradioaktive Brennelement-Kasten wird anschließend auf der Werkbank in Stücke geschnitten und mit den anderen Strukturmaterialelfällen in Abfallfässer verpackt, einzementiert und in das Abfall-Lager verbracht. Die Brennstäbe werden mit einer Schere in 5 cm lange Stücke geschnitten, die in einen Auflöser fallen.

### Chemisches Head-End /7/

Der Auflöser - tatsächlich sind zwei Einheiten vorgesehen, die im Wechselbetrieb arbeiten - bildet den zentralen Teil der chemischen Brennstoff-Vorbehandlung, des sogenannten Chemischen Head-End (Bild 9). Wie dieses Grundschema zeigt, dient es in erster Linie zur Herstellung der Speiselösung für den Extraktionsprozeß, daneben trägt es aber die Hauptlast der Abgasreinigung, weil in diesem Verfahrensschritt auch alle flüchtigen Spaltprodukte freigesetzt werden.

Befassen wir uns näher mit dem Lösungsstrang (Bild 10). Die Brennstababschnitte aus der Schere fallen in den im Lösebetrieb arbeitenden Auflöser, wo der Brennstoff in siedender Salpetersäure gelöst und das radioaktive Spaltprodukt Jod aus der Lösung ausgetrieben wird. Nach Abziehen der Brennstofflösung wird mit der nächsten Säurecharge nachgelöst, dann wäscht man nochmals mit frischer Säure, zieht den Auflösekorb mit den ausgelaugten Hülsen aus dem Auflöser und überführt die Hülsen nach Kontrolle auf Spaltmaterialfreiheit zur Abfallbehandlung.

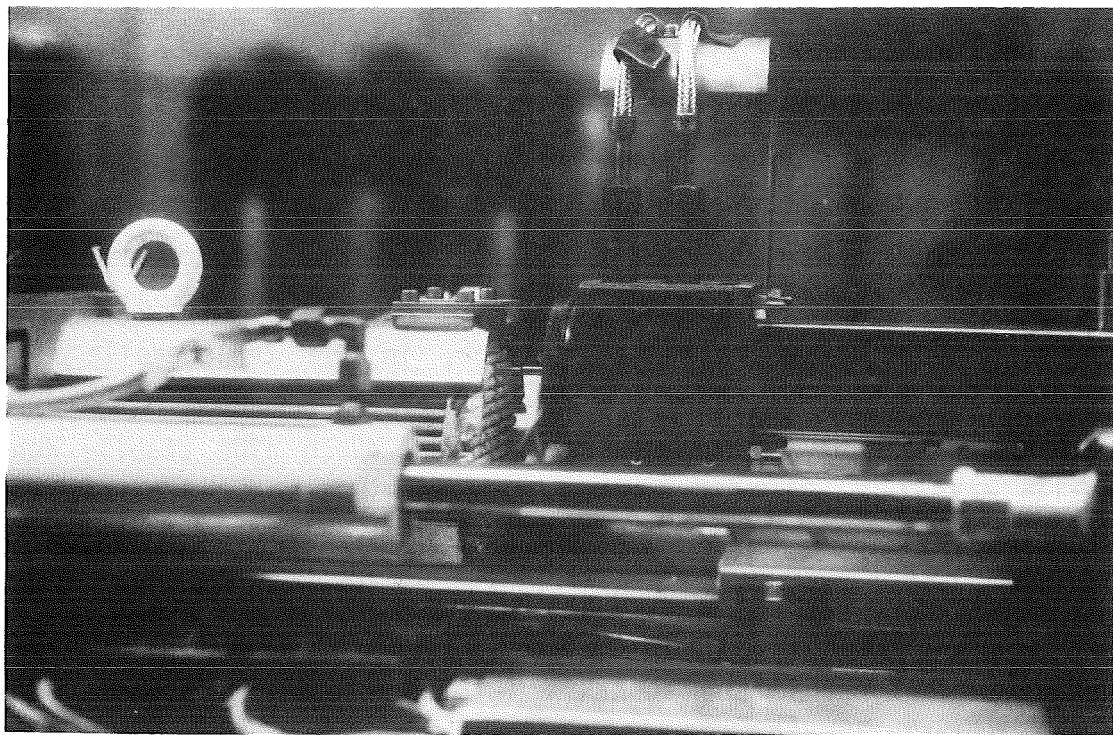


Bild 8. Zerlegung eines KNK II-Brennelements in den Heißen Zellen der Hauptabteilung Kerntechnische Betriebe

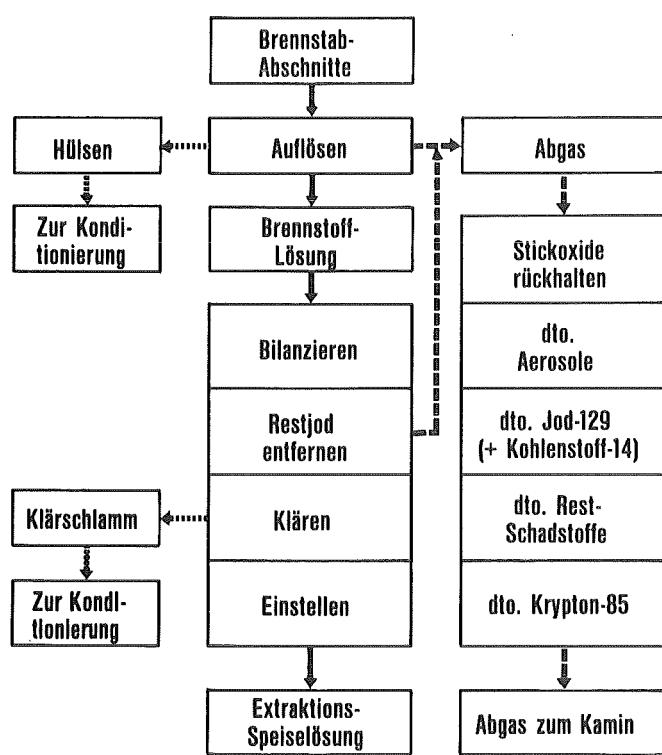
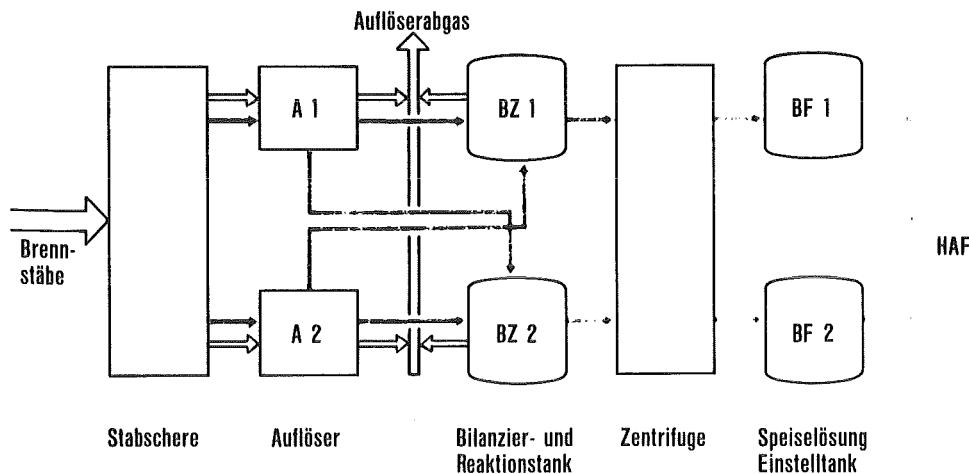


Bild 9.

KfK

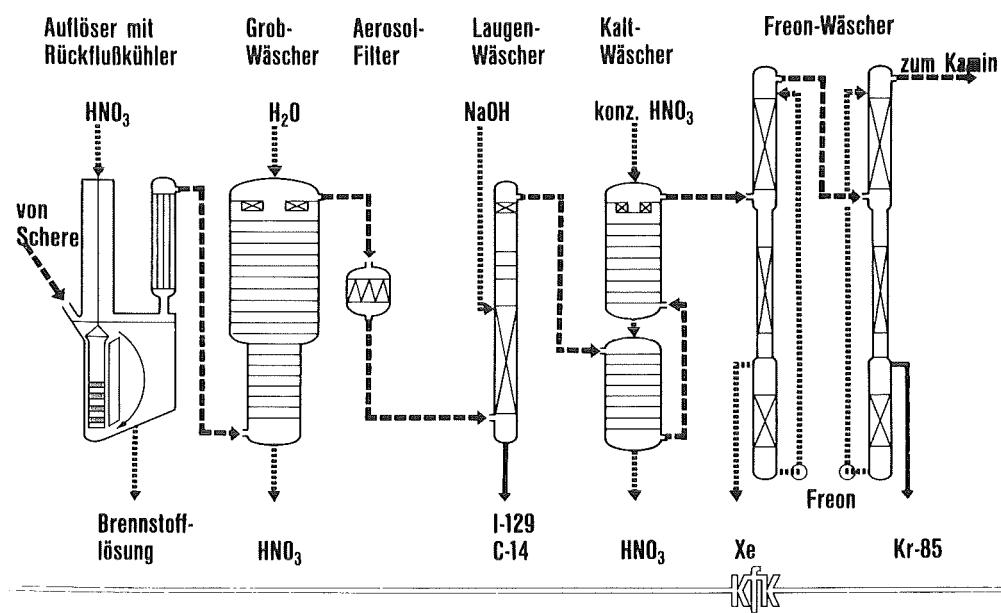
Chemisches Head-End: Grundschema



KfK

### Grundschema – BE-Auflösung

Bild 10



### Auflöserabgasbehandlung

Bild 11

Die Brennstofflösung gelangt in einen von zwei Puffertanks zur Bilanzierungsanalyse; falls noch Jod vorhanden ist, wird dieses durch eine chemische Nachbehandlung ausgetrieben. Auf diese Weise vermeiden wir das lästige "Verschmieren" des Jods auf den Extraktionsteil der Anlage. Die Lösung wird danach in einer Klärzentrifuge von festen Rückständen befreit und in den Einstelltanks auf die vom Extraktionsprozeß verlangten Metall- und Säurekonzentrationen eingestellt.

Bild 11 zeigt das Fließschema der Abgasreinigung, die Ihnen Herr Henrich morgen im Einzelnen vorstellen wird /7/. Das Abgas passiert nacheinander eine Waschkolonne zum Auswaschen der nitrosen Gase (Bild 12), die Produktsäure wird zum Auflöser rezykliert; dann eine Serie von Aerosolfiltern, eine alkalische Waschkolonne zur Rückhaltung des Jod-129 und des Kohlenstoff-14-dioxids, einen Tieftemperaturwäscher mit konzentrierter Salpetersäure zur Feinreinigung, und schließlich eine Krypton-Rückhalteanlage mit dem neu entwickelten Freon-Absorptionsverfahren (Bild 13), von dem wir uns eine deutliche Prozeßvereinfachung versprechen.

#### PUREX-Prozeß /8/

Zur Abtrennung und Reinigung der Wertstoffe Plutonium und Uran verwenden wir ein modifiziertes PUREX-Verfahren (Bild 14). Seine Eignung für hochabgebrannte, kurzgekühlte Brüter-Brennstoffe ist unter anderem in unserer Laboranlage MILLI nachgewiesen worden, dazu haben wir in Deutschland LWR-Erfahrungen mit der WAK. Das PUREX-Fließbild ist schon so oft vorgetragen worden, daß ich mich heute auf einige Besonderheiten unseres Verfahrenskonzeptes beschränken darf. Sie wurden hier entwickelt und erprobt, um das Verfahren zu vereinfachen und insbesondere die großen Mengen an wäßrigem Mittelaktiv-Waste einzusparen, die im konventionellen Prozeß entstehen und deren Verarbeitung und Lagerung sehr teuer ist.

Der Schlüssel liegt in der Verwendung elektrochemischer Verfahren anstelle feststoffhaltiger Chemikalienlösungen zur Abtrennung des Plutoniums (Bild 15: Elektrische Pulskolonne ELKE). Herr Schmieder wird dies morgen detailliert besprechen /9/. Infolgedessen sind die mittelaktiven Abwasserströme, die aus den zweiten und dritten Extraktionszyklen

Bild 12. Stickoxid-  
Waschkolonne (Grobwäscher)

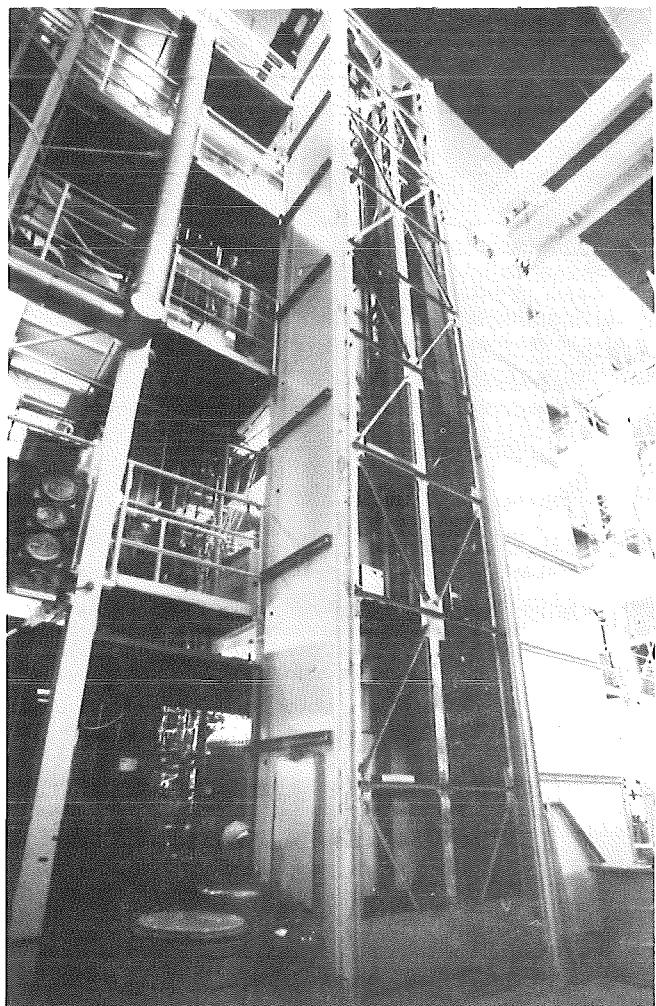
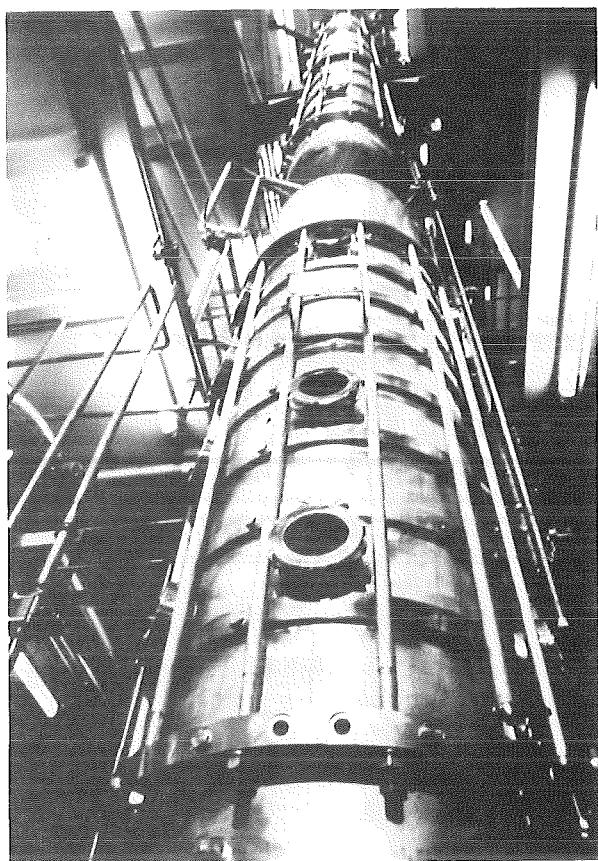
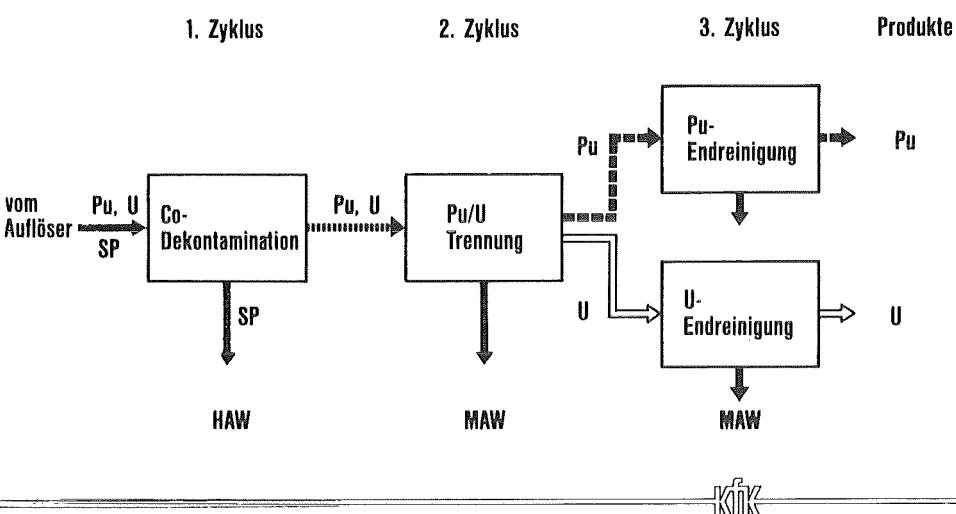
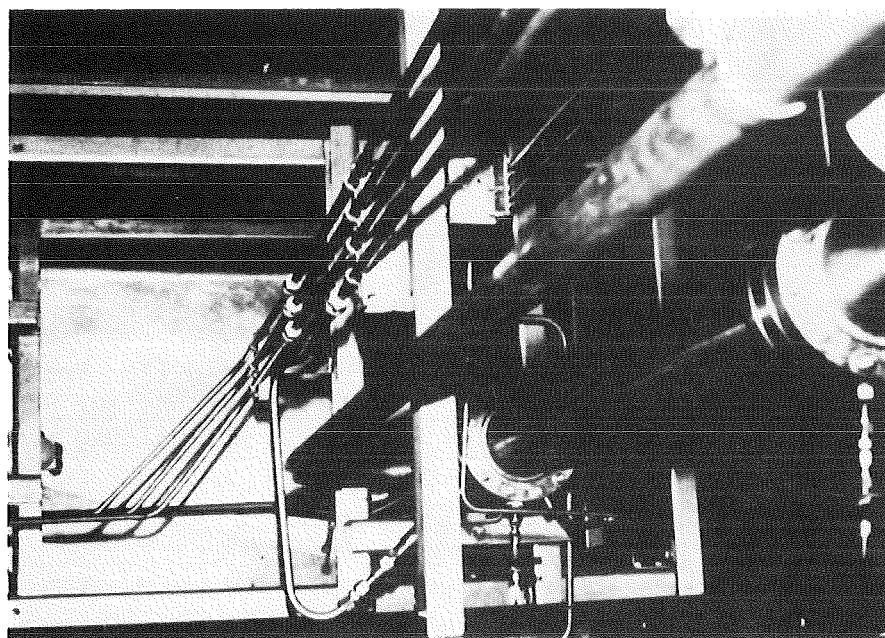


Bild 13. Freon-Absorptions-  
kolonne zur Edelgas-  
Rückhaltung



MILLI-II: Blockschema Extraktion

Bild 14.



ELKE Elektrokolonne im Pu-Teststand

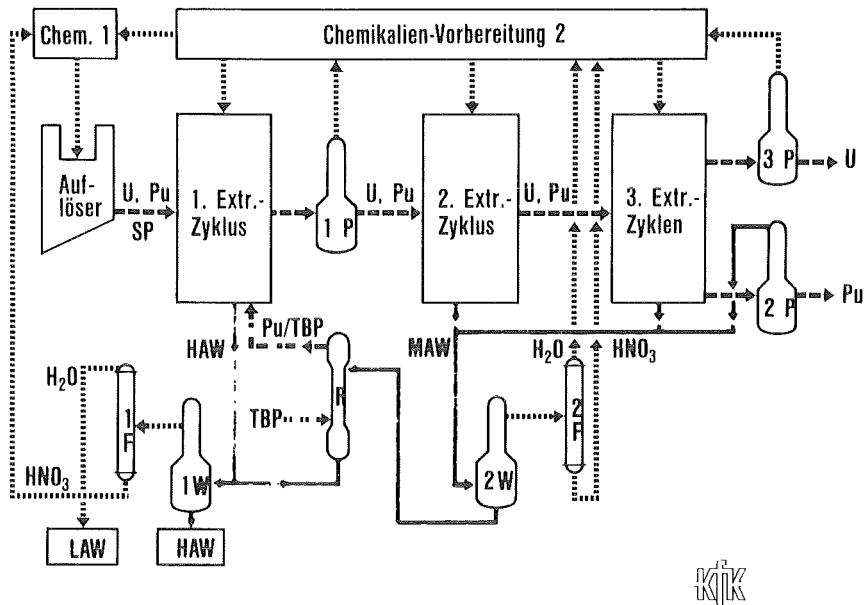
Bild 15.

herauskommen (vgl. Bild 16), praktisch salzfrei. Sie können in dem doppelstufigen 2W-Verdampfer stark eingedampft werden. Das fast aktivitätsfreie Kopfprodukt des Verdampfers wird in der 2F-Faktionierkolonne in eine Säure- und eine Wasserfraktion zerlegt und über die schwach-aktive Chemikalienvorbereitung 2 zur Wiederverwendung in den Prozeß zurückgeführt. Das Verdampfer-Sumpfprodukt wird über eine unkonventionelle Rezyklierkolonne (R-Kolonne) geführt, in der das im Waste verlorene Plutonium mit TBP zurückgewonnen wird, bevor der wäßrige Abfallstrom zusammen mit dem hochaktiven Waste des ersten Zyklus in den doppelstufigen 1W-Verdampfer gelangt. Der HAW wird eingedampft, das Konzentrat bis zur Verglasung zwischengelagert. Die in der 1F-Faktionierkolonne erzeugte Säurefraktion geht über die mittelaktive Chemikalienvorbereitung 1 in den Auflöserbereich zurück, das Überschüßwasser wird als LAW weiterbehandelt.

Bild 17 zeigt schematisch die drei Lösungsmittelreinigungskreisläufe (SR), früher ein Abfall-Großproduzent. Wir waschen mit Hydrazin-carbonat anstelle der früher verwendeten Soda und führen die verbrauchte Waschlösung über eine Elektrooxidations- oder ROXI-Zelle (Bild 18), wie sie auch zwischen den Extraktionszyklen zur Plutoniumoxidation dient. Hydrazincarbonat wird in der ROXI zu Wasser, Stickstoff und Kohlendioxid oxidiert, die praktisch salzfrei gemachte Abfall-Lösung im 3W-Verdampfer auf kleines Volumen eingedampft und dem HAW zugeschlagen, während die Wasserfraktion als schwachaktiver Abfall endbehandelt wird.

#### Installations- und Wartungskonzept /10/

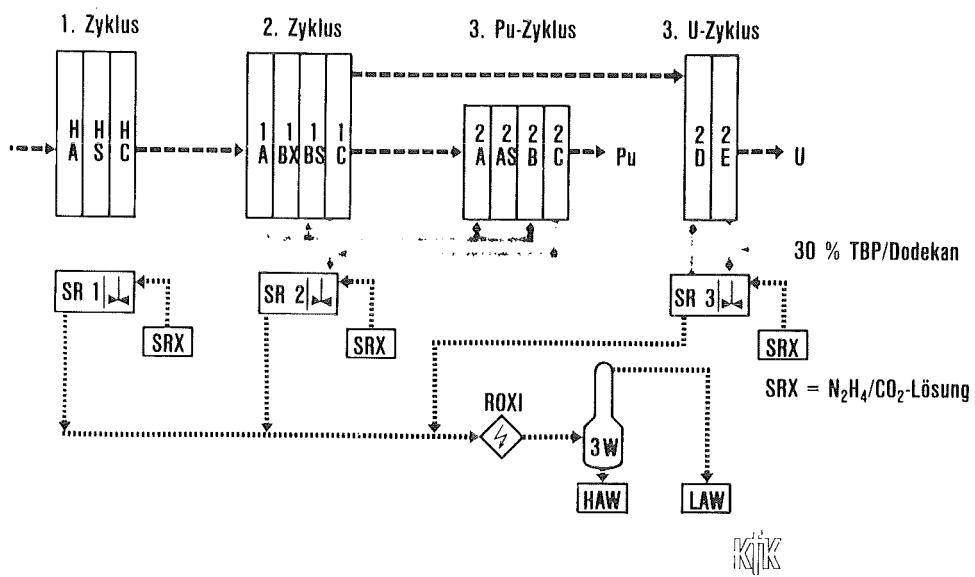
Lassen Sie mich nun zum Anlagenkonzept selbst übergehen. Dieses wird entscheidend davon beeinflußt, welche Art der Wartung und Reparatur man für die Prozeßeinrichtungen im hochradioaktiven Heißzellenkomplex vor sieht. Wir haben uns für ein Konzept entschieden, das den vollständig fernbedienten Aus- und Wiedereinbau aller Apparategruppen und Rohrleitungen in den heißen Zellen ermöglicht (Bild 19 und 20). Das Konzept wurde in unserer Hauptabteilung Ingenieurtechnik entwickelt; es basiert auf der vor dreißig Jahren in den amerikanischen Großanlagen Savannah River und Hanford mit bestem Erfolg eingeführten Technik und berücksichtigt moderne Entwicklungen, die außer in Karlsruhe besonders auch in Oak Ridge durchgeführt wurden.



KfK

MILLI-II Extraktionsprozeß: Waste-System und Säure-Rückgewinnung

Bild 16.



KfK

MILLI-II Extraktionsprozeß: Lösungsmittel-Reinigung

Bild 17.

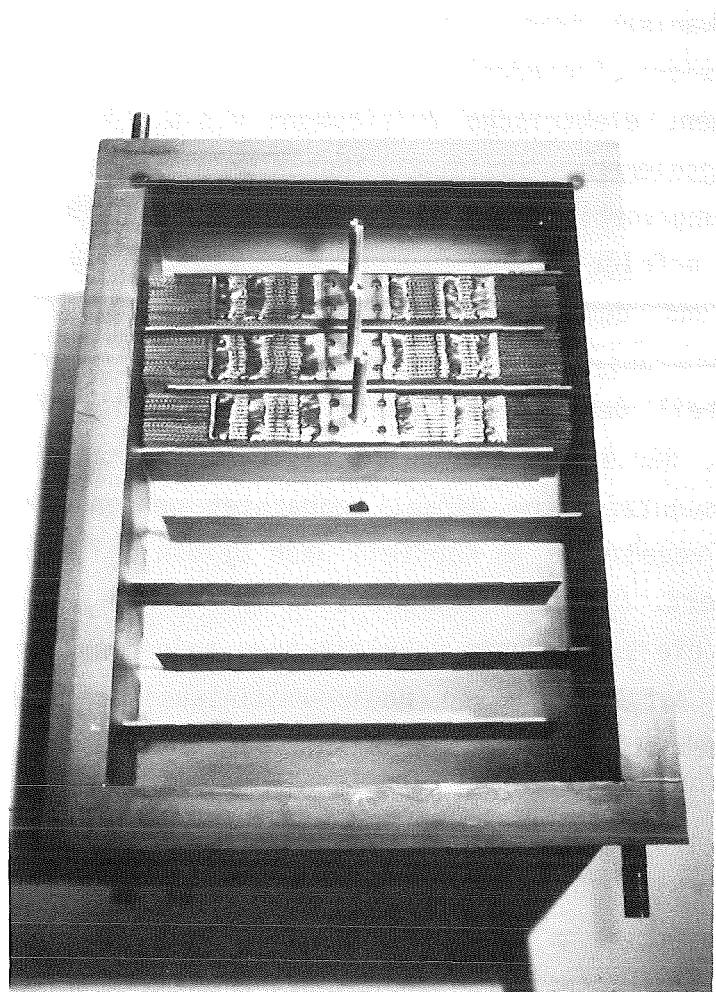
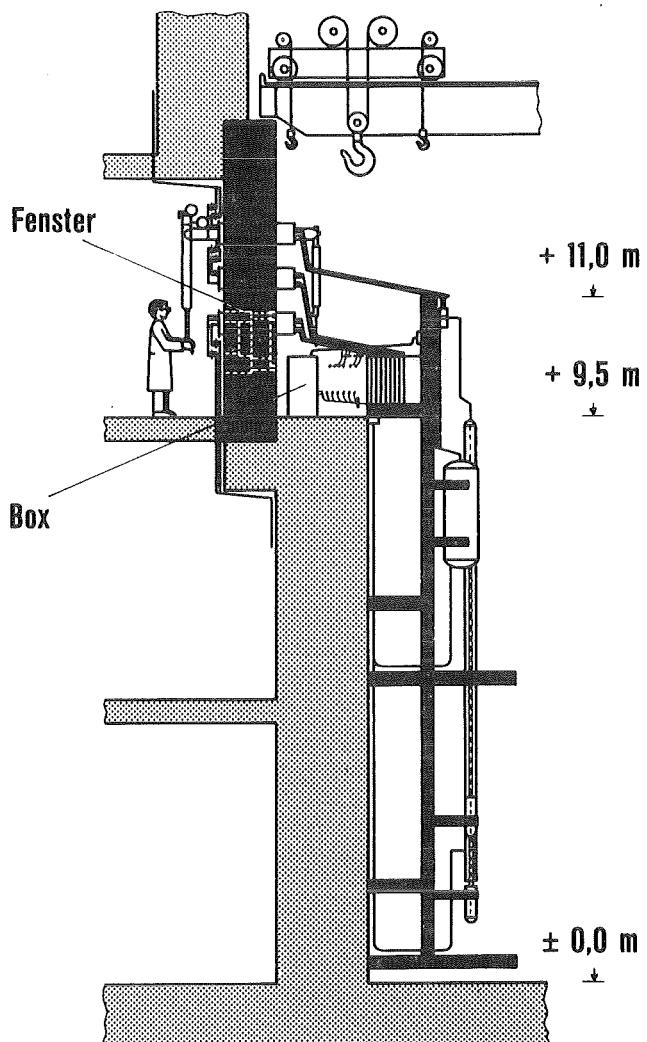


Bild 18. ROXI-Zelle im MILLI-II-Durchsatz-Maßstab.

Im MILLI-II-Konzept faßt man die Prozeßapparate zu funktionellen Gruppen zusammen und installiert sie in genormten Prozeßgestellen, so wie dies in der stark schematisierten Abbildung 19 für die Extraktionskolonnen und Hilfsapparate des ersten Extraktionszyklus gezeigt ist. Diese "Module" oder amerikanisch "Racks" hängt man an den Seitenwänden einer großen, tunnelförmigen Prozeßzelle auf. Alle Zuleitungen, wie Rohrleitungsverbindungen, elektrische Zuleitungen u.s.w., werden durch fernbediente Kupplungselemente (Bild 21) hergestellt. Sowohl das Fügen und Lösen der Leitungsverbindungen als auch der Ein- und Ausbau der Prozeßmodule selbst erfolgt primär durch ein mit Fernbedienungswerkzeugen ausgerüstetes und durch Beobachtung mit Fernsehkameras gesteuertes, robustes Brückenkransystem. Es wird ergänzt durch Elektromanipulatoren sowie im Kopfteil der Anlage, wohin bevorzugt die Bedienungselemente verlegt werden, durch konventionelle Master-Slave-Manipulatoren, welche durch Strahlenschutzfenster direkt beobachtet werden können. Zu diesem Zweck ist die Prozeßzelle im Kopfteil nach beiden Seiten um jeweils etwa 1,5 m verbreitert. Dadurch entsteht eine Art Balkon, der unter anderem die Trasse für die Verbindungs-Rohrleitungen aufnehmen kann und außerdem Platz für die Aufstellung von bedienungsintensiven Sonderkomponenten, wie etwa Probenehmer, bietet.

Für den Heißzellenkomplex ergibt sich mit dieser Technik die in Bild 22 gezeigte Anordnung. Die zentrale chemische Prozeßzelle, deren Lichtmaße rund 29 m Länge, 9 m Breite und 17 m Höhe betragen, nimmt die Prozeßmodule des gesamten chemischen Verfahrensteils auf. Sie ist zweckmäßigerweise in einen höher abgeschirmten Hochaktivbereich und einen schwächer abgeschirmten Mittelaktivbereich unterteilt, beide Bereiche werden durch ein und dasselbe Brückenkransystem fernbedient. Das Strahlenschott kann für Wartungsarbeiten geöffnet werden. Vorgelagert und zweckmäßig getrennt vom chemischen Prozeßteil ist der mechanische Zellenkomplex mit der Einschleuse-Zelle und der Zerlegezelle; seine Funktion wurde bereits beschrieben. Am anderen Ende befindet sich eine große Reparaturzelle mit anschließendem Raum für Reparaturboxen; hier werden schadhafte Racks repariert oder, falls dies nicht möglich ist, zerlegt, verschrottet, in Abfall-Fässer verpackt und ausgeschleust. Das Einschleusen von Ersatzmodulen erfolgt auf demselben Wege.



KfK

## Chemische Prozeßzelle mit Prozeß-Modul

Bild 19

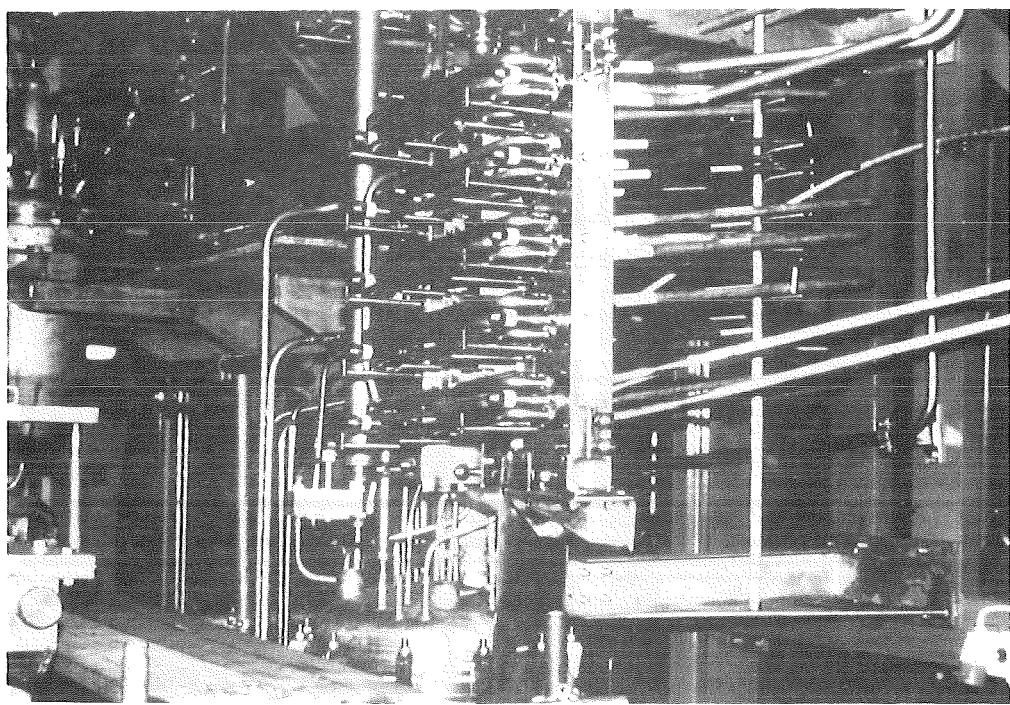


Bild 20. Kalter Versuchsaufbau eines Prozeßmoduls.

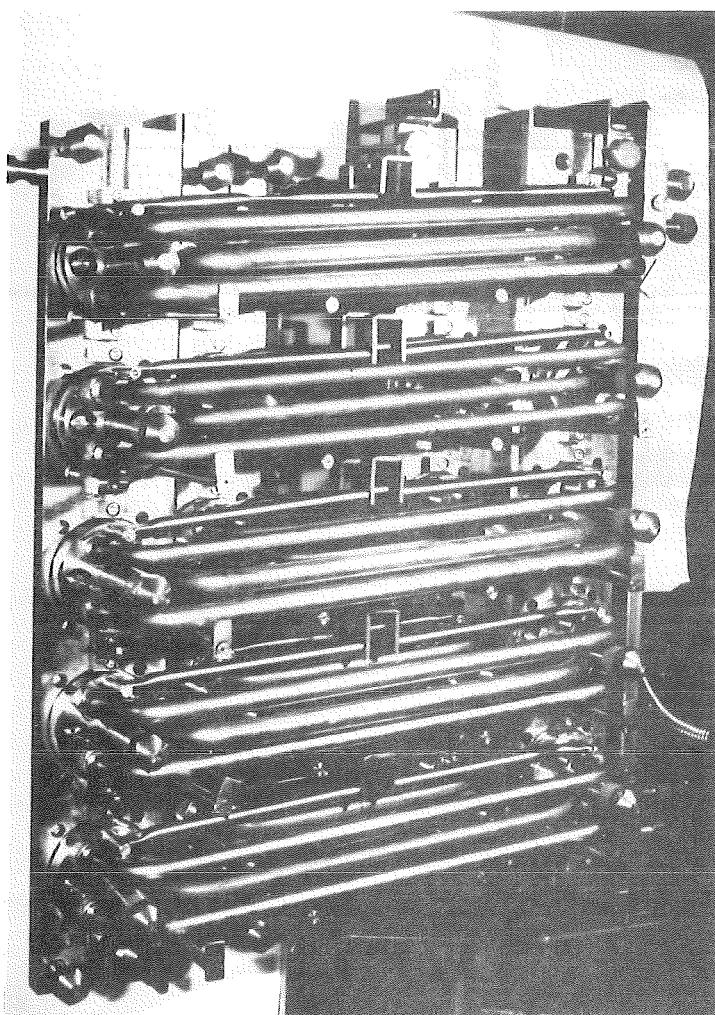
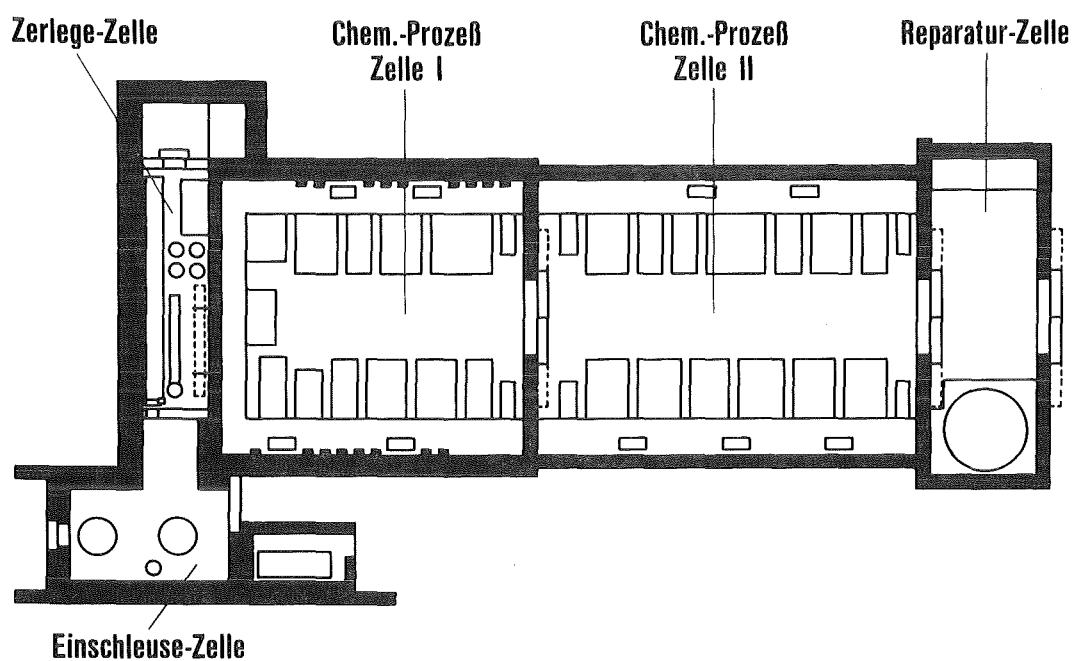


Bild 21. Kalter Versuchsaufbau fernbedienter Rohrleitungskupplungen.



**MILLI-II Zellenblock-Grundriß**

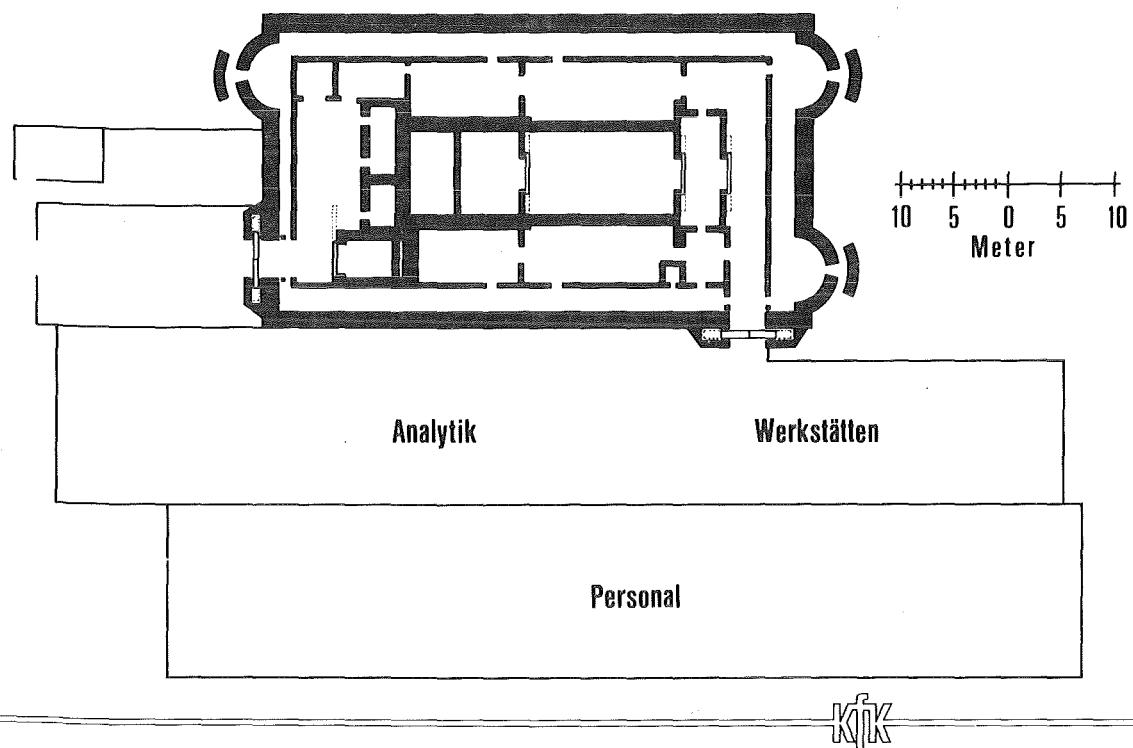
Bild 22

Was wir mit dieser Technik erzielen ist Folgendes:

- Wir können mit einer wesentlich höheren Anlagenverfügbarkeit als bei konventioneller Bauweise rechnen, weil Stillstandszeiten infolge von Wartung, Reparatur oder Umrüstung sich erheblich verkürzen.
- Die einfache Austauschbarkeit schadhafter Komponenten lässt es zu, die Anzahl von sonst redundant vorzusehenden Apparaten wesentlich zu vermindern. In Verbindung mit dem Fehlen von strahlenabschirmenden Zellenzwischenwänden - wie sie bei konventioneller Reparaturtechnik für Personeninterventionen erforderlich sind - führt dies zu einer sehr kompakten Bauweise.
- Die einfache Umrüstbarkeit ermöglicht das Einbringen und Testen neu entwickelter Verfahrensweisen auch nach Betriebsaufnahme und erfüllt die an eine moderne Pilotanlage zu stellende Forderung nach Flexibilität in besonderem Maße.
- Der weitgehende Verzicht auf Personeninterventionen wird die Strahlenbelastung des Wartungspersonals verringern.

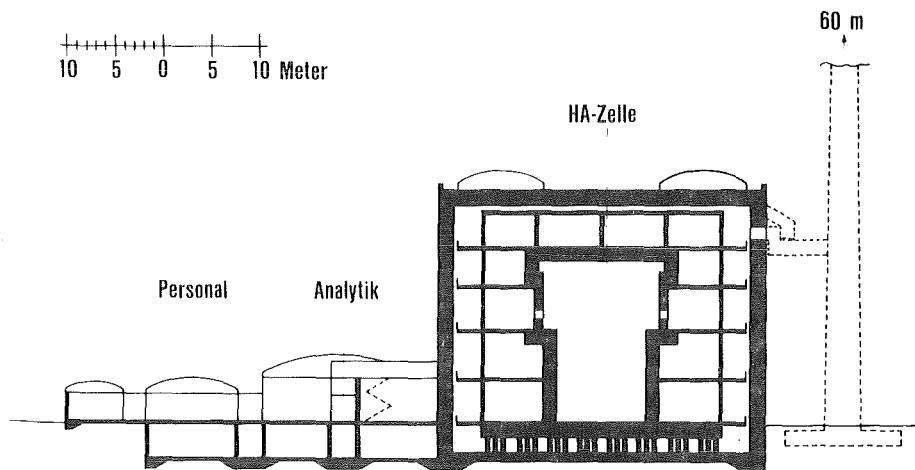
### Gebäudekonzept

Bild 23 und 24 zeigen in Grund- und Aufriß das Prozeßgebäude, welches den Heißzellenkomplex umschließt, und das zugeordnete Betriebsgebäude für Hilfseinrichtungen, Analytik und Personal. Das Prozeßgebäude ist 65 m lang, 35 m breit und erhebt sich 25 m über Gelände, sein Bauvolumen umfaßt 55 000 m<sup>3</sup>. Das Heißzellenvolumen selbst beträgt nur etwas mehr als 10% davon, nämlich rund 7000 m<sup>3</sup>. Das eingeschossige, teilunterkellerte Betriebsgebäude hat ein Bauvolumen von 32 000 m<sup>3</sup>. Der Kamin ist 60 m hoch. Vergleichen Sie diese Maße etwa mit denen unseres Verwaltungsgebäudes - rund 30 000 m<sup>3</sup> Büros - und Sie erkennen, wie vergleichsweise kompakt eine Prozeßanlage ausgeführt werden kann.



**MILLI-II: Erdgeschoß Ebene  $\pm 0.00$**

Bild 23



**Querschnitt durch das MILLI-II-Gebäude**

Bild 24

Ausblick

Meine Damen und Herren, wir hatten Ihnen am Anfang das Ziel vorgestellt, eine Pilot-Anlage mit moderner aber bewährter Technologie und hoher Flexibilität zu entwickeln; wir hoffen, mit der aufgezeigten Lösung vor Ihrem Urteil bestehen zu können. Ergänzend sei hinzugefügt, daß das Konzept, wie Sie sicher erkannt haben, falls nötig an veränderte Randbedingungen angepaßt werden kann. Stellen wir uns zur Verdeutlichung vor, es käme verhältnismäßig bald zur Entscheidung für ein Brüter-Großkraftwerk, mit dem dann nötigen Bedarf an Wiederaufarbeitungskapazität. Das Konzept ist auf eine entsprechend vergrößerte Anlage ohne Schwierigkeiten übertragbar, wobei nicht einmal das Bauvolumen dramatisch vergrößert werden müßte. In erster Linie würde sich die Durchsatzerhöhung auf die Behältervolumina und ihre Aufstellungsräume auswirken, wogegen sich die Zahl und Art der Apparate nicht und ihre Größe nur zum Teil, und dann unwesentlich, verändert. Das Konzept erlaubt es sogar, eine im Behälterteil entsprechend ausgelegte Anlage zuerst mit niedrigem Durchsatz zu betreiben und den apparativen Teil nach Eintreten der Erfordernis auf erhöhten Durchsatz umzurüsten. Dies ist zweifellos ein weiterer Vorteil.

Wir möchten zum Schluß unseren Kollegen, die ihr Wissen, ihren Sachverständ und ihre Erfahrungen in dieses Konzept eingebracht haben, sehr herzlich für ihre aktive Mitarbeit danken. Ihnen, meine Damen und Herren, danken wir für Ihre Aufmerksamkeit.

Literatur

1. W. Ochsenfeld, H.J. Bleyl, Ergebnisse der MILLI-Experimente seit 1972, dieser Statusbericht.
2. H.O. Haug, Comparison of waste arising in FBR and LWR cycles, in: F. Baumgärtner, K. Ebert, E. Gelfort, K.H. Lieser (Hrsg.), Nukleare Entsorgung Bd.2, S.257, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
3. K.H. Beckurts, T.J. Connolly, U. Hansen, W. Jaek, Nuclear energy futures, 11th World Energy Conference, München 1980, Bd.4B, S.239.
4. G. Koch, H. Goldacker, H.O. Haug, E. Henrich, W. Ochsenfeld, H. Schmieder, G. Böhme, W. Köhler, L. Grimm, MILLI-II: Konzeptstudie einer Pilotanlage zur Wiederaufarbeitung von Schnellbrüter-Brennelementen, KfK-Nachrichten 15 (1983) 158.
5. G. Koch, Entwicklungsstand der Wiederaufarbeitung von Schnellbrüter-Brennelementen: ein internationaler Vergleich, Jahrbuch der Atomwirtschaft 1983, S.A25.
6. G. Bestenreiner, W. Köhler, H. Enderlein, K. Knecht, Brüterbrenn-elementstruktur und -zerlegung, KTG-Fachtagung "Der Brüterbrennstoffkreislauf - Brennelemente und ihre Wiederaufarbeitung", Karlsruhe 1983.
7. E. Henrich, R. von Ammon, E. Hutter, Entwicklung und Ergebnisse verbesserter Abgasreinigungsverfahren, dieser Statusbericht.
8. G. Koch, H.-J. Bleyl, G. Böhme, H. Goldacker, H.O. Haug, W. Ochsenfeld, H. Schmieder, Solvent extraction process and equipment for a LMFBR fuel reprocessing pilot plant, Internat. Solvent Extraction Conf. 1983, Denver, Paper 7d.
9. H. Schmieder, H. Goldacker, Die Karlsruher Elektro-Redoxverfahren: Von der Entwicklung zum technischen Einsatz, dieser Statusbericht.
10. G. Böhme, Fernbediente Instandhaltungstechniken für eine Pilotanlage MILLI-II, KTG-Fachtagung "Der Brüterbrennstoffkreislauf, Brennelemente und ihre Wiederaufarbeitung", Karlsruhe 1983.

E r g e b n i s s e   u n d   P e r s p e k t i v e n   d e r  
A r b e i t e n   z u r   B e h a n d l u n g  
r a d i o a k t i v e r   A b f ä l l e

H. Krause

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Einleitung

Das zehnjährige Bestehen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) gibt Veranlassung, den Beitrag des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) zu den Ergebnissen des Projektes zusammengefaßt vorzustellen. Seit ca. zehn Jahren werden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Behandlung und Verfestigung radioaktiver Abfälle in größerem Umfang durchgeführt, zunächst in der 1974 gegründeten FE-Abteilung ABRA, die Anfang 1980 in das heutige Institut für Nukleare Entsorgungstechnik umgewandelt wurde. Davor wurden in erster Linie betriebsbegleitende Entwicklungsarbeiten für die Anlage der Abteilung Dekontaminationsbetriebe durchgeführt.

Die Arbeiten des INE im Rahmen des PWA lassen sich in zwei Gruppen gliedern:

- Entwicklung von Verfahren zur Behandlung radioaktiver Abfälle und von Produkten zur Fixierung radioaktiver Konzentrate, die den Bedarf der Gegenwart und der nahen Zukunft abdecken,
- Entwicklungen, die in die weitere Zukunft reichen und auch den Erfordernissen eines Schnellbrüter-Brennstoffkreislaufes genügen sollen.

## 1. Aktuelle Arbeiten des Institutes zur Abfallbehandlung

### 1.1. Abgeschlossene Arbeiten

Ein großer Teil der Arbeiten des Institutes für die Gegenwart und die nahe Zukunft ist bereits abgeschlossen und befindet sich im technischen Einsatz oder steht für eine industrielle Verwertung zur Verfügung.

- Die Bituminierung wurde mehrere Jahre im Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Verfestigung schwach- und mittelaktiver Abfälle eingesetzt. Die Anwendung bei der Eurochemic und im Kernkraftwerk Gösgen basiert weitgehend auf den Entwicklungsarbeiten und Erfahrungen des Institutes.
- Die Zementierung der radioaktiven Abfälle befindet sich seit Jahren im praktischen Einsatz. Die Arbeiten des Institutes haben auch viel zum grundlegenden Verständnis des Langzeitverhaltens zementierter Abfälle unter Endlagerbedingungen beigetragen.
- Die Arbeiten zur chemischen Denitrierung salpetersaurer Lösungen sind abgeschlossen. Das Verfahren wird in mehreren Ländern erfolgreich angewandt und ist für den Einsatz in der WA 350 vorgesehen.
- Das im INE entwickelte Verfahren zur Abtrennung von TBP aus Kerosin wird seit vielen Jahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe eingesetzt. Derzeit wird in Japan mit entsprechender Lizenz eine Anlage gebaut, die noch 1984 in Betrieb gehen soll.
- Schließlich wurden im Institut zahlreiche Dekontaminationsmittel entwickelt, die auf Lizenzbasis häufig in der Praxis eingesetzt werden.

## 1.2 Arbeiten zur Verglasung hochradioaktiver Abfalllösungen

Dieses Arbeitsgebiet beschäftigt das Institut schon seit Ende der sechziger Jahre und es ist noch nicht abgeschlossen. Die kulminierende Rolle des hochaktiven Abfalls im Rahmen der nuklearen Entsorgung findet auch in den Anstrengungen des Instituts ihren sichtbaren Niederschlag, indem die Verfahrens- und Glasentwicklung die Arbeitsschwerpunkte bilden.

### Arbeiten zur Verfahrensentwicklung

Anfänglich wurde, einem weltweiten Trend folgend, an einem Verfahren gearbeitet, bei dem in einem Kalzinator die Spaltproduktlösung zur Trockene gebracht und die Rückstände thermisch in Oxide umgewandelt wurden. In einem nachgeschalteten Schmelzofen wurden diese dann zu Glas geschmolzen.

Mitte der 70-iger Jahre wurde auf der Grundlage vielfältig gesammelter Erfahrungen mit der Entwicklung eines veränderten Verglasungsverfahrens begonnen, das durch die direkte Dosierung der hochaktiven Spaltproduktlösung in einen elektrisch direktbeheizten keramischen Schmelzofen gekennzeichnet ist. Dieses Verfahren erlaubt es, den Verglasungsprozess in einer einzigen Komponente durchzuführen. Der Schmelzofen wird durch elektrischen Strom geheizt, der zwischen Elektroden fließt, die in das flüssige Glasbad getaucht sind. Die hochaktive Spaltproduktlösung wird mit feingemahlenem Glaspulver vermischt und direkt in den heißen Schmelzofen dosiert. Dort verdampfen Salpetersäure und Wasser. Die Abfallnitrate werden thermisch in Oxide überführt, reagieren mit dem Glaspulver und bilden ein Glas. Das fertige Glas wird im geschmolzenen Zustand von Zeit zu Zeit in Stahlkokillen abgelassen. Salpetersäure und Wasser werden kondensiert, die nicht kondensierbaren Abgase über eine sechsstufige Abgasanlage gereinigt. Die Grundzüge des Verfahrens sind in Abb. 1 dargestellt.

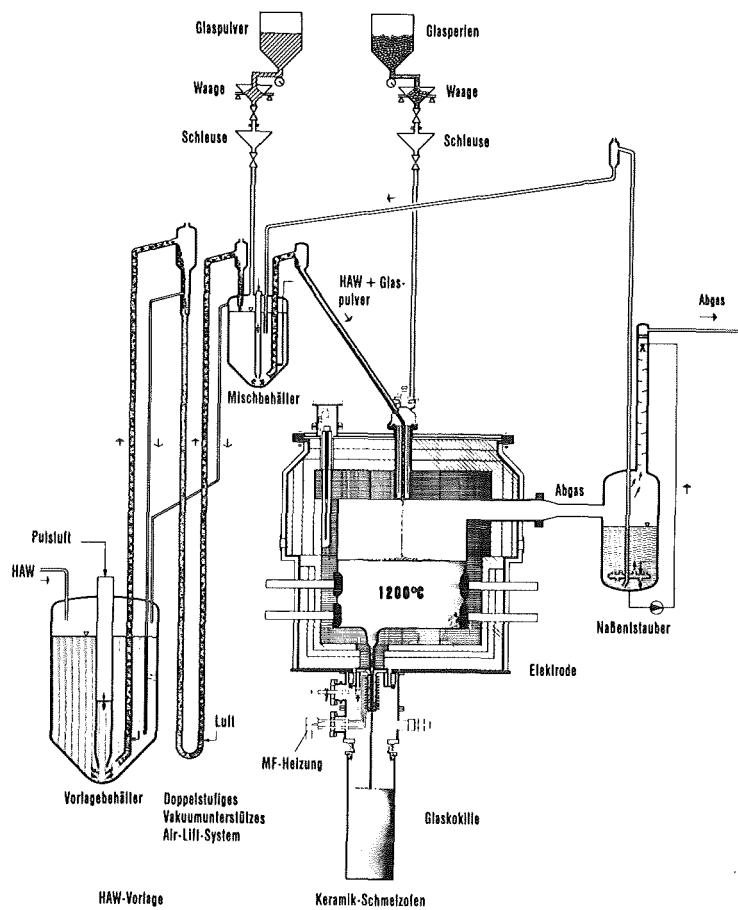


Abb. 1: Vereinfachtes Schema des HAW-Verglasungsverfahrens

Dieses Verfahren wurde in Technikumsversuchen inaktiv erprobt. Abb. 2 zeigt die Anlage mit dem Schmelzer K 3 im Technikum des INE. Hier handelt es sich um einen echten Prototyp der aktiven Demonstrationsanlage PAMELA. Alle Komponenten, die in der hier gezeigten Prozeßzelle untergebracht sind, können fernbedient gewartet und gewechselt werden.

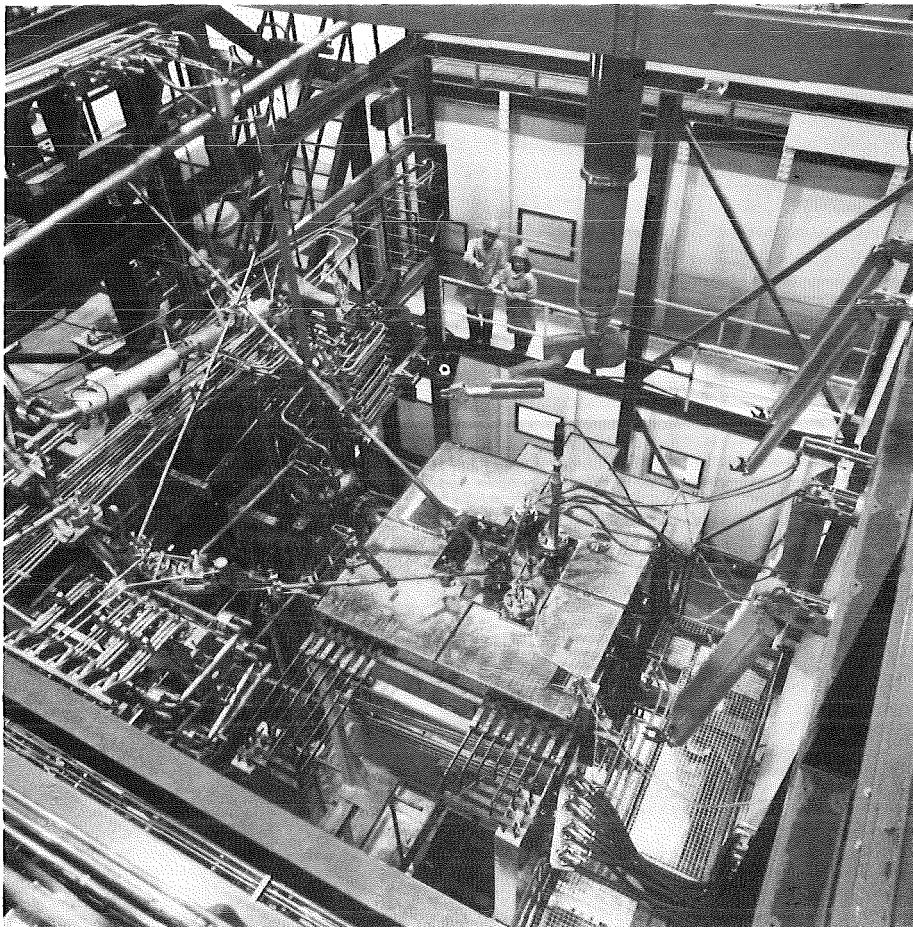


Abb. 2: Keramikschmelzer zur Verglasung hochradioaktiver  
Abfalllösungen

Der Schmelzer K 3 ist das Resultat umfangreicher Tests mit den Vorfäldern K 1 und K 2. Insgesamt wurden in 4300 Betriebsstunden 75 m<sup>3</sup> simulierter Spaltproduktlösungen zu 50 Tonnen Glas verarbeitet (vgl. Tab. 1). Der Schmelzer Nr. 2 ist noch heute in Betrieb. Der Schmelzer Nr. 3 ist inzwischen samt eines Teils seiner Infrastruktur in die Anlage PAMELA eingebaut worden.

Tab. 1: Betriebsdaten der Verglasungsanlagen 1 - 3 (INE)

Vergl.-anlagen	Ofen auf Schmelztemp.	Betriebsstunden (h)	Durchsatz simul. HAW (m³)	Produzierte Glasmenge (t)
VA-1	Sept. 76-Mai 79	1950	36	10,5
VA-2	Mai 80-März 84	1220	20,5	18,7
VA-3	Febr. 83-Sept. 83	1150	19	21
$\Sigma$		4320	75,5	50,2

Mit den bisherigen Arbeiten ist das Verfahrensprinzip der Verglasstechnik fertig entwickelt. Trotzdem müssen noch einige weitere Aufgaben bewältigt werden.

An erster Stelle ist die aktive Erprobung des Verfahrens zu nennen. Dies soll in der Anlage PAMELA geschehen, die derzeit von der DWK in Mol, Belgien, gebaut wird. Die aktive Inbetriebnahme ist für Ende 1985 geplant. Damit wird auf der Welt der erste keramische Schmelzer technischen Maßstabs aktiv in Betrieb gehen. Im Zuge der aktiven Demonstration des Verfahrens soll der gesamte in der EUROCHEMIE lagernde hochaktive Abfall vom Typ LEWC verglast werden.

Die zweite noch zu lösende Aufgabe ist die Maßstabsvergrößerung. Nach der Aufnahme des keramischen Schmelzers in das Referenzkonzept für die WA 350 ist die Vergrößerung des Durchsatzes um den Faktor 3 erforderlich. Dieser Durchsatz kann in einer einzigen Anlage realisiert werden. Eine solche Anlage befindet sich bereits in der Konstruktion, die Erprobung soll im Jahre 1985 beginnen.

Die dritte Aufgabe ist das Erbringen eines belastbaren Nachweises für die Standzeit des Schmelzofens. Die bisher erreichten 4300 Betriebsstunden und die 50 Tonnen Glas, produziert in drei Schmelzanlagen, sind zwar beachtlich, entsprechen aber noch nicht den betrieblichen Anforderungen.

Deshalb soll noch das Äquivalent einer Jahresproduktion in einem Schmelzer hergestellt werden.

Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten lassen erkennen, daß mit dem elektrisch direktbeheizten keramischen Schmelzofen und der direkten Dosierung des flüssigen Abfalls der richtige Weg gewählt wurde. Das Verfahren erlaubt einen sicheren Betrieb sowie große Durchsätze und ein Vielfaches der Standzeit alternativer Verfahren mit metallischen Schmelzern.

#### Arbeiten zur Glasentwicklung

Im engen Zusammenhang mit der Verglasungstechnik steht die Entwicklung eines Matrixglases, das in der Lage ist, die im hochaktiven flüssigen Abfall enthaltenen ca. 35 Spaltprodukte, 5 Aktiniden sowie Prozeßchemikalien und Korrosionsprodukte aufzunehmen. Daneben muß das Glas eine Reihe von Anforderungen aus dem Prozeß erfüllen und die von derendlagerung gewünschte Produktqualität erbringen. Seit 1978 steht ein solches Glas zur Verfügung. Es wurde für die Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösung aus dem Purexprozeß entwickelt und ist ein Borosilikatglas mit relativ hohem Natriumgehalt (Tab. 2). Dieses Glasprodukt ist eingehend charakterisiert. Seine Auslaugrate liegt mit  $2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (Wasser, 100°C) zwischen der von Basalt und Granit. Versuche mit  $^{242}\text{Cm}$ , bei denen das Glas nahezu die gleiche Alphadosis erhielt wie ein echtes Glas, zeigten ebenso wie Gläser mit einer dreifach höheren spezifischen Aktivität als dem Sollwert entspricht eine gute Strahlenbeständigkeit und keine signifikante Unterschiede zu inaktiv simulierten Gläsern.

Tab. 2: Charakteristische Merkmale des Borosilikatglases GP 98/12

- Zusammensetzung	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	48,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5
Na <sub>2</sub> O	14,9
CaO	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2
TiO <sub>2</sub>	3,9
MgO	1,8
Abfalloxide	15,0
- Spez. Aktivität (7 a)	1,3 Ci·g <sup>-1</sup>
- Schmelzbereich	1150 - 1200 °C
- Transformationspunkt (TG)	543 °C
- Elektrische Leitfähigkeit (1000-1350 °C)	75 - 317 mS·cm <sup>-1</sup>
- Elektrischer Widerstand	13 - 3,15 Ω·cm
- Auslaugrate (Wasser, 100 °C)	2·10 <sup>-4</sup> g·cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>

In jüngster Zeit wurden im INE entsprechend der Aufgabenteilung im Projekt "HAW-Verglasung" bevorzugt Untersuchungen der Glasprodukte aus dem technischen Prozeß durchgeführt. Diese Untersuchungen brachten außerordentlich nützliche und interessante Ergebnisse, weil Phänomene erkennbar wurden, die an Laborproben nicht beobachtet werden konnten. Ihre eingehende Untersuchung hat viel zur Vertiefung der Kenntnisse über die Vorgänge bei der Verglasung und die Auswirkungen der Zusammensetzung von Matrixglas und Abfall auf das Verhalten des Glasproduktes beigetragen.

Ohne noch weiter auf die Glasuntersuchungen einzugehen, kann festgestellt werden, daß es uns der systematische Ausbau der Untersuchungsmethoden ermöglicht hat, die Vorgänge bei der Verglasung und das Verhal-

ten des Glasproduktes weitgehend zu verstehen. Offensichtlich ist das Entwicklungspotential beim Glas jetzt weitgehend ausgeschöpft und ein Optimum erreicht. Das Borosilikatglas erfüllt alle wesentlichen Anforderungen in ausreichendem Umfang.

2. Auf die Zukunft gerichtete Arbeiten des Institutes zur Abfallbehandlung

Bisher werden die radioaktiven Abfälle, so wie sie an den verschiedenen Stellen des nuklearen Brennstoffkreislaufes, in den Großforschungszentren, der Industrieforschung, den Landessammelstellen und in der Isotopentechnik anfallen, möglichst weitgehend in ihrem Volumen eingeengt und die entstandenen Konzentrate in einer Matrix gebunden. Dabei wird bei den schwach- und mittelaktiven Abfällen die Strahlenbelastung der Matrix, das Langzeittoxizitätspotential und das Ausmaß der erforderlichen Abschirmung von einigen wenigen Radionukliden, deren Anteil mengenmäßig äußerst gering ist, bestimmt. Das Ziel der künftigen Arbeiten des Instituts besteht deshalb darin, die kleine Menge der in o.g. Sinne relevanten Radionuklide von der relativ harmlosen Hauptmenge des Abfalls zu trennen. Für die abgetrennte kleine Fraktion ist eine Matrix erforderlich, die eine sichere Langzeitverwahrung erlaubt. Die Hauptmenge des Abfalls lässt sich einfach verfestigen und endlagern. Anhand zweier Entwicklungen sollen das Prinzip und seine Bedeutung erläutert werden.

2.1 Abtrennung von Spaltprodukten und Aktiniden aus dem MAW

Die mittelaktiven Abwässer aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe enthalten etwa 3  $\mu\text{Ci}$  Aktiniden pro Gramm Trockenrückstand und 2 mCi Spaltprodukte. Ihr Aktinidengehalt ist somit nicht sehr hoch, aber auch nicht ganz vernachlässigbar. Wegen ihres Gehaltes an Gammastrahlern erfordern diese Abfälle, wenn sie z.B. in Zement verfestigt und in 400 l-Fässer verpackt werden, eine Betonabschirmung von 40 cm Dicke. Damit beträgt das Gewicht der Abschirmung rund das 10-fache des Abfallgewichts.

Ziel der Arbeiten des Institutes ist es, aus dem alphastrahlerhaltigen mittelaktiven Abfall einen praktisch alphastrahlerfreien schwachaktiven Abfall zu machen. Es wurden dazu zwei Varianten getestet.

Bei der getrennten Fällung werden im schwach sauren Bereich die Aktiniden mit Oxalsäure oder deren Verbindungen gefällt, die Spaltprodukte anschließend mit Nickel und  $K_4[Fe(CN)_6]$  im schwach alkalischen. Die gemeinsame Fällung geschieht von vornherein im alkalischen Bereich mit Nickel und  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Abb. 3 zeigt als Resultat die Mengenströme. Aus 1000 m<sup>3</sup> MAW-Konzentraten entstehen bei der direkten Betonierung 3600 Tonnen Zementprodukt, die zusammen mit der Abschirmung 30 000 Tonnen Endprodukt ergeben. Nach Abtrennung von Spaltprodukten und Aktiniden entstehen wiederum 3600 Tonnen Zementprodukt, doch erfordern diese jetzt keine Abschirmung mehr. Wenn sich vorläufige Versuche bestätigen sollten, kann die abgetrennte Fraktion dem hochaktiven Abfall zugeschlagen werden, ohne daß sich dabei die Menge der hochaktiven Glasprodukte erhöht. Bei der getrennten Fällung kann die Aktinidenfraktion zusammen mit anderen Aktinidenabfällen in Keramik verfestigt werden.

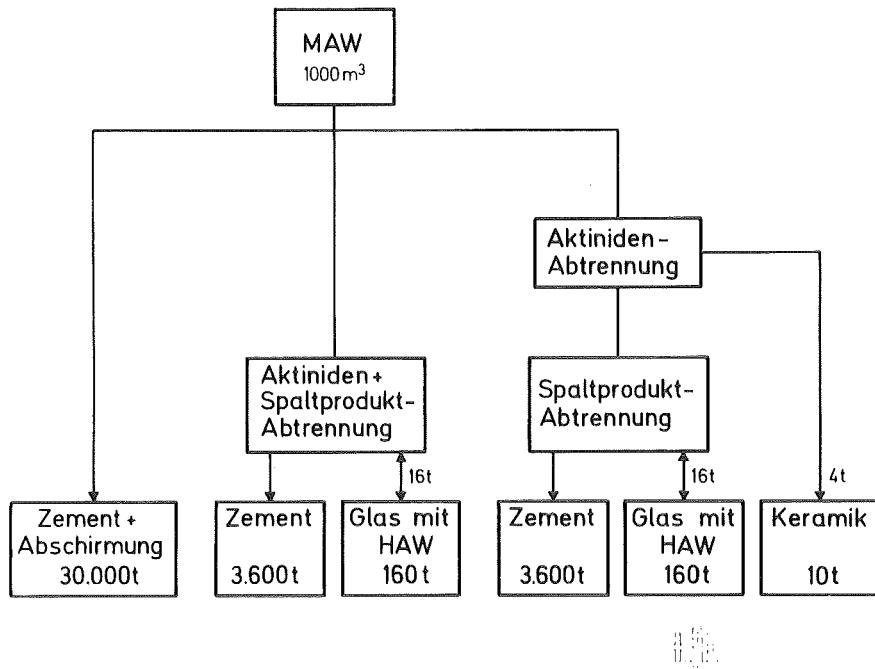


Abb. 3: Alternative Behandlungskonzepte für MAW-Konzentrat

Um auf eine Abschirmung der Hauptfraktion verzichten zu können, sind Abtrennfaktoren für  $^{137}\text{Cs}$  von 300, für  $^{125}\text{Sb}$  von 12 und für  $^{106}\text{Ru}$  von 6 erforderlich. Der Abtrennfaktor für die Aktinide von 10 ist nur geschätzt, weil es derzeit keinen verbindlichen Grenzwert für die Aktinidengehalte im Abfall gibt. In umfangreichen inaktiven und Tarcerversuchen konnten die erforderlichen Dekontaminationsfaktoren um das 3 – 10-fache übertroffen werden (vgl. Tab. 3). Zur Zeit werden Versuche mit mittelaktivem Abfall aus der WAK durchgeführt um zu prüfen, ob die mit simulierten Lösungen erzielten Dekontaminationsfaktoren auch mit echtem Abfall erreicht werden können.

**Tab. 3:** Erforderliche und erzielte Dekontaminationsfaktoren (DF)  
zur Umwandlung von alphahaltigem MAW in alphafreien LAW

Radionuklide	Dekontaminationsfaktoren	
	erforderliche	bisher erzielte *)
$^{137}\text{Cs}$	300	1000
$^{125}\text{Sb}$	12	100
$^{106}\text{Ru}$	6	20
Aktiniden	10	100

\*) inaktive und Tracerversuche

Die bisherigen Arbeiten haben darüber hinaus gezeigt, daß das beschriebene Verfahren auch zur Abtrennung von Aktiniden aus anderen Abwässern geeignet ist. Damit ist nicht nur ein Beitrag zur fortgeschrittenen Behandlung von mittelaktiven Wässern geleistet, sondern auch zu dem übergeordneten Ziel, die Aktiniden aus den Abwässern von Wiederaufarbeitung und Mischoxidbrennstofffertigung soweit abzutrennen, daß ihre Hauptfraktion als praktisch aktinidenfrei angesehen werden kann.

## 2.2 Verfestigung radioaktiver Konzentrate in Keramik

Anstoß für diese Entwicklung gab die Tatsache, daß bei einigen aktinidenhaltigen Abfällen die chemische Aufnahmefähigkeit der Fixierungsstoffe Zement, Bitumen oder Kunststoff nicht voll ausgenutzt werden kann, weil vorher die Grenzen der thermischen und der Strahlenbelastbarkeit erreicht sind. Dies wird bei dem Abfall aus einem Brüterbrennstoffkreislauf noch sehr viel stärker der Fall sein. Glas kennt diese Limitierung nicht, dafür stößt man bei manchen Abfällen an die Grenzen der chemischen Verträglichkeit. Ziel der Arbeiten des Institutes ist daher die Entwicklung einer Matrix, die hinsichtlich der radiolytischen und thermischen Belastbarkeit dem Glas mindestens gleichwertig, bzgl. seiner

chemischen Unempfindlichkeit aber überlegen ist. Diese Anforderungen erfüllt eine im Institut entwickelte alumosilikatische Keramik. Damit lässt sich der volle Nutzen aus der Konzentrierung der aktinidenhaltigen Abfälle ziehen.

Zur Herstellung dieser Keramik werden reaktiver Korund und Kaolin oder Bentonit mit dem wasserhaltigen Abfallkonzentrat vermischt, getrocknet und gesintert. Im Endprodukt sind die Aktinidenoxide oder beliebige andere schwerlösliche Verbindungen in der keramischen Matrix eingebettet, d.h. von dieser umhüllt. Diese Keramik ist, im Gegensatz zu den Synroc-Produkten, in denen die Radionuklide isomorph in die verschiedenen Phasen des Produktes eingebunden sind, relativ unempfindlich gegenüber der chemischen Zusammensetzung des Abfalls. Als bestes hat sich ein Produkt der Zusammensetzung von ungefähr 78 Gew.-% Aluminiumoxid und 22% SiO<sub>2</sub> erwiesen. Es besteht nach dem Sintern aus Mischkristallen von Mullit ( $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ ) und Korund. Bei wesentlich höheren SiO<sub>2</sub>-Gehalten, wie etwa im Porzellan, bildet sich eine Glasphase und die hydrolytische Beständigkeit nimmt deutlich ab. Noch höhere Aluminiumoxidgehalte würden zwar die Auslaugbeständigkeit verbessern, aber die rheologischen Eigenschaften verschlechtern sowie Sinterzeit und Sintertemperatur erhöhen.

Bisher wurden alle relevanten Aktinidenabfälle in Keramik eingebunden. Ihre Alphaaktivität betrug dabei bis zu 1 Ci/g. Die Plutoniumauslaugraten dieser Keramikprodukte liegen mit  $10^{-8} - 10^{-9}\text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als in den meisten übrigen Matrices. We sentliche Produkteigenschaften sind in der Tab. 4 enthalten. Die Werte lassen erkennen, daß die Qualität der alumosilikatischen Keramik sehr gut ist. Die Produkte sind hydrolytisch, radiolytisch, thermisch und mechanisch sehr stabil, ihre Porosität ist gering. Diese Keramik kann 20 bis 40 Gew.-% Abfalloxide aufnehmen. Sie ist gleichzeitig wenig empfindlich gegenüber der chemischen Zusammensetzung des Abfalls.

Tab. 4: Produktdaten Mullit-Korund-Keramik

---

- Zusammensetzung	78 Gew.-% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22 Gew.-% $\text{SiO}_2$
- Sinterung	1300 °C, 10 Min.
- Mechanische Stabilität	150 - 250 N/mm²
- Offene Porosität	3 - 10 Vol.-%
- Auslaugrate Pu (23 °C)	$10^{-8} - 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
- Korrosionsrate Matrix (23 °C)	$10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

---

Für die Produktcharakterisierung stehen im Institut moderne Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die einen tiefen Einblick in die Produkt spezifiz und ihre Gesetzmäßigkeiten erlauben. So wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung der Phasenbestand von Matrix und Abfall bestimmt. Gefüge untersuchungen (Korngrößen, Verteilung der Phasen) wurden mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie, Alpha-, Beta- und Gammaautoradiographie durchgeführt. Mikrosonde und Röntgenfluoreszenz wurden für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Matrix und Abfallphasen eingesetzt.

Bisher nur orientierende verfahrenstechnische Versuche lassen erwarten, daß diese Keramik verhältnismässig leicht herzustellen ist, und zwar in einem Extruder. Darin wird der wasserhaltige Abfall mit dem keramischen Rohmaterial vermischt, durch Kneten mechanisch verdichtet und zu einem Strang gepreßt. Dieser Strang wird dann zu Pellets von 1 - 2 cm Länge geschnitten, die anschliessend getrocknet und gesintert werden. Es wird kein trockenes Pulver oder Granulat gebildet, dessen Handhabung im höher aktiven Bereich immer schwierig ist und auch keine Presse eingesetzt. Wegen des hohen Energieintrages in den Extruder sind nur kurze Verweilzeiten und damit kleine Apparaturen erforderlich. Bereits die kleinste Laborapparatur wäre in der Lage, den gesamten Auflöserrückstand (FKS) einer 350 jato-Wiederaufarbeitungsanlage aufzuarbeiten. Ende 1984 wird ei-

ne kleine, aber alle Verfahrensschritte umfassende Anlage im Institut aufgestellt und dann eingehend getestet.

Mit den Entwicklungsarbeiten zur Keramik wird ein wichtiger Beitrag zur Ergänzung der Palette der Verfahren zur Verfestigung radioaktiver, insbesondere aktinidenhaltiger Konzentrate geleistet, das auch den Bedarf aus einem Schnellbrüter-Brennstoffkreislauf abdeckt.

#### Zusammenfassung und Ausblick

Die Erfahrung beweist eindeutig, daß für die Behandlung und Verfestigung der schwach- und mittelaktiven Abfälle Verfahren und Produkte zur Verfügung stehen, die die Anforderungen der Praxis erfüllen und eine aureichende Sicherheit bieten. Trotzdem werden weitere Anstrengungen notwendig sein, die Kenntnisse auf diesen Gebieten weiter zu vertiefen, damit das Potential der vorhandenen Verfahren und Produkte voll ausgenutzt werden kann. Die vertieften Kenntnisse werden darüberhinaus auch wertvoll für die öffentliche Diskussion über die radioaktiven Abfälle sein. Die Arbeiten zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Glas sind zwar zum größten Teil abgeschlossen, aber es sind noch vom Verfahren wie vom Produkt her einige Fragen offen, deren Bearbeitung in den nächsten Jahren erfolgen wird.

In dem Umfang, wie die älteren Arbeiten auslaufen, werden die neueren verstärkt. Mit dieser neuen Generation von Verfahren und Produkten sollen die Anforderungen aus dem Brüter-Brennstoffkreislauf erfüllt und gleichzeitig das gegenwärtige Abfallbehandlungskonzept so ergänzt – nicht ersetzt – werden, daß auch unter künftigen Randbedingungen ein Optimum zwischen Abfallmenge, Sicherheit und Aufwand erreicht wird.

## Einsatz der Informationstechnik im Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen

H. Trauboth

### Einführung

Der Einsatz moderner Informationstechnik im Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung dient der Wirtschaftlichkeit, Sicherheit und Humanisierung des Arbeitsplatzes. Die Wirtschaftlichkeit wird erhöht durch bessere Verfügbarkeit der Anlagen und durch optimale Betriebsweise zur Erzeugung größtmöglicher Mengen und Qualität der Ausgangsprodukte bei sich ändernden Eingangsströmen und bei minimalem Abfall und Energieverbrauch. Sicherheit wird erreicht durch die Verhinderung solcher Prozeßzustände, die Anlagenbereiche schädigen, Menschen gefährden oder die Umwelt übermäßig belasten können. Durch Verringerung der Stressfaktoren und durch eine die Gesundheit weniger belastende Umgebung kann der Arbeitsplatz hinsichtlich der menschlichen Bedürfnisse verbessert werden.

Die Bedeutung und Komplexität der Informationstechnik als wesentlicher integraler Teil einer verfahrenstechnischen Anlage nehmen desto mehr zu, je höhere Anforderungen an Produktqualität, Energie- und Rohstoffverbrauch, Umweltschutz, Sicherheit und Flexibilität von Anlagen gestellt werden. Dies spiegelt sich auch im steigenden Anteil der Meß- und Regelungstechnik an den Gesamtinvestitionen für Chemieanlagen wieder, der 1979 bei rund 14 % lag. Dieser Anteil dürfte weiter angestiegen sein, obwohl die Kosten für die Elektronik (DV-Hardware) ständig abnehmen<sup>1)</sup>.

Die Vorteile moderner Informationstechnik gegenüber konventioneller Meß-, Regelungs- und Wartentechnik sind mannigfaltig. Nur einige wesentliche seien hier genannt wie bedienungsfreundliche, signifikante Informationsaufbereitung und -darstellung, langzeitige Speicherung und Verknüpfung von großen Mengen von Meßdaten zur Analyse und Prognose des

---

<sup>1)</sup> VDI-Nachrichten vom 28.5.1982

Prozeßverhaltens sowie Unterstützung in der rechtzeitigen Entscheidungsfindung bei kritischen Prozeßzuständen. Diese Vorteile können aber nur dann genutzt werden, wenn der Einsatz der Datenverarbeitung in den Aufbau und Betrieb vollständig integriert und bei der Planung der Anlage die DV frühzeitig als wesentliche Systemkomponente berücksichtigt wird.

In einer n u k l e a r - chemischen Anlage muß die über die Prozesse b e g r e n z t verfügbare Information besonders intensiv genutzt werden. Diese Begrenzung röhrt von den radioaktiven und stark korrosiv wirkenden Materialien her, die verarbeitet werden und die nur den Einbau einer beschränkten Zahl robuster in-line Instrumente erlauben. Die Radioaktivität größerer Anlagenbereiche erfordert außerdem eine hohe Zuverlässigkeit aller Komponenten inkl. der Elektronik, da Wartung und Instandhaltung hier sehr aufwendig sind.

Die D V - I n d u s t r i e liefert heute eine Vielfalt preisgünstiger Hardware-Komponenten wie Prozessoren, Speicher, Bildsichtgeräte, Ausgabe-geräte und Kommunikationssysteme in mehreren Leistungsstufen und mit hoher Qualität. Die Zuverlässigkeit kann weiter erhöht werden durch Redundanz der Komponenten, durch Verteilung von Funktionen auf mehrere Komponenten, durch eingebaute Selbsttests und durch wenig störempfindliche Optronik (wie Lichtleiter) und Sensortechnik. Der Fortschritt in der Softwaretechnologie ist nicht so rasant wie in der Mikroelektronik, aber es gibt mittlerweile eine Reihe von erprobten Verfahren, rechnergestützten Werkzeugen und Software-Bausteinen, die die Entwicklung, Anpassung und Qualitätssicherung von Software erleichtern und verbessern. Diese Vielfalt möglicher Lösungen bedingt aber auch eine gründliche Projektierung und einen systematischen Entwurf der Informationssysteme, angepaßt an die jeweilige Anlage und ihre Betriebsweise.

Die A r b e i t e n d e s I D T zur Entwicklung von Informationssystemen für Prozeßanlagen der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung haben zum Ziel, die moderne Informationstechnik in wichtigen realen Anlagenbereichen einzuführen und im Betrieb zu erproben. Die Erfahrungen bei der Entwicklung und im Betrieb der Prozeßinformationssysteme in der WAK, in der HDB und im INE sollen nun in die Planung und Realisierung eines umfassenden modularen Prozeßinformationssystems (Prozeßleitsystems) für die große Wiederaufarbeitungsanlage WA-350 einfließen. Dadurch soll eine an die speziellen Anforderungen dieser kerntechnischen Großanlage angepaßte optimale Lösung erreicht werden.

## Aufbau von Prozeßinformationssystemen

Den Aufbau eines integrierten modularen Prozeßinformationssystems (IMP) kann man aus verschiedenen Blickwinkeln oder Ansichten betrachten, die auch den einzelnen Entwicklungsstadien eines solchen Informationssystems entsprechen. Jede dieser Ansichten kann man sich als Schicht vorstellen, in der Systemkomponenten liegen, die über Informationswege netzartig miteinander verbunden sind. Jede dieser Systemkomponenten muß zur vollständigen Beschreibung durch weiter detaillierte Komponenten in hierarchischer Ordnung verfeinert werden, was der Einfachheit halber hier nicht gezeigt wird. In der "verfahrenstechnischen Schicht" werden aus der Sicht des Verfahrenstechnikers die Funktionsbereiche des IMP und der Informationsfluß dargestellt. In der "softwaretechnischen (oder logischen) Schicht" werden die zur Realisierung notwendigen DV-Funktionen mit dem entsprechenden Datenfluß angegeben. In der letzten Schicht, der "hardwaretechnischen (oder physikalischen) Schicht" erscheinen die DV-Hardware-Einheiten und Geräte, die über Leitungen miteinander verbunden sind. Jede Schicht kann man in drei (oder mehr) Ebenen aufteilen: in die prozeßnahe oder "Vor-Ort-Ebene", die bedienungsnahe oder "Prozeßwarten/Betriebslabor-Ebene" und die betriebsnahe "Betriebs-Daten-Büro-Ebene". Diese Ebenen entsprechen in etwa dem organisatorischen Aufbau des Betriebs und der räumlichen Aufteilung. Die Ebenen sind auch so abgegrenzt, daß sie relativ autark sind und dadurch möglichst wenig Datenverkehr zwischen den Ebenen aufweisen.

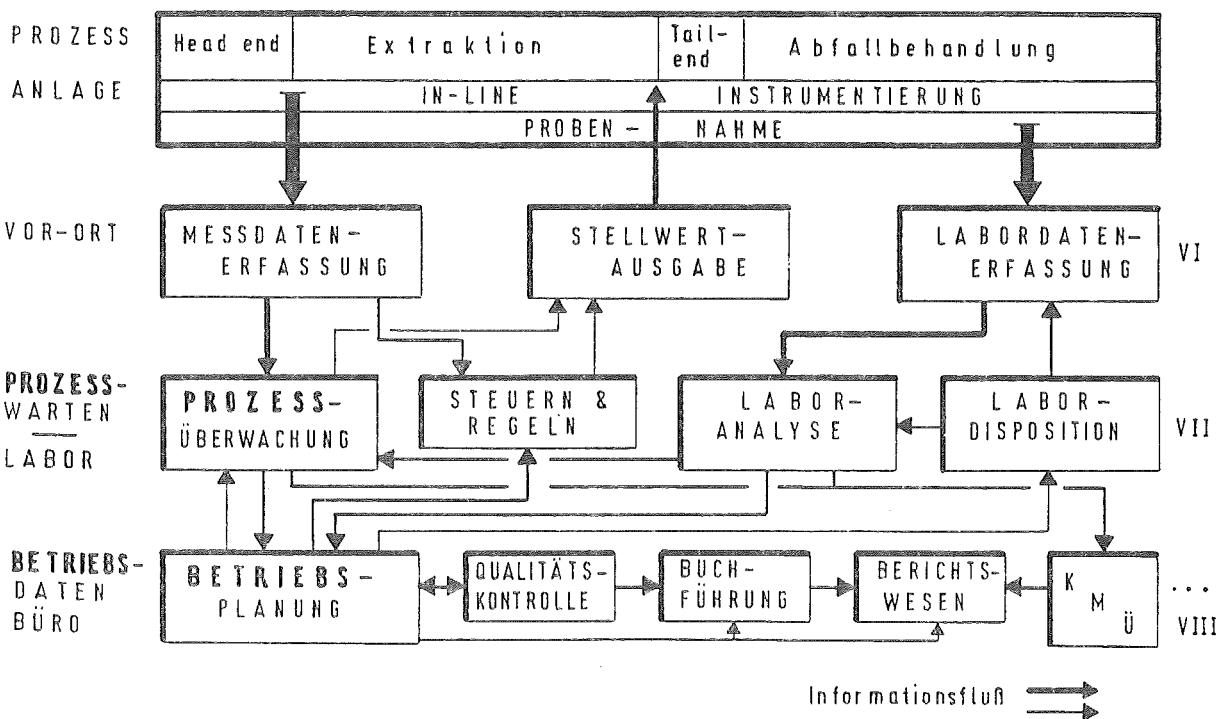
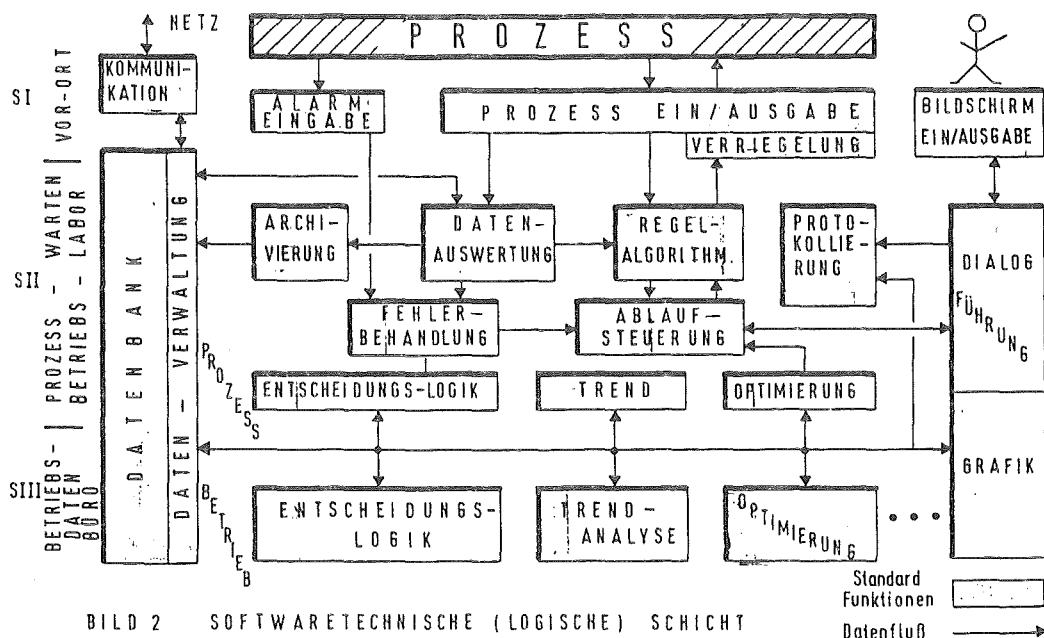


BILD 1 VERFAHRENSTECHNISCHE SCHICHT

Betrachten wir nun die "verfahrenstechnische Schicht" von der 1. bis zur 3. Ebene (Bild 1). Informationen über den Zustand und Verlauf der Prozesse in der Anlage werden zum einen von den Sensoren und Meßgeräten der in-line Instrumentierung kontinuierlich durch die "Meßdatenerfassung" und zum anderen von der Probennahme zu diskreten Zeitpunkten durch die "Labordatenerfassung" erfaßt bzw. (in Form des Probeninhalts) eingegeben. Eingriffe in den Prozeß erfolgen über die "Stellwertausgabe". In der "Labordisposition" werden die Aufträge für die Probennahme und die Verteilung der gezogenen, auch radioaktiven Proben (über ein automatisches Rohrpostsystem an die einzelnen Analysengeräte) bearbeitet. Die Proben werden in der "Laboranalyse" chemisch untersucht und die Ergebnisse werden an die "Prozeßüberwachung" weitergereicht. Die Steuerung und Regelung bestimmter Regelkreise wird durch den Funktionsbereich "Steuern und Regeln" durchgeführt, der über die "Meßwerterfassung" laufend die Meßwerte von Prozeßvariablen empfängt und entsprechend der Regelmethode Eingriffswerte an die "Stellwert-Ausgabe" ausgibt. In der "Prozeßüberwachung" fließen die Informationen über den Zustand des Prozesses von der in-line Instrumentierung und von der Probennahme (über die Laboranalyse) zusammen. Dort werden sie mit Grenz- und Referenzinformationen verglichen, die von der "Betriebsplanung" entsprechend dem Betriebsverlauf vorgegeben werden. Werden wesentliche Abweichungen von der "Prozeßüberwachung" festgestellt, so wird über die "Stellwert-Ausgabe" ein Eingriff in den Prozeß veranlaßt. Je nach Intelligenzgrad der "Prozeßüberwachung" kann die Referenzinformation aus einfachen Parametern oder aus der Lösung komplizierter mathematischer Gleichungen (eines Prozeßmodells) abgeleitet werden. Dies muß bereits in der verfahrenstechnischen Schicht (vom Verfahrenstechniker) festgelegt werden. Der Eingriff kann automatisch oder durch den Operateur erfolgen, was hier der Einfachheit wegen nicht gekennzeichnet ist. Die "Betriebsplanung" empfängt wichtige verdichtete Informationen von der "Prozeßüberwachung" und "Laboranalyse" über den Prozeßverlauf und Betriebszustand der gesamten Anlage und kann entsprechend der Betriebsstrategie Vorgaben an die "Prozeßüberwachung" und "Steuerung und Regelung" übermitteln. Für die übergeordneten Funktionen der "Qualitätskontrolle", "Buchführung", des "Berichtswesens" und "Rechnungswesens" werden von der "Betriebsplanung" betriebsrelevante Informationen zur Verfügung gestellt. Die "Kernmaterialüberwachung - KMÜ -" erhält überwachungsspezifische Informationen aus der "Prozeßüberwachung" und von speziellen chemischen Analysen (Laboranalyse). Es müssen spezielle

Kontrollfunktionen vorgesehen werden, die bei der internationalen Inspektion einen Zugriff auf betriebsinterne Information verhindern. Diese Informationen werden dann zu Berichten verarbeitet.

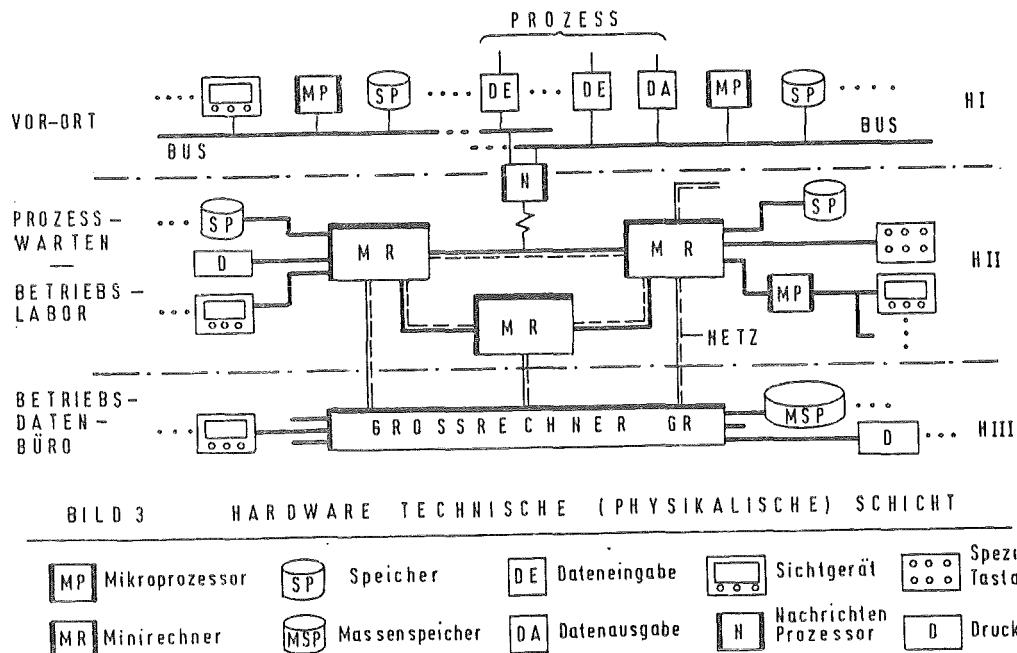
Man sieht, daß bereits auf dieser obersten Schicht das System durch Funktionen bzw. Aktionen mit ihren wesentlichen Eingangsinformationen und den von ihnen erzeugten Ausgangsinformationen statisch dargestellt werden kann. Bezieht man noch die Reihenfolge ein, in der die Funktionen angestoßen werden, so kann man einen groben Ablaufplan aufstellen und dadurch die Dynamik beschreiben. Man kann hieraus auch erkennen, welche Funktionsbereiche viel Informationen und welche Bereiche wenig Informationen austauschen, d.h. stark oder schwach gekoppelt sind.



In der "softwaretechnischen (oder logischen) Schicht" sind die DV-Funktionen, ihre gegenseitigen Beziehungen und die Beziehungen zur Umgebung des Systems, d.h. zum technischen Prozeß und zum Menschen, der das System bedient und benutzt, dargestellt (Bild 2). In dieser Schicht ist bewußt offengelassen, welche Hardware-Komponenten verwendet werden. In einer weiteren hierarchischen Verfeinerung kann zwischen den Mengen und Strukturen (Formaten) der Daten, die transportiert, verarbeitet und gespeichert werden, differenziert werden. Ebenso können die Funktionen weiter zerlegt werden. Die Meßdaten werden aus dem Prozeß über die "Prozeßeingabe" zur "Datenauswertung" und Berechnung der "Regel-

algorithmen" weitergereicht, nachdem die "Prozeßeingabe" die gewünschten Meßvariablen ausgewählt, die Störüberlagerungen herausgefiltert und die Meßdrift kompensiert hat. Daten und Kommandos an Stellglieder des Prozesses werden vor ihrer Ausgabe durch "Verriegelungen" auf ihre Richtigkeit geprüft und ggf. blockiert. Die vom Bediener der Anlage eingegebenen Daten werden meistens über Bildschirm interaktiv mit Hilfe der "Dialogführung" eingegeben und nach ihrer Überprüfung an die Datenverwaltung weitergereicht, von wo aus eine weitere Verteilung zur "Datenauswertung" oder "Protokollierung" erfolgt. Die "Datenauswertung" verwendet neben den Meßwerten Daten aus der Datenbank (z.B. Parameter oder ältere Daten) und legt die Ergebnisse in der Datenbank ab, wobei Ergebnisse zur Langzeitspeicherung von der "Archivierung" vorbehandelt werden. Besondere kritische Zustände des Prozesses werden über die "Alarm-Eingabe" gemeldet und laufen zur Beschleunigung direkt zur "Fehler-Behandlung", die über die "Ablaufsteuerung" gesonderte Aktionen veranlaßt. Die "Ablaufsteuerung" koordiniert den Ablauf der Funktionsausführungen und sie kann auch vom Bediener über Dialogführung beeinflußt werden. Über Bildschirm und die "Grafik"-Software können Bilder aus- und eingegeben werden. Für systematische Absicherung und schnelles Auffinden von Daten steht allen Funktionen eine Datenbank mit eigener Verwaltung (für Zugriff, Schutz, etc.) zur Verfügung. Ebenso ist die "Dialogführung" und "Grafik" für alle drei Ebenen greifbar. Sowohl für den Prozeß- wie für den Betriebsbereich stehen eine Reihe von Funktionen bereit, die globale Daten zur "Entscheidungsfindung", "Trendanalyse" und "Optimierung" verarbeiten. So kann die "Optimierung" Vorgabedaten an die "Ablaufsteuerung" und in einem weiteren Schritt an die untergeordneten "Regelalgorithmen" übermitteln. Die "Kommunikation" steuert den Datenfluß zwischen Datenbank und Netz zu anderen DV-Systemen.

Die Hersteller von Automatisierungssystemen bieten mittlerweile eine Reihe von Standard - Software-Funktionen (zusammen mit entsprechender Hardware) an, die vor allem in der "Vor-Ort"-Schicht zu finden sind. Im Bild 2 ist durch Schattierung in etwa der Anteil von Standard-Funktionen markiert. Jede Standard-Funktion benötigt noch ein Mindestmaß von Anpassung (z.B. durch Parameterisierung oder Konfigurierung) an die betreffende Anwendung. Einige Funktionen wie Datenauswertung, Optimierung und Fehlerbehandlung sind stärker von den Anforderungen des Prozesses und des Betriebs abhängig und können daher nur in geringem Maße, etwa durch Standard-Unterprogramme (z.B. für mathematische Verfahren) unterstützt werden. Für diese Bereiche muß spezielle Software entsprechend den individuellen Bedürfnissen entwickelt werden.



In Bild 3 ist eine typische Konfiguration der "hardwaretechnischen (oder physikalischen) Schicht" gezeigt, was auch die Vielfalt der DV-Einheiten mit abgestufter Leistungsfähigkeit andeuten soll. Auf der unteren "Vor-Ort"-Ebene herrschen über Bus-Systeme miteinander verbundene Mikrorechner mit Floppy-Disk-Speicher und spezielle Prozeßdatenein-/ausgabe-Einheiten vor. Diese Subsysteme können räumlich nahe dem zugehörigen Anlagenbereich dezentral aufgestellt und durch Anschluß weiterer Einheiten an den Bus bei Bedarf leicht erweitert werden. Für sicherheits-orientierte Aufgaben können spezielle fehlertolerante Mikrorechner oder Bus-Verbundsysteme eingesetzt werden. Über einen (oder mehrere) Nachrichtenprozessor(en) können die Bus-Systeme an weiter entfernte Mini-Rechner einer zentralen oder von verteilten Prozeßwarten bzw. Betriebslabors angeschlossen werden. Die Minirechner, (die heute die Leistungsfähigkeit von Großrechnern vor fünf Jahren besitzen), können im Verbund über ein Netz (z.B. Ringnetz) miteinander verkehren. So ist es möglich, verschiedene Funktionsbereiche auf verschiedene Rechner zu verteilen und zu entkoppeln oder kritische Funktionen auf mehreren Rechnern gleichzeitig in Redundanz zur Erhöhung der Ausfallsicherheit laufen zu lassen. (Das gleiche gilt natürlich auch auf der Vor-Ort-Ebene). Auf der oberen Ebene vereinigt der Großrechner (z.B. über ein Sternnetz) den Datenfluß von den Minirechnern zur Ausführung übergeordneter Aufgaben. Während an die Minirechner Speicher mittlerer Größenordnung hochauflösende grafische Sichtgeräte, Spezialtastaturen und Anzeigen für die Aufgaben der Prozeßwarten angeschlossen sind, ist der Großrechner mit

schnellen arithmetischen Einheiten, mit Großspeichergeräten für die zentrale Speicherung großer Datenmengen und mit schnellen Druckern für eine Vielzahl von Berichten und Formularen ausgestattet. Die Leistung von Prozessoren wird in erster Linie durch die Rechengeschwindigkeit bestimmt, die vom Mikrorechner zum Großrechner um den Faktor 30 ansteigt. Die Speicher sind durch ihre Kapazität, Zugriffszeit und Speicherzeit gekennzeichnet, wobei sich die Unterschiede im Verhältnis  $1:10^6$  bewegen. Busse und Netze weisen Unterschiede in der Übertragungsgeschwindigkeit um das 1- bis  $10^3$ -fache auf. Sichtgeräte unterscheiden sich in der Art der Darstellung (Grafik, Text, Farbe), Auflösung, Bildwechselzeit und Bedienung.

Der Entwurf der Software drückt sich in der Abbildung der "verfahrenstechnischen Schicht" auf die "softwaretechnische Schicht" aus. Diese Abbildung stellt keine 1:1-Zuordnung von Komponenten der beiden Schichten dar, sondern ist weitaus vielgestaltiger und erfolgt nicht nach formalen Regeln. Am Beispiel der "Laboranalyse" (Bild 1) sei dies anhand ihres Ablaufs in der "softwaretechnischen Schicht" (Bild 2) grob erläutert. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die zu untersuchende Probe bereits erfaßt wurde und nun untersucht werden soll. Hierbei werden jeweils nur Teile der folgenden softwaretechnischen Funktionen aktiviert. Über die "Bildschirm Ein-/Ausgabe" mit Hilfe der "Dialogführung" wird der "Ablaufsteuerung" die Identifizierung der Probe und die Art der Analyse mitgeteilt. Die einzelnen chemischen Analysenwerte werden in der "Datenbank" abgelegt, von wo sie von der "Datenauswertung" für unterschiedliche Berechnungen abgeholt werden. Die langfristig interessierenden Ergebnisse werden über die "Archivierung" für späteren Zugriff in der Datenbank gespeichert. Die kurzzeitig benötigten Ergebnisse werden direkt über Puffer in der Datenbank der "Protokollierung" oder/und über die "Dialogführung" der "Bildschirmausgabe" zur Betrachtung durch den Bediener zugeführt. Soll das Ergebnis z.B. in Form einer Kurve oder eines Balkendiagramms ausgegeben werden, wird auch die "Grafik" verwendet. Wird ein Fehler in der Berechnung oder in den Eingabewerten festgestellt, so wird von der "Fehlerbehandlung" über die "Ablaufsteuerung" der Bearbeitungsvorgang abgebrochen und eine entsprechende Meldung am Bildschirm erscheinen und wenn erforderlich auch protokolliert.

An diesem Beispiel kann man erkennen, daß in der "softwaretechnischen Schicht" eine Reihe von Funktionen in logischer Folge ablaufen, die interne Daten verbrauchen, erzeugen und zwischenspeichern. Die Funktionen, ihre Abläufe, der Daten- und Steuerfluß können unabhängig von der Hardware in abstrakter, aber konkreter Form beschrieben werden. Hier kann man auch sehen, welche Funktionen

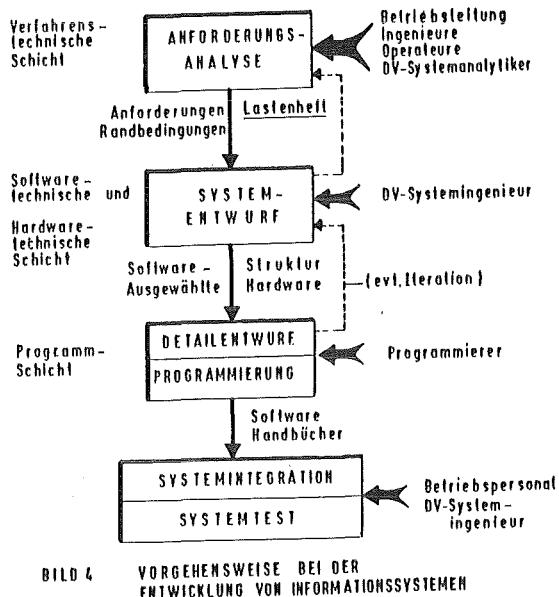
parallel zu anderen ablaufen können und welche Mengen von Daten transportiert, verarbeitet und gespeichert werden müssen. Auch der Aufbau der Dateien kann vorgenommen und ihr Umfang abgeschätzt werden. Wenn diese Schicht (inkl. ihrer Detaillierung) vollständig entworfen ist, kann man die einzelnen softwaretechnischen Komponenten der hardwaretechnischen Schicht zuordnen.

Die "hardwaretechnische (oder logische) Schicht" nimmt die Software-Komponenten in Form von Programmen und Dateien auf, die dort real ausgeführt werden. Die meßbare Leistung der Softwarekomponenten wird nun bestimmt durch die Leistung der Integration von Software- und Hardwarekomponenten. So wird die Antwortzeit eines Dialogs bestimmt durch die Zahl der Programmsschritte, die Rechenzeit des entsprechenden Prozessors, die Such- und Zugriffszeit auf eine Datei im realen Speicher, die Bildzeugungszeit des Sichtgeräts und die Übertragungszeit auf Verbindungsleitungen. Die in Bild 2 gezeigten drei Ebenen werden in etwa den drei Ebenen in Bild 3 zugeordnet. Es wird so viel wie möglich lokal, vor-Ort, ausgeführt, um die Datenübertragung zwischen den Ebenen zu reduzieren. Da die Hardwarekosten heute weitaus geringer sind als früher, legt man autarke Softwarekomponenten auf eigene getrennte Hardwareeinheiten. Dadurch wird auch eine physikalische Entkopplung erreicht, was die Fehlerfortpflanzung reduziert, die Fehlerdiagnose und Wartung verbessert. Kritische Softwarekomponenten können auf mehrere Hardwareeinheiten in Redundanz gelegt werden, so daß Fehler in einer Hardwareeinheit den Betrieb nicht beeinträchtigen. Werden höhere Rechenleistungen und größere Speicherkapazitäten verlangt, so müssen die schnelleren und größeren Prozessoren bzw. Rechner und Speichereinheiten herangezogen werden; oder die Softwarekomponenten müssen den Hardwarekomponenten so zugeordnet werden, daß mehrere Hardwarekomponenten eine Softwarefunktion in Teilen parallel und damit beschleunigt ausführen. Alle zentralen Aufgaben, die einen großen Rechen- und Speicheraufwand benötigen, wird man dem Großrechner übertragen. Man sieht daraus, daß die optimale Hardwarekonfiguration und Auswahl der Hardwareeinheiten sich aus der Softwarestruktur und den Leistungs- und Zuverlässigkeitssanforderungen ergibt.

#### Vorgehensweise bei der Entwicklung

Es ist das Ziel der Entwicklung eines integrierten modularen Prozeßinformationsystems für eine verfahrenstechnische Anlage, ein vom Prozeß bis zur Betriebsführung durchgängiges, in sich konsistentes System zu entwerfen, das schrittweise mit integrationsfähigen Systemkomponenten aufgebaut werden kann. Man muß sich hierbei im klaren sein, daß der Einsatz der Datenverarbeitung auch organisatorische und betriebliche Veränderungen mit sich bringen kann und bei der Planung be-

sichtigt werden müssen. Erweiterbarkeit und Flexibilität müssen von Anfang an eingeplant sein und können sich nicht in der Zahl der anschließbaren Hardwareeinheiten in der hardwaretechnischen Schicht erschöpfen.



Die Entwicklung eines IMP ist eine systemtechnische Aufgabe, die in vier wesentlichen Phasen durchgeführt wird (Bild 4). Dies gilt nicht nur für große sondern auch für kleine Projekte, für Betriebsanlagen wie für Test- und Experimentieranlagen. In der Anforderungsanalyse wird bestimmt, welche Bereiche das geplante System überdecken, welche Funktionen mit welchen Leistungen es ausführen und welche Randbedingungen es berücksichtigen soll. Hierbei sollen langfristige Ziele und ein Gesamtkonzept ins Auge gefaßt werden. Es soll die "verfahrenstechnische Schicht" in enger Zusammenarbeit zwischen Betriebs-, Bedienungs- und DV-Entwicklungspersonal erstellt werden. Zusätzlich muß auch die Bedienungsphilosophie (Wartenkonzept) festgelegt werden, die die rechnergestützte Bildschirmtechnik voll nutzt. Wichtig ist, daß die Anforderungen und Randbedingungen vollständig erfaßt und konsistent sind und daß sie mit allen Beteiligten abgestimmt und in schriftlicher Form als Lasten- oder Pflichtenheft für alle verbindlich angesehen werden. Viele DV-Projekte verzögern sich, kosten weitaus zu viel Aufwand, Geld und Ärger, wenn die Anforderungsanalyse nicht gründlich und systematisch durchgeführt und dokumentiert wird, weil der Anwender meint, er könne seine Anforderungen in einer späteren Phase noch vervollständigen und korrigieren. In der Praxis können nicht eingeplante Anforderungen wesentliche Strukturänderungen in Software und Hardware und damit er-

hebliche zusätzliche Kosten und Zeit verursachen. Die netzartigen Strukturen der drei Schichten ziehen bei Änderung eines Blocks in einer Schicht die Änderung mehrerer Blöcke und Verbindungen in anderen Schichten nach sich! Anforderungsanalyse und Systementwurf (oft auch Systemanalyse genannt) kosten selbst Zeit und Aufwand, die sich aber lohnen und eine Voraussetzung für das Gelingen einer DV-Systementwicklung sind. Die nachfolgenden Phasen können dann auch schneller und zuverlässiger ausgeführt werden. Das Lastenheft bildet die Grundlage für den Systementwurf und für die spätere Abnahme des fertiggestellten Systems.

Im Systementwurf wird die "verfahrenstechnische Schicht" auf die "softwaretechnische Schicht" abgebildet, diese der "hardwaretechnischen Schicht" zugeordnet und daraus die optimale Hardware-Konfiguration ausgewählt. Diese Aufgaben sind informatik-technischer Natur und erfordern viel Geschick und Erfahrung, da es noch keine entsprechende DV-Systemtheorie gibt. In der Praxis hat sich leider oft aus Gründen der Budgetierung eingebürgert, daß die DV-Hardware beschafft wird, bevor ein gründlicher Systementwurf durchgeführt wurde. Dadurch ist dem DV-Entwickler die Freiheit genommen, die optimale Hardware entsprechend den Softwarespezifikationen auszuwählen und er muß nun umgekehrt die Anwendungssoftware an die vorgegebene Hardware (und damit auch an das mitgelieferte Betriebs-, Datenverwaltungs- und Dienstsystem) anpassen. Oft wird auch an der Hardware-Kapazität gespart (da sie sich leichter als Investitionsausgabe ausweisen läßt). Beide Sünden führen zu erheblichen Mehrkosten für die Softwareentwicklung! Es hat sich auch gezeigt, daß viele Änderungen vorgenommen werden mußten, wenn die Software nicht entsprechend dem Schichtenmodell realisiert wurde. Einzellösungen (wie Kauf eines einzelnen Rechners), die nicht mit dem Gesamtkonzept abgestimmt sind, führen unweigerlich zu Systemumstrukturierungen mit beträchtlichem Mehraufwand oder zu einem Informationschaos.

### DV-Systementwicklung des IDT

Die von IDT entwickelten DV-Systeme für PWA sind zum einen als Vorarbeiten und Erprobungen für die große Wiederaufarbeitungsanlage zu betrachten, zum anderen dienen sie der direkten Betriebsunterstützung von verfahrenstechnischen Anlagen der WAK, der HDB und des INE. Diese Systeme werden vom Beginn der Anforderungsanalyse durch alle Entwicklungsphasen bis zur Inbetriebnahme von IDT betreut. Hierbei wird entsprechend der "Philosophie" des Aufbaus von Prozeßinformationsystemen, wie sie in den beiden vorangegangenen Abschnitten skizziert wurde, vorgegangen. In allen Vorhaben wird eng mit dem Betriebs- und verfahrenstechnischen Personal, d.h. dem Anwender, zusammengearbeitet, was oft nicht leicht ist, da die Erfahrungen, Vorbildung und Kenntnisse der Beteiligten sehr unterschiedlich sind.

und für viele Neuland betreten wird. Wir meinen, daß es uns (zugegeben, nach vielen Anstrengungen) gelungen ist, die kerntechnischen Verfahrenstechniker von den Vorzügen der Informationstechnik für den Betrieb ihrer Anlagen und für den tieferen Einblick in die Prozesse zu überzeugen.

Die von IDT entwickelten Prozeßinformationssysteme sind unterschiedlich in ihrem Umfang und sind beschränkt auf wichtige Teilbereiche einer Wiederaufarbeitungsanlage; insgesamt gesehen überdecken sie alle Funktionsbereiche wie aus Tab. 1 zusammen mit Bild 1 ersichtlich ist.

Name des DV-Systems	Ort der Installation	verfahrenstechnische Anlage	Funktionsbereiche (von Bild 1)
PRODES	WAK	1. u. 2. Extraktionsstufe	- Meßdatenerfassung - Prozeßüberwachung - Betriebsplanung (Teil)
DIANA	WAK	Betriebslabor (gesamte WAK)	- Labordatenerfassung - Laboranalyse - Labordisposition - Qualitätskontrolle - Betriebsplanung (Teil)
RADABRA	HDB	alle Prozeßanlagen	- Betriebsplanung - Buchführung - Lagerhaltung - Berichtswesen
PIAV	INE	Verglasung VA-3	- Meßdatenerfassung - Prozeßüberwachung (- Stellwertausgabe } in 2. Ausbaustufe - Steuern & Regeln )
KANIS	EKS	SNEAK, Heiße Zellen	- Kernmaterialüberwachung - KMÜ - - Buchführung - Berichtswesen (bis 1983 für PKU)

Tab. 1: Prozeßinformationssysteme (DV-Systeme) bei IDT in Entwicklung (für PWA)

Der Stand der Entwicklung ist wie folgt:

Jeweils die 2. Ausbaustufe von PRODES und DIANA werden Mitte dieses Jahres in der WAK installiert; die 1. Ausbaustufe von KADABRA wird gerade in der HDB inbetriebgenommen; die 1. Stufe von PIAV läuft seit Februar 1983 im INE und KANIS befindet sich seit März 1981 bei SNEAK in Betrieb.

## Schluß

Die jetzt im Endstadium der Entwicklung befindlichen DV-Systeme werden im Betrieb erprobt und die Erfahrungen mit ihnen sollen dann in den Entwurf des integrierten modularen Prozeßinformationssystems für die große Wiederaufarbeitungsanlage WA-350 eingehen. IDT beabsichtigt, sich an der Entwicklung dieses Systems maßgeblich zu beteiligen. Die Weiterentwicklung der Prozeßinformationssysteme wird sich in Richtung "höherer Intelligenz" der Informationsverarbeitung zum besseren Verständnis sowie zur Optimierung der Prozeßvorgänge und zur Störfallfrüherkennung bewegen, wobei neuartige software- und hardwaretechnische Verfahren eingesetzt werden. Dadurch soll auch sichergestellt werden, daß bei Inbetriebnahme der großen Wiederaufarbeitungsanlage die zu dieser Zeit beste DV-Technologie installiert ist. Bei dem rasanten Fortschritt dieser Technologie ist dies keine leichte, wohl aber eine lohnende Aufgabe.

ANFORDERUNGEN AN DIE ABGASREINIGUNG EINER WIEDERAUFGARBEITUNGSAVLAGE UND TECHNISCHE LÖSUNGEN

J. Wilhelm, J. Furrer, A. Linek, K. Jannakos\*

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik II  
\*Hauptabteilung Ingenieurtechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Einleitung

Dieser Vortrag über die Abgasreinigung in Wiederaufarbeitungsanlagen (WA) hat nicht zum Ziel, detaillierte Ergebnisse der F+E-Arbeiten wiederzugeben. Diese sind den einschlägigen Veröffentlichungen /1-10/ und internen Berichten zu entnehmen. Es soll vielmehr zusammenfassend über Anforderungen der WA—Abgasreinigung, über die Begründung für Entscheidungen zugunsten bestimmter Verfahren und Konstruktionen zur Iod- und Aerosolabscheidung und schließlich über den Stand der Entwicklung berichtet werden.

Anforderungen an die Abgasreinigung

Der neueste Stand der Anforderungen an die Abscheideleistung der Abgasreinigung ergibt sich aus einer Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage (vom 15.6.83), die vom Bundesminister des Innern im Bundesanzeiger veröffentlicht wurde.

Die Begrenzung der maximalen Jahresaktivitätsabgabe für  $^{129}\text{I}$  wurde hier mit 0,2 Ci ( $7,4 \cdot 10^9$  Bq), für  $\alpha$ -Aerosole mit 0,03 Ci ( $1,1 \cdot 10^9$  Bq) bei einem Durchsatz von 350 t/a bzw. mit 0,05 Ci ( $1,9 \cdot 10^9$  Bq) bei Durchsätzen von 700 - 1000 t/a und für  $\beta$ -Aerosole mit 3 Ci ( $1,1 \cdot 10^{11}$  Bq) bzw. 5 Ci ( $1,9 \cdot 10^{11}$  Bq) festgelegt.

Daraus lassen sich über den Luftpfad Jahresdosen für die Schilddrüse von < 20 mrem und den Ganzkörper von < 5 mrem berechnen (ebenes Gelände, Emissionshöhe 200 m, Langzeitausbreitungsfaktor ca.  $2 \cdot 10^{-8} \text{s/m}^3$ ).

Der Iodrückhaltung wird in der Begründung für die Empfehlung der Strahlenschutzkommission das im KfK vom Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik II (LAF II) in Zusammenarbeit mit der Hauptabteilung Ingenieurtechnik (IT) entwickelte Abscheideverfahren zugrunde gelegt. Die maximale Jahresaktivitätsabgabe an  $^{129}\text{I}$  wurde abweichend von dem Vorgehen bei den Aerosolen für einen Bereich des Durchsatzes einer WA von 350 - 1000 t/a Schwermetall auf den jeweils gleichen Wert von 0,2 Ci ( $7,4 \cdot 10^9$  Bq) begrenzt. Daraus folgt, daß je nach Anlagengröße Gesamtdekontaminationsfaktoren zwischen 75 und 215 sicher erreicht werden müssen. Da zusätzlich mit der ungefilterten Abgabe eines geringen Anteiles des insgesamt freigesetzten Spaltiodes gerechnet werden muß, ist es das Ziel der Iodfilterentwicklung, einen Dekontaminationsfaktor (DF) von 1000 im Filterbetrieb möglichst nicht zu unterschreiten.

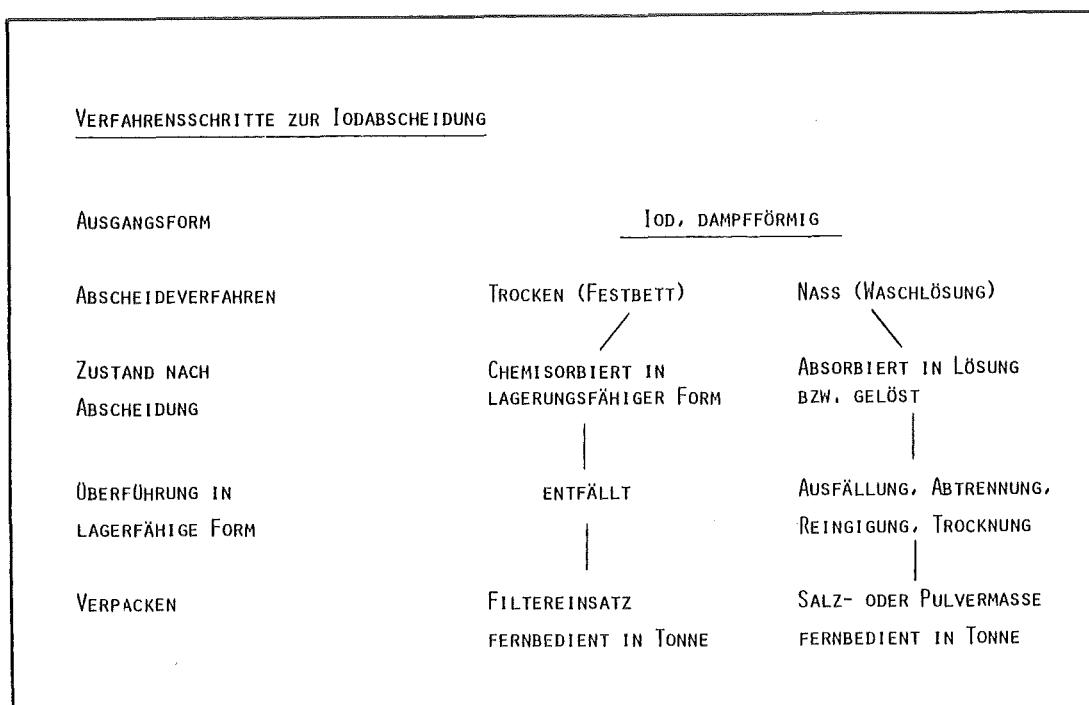
Ohne Filterung wird in der Empfehlung eine hypothetische Jahresaktivitätsabgabe über den Luftpfad durch Aerosole von 80.000 Ci angenommen; das bedeutet für eine WA mit einem mittleren Durchsatz von 700 t/a Schwermetall und einer zulässigen Jahresabgabe von 5 Ci die Forderung nach einem DF von  $1,6 \cdot 10^4$ . Auch hier wurde versucht, durch die Entwicklung und Anzahl der Schwebstofffilterstufen, insbesondere im Auflöserab-

gas, einen höheren DF zu erreichen. Als Gesamtdekontaminationsfaktor über die ganze Anlage wird ein DF von  $10^6$  angestrebt. Den höchsten Anteil an der Strahlenbelastung durch Aerosole bringen nach den der Empfehlung zugrundeliegenden Rechnungen die Isotope von  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  sowie  $^{134}\text{Cs}$ .

#### Vergleich von Verfahrensvarianten für die Iodabscheidung

Die wichtigste Anforderung ist durch einen DF von 1000 gegeben. Die zu Beginn der Verfahrensentwicklung verfügbaren Abgas-Waschverfahren genügten dieser Anforderung, die praktisch schon für das geplante Entsorgungszentrum in Gorleben bestand, nicht oder sie waren nicht genügend weit entwickelt. Adsorption bzw. Chemisorption von Radioiod an Schüttgutfiltern mit sehr hohen Abscheidegraden waren als übliche Abscheideverfahren bekannt, die verwendeten Materialien konnten aber in  $\text{NO}_x$ -haltigen Abgasen nicht eingesetzt werden.

Tabelle 1



Zu Beginn der Verfahrensentwicklung war daher eine Entscheidung zu treffen zwischen der Iodadsorption an einem Abgasfilter mit geeignetem Sorbens oder der Absorption in einer Waschlösung. Da das Iod beim Auflösen des Brennstoffes fast vollständig (> 99 %) in das Auflöserabgas freigesetzt werden wird, war es zur Entscheidungsfindung notwendig, die Zahl der Prozeßschritte zur Abscheidung und Überführung in einen lagerfähigen Zustand zu vergleichen. Die Tab. 1 zeigt dies in vereinfachter Form.

Bereits hier ergibt sich ein wesentlicher Vorteil der Adsorption bzw. Chemisorption an einem festen Sorbens: Wegfall der Schritte Ausfällen, Filtrieren, Waschen, Trocknen. Eine Abwägung verschiedener Verfahren bzw. Entwicklungsrichtungen bedarf natürlich der Einbeziehung weiterer Kriterien, von denen die wichtigsten in Tab. 2 aufgezählt wurden.

Tabelle 2

- | <u>KRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL EINES</u><br><u>IOD-ABSCHEIDEVERFAHRENS FÜR WA</u>   |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- ANZAHL DER PROZESS-SCHRITTE</li> <li>- VERFÜGBARKEIT DER BENÖTIGTEN ABSCHIEDEMATERIALIEN</li> <li>- HÖHE DER ERREICHBAREN ABSCHEIDEGRADE</li> <li>- EMPFINDLICHKEIT GEGENÜBER VERÄNDERUNGEN DES ABGAS-ANFALLES UND -ZUSTANDES</li> <li>- BEHERRSCHUNG UND AUSWIRKUNG VON STÖRFÄLLEN</li> <li>- GRÖSSE DES ABFALLVOLUMENS</li> <li>- EIGNUNG DER ABGESCHIEDENEN IODVERBINDUNG ZUR ENDLAGERUNG</li> <li>- AUFWAND FÜR INVESTITIONEN UND BETRIEB</li> <li>- NACHWEISMÖGLICHKEITEN FÜR GENEHMIGUNGSVERFAHREN</li> <li>- VORLIEGEN VON BETRIEBSERFAHRUNGEN</li> </ul> |

Im Rahmen dieses Vortrages können die einzelnen aufgeführten Punkte nicht erschöpfend behandelt werden, deshalb sei auf einschlägige Veröffentlichungen verwiesen /1-7/.

### Iod-Sorbens und Iodfilter

Die Entscheidung zwischen Abgasfilter und Abgaswäsche fiel auf die Entwicklung von Abgasfiltern mit einem als Schüttgut einzubringenden Sorbens. Dieses war zuerst zu entwickeln. Als Ergebnis einer Zusammenarbeit zwischen den Farbenfabriken Bayer Leverkusen und dem LAF II im KfK entstand das Iod-Sorbens AC 6120. Die Hauptbestandteile bestehen aus einem Grundmaterial aus unlöslicher amorpher Kieselsäure mit optimierter Porenstruktur und einer Imprägnierung mit Silbernitrat. Das Sorbens liegt als kugelförmiges Schüttgut vor und wird heute von der Fa. Südchemie, München, produziert (Abb. 1). Seine Abscheideleistung gegenüber im Abgas in unterschiedlichen Verbindungsformen auftretendem Iod wurde in einer Vielzahl von Laboruntersuchungen überprüft und durch die hohen, beim praktischen Einsatz im Auflöserabgas der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) erzielten Abscheidegrade sowie in einer französischen Anlage bestätigt. Dekontaminationsfaktoren von  $10^3$  im Auflöserabgas wurden sicher erreicht bzw. weit übertroffen. Veränderungen der Zusammensetzung des Abgases und der Iodkonzentration zeigten im weiten Bereich ( $0 - 10\% \text{ NO}_x$ , einige  $\mu\text{g} - 1,1 \text{ g Iod/m}^3$ ) keinen wesentlichen Einfluß auf die Abscheideleistung, jedoch sollte das  $\text{NO}_2/\text{NO}$ -Verhältnis  $\geq 0,5$  sein. Die Empfindlichkeit gegenüber Dämpfen von TBP und Dodekan ist gering.

Durch eine Auftrennung des Sorbens in zwei hintereinanderliegende Filter (Abb. 2) wird eine praktisch vollständige Ausnutzung des eingesetzten Silbers ermöglicht und dadurch nur ein geringes Lagervolumen für das mit Iod beladene Sorbens erforderlich. Das in Anströmrichtung erste Filter dient als das bis zur Erschöpfung zu beladene Prozeßfilter, während dem zweiten nur die Funktion eines Sicherheitsfilters zukommt.

Dieses Filter wird nur mit einer sehr geringen Iodmenge beladen und garantiert den zu erreichenden Abscheidegrad. Der Filtereinsatz des Sicherheitsfilters wird nach Durchbruch des Iodes durch das Prozeßfilter gegen den darin befindlichen, voll beladenen Filtereinsatz ausgetauscht, in das Sicherheitsfilter kommt ein neuer Einsatz mit frischem Sorbens.

Versuche, den fernbedienten mechanischen Austausch der Filtereinsätze durch wechselseitiges Anströmen zu erzielen, wurden von der WAK durchgeführt und schlugen fehl, da die Kontamination der abwechselnd zur Roh- und Reingasführung benutzten Rohre und Ventile zu hoch war und der DF durch desorbierendes Iod um Größenordnungen gesenkt wurde. Die einfachste Lösung, die durch ein Gegenstromfilter des vom LAF II entwickelten und in hohen Stückzahlen in der Kerntechnik verwendeten MWS-Types gegeben wäre, schied wegen des bei Störfällen mit länger anhaltender Taupunktunterschreitung möglicherweise nicht mehr frei fließenden Sorbens aus.

Die Schichtdicke des Iod-Sorbens in den Filtern wird durch die gewünschte Beladekapazität und die Größe des Abfallgebindes bestimmt, in das der verbrauchte Filtereinsatz eingebracht wird. Damit ergibt sich beim Betrieb im üblichen Volumenstrom des Auflöserabgases eine hohe Leistungsreserve, die eine störfallbedingte Durchsatzerhöhung um Faktoren bis zu ca. 3 und mehr zuläßt. Temperaturschwankungen zwischen 10 °C über der Taupunkttemperatur des Abgases und 180 °C und ein Anstieg der Abgasfeuchte bis zu ca. 70 % r.F. werden aufgefangen. Der Personaleinsatz für den Filterbetrieb ist gering und beschränkt sich in der Hauptsache auf das Auswechseln der Filtereinsätze mit einer Standzeit von mehreren Wochen. Als Abfallvolumen fallen pro Jahr ca. 3 m<sup>3</sup> in Form von zylindrischen Filtereinsätzen mit Abmessungen an, die dem Abfallfaß zur Vermeidung von Leerräumen weitgehend angepaßt wurden (Abb. 3). In einzementiertem Zustand sind bei Verwendung von 400 l-Abfallfässern insgesamt ca. 6 m<sup>3</sup> Abfall zu erwarten.

Als Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist der Silberverbrauch anzusehen. Von der Verfügbarkeit her bestehen keine Bedenken, es werden ca. 9 kg Ag pro GW<sub>e</sub>a aus Leichtwasserreaktoren einschließlich der Abscheidung von Brom und inaktivem Spaltiod benötigt (Produktion von Silber 1982: 12.569 t), aber natürlich ist der Preis des Sorbens erheblich höher als der von den üblichen Chemikalien für die Naßwaschverfahren. Eine 1983 aufgestellte Kostenrechnung für eine 350 t/a WA weist folgenden Kostenrahmen für die Iodabscheidung nach dem LAF II-Verfahren aus: Investitionen 30 Mio. DM insgesamt, laufende Aufwendungen für den Kapitaldienst 3 Mio. DM pro Jahr, Betriebskosten 0,7 Mio. DM pro Jahr und damit Jahresgesamtkosten von 3,7 Mio. DM. Die Beseitigungskosten für dieendlagerung der Abfallgebinde im Salz (angesetzt 10 2001-Abfallfässer pro Jahr für den gesamten Iodanfall) wurden auf 0,1 Mio. DM geschätzt. Das Iod liegt nach der Abscheidung praktisch vollständig als sehr schwer lösliches AgI in der Porenstruktur der unlöslichen Kieselsäure vor.

Das Strukturmaterial des Filtereinsatzes besteht aus Edelstahl. Der Einsatz wird fernbedient in ein übliches Abfallfaß eingebracht und verschlossen. Auslaugversuche in einer Karnallit-Lösung von einer Dichte von 1,3 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C ergaben nach 9 Lösungswechseln über einen Zeitraum von 250 Tagen einen ausgelaugten und ausgeschwemmten Anteil von 0,4 % des Iodinventars; bei weiterem Lösungswechsel wurde kein Iod mehr freigesetzt.

Ich möchte damit kurz auf die Tab. 2 zurückkommen und zusammenfassend das Verfahren in der Reihenfolge der aufgeführten Kriterien darstellen:

- Verfügbarkeit der benötigten Ausgangsmaterialien:  
Gegeben, industriell hergestellt

- Höhe der erreichbaren Abscheidegrade:  
 $\eta > 99,9 \%$ ; im Betrieb von kleinen Wiederaufarbeitungsanlagen und in Labor- und Technikumsversuchen nachgewiesen
- Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen des Abgas-Anfalles und Zustandes:  
Extrem gering in Hinsicht auf Schwankungen der Konzentration von NO<sub>x</sub> und Iod sowie auf Durchsatz- und Temperaturschwankungen. NO<sub>2</sub>/NO Verhältnis im Dauerbetrieb  $\geq 0,5$  erforderlich, relative Gasfeuchte  $\leq 70 \%$  im Dauerbetrieb erforderlich, kurzzeitige Überschreitungen zulässig
- Beherrschung und Auswirkung von Störfällen:  
Gut bzw. gering, siehe Text unter vorangehenden Spiegelstrich
- Größe des Abfallvolumens:  
Gering, 20 200l-Abfallfässer für 700 t/a Wiederaufarbeitungsanlage
- Eignung der abgeschiedenen Iodverbindung fürendlagerung:  
Sehr gut wegen Schwerlöslichkeit von Iodverbindung und Matrixmaterial
- Aufwand für Investitionen und Betrieb:  
Vergleichsweise geringe Investitions- und Personalkosten, erhöhte Kosten für Betriebsmittel
- Nachweisführung im Genehmigungsverfahren:  
Unterlagen in Technikum und Betrieb erarbeitet
- Vorliegen von Betriebserfahrungen:  
Durch Betriebsergebnisse der Prototypanlage PASSAT und der Iodfilteranlage in der WAK vorhanden.

### Überlegungen zur Verfahrensauswahl für die Aerosolabscheidung

Verglichen mit der Iodabscheidung erfordert die Anzahl der Aerosolquellen und der verschiedenen aerosolführenden Abgase in einer WA eine große Anzahl an Filtereinheiten.

Nur bei relativ langen zulässigen Einsatzzeiten erscheint der Aufwand für Ersatz und Beseitigung von Schwebstofffilterzellen der Klasse S tragbar. Die für die Verfahrensauswahl und im Laufe der F+E-Arbeiten erstellten Kriterien sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Scheidet man die abgas- bzw. luftgetragenen Schwebstoffe in den üblichen Schwebstofffilterzellen (S-Filter) ab, ist der Zeitpunkt für den Filterwechsel im Auflöserabgas einer WA in der Regel durch die eingespeicherte Aktivität gegeben. Vorzuziehen sind daher Abscheideverfahren, die eine Abscheidung der radioaktiven Schwebstoffe bei gleichzeitiger fortlaufender Abreinigung des Abscheiders ermöglichen. Waschflüssigkeiten und Flüssigkeiten als Hilfsmedien zur Abscheidung der Schwebstoffe aus dem Gasstrom vergrößern aber das Volumen des radioaktiven Abfalles und verändern evtl. den Zustand der abgeschiedenen radioaktiven Stoffe in unerwünschter Richtung, insbesondere dann, wenn eine Rückführung in den Prozeß der Wiederaufarbeitung beabsichtigt ist. Als Medium zur Selbstreinigung des Abscheiders eignen sich die anströmenden Schwebstoffe dann, wenn sie als Tropfenaerosole vorliegen und nach der Abscheidung zu großen, selbst ablaufenden Tropfen agglomerieren, die auch abgeschiedene Feststoff-Partikeln abtransportieren können. Diese Aufgabe kann für ein extrem breites Tropfen- und Partikelgrößenspektrum durch den Einsatz eines Prallblechabscheidens und nachfolgenden Faserpaketabscheidens gelöst werden (Abb. 4).

Tabelle 3KRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL VON VERFAHREN UNDKOMPONENTEN FÜR DIE AEROSOLABSCHIEDUNG

- GESAMT DF IM AUFLÖSERABGAS
- VERMEIDUNG AKTIVER KOMPONENTEN
- VERMEIDUNG VON SEKUNDÄRAEROSOLEN
- MINIMIERUNG DER ABFALLMENGEN:
  - MINIMALE ZUFÜHRUNG VON HILFSSTOFFEN  
(z. B. WASCHFLÜSSIGKEIT)
  - RÜCKFÜHRUNG ABGESCHIEDENEN BRENNSTOFFES IN  
WA-Prozess
  - MINIMALER ANFALL AN SPEICHERNDEN FILTERELEMENTEN
- HOHE BETRIEBSSICHERHEIT
  - BESTÄNDIGKEIT GEGEN KORROSION
  - BESTÄNDIGKEIT GEGEN STÖRFALLBEDINGUNGEN
  - PRÜFBARKEIT VON KOMPONENTEN IN EINGEBAUTEM ZUSTAND
  - VOLLSTÄNDIGE TROPFENABSCHIEDUNG VOR S- UND IODFILTERN
  - AUSSCHLUSS VON KONDENSATION UND HOHEN RELATIVEN LUFTFEUCHTEN IN S- UND IODFILTERN
  - VORLIEGEN VON BETRIEBSERFAHRUNGEN
  - NACHWEISMÖGLICHKEITEN FÜR GENEHMIGUNGSVERFAHREN

Der Faserpaketabscheider sollte einen möglichst hohen Abscheidegrad auch für kleinste Tropfen und Feststoffpartikeln gewährleisten, um den Anstieg der Aktivität auf dem zur Erreichung höchster Gesamtabscheidegrade nachzuschaltendem Schwebstofffilter der Klasse S so weit wie möglich zu verlangsamen. Die zu Beginn der Arbeiten erhältlichen Faserpaketabscheider (Brinkfilter) waren allerdings noch nicht für die Feinsttropfen- und Partikelabscheidung im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  bzw. im Submicronbereich ausgelegt und ihrer Konstruktion entsprechend für einen fernbedienten Wechsel nicht geeignet.

### Faserpaketabscheider

Als Ergebnis der Entwicklungsarbeiten wurde ein durch Fernbedienung auswechselbarer Faserpaketabscheider erstellt, der selbst beim Vorliegen eines für die Abscheidung äußerst ungünstigen Tropfenspektrums (Häufigkeitsmaximum des Tropfendurchmessers bei  $4 \mu\text{m}$ ) Dekontaminationsfaktoren in Abhängigkeit vom Durchsatz zwischen 500 und 2.000 erbringt (Abb. 5). Diese massenbezogenen Werte wurden mit einer Ba-139 getracerter  $\text{BaNO}_3^-$ -Lösung bei Durchsätzen des Abgasstromes zwischen 150 und  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  an einem 1:1 Prototyp in der PASSAT-Versuchsanlage (Abb. 6) ermittelt. Der dem Faserpaketabscheider vorgeschaltete, mit Fangrillen ausgestattete Prallblechabscheider leistete unter gleichen Bedingungen Dekontaminationsfaktoren zwischen 4 und 1,3, so daß der Gesamt-DF über die beiden hintereinander geschalteten Abscheider bei keinem Durchsatz 2.000 unterschritt. Durch die Hintereinanderschaltung und geeignete Auslegung von Prallblechabscheider und Faserpaketabscheider konnte also die angestrebte hohe Abscheideleistung bei weitgehender Unabhängigkeit vom Abgasdurchsatz erbracht werden. Die massenbezogenen Dekontaminationsfaktoren für Feststoffpartikeln, bestimmt mittels der Uraninmethode mit einem für die Abscheidung überaus ungünstigen Partikelspektrum mit einem Häufigkeitsmaximum bei  $0,12 \mu\text{m}$ , lagen für Gasdurchsätze zwischen 75 und  $150 \text{ m}^3/\text{h}$  immer über 1.000, mit steigender Tendenz bei sinkendem Durchsatz.

Im Laufe der Versuchsprogramme wurden für den Betrieb des Faserpaketabscheiders wichtige Daten, wie partikelgrößenbezogene Abscheidegrade, Differenzdruck in Abhängigkeit vom Durchsatz, Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit von der Konzentration der Tropfenaerosole und dem Abgasdurchsatz, Flüssigkeitsbedarf zur Abreinigung und Zeitbedarf für die Trocknung ermittelt. Mit diesen und weiteren, in der PASSAT ermittelten Werten kann das Betriebsverhalten des Faserpaketabscheiders mit so großer Sicherheit vorausgesagt werden, daß auch diese Komponente in der vorliegenden Konstruktion und Auslegung, ebenso wie die Iodfilter, fest in die Abgasstrecke der zukünftigen deutschen WA eingeplant wurden.

#### Schwebstofffilter der Klasse S

Das Schwebstofffilter der Klasse S stellt eine weitere, zur Partikelabscheidung benötigte Komponente der Abgasreinigung dar (Abb. 7). Es muß nach den Anforderungen der DIN 24 184 Abscheidegrade  $\geq 99.97\%$  für Partikeln mit Durchmessern im Submikronbereich erbringen, das entspricht Dekontaminationsfaktoren  $\geq 3.333$ . Obwohl Schwebstofffilter der Klasse S seit Jahrzehnten in großen Stückzahlen produziert und verkauft werden, waren die Daten, die für eine Anwendung im Auflöserabgas der geplanten WA benötigt werden, nicht hinreichend bekannt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Abgas-Zusammensetzung und Bedingungen, z. B. in Hinsicht auf höhere Konzentrationswerte für Iod und die Berücksichtigung von Störfallbedingungen mit hohen  $\text{NO}_x$ -Gehalten, von denen in der WAK stark unterscheiden können. Dies wirkte sich beispielsweise relativ drastisch bei Probeläufen mit dem üblichen, zur Auflöserabgasreinigung eingesetztem S-Filtertyp aus, bei dem erhöhte  $\text{NO}_2$ -Gehalte zur Nitrierung der Vergußmasse und ihrer Überführung in eine hochviskose Flüssigkeit führten (Abb. 8).

Eine mechanisch feste und leckdichte Verbindung zwischen dem Metallrahmen der Filterzelle und dem filternden Medium, dem zu einem Faltenpack aufgefalteten Glasfaserpapier, war nicht mehr gegeben. Dieser Fehler konnte durch Einführung einer metallorganischen Vergußmasse beseitigt werden.

Unter Berücksichtigung folgender Merkmale wurden die Schwebstofffilterzelle und das Filtergehäuse neu konzipiert: zylinderähnliche Form, Anströmung der Filterzelle von innen, Prüfbarkeit des Dichtsitzes zwischen Roh- und Reingasseite, Einsatz bei hohen Dauertemperaturen ( $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ), Sperrgasdichtung des Deckelraumes des Gehäuses und automatischer Verschluß des kontaminierten rohgasseitigen Teiles der Filterzelle beim Filterwechsel (Abb. 9). Damit kann das S-Filter ohne Kontamination des Aufstellungsraumes gewechselt werden.

Sämtliche Prüfungen mit neuen und vorbeladenen S-Filtern ergaben Dekontaminationsfaktoren  $> 10^4$ . Als Prüfmedium wurden Uraninpartikeln mit einem Häufigkeitsmaximum des Partikelspektrums bei  $0,12 \mu\text{m}$  verwendet. Die bisher durchgeführten Arbeiten schlossen auch erste Untersuchungen zu den Störfällen ein, die in einer Auflöserabgasstrecke auftreten könnten. Dazu gehören erhöhte  $\text{NO}_2$ -Gehalte infolge Ausfall des Waschkolonne, Korrosion, Angriff des Dichtungsmaterials und der Vergußmasse, Taupunktunterschreitung durch Ausfall des Rohgasheizers und überhöhter Durchsatz infolge von Leckagen bzw. versehentlich geöffnetem Auflöserdeckel. Detaillierte Angaben sind in einschlägigen internen Berichten dokumentiert. Unter allen bisher untersuchten Bedingungen wurden Dekontaminationsfaktoren  $> 10^4$  eingehalten.

Die neu entwickelten Schwebstofffilter-Gehäuse und S-Filterzellen wurden bereits für die Abgasreinigung der PAMELA-Anlage bei der Eurochemic übernommen.

### Filtergehäuse und Handhabungseinrichtungen

Für die von LAF II und IT zu entwickelnden Filterkomponenten standen keine geeigneten, industriell gefertigten Filtergehäuse zur Verfügung. Die Erprobung der Iodfilter bedingte bereits die Neukonstruktion eines Filtergehäuses und der fernbedienbaren Handhabungseinrichtung. Zu Beginn dieser Arbeiten wurden Anforderungen an Filtergehäuse und Handhabungseinrichtungen, die z.T. in Tab. 4 und 5 wiedergegeben sind, erstellt.

Tabelle 4

#### ANFORDERUNGEN AN AUSLEGUNG UND KONSTRUKTION VON FILTERGEHÄUSEN ZUR ABGASREINIGUNG IN WA

- EINHEITLICHE FERNBEDIENBARE GEHÄUSE FÜR FILTEREINSÄTZE MIT UNTERSCHIEDLICHEN AUFGABEN
- EINFACHE KONSTRUKTION MIT MINIMUM AN BEWEGLICHEN TEILEN UND GUTER REPARIERBARKEIT, WARTUNGSFREI
- GERINGE LECKRATE ( $< 10^{-3}$  TORR L/s)
- MINIMALER RAUMBEDARF
- MINIMALE KONTAMINATIONSÖGLICHKEIT
- GUTE DEKONTAMINIERBARKEIT
- EINFACHE NOTBEDIENUNG UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER FEMO - TECHNIK
- GERINGE BETRIEBSKOSTEN

Tabelle 5

ANFORDERUNGEN AN DIE HANDHABUNGSEINRICHTUNGENFÜR FERNBEDIENTE FILTER-GEHÄUSE UND -EINSÄTZE

- EINHEITLICHES SYSTEM FÜR ALLE FILTGERHÄUSE UND EINSÄTZE
- WEITGEHEND KONTAMINATIONSFREIER WECHSEL VON FILTEREINSÄTZEN
- GEWÄHRLEISTUNG DER FERNBEDIENTEN ENTSORGUNG (AUSSCHLEUSEN UND VERPACKEN IN ABFALLGEBINDEN)

Erfahrungen aus der Prüfung von Filteranlagen in Kernkraftwerken und aus Untersuchungen an Iod-Sorbentien in der WAK lieferten die notwendige Verbindung zur Praxis; durch enge Kontakte mit der DWK konnten Konstruktionen entwickelt werden, die den speziellen Bedürfnissen der geplanten WA angepaßt sind und auch von den Anbietern der AZUR und der geplanten WA akzeptiert wurden.

An dieser Stelle sei nur kurz auf einige Konstruktionsmerkmale eingegangen. Durch die Vereinheitlichung der fernbedienten Filtergehäuse sowie der Form und des Raumbedarfs der Filtereinsätze können sämtliche Wechselvorgänge mit einem Kran und einem einheitlichen Verpackungs- und Ausschleusssystem vorgenommen werden, das direkt auf die Form und Größe der üblichen

Abfallfässer ausgelegt ist. Die Konstruktion der Verschlußmechanismen der Filtergehäuse ist so festgelegt worden, daß diese sowohl hydraulisch als auch durch direkten mechanischen Eingriff geöffnet werden können. Zur Reparatur kann der gesamte Deckelmechanismus nach Entfernung von 4 Bolzen in einfacher Weise fernbedient ausgebaut und anschließend in die Reparaturzelle gebracht werden (Abb. 10). Die vorliegende Konstruktion berücksichtigt bereits das FEMO-Konzept. Die Einhaltung der Dichtheitsanforderungen, die von besonderer Bedeutung für den erreichbaren DF sind, wird durch druckbeaufschlagte Prüfrillen in den Dichtsitzen der Filtereinsätze und den Einbau von Aufgabe- und Entnahmestellen für eine quantitative Prüfung des Abscheidegrades sowie durch Bereitstellung geeigneter Prüfverfahren erreicht.

Die Dichtungen zwischen Filtereinsatz und Dichtsitz sind grundsätzlich am Filtereinsatz befestigt und werden mit diesem erneuert. Da die Dichtungen bei den Iodfiltereinsätzen zwei getrennten Betriebszyklen unterworfen werden müssen, sind die Dichtkanten an den Filtersitzen mit einem unterschiedlichen Radius ausgelegt worden. Dadurch steht auch beim zweiten Betriebszyklus desselben Einsatzes ein durch Druck nicht vorbelastetes Dichtungsmaterial zur Verfügung. Die Gasführung in den Gehäusen und Einsätzen schließt eine Kontamination der beim Wechsel der Einsatzte offenliegenden Oberflächen aus, glatte Flächen und eingebaute Sprühdüsen erleichtern die ggf. notwendige Dekontamination.

Die Störfallsicherheit wird u.a. durch Auslegung auf entsprechend hohe Differenz- und Absolutdrucke, Deckelverriegelung im Betrieb und Begrenzung der Deckel-Schließgeschwindigkeit (notwendig bei Bruch einer Hydraulikleitung) erreicht. Für die abschließende Handhabung, das Verpacken und Ausschleusen der Filtereinsätze, wurde ein einfaches System entwickelt, das ein fernbedientes Einbringen in das Abfallfaß und ein fernbedientes Ausschleusen ermöglicht. Die Zuverlässigkeit der Öffnungs- und Verschlußmechanismen, der Dichtungen und der Ausschleuseinrichtung wurde in einer Vielzahl von Prüfungen nachgewiesen.

### Zukünftige Arbeiten

Bisher wurden die Dekontaminationsfaktoren der einzelnen 1:1 Abscheider der PASSAT durch Einspeisung und Messung von geträcertem Iod und von Prüfaerosolen ermittelt. Dabei wurden die stickoxidhaltigen Auflöserabgase durch Zugabe von  $\text{NO}_2$  zu Luft-, Dampfgemischen simuliert. Dekontaminationsfaktoren  $> 10^4$  für die Iodabscheidung und ein Gesamt-DF  $\geq 2 \cdot 10^7$  für die hintereinander geschalteten Partikelabscheider konnten nachgewiesen bzw. nach Unterschreitung der Nachweisgrenze aus den Dekontaminationsfaktoren der Einzelkomponenten errechnet werden.

Im letzten Jahr wurden durch IT ein Auflösermodell (Korb im Maßstab 1:1), ein Kondensator und eine auf 5 Böden verkürzte Waschkolonne aufgebaut und miteinander verbunden (Abb. 2). Damit steht, bis auf die Schere, ein "head-end" zur weitgehend betriebsnahen Abgas- und Aerosolerzeugung für die PASSAT zur Verfügung. In Zusammenarbeit mit der DWK wurde ein Versuchsprogramm erstellt, das folgende Fragen beantworten bzw. Aufgaben erfüllen soll:

- Abscheidungs- und Transportverhalten von abgasgetragenem Scherenstaub im Auflöser, Kondensator, in der Waschkolonne und ggf. weiteren nachfolgenden Komponenten (Scherenstaub simuliert durch  $\text{PbO}$ )
- Massenkonzentration und Größenverteilung der beim Auflöserbetrieb erzeugten, in Form von Aerosolen auftretenden Schwebstoffe
- Optimierung der  $\text{NO}_2$ -Absorption und Aerosolabscheidung in der  $\text{NO}_2$ -Waschkolonne
- Entstehung und Minimierung von Sekundäraerosolen in der  $\text{NO}_2$ -Waschkolonne

- Erfassung der Iodbilanz vom Auflöser bis zum Iodfilter, Ermittlung von Iodverlusten durch örtliche Akkumulation
- Bestimmung der Restiodgehalte in Waschkolonne und Kondensatoren.

Weitgehend offen ist die Frage der Aerosolquelltherme, durch die das Behälterabgas belastet wird. Betriebsvorgänge wie Kochen, Einleiten von Röhrluft und Förderung durch Airlifts und Dampfjets führen zur starken Aerosolerzeugung; in Rohrleitungen und Kondensatoren ist dagegen mit einer teilweisen Abscheidung zu rechnen. Zur Bestimmung und Minimierung der Aerosolquelltherme und zur Ermittlung des nachfolgenden Transport- und Abscheideverhaltens wurde der technische Behälterabgasteststand BEATE /8/ errichtet und in Betrieb genommen (Abb. 11, 12).

#### Literaturangaben

- /1/ J. G. Wilhelm, H. Schüttelkopf: An Inorganic Adsorber Material for Off-Gas Cleaning in Fuel Reprocessing Plants.  
CONF - 720823, Vol 2, p. 540 (1973).
- /2/ J. G. Wilhelm, J. Furrer, E. Schultes: Head-End Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent.  
CONF - 760822, Vol. 1, p. 447 (1977).
- /3/ J. Furrer, R. Kaempffer, A. Linek, A. Merz: Results of Cleaning Dissolver Off-Gas in the PASSAT Prototyp Dissolver Off-Gas Filter System.  
CONF - 801038, Vol 1, p. 566 (1981).

- /4/ K. Jannakos, W. Lange, G. Potgeter, J. Furrer, J. G. Wilhelm: Selected Solutions and Design Features from the Design of Remotely Handled Filters and the Technology of Remote Filter Handling. Previous Operating Experience with these Components in the PASSAT Facility.  
CONF - 801038, Vol. 1, p. 317 (1981).
- /5/ J. G. Wilhelm, J. Furrer, R. Kaempffer, A. Linek: Filterstrecke zur Aerosol- und Iodabscheidung aus dem Auflöserabgas einer zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlage.  
KfK-3290, S. 119 (1982).
- /6/ J. Furrer, R. Kaempffer, J. G. Wilhelm: Iodine Removal at Reprocessing Plants by Means of AC 6120 Sorption Material and Determination of Its Leaching Resistance to Brine.  
Hebel, W. (Hrsg.) Management Modes for Iodine-129. Harwood Academic Publ., Radioactive Waste Management, Vol. 7, p. 277 (1982).
- /7/ J. Furrer, A. Linek, R. Kaempffer, A. Merz: Dissolver Off-Gas Cleaning in Reprocessing Plants: Testing and Operation of Mist Eliminators, HEPA and Iodine Filters.  
Seminar on the Testing and Operation of Off-Gas Cleaning Systems at Nuclear Facilities, Karlsruhe, May 3-7, 1982. - IAEA-SR-72/16.
- /8/ R. Heger, Th. Wäscher: Charakterisierung der Aerosolemissionen im Behälterabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage.  
Reaktortagung 1983, Berlin 1983, S. 423, Kerntechnische Ges. e.V. Deutsches Atomforum e.V. Eggenstein-Leopoldshafen: Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik 1983.

- /9/ J. G. Wilhelm: Iodine Filters in Nuclear Installations.  
CEC, Luxembourg (Grand-Duchy), V/2110/83 EN, S. 209  
(1982).
- /10/ G. Bruzzone, J. L. Rouyer, Ph. Mulcey, A. Vaudano:  
Iodine Filtering for French Reprocessing Plants.  
CONF - 820833, p. 239 (1983).

---

Abbildungen

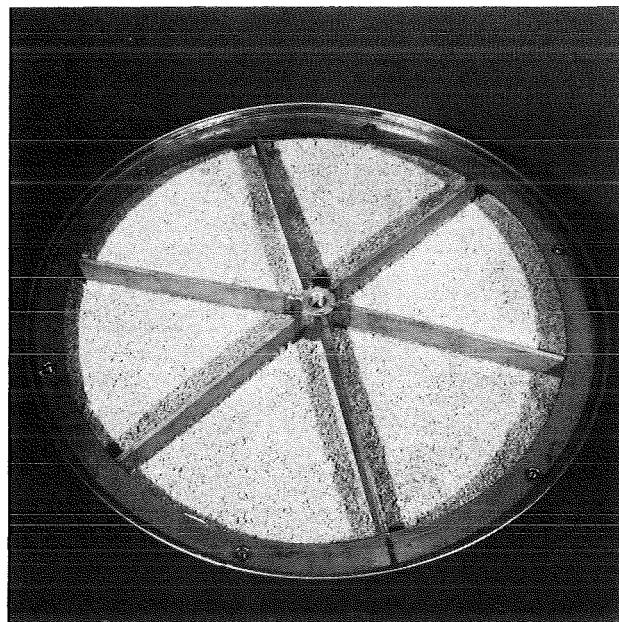


Abb. 1: Aufsicht auf Iodfiltereinsatz  
mit Iodsorbens AC 6120

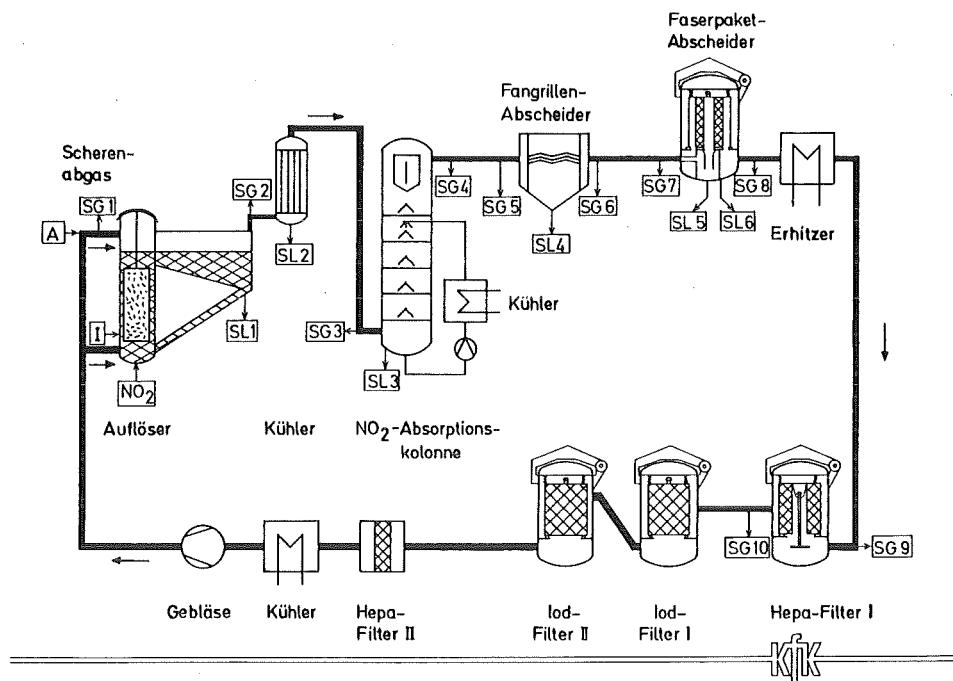


Abb. 2: Fließbild der PASSAT mit Filterkomponenten und vorgeschalteter Simulationsstrecke für das "head-end"

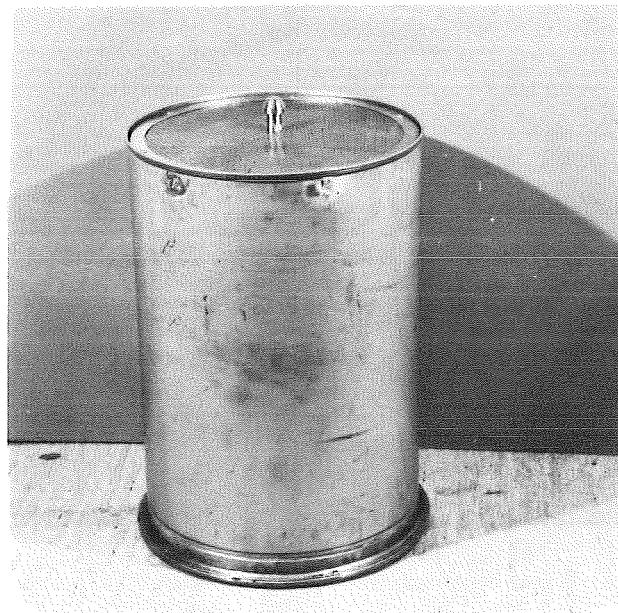


Abb. 3: Fernbedient wechselbarer zylindrischer Iodfiltereinsatz

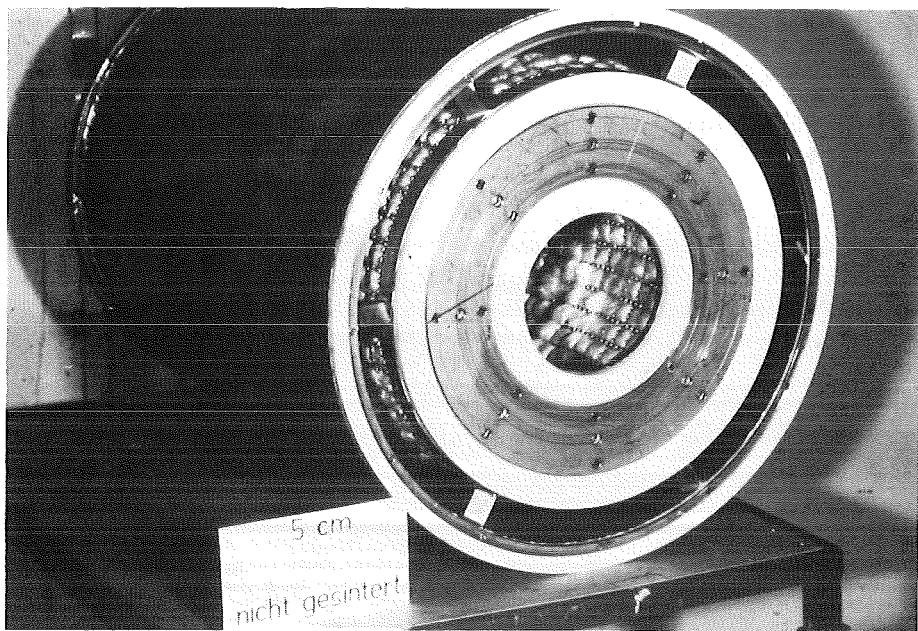


Abb. 4: Fernbedient wechselbarer Faserpaketabscheider

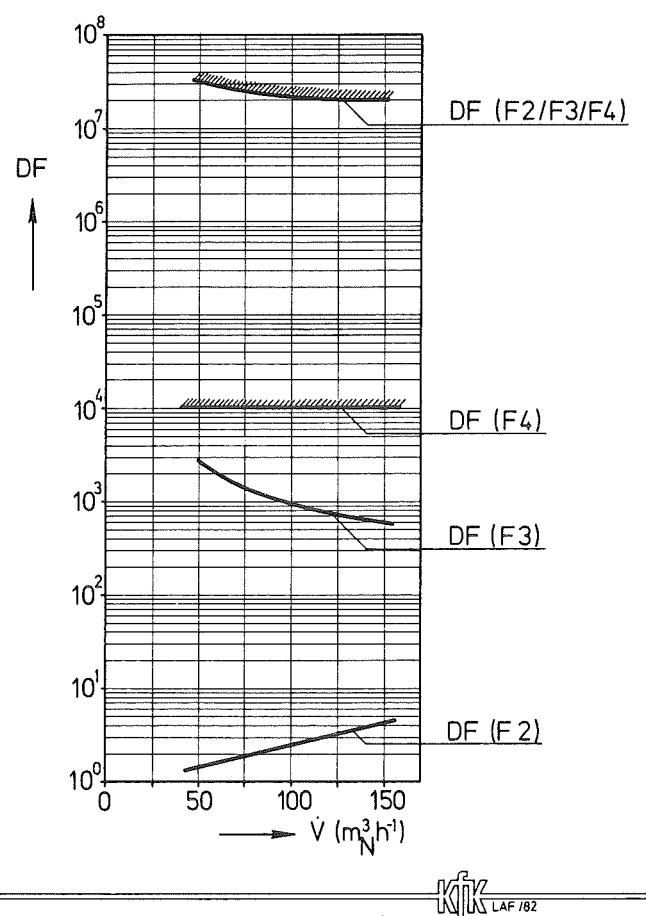


Abb. 5: Dekontaminationsfaktoren an Prallblechabscheider (F2), Faserpaketabscheider (F3), Schwebstofffilter der Klasse S (F4) und Gesamtdekontaminationsfaktor in Abhängigkeit vom Volumenstrom

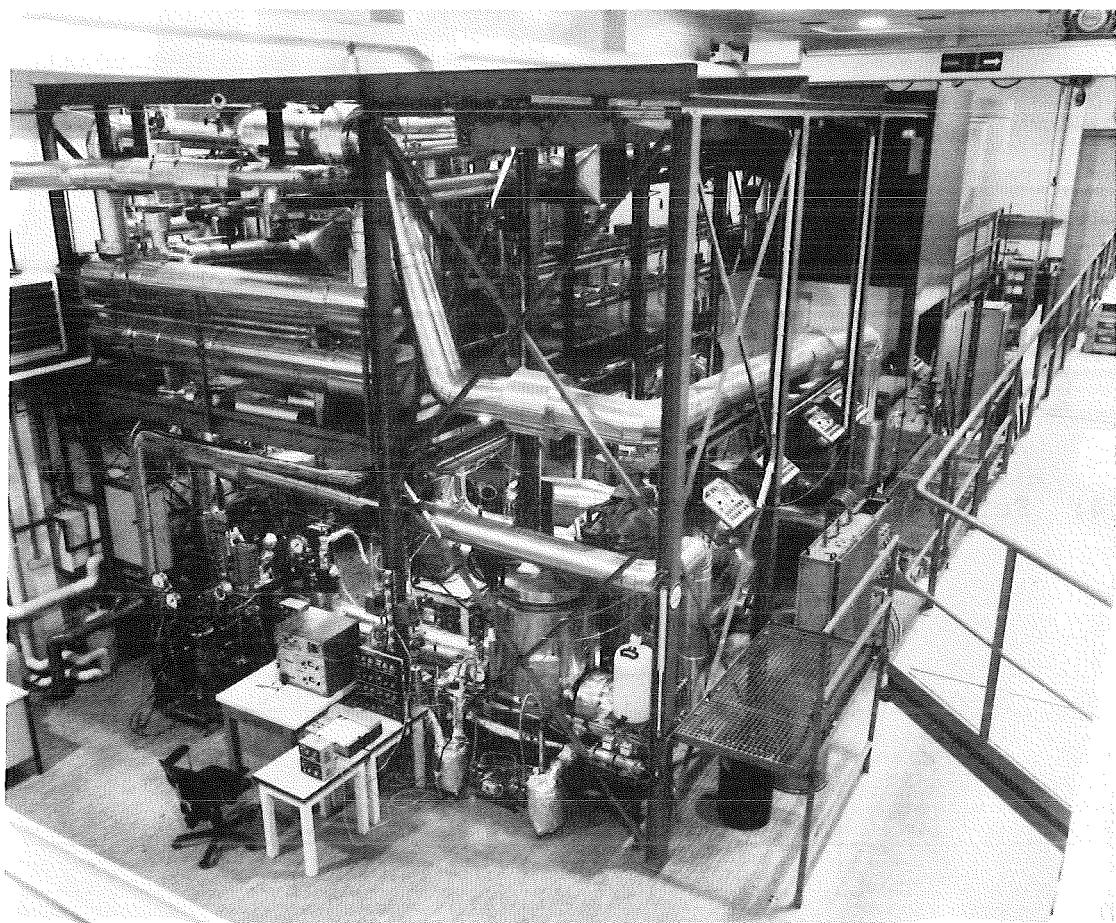


Abb. 6: Gesamtansicht der PASSAT

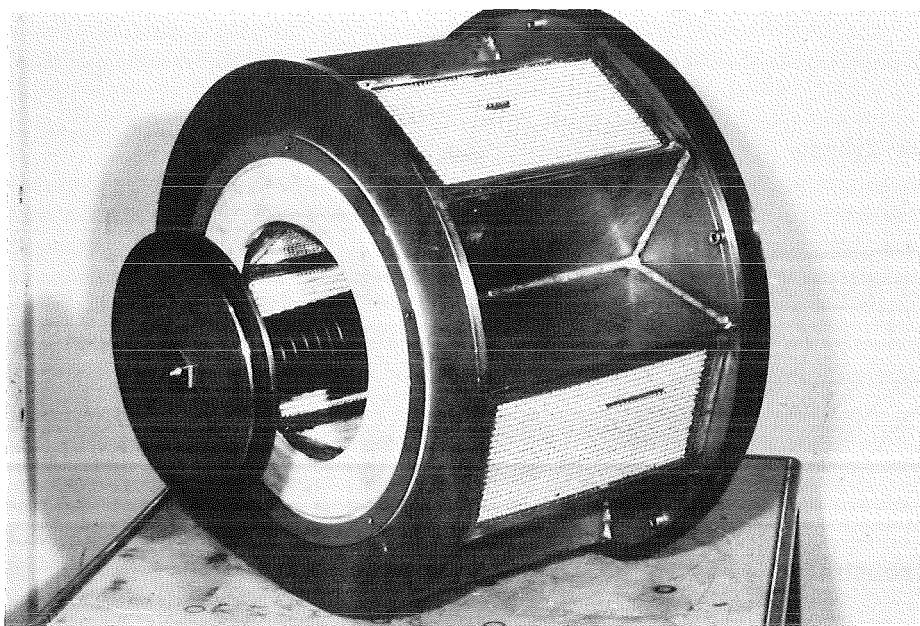


Abb. 7: Fernbedient wechselbares Schwebstofffilter  
der Klasse S

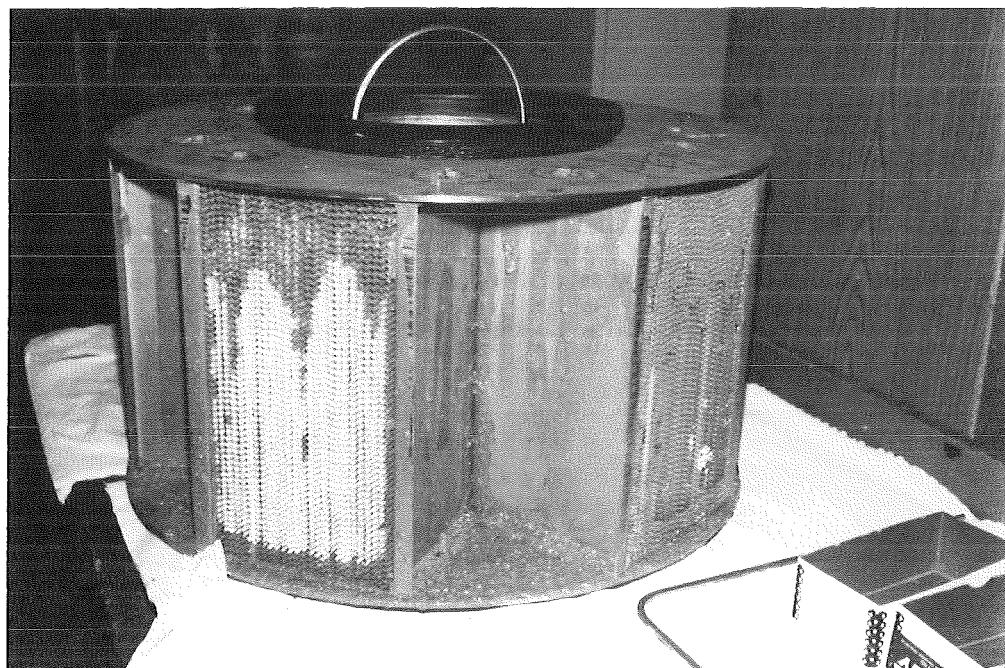


Abb. 8: Schwebstofffilter der Klasse S nach Einwirkung  
von Abgas mit 5 Vol.% NO<sub>2</sub> (alte Bauweise)

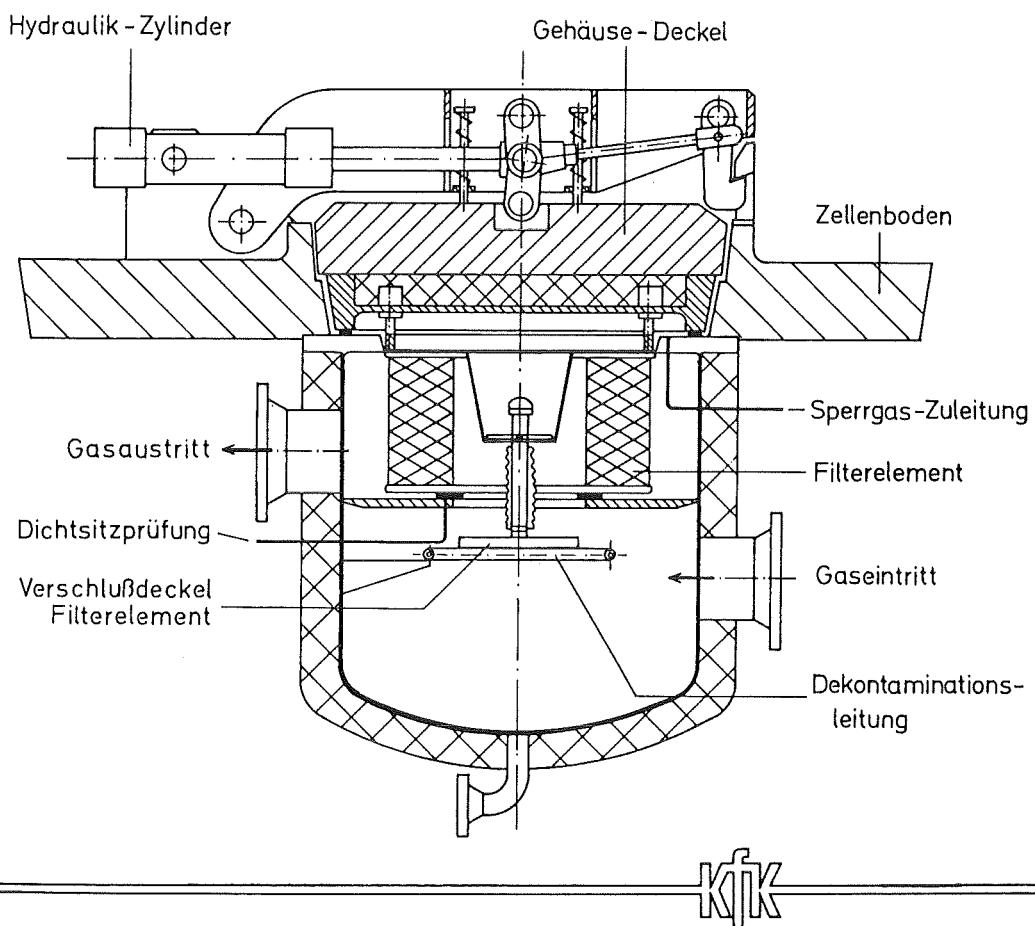


Abb. 9: Schwebstofffilter und Schwebstofffiltergehäuse  
für fernbedienten Filterwechsel

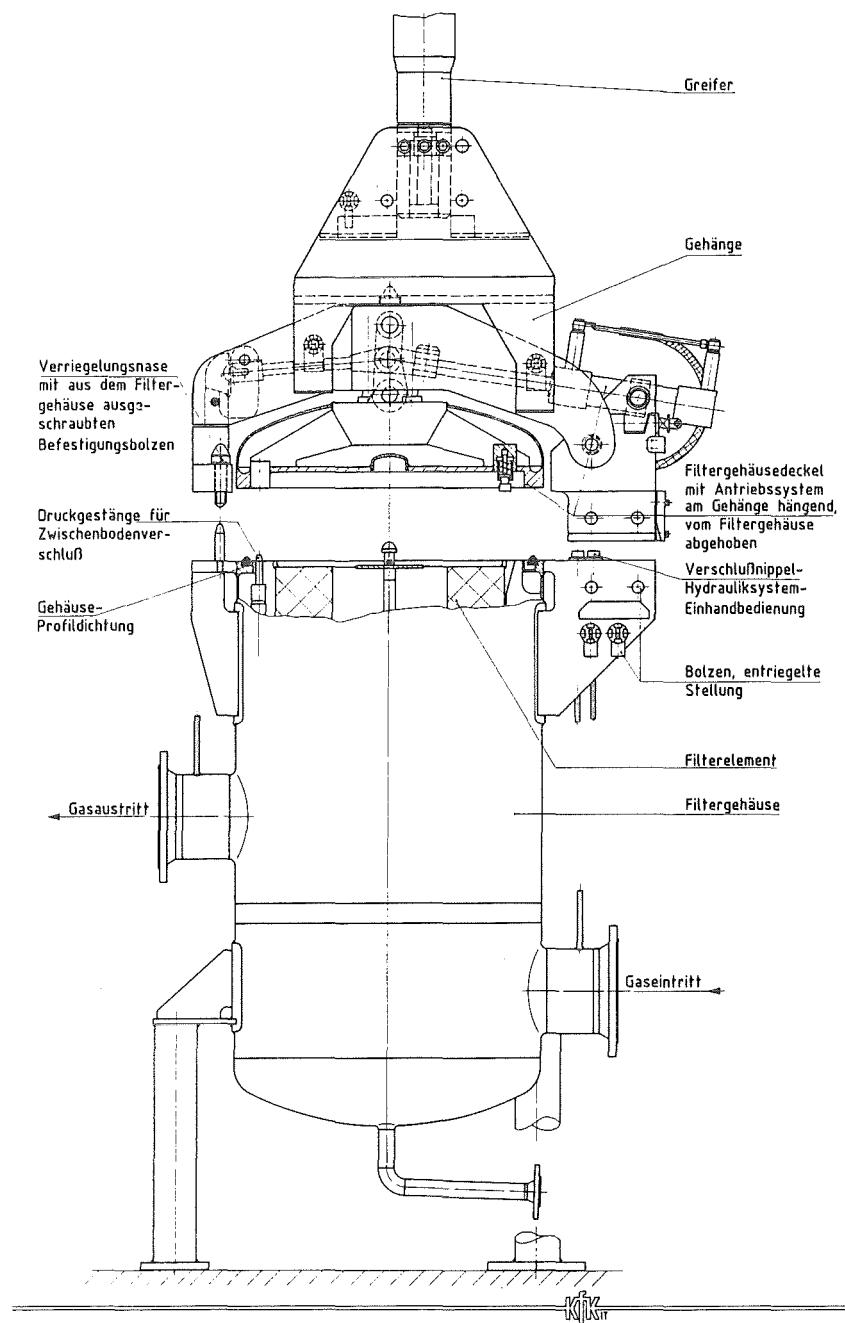


Abb. 10: Neuer Deckelmechanismus für fernbedienten Ausbau

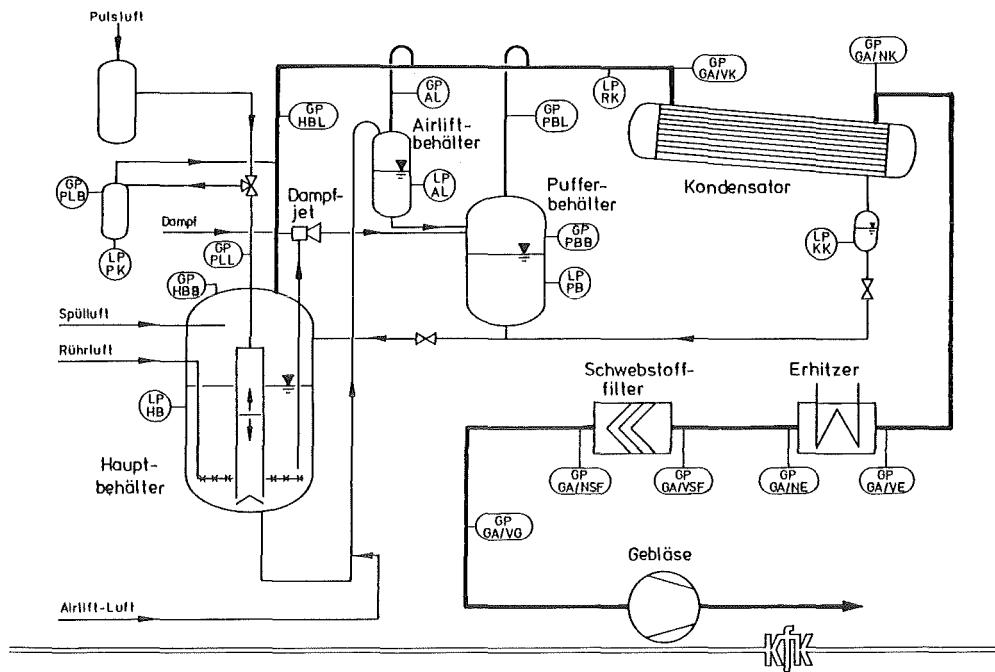


Abb. 11: Fließbild der BEATE

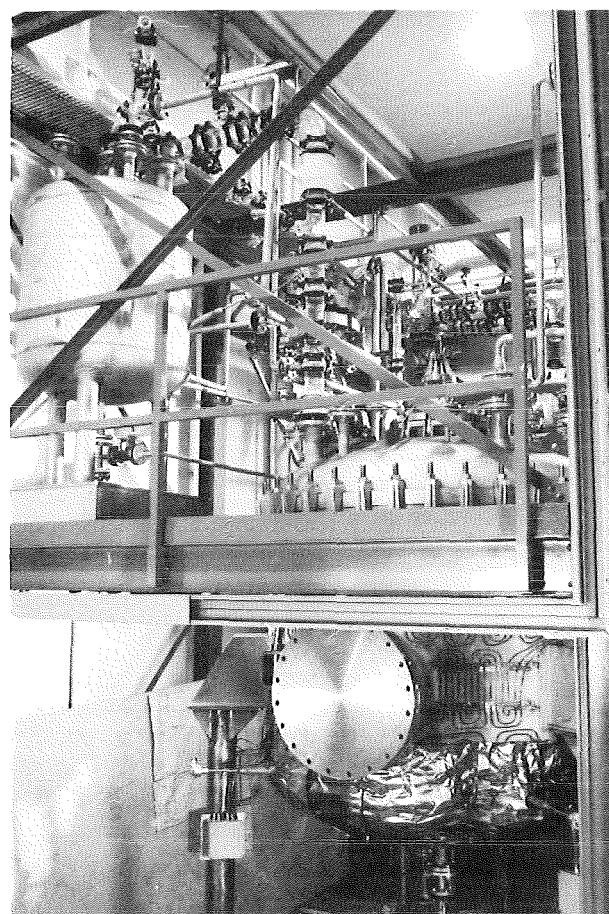


Abb. 12: Teilansicht der BEATE

## ENTWICKLUNG UND ERGEBNISSE VERBESSERTER ABGASREINIGUNGSVERFAHREN

E. Henrich, R.von Ammon, E. Hutter

In der Eingangsstufe einer Aufarbeitungsanlage lassen sich die flüchtigen Radionuklide wie Iod, Edelgase oder C-14 als CO<sub>2</sub> durch eine geschickte Prozeßführung praktisch vollständig ins Auflöserabgas führen. Das Auflöserabgas macht zwar nur einige Prozent aller Prozeßabgase aus, darin kommen aber fast alle Abgasschadstoffe gleichzeitig nebeneinander vor, die für die Wiederaufarbeitung typisch sind. Deshalb kann man die verschiedensten Abgasreinigungsverfahren gerade im Auflöserabgassystem beispielhaft testen und miteinander vergleichen. Die Entwicklung eines einfachen Auflöserabgassystems ist deshalb ein Schwerpunkt bei der Abgasbehandlung, der auch den anderen Anwendungen zugute kommt. In diesem Bericht sind neue Ergebnisse und Verfahrensentwicklungen bei der Abgasreinigung zusammengefaßt, soweit sie bereits im Technikumsmaßstab untersucht werden:

1. WEITERENTWICKLUNG DER KRYOGENEN EDELGASABTRENNUNG  
UND IHRER VORREINIGUNGSSCHRITTE
2. ENTWICKLUNG EINES DRUCKLOSEN VERFAHRENS ZUR ABTRENNUNG DER EDELGASE
3. ABGASFEINWÄSCHEN MIT KALTER SALPETERSÄURE  
MIT UND OHNE WASSERSTOFFPEROXID
4. INTEGRIERTE AUFLÖSEABGASSYSTEME  
DURCH EINE REIHENSCHALTUNG DRUCKLOSER WÄSCHER UND FILTER

#### I. WEITERENTWICKLUNG DER KRYOGENEN EDELGASABTRENNUNG UND IHRER VORREINIGUNGSSCHRITTE

Die Abb.1 zeigt das gesamte Auflöserabgassystem mit dem Referenzverfahren zur kryogenen Edelgasabtrennung. Vor der Edelgasabtrennung ist zur Stickoxid-, Aerosol- und Iodrückhaltung eine Reihenschaltung von Wäschern und Filtern vorgesehen. Die Eignung dieser Verfahrensfolge ist bereits an der WAK prinzipiell demonstriert und wird in den teilweise prototypischen Versuchsanlagen "PASSAT" und "WÄSCHE" weiter optimiert.

Der hintere Teil zeigt die kryogene Edelgasrückhaltung zusammen mit den Vorreinigungsschritten zur Verbrennung des Abgassauerstoffs mit H<sub>2</sub> und

eine Adsorberstation. Dieser Teil wird seit mehreren Jahren in den technischen Versuchsanlagen "KRETA", "ADAMO" und "REDUKTION" untersucht, darüber wurde schon früher berichtet /1/. Zur Ergänzung sind die inzwischen erzielten Fortschritte zusammengefaßt:

Die Versuchsanlage "REDUKTION" wurde 1981 in Betrieb genommen und es wurden mehrere Versuchskampagnen gefahren. Die linke Seite der Abb.2 zeigt das Fließbild, die rechte ein Foto der Anlage. Der Abgassauerstoff und die Reststickoxide werden mit H<sub>2</sub> an einem 400-550° C heißen Ruthenkontakt zu Wasserdampf und N<sub>2</sub> verbrannt. Ein Kreislaufgebläse hält den H<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas unter der Explosionsgrenze von 4 Volumprozent. Durch den Verbrennungsschritt soll eine radiolytische Ozonbildung und das Ausfrieren von Stickoxiden in den Kryokolonnen vermieden werden.

Beim stationären Anlagenbetrieb wurden frühere Laborergebnisse bestätigt /2/. Im Reingas liegen die O<sub>2</sub>-Restgehalte bei wenigen ppm und werden nur durch geringe Systemundichtigkeiten verursacht. Die NO-Restgehalte liegen unter 3 ppm. Durch Nebenreaktionen kann etwas NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> und CO gebildet werden. NH<sub>3</sub> entsteht bei der NO<sub>x</sub>-Verbrennung in Mengen unter 20 ppm und soll vom folgenden Molsiebadsorber zurückgehalten werden. Die CH<sub>4</sub>-Bildung aus CO<sub>2</sub> wird durch Betriebstemperaturen über 450° C und weniger als 2 Volumpromille H<sub>2</sub>-Überschuß unter 0.5 ppm gehalten. Sie wird ebenso wie die CO-Bildung auch durch den hohen Wasserdampfanteil unterdrückt und im Abgas eventuell vorhandene Kohlenwasserstoffe werden trotz des H<sub>2</sub>-Überschusses vom Wasserdampf oxidierend zersetzt. Im Gegensatz zu Methan stört eine CO-Bildung die Folgeoperationen nicht. Das Reingas ist nach einer Kompression auf 6 bar, einer Wasserdampfkondensation und dem Passieren der Adsorberstation - die auch C-14 als CO<sub>2</sub> zurückhält - als Speisegas für die Kryokolonnen vorgesehen.

Beim derzeitigen Versuchsbetrieb wird eine verbesserte Regelung der H<sub>2</sub>-Dosierung geprüft, um auch bei schnellen Änderungen des O<sub>2</sub>-Gehalts im Speisegas einen Durchbruch von O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> zu verhindern und einen möglichst geringen H<sub>2</sub>-Überschuß im Reingas sicherzustellen.

Die nächsten Abb.3 und F3 zeigen Fließbild und Foto der Kryoanlage zur Edelgasabtrennung durch eine Druckrektifikation von verflüssigtem Abgas. Anfängliche Betriebsstörungen durch Ausfrieren von Xe sind behoben. Dazu wurde der untere Kolonnenteil auf die Hälfte verkürzt /3/. Das Abgas

wird jetzt in eine wärmere Kolonnenzone eingespeist, sodaß man Xe-Gehalte im Abgas bis 1 Volumprozent ohne Ausfrieren verarbeiten kann. Die Gaseinspeisung in diese wärmere Zone ist kein regeltechnisches Problem. Zur Trennung des Dreistoffsystems aus N<sub>2</sub>, Kr und Xe muß aber immer eine Mindestmenge von Kr als Lösevermittler vorhanden sein, da neue Stoffdatenmessungen im N<sub>2</sub>-Xe System eine größere Gas-Feststoffflücke zeigen als nach Idealrechnungen zu erwarten war.

Um das Betriebsinventar an Radiokrypton zu verringern, wurde eine neue erste Kolonne installiert. Damit wurden im stationären Betrieb die gleichen guten Deko- und Trennfaktoren wie vorher erhalten. Die neue Kolonne reagiert jedoch erwartungsgemäß empfindlicher auf rasche Änderungen der Betriebsbedingungen.

In die Kryokolonnen werden Spuren von O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO und NO eingeschleppt, weil sie vom Adsorber nicht zurückgehalten werden können. Das Verhalten eingeschleppter Spurenverunreinigungen wurde durch Modellrechnungen und Versuchskampagnen geprüft. In der Nähe der Gaseinspeisung direkt neben der Radiokryptonzone erfolgt eine geringe O<sub>2</sub>- und eine starke CH<sub>4</sub>-Akumulation.

Durch Radiolyse entstehen deshalb O<sub>3</sub>-Spuren, die über den 1. Kolonnen- sumpf in die zweite Kryokolonne gelangen und sich dort in der Xe-Kr Trennfront ansammeln /4/. Eingeschleppte und radiolytisch erzeugte Stickoxidspuren sammeln sich als gelöstes und festes Produkt im Xe-Sumpf der 1. Trennkolonne /5/. Für einen "heißen" Normalbetrieb des "KRETA"-Verfahrens kann man durch Modellrechnungen die Produktionsrate der Radiolyseprodukte bei 2 tato Durchsatz auf weniger als 1 g/h abschätzen. Bei Bedarf können die im Sumpf gelösten Verunreinigungen durch ein Mol- sieb entfernt werden. Wie man die Radiolyse beispielsweise durch eine katalytische O<sub>3</sub>-Zerstörung besser beherrschen kann, wird noch untersucht.

Aufgrund aller bisherigen Untersuchungen zur kryogenen Edelgasabtrennung läßt sich abschätzen, was man beim "heißen" technischen Betrieb beachten muß. Experimentelle Erfahrungen über die zuverlässige Betreibbarkeit der Kryorektifikation innerhalb eines gesamten Auflöserabgassystems unter Berücksichtigung moderater Betriebsstörungen stehen noch aus.

## II. ENTWICKLUNG EINES DRUCKLOSEN VERFAHRENS ZUR ABTRENNUNG DER EDELGASE

Wir haben uns bemüht, die gesamte Auflöserabgasreinigung trotz der vielen Einzelaufgaben möglichst einfach und sicher zu machen. Dabei wurde auch eine drucklose Edelgaswäsche ausgearbeitet und untersucht /6,7/. Sie beruht auf der guten Edelgaslöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  ist das Kältemittel der Haushaltskühlschränke (oder kurz R12 genannt) vorgesehen. Es ist ungiftig, unbrennbar, gut verfügbar und billig. Wir haben die Löslichkeit der Abgaskomponenten in flüssigem R12 zwischen dem Schmelzpunkt bei  $-158^\circ \text{ C}$  und dem Siedepunkt bei  $-30^\circ \text{C}$  bestimmt. Das Diagramm in Abb.4 zeigt, daß der Löslichkeitsunterschied der -kräftig gezeichneten - Schlüsselkomponenten Xe, Kr und  $\text{O}_2$  am Siedepunkt bei  $-30^\circ \text{ C}$  bereits eine halbe und bei den niedrigen Waschtemperaturen sogar eine ganze Größenordnung beträgt.

Mit den zwei Waschkolonnen in Abb.5 kann man das Xe vom Kr trennen. In der 1. Kolonne wird das besser lösliche Xe und erst danach im 2. Wäscher das schlechter lösliche Kr herausgewaschen. Das Fließbild eines Edelgaswäschers entspricht einer konventionellen Gasabsorption. Im oberen Absorberteil werden die Edelgase mit dem kalten Lösungsmittel aus dem Abgas herausgewaschen. Im Mittelteil wird das Lösungsmittel bis fast zum Siedepunkt erwärmt, um die koabsorbierte Luft ins Speisegas zurückzuspülen. Im unteren Entgaser wird das Edelgas unter Rückfluß vollständig herausgekocht. Das unbeladene Lösungsmittel wird dann über Wärmetauscher zum Kolonnenkopf zurück gepumpt. Es läuft kontinuierlich im Kreis und wird dabei nicht verbraucht.

Das Waschverfahren trägt dem Sicherheitsbedürfnis beim Umgang mit radioaktiven Stoffen in großem Ausmaß Rechnung: Es arbeitet ohne Druck und im Betrieb ist die Radiokryptonmenge gut 2 Größenordnungen kleiner als bei der Kryorektifikation. Darüberhinaus ist es recht unempfindlich gegen Abgasverunreinigungen: der  $\text{O}_2$  passiert die Wäscher und braucht nicht mit  $\text{H}_2$  verbrannt zu werden; auch  $\text{CO}_2$  oder Lachgas aus Nebenreaktionen im Auflöser sowie  $\text{CH}_4$ - oder sogar  $\text{O}_3$ -Spuren stören nicht. Nur "Ausfrierer" wie Wasser- und Säuredampf sowie Stickoxide müssen vorher durch einen kalten Speisegaskühler oder ein Molsieb entfernt werden, um

eine Verstopfung der Wäscher oder eine potentielle Korrosion durch eingeschleppte Säuredämpfe zu vermeiden.

Anorganische Spurenverunreinigungen können bei Betriebsstörungen eingeschleppt werden oder durch Radiolyse des Lösungsmittel entstehen. Aufgrund der experimentell bestimmte Strahlenresistenz des Lösungsmittels /8/ lassen sich diese Mengen beim "heißen" 2 tato-Betrieb auf weniger als 1 g/h abschätzen. Einer potentiellen Korrosion in feuchten Systemen kann man durch eine kontinuierliche Molsiebreinigung im Lösungsmittelkreislauf vorbeugen. Das Lösungsmittel wird dann auch bei leichten Betriebsstörungen der Vorreinigung sauber und trocken gehalten.

Mit dem Xe zusammen werden gleichzeitig auch der C-14 als CO<sub>2</sub> und eventuelle Rn-Spuren zurückgehalten. Damit sind weitergehende Emissionsbeschränkungen bereits von vornherein ohne Zusatzaufwand berücksichtigt. Aus dem kleinen Rohxenon-Strom kann man das 14-CO<sub>2</sub> durch ein (Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O)-Festbett oder eine alkalische Wäsche einfach entfernen.

Das Verfahrensprinzip wurde erst 1980 und 1981 in einer Laborkolonne geprüft. Mit den Laborerfahrungen, der zusätzlichen Bestimmung von Stoffdaten, Auslegungsuntersuchungen und Modellrechnungen wurde eine Technikumsanlage zur Edelgaswäsche TED geplant, gefertigt, aufgebaut und Ende 83 eine Versuchskolonne in Betrieb genommen. Das linke Foto der Abb.6 zeigt die Xe-Versuchskolonne für einen Gasdurchsatz bis 25 Nm<sup>3</sup>/h in der geöffneten 12 m hohen Kühlbox; das rechte Foto zeigt weitere Hilfseinrichtungen. Für den Verbundbetrieb wird eine zweite Versuchskolonne gefertigt, die in die linke Kühlboxhälfte eingebaut werden soll. Zur Detailauslegung dieses Kr-Wäschers werden bereits die Betriebserfahrungen mit dem Xe-Wäscher genutzt. Die Technikumsanlage zur Edelgaswäsche TED ist Teil der unmittelbar benachbarten Technikumsanlagen zur Abgasreinigung (TEA) und auf einen Verbundbetrieb kompletter Auflöserabgassysteme abgestimmt.

Die wesentlichen Ergebnisse und bisherigen Betriebserfahrungen mit der Technikumskolonne sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt:

Die angegebenen Tabellenwerte wurden bei 20% des maximalen Gasdurchsatzes auch für Kr gemessen, obwohl die Kolonne nicht als Kr-Wäscher

<b>ANLAGENDATEN:</b>	Gesamthöhe 12 m	
<b>Edelstahlgewebepackung:</b>	Durchmesser	Länge
• Absorber	0.1 m	1.8 m
• Fraktionator	0.075 m	2.7 m
• Entgaser	0.1 m	1.8 m

---

<b>BETRIEBSBEDINGUNGEN:</b>	als Xe - Wäscher
• Betriebsdruck	Normaldruck
• Abgasdurchsatz:	bis 25 Nm <sup>3</sup> /h
• R12 - Umfluß:	bis 450 kg/h
• Absorbertemperatur:	bis -120 °C
	(als Kr - Wäscher bis -140 °C)
<b>Abgaskomponenten:</b>	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO, O <sub>3</sub>
	Xe, Kr

---

<b>VERSUCHSERGEBNISSE:</b>	modellkonsistent
• Xe - Dekofaktor:	> 10 <sup>3</sup>
• Rohproduktreinheit:	> 99 Vol %
(ohne R12) (Xe/Kr Trennfaktor > 10 <sup>4</sup> )	
• Xe - Inventar: Verweilzeit < 1 h	
• Bei reduziertem Gasdurchsatz und Betrieb als Kr-Wäscher ergeben sich entsprechende Kr-Werte	

ausgelegt ist. Als Xe-Wäscher waren Dekofaktor, Reinheit und Trennfaktor um mehr als 1 Größenordnung besser. Die Werte sind nichtverfahrensspezifisch sondern können sowohl durch die Kolonnenauslegung als auch die Betriebsbedingungen über einen weiten Bereich nach Wunsch ausgewählt werden.

Das abgetrennte Kr lässt sich auch ohne hohe Drucke und Temperaturen und ohne Akkumulation von Spaltkryptongas mit einfach aufgebauten Ionenzerstäuber-Pumpen kontinuierlich und diffusionsfest in Metallen fixieren /9/. Die Produkte sind drucklos lagerbar.

### III. ABGASFEINWÄSCHEN MIT KALTER SALPETERSÄURE MIT UND OHNE WASSERSTOFFPEROXID

Nach einer groben Abgaswäsche sind Feinwäschen mit sehr kalter Salpetersäure nicht nur im Auflöserabgassystem nützlich, sondern von allgemeiner Anwendbarkeit bei der Aufarbeitung und Abfallbehandlung. Bei Betriebstemperaturen unter 0° C kann man NO<sub>x</sub> und bei speziellen Betriebsbedingungen sogar Jod mit relativ kleinen Wäschern einfach und effektiv zurückhalten /10,11/. Bei Waschsäuren unter 50% Gew. HNO<sub>3</sub> kann man die NO<sub>x</sub>-Rückhaltung noch durch geringe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zusätze verbessern.

Die Grundlagen und Betriebsbedingungen der kalten Wäschern sind in Abb.6 kurz erläutert. Wegen der niedrigen Kristallisationspunkte kann man mit HNO<sub>3</sub> noch bis weit unter 0° C arbeiten; 90% HNO<sub>3</sub> friert beispielsweise erst bei -66° C. Ein Abgas wird dabei schon allein durch die beträchtliche Taupunkterniedrigung gereinigt. Die Verfahrenschemie, insbesondere mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist komplex und wird hier nicht weiter erläutert. Man kann die kalten Wäschern einfach als kontinuierlich betreibbare chemische Kühlfallen auffassen, die keinen zusätzlichen Abfall produzieren. Sie lassen sich aufgrund der Prozeßchemie grob in 3 Verfahrensvarianten einteilen:

1. Wäsche mit etwa 90% HNO<sub>3</sub> bei Temperaturen bis -55° C
2. Wäsche mit 30-50% HNO<sub>3</sub> plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Temperaturen bis -35° C oder -15° C
3. Wäsche mit HNO<sub>3</sub> bis etwa 25% plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Temperaturen um ca.0° C

Die letzte Verfahrensweise läßt sich aus der üblichen Abgaswäsche herleiten, wenn man gegen Ende der Absorption durch niedrige Betriebstemperaturen und geringen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zusatz zur Waschsäure die NO-Rückbildung durch Zersetzung der HNO<sub>2</sub> verhindert.

Die verschiedenen Verfahrensvarianten wurden zum Vergleich im gleichen Technikumswäscher untersucht. Die Abb.8 zeigt ein Fließbild, und ein Foto der thermisch isolierten Bodenkolonne. Die Kolonne hat einen Gleich- und einen Gegenstromteil für Waschsäure und Abgas, um beim Herunterkühlen des warmen Rohgases ein Entstehen von "Konzentrationsbäuchen" zu vermeiden.

Auf den folgenden Diagrammen sind einige Versuchsergebnisse beispielhaft zusammengefaßt. Der NO-Gehalt im Rohgas lag meist bei 1% Vol. und der Abgasdurchsatz zwischen 4 und 32 Nm<sup>3</sup>/h.

Abb.9: Stickoxidrestgehalte um und unter 1 vpm werden mit reiner 90% HNO<sub>3</sub> bei -55° C selbst dann noch erreicht, wenn das Abgas überhaupt keinen O<sub>2</sub> mehr enthält. Die hochkonzentrierte HNO<sub>3</sub> ist ein starkes Oxidationsmittel und setzt auch Iod zu nicht flüchtiger Iodsäure um; im Labor wurden mit I-123 Tracer Dekofaktoren über 10<sup>4</sup> erreicht.

Abb.10: Mit 50% HNO<sub>3</sub> plus einer leicht überstöchiometrischen Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bezüglich der Stickoxide im Rohgas kann man ebenfalls aus O<sub>2</sub>-freien Abgasen die Stickoxide noch bis auf großenordnungsmäßig 100 vpm auswaschen. Bei Temperaturerniedrigung und in Anwesenheit von O<sub>2</sub> nimmt die Effektivität zu. Die Reststickoxide bestehen überwiegend aus NO<sub>2</sub>. Bei diesen Betriebsbedingungen wird Iod nicht mehr oxidiert, sondern entsprechend der Betriebsweise mehr oder weniger stark absorbiert.

Abb.11: Mit 30% HNO<sub>3</sub> plus etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann man bei -35° C aus O<sub>2</sub>-armen Abgasen die Stickoxide bis auf wenige 100 vpm herauswaschen; im Reingas überwiegt der NO-Anteil. Ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die Effektivität eine gute Größenordnung geringer. Im Gegensatz zu den vorher gezeigten Beispielen werden die Stickoxide durch die dünnere Säure nicht mehr oxidiert, sondern wieder wie üblich durch den Abgassauerstoff.

Der Einsatz der kalten Wäschen ist dann vorteilhaft, wenn nach einer Grobwäsche eine weitere Abgasfeinreinigung nötig oder erwünscht ist. Da  $H_2O_2$  zu  $H_2O$  und  $HNO_3$  oder  $O_2$  umgesetzt wird, entsteht kein zusätzlicher Abfall.

#### IV KOMPLETTE AUFLÖSERABGASSYSTEME DURCH EINE REIHENSCHALTUNG DRUCKLOSER WÄSCHER UND FILTER

Ein einziges Auflöserabgassystem kann nicht verschiedenen Ansprüchen gleichzeitig gerecht werden. Mit den neuen Waschverfahren ist aber eine einfache und flexible Konzeption möglich /12/. Das sollen 3 Beispiele für große, mittlere und kleine Abgasverdünnung zeigen. Allen Beispielen gemeinsam ist eine Kühlbox mit einer kalten Säurewäsche und einer Edelgaswäsche am Ende der Abgasstrecke.

Allein durch die stufenweise Temperaturerniedrigung bei den aufeinanderfolgenden Reinigungsoperationen wird bereits eine Reihe von Restverunreinigungen wie Wasser- und Säuredampf sowie  $NO_2$  und  $I_2$  wegen des niedrigen Dampfdrucks gründlich und auf sehr einfache Weise zurückgehalten. Die Systeme arbeiten deshalb auch noch bei moderaten Betriebsstörungen der vorausgehenden  $NO_x$ - und Iodrückhaltung bestimmungsgemäß.

Abb.12 Bei großer Abgasverdünnung können Stickoxide, Aerosole und Iod grundsätzlich so wie bei der WAK durch einen Säurewäscher, Aerosol- und Iodfilter zurückgehalten werden. Vor der abschließenden Edelgaswäsche können die Restverunreinigungen durch eine kalte Peroxidwäsche plus ein Molsieb entfernt werden.

Abb.13 Bei mittlerer Abgasverdünnung kann man beispielsweise die konventionelle Auflöserabgasreinigung durch eine saure und alkalische Wäsche plus Aerosolfilter einsetzen, wie es beispielsweise in einer Reihe kommerzieller Anlagen im Ausland praktiziert wird. Vor der Edelgaswäsche können die Restverunreinigungen sowohl durch eine kalte Wäsche mit 90%  $HNO_3$  oder durch eine kalte Peroxidwäsche plus Molsieb entfernt werden. Alle Waschsäuren können ohne Behandlung zur Lösungssäure rezykliert werden.

Abb.14 Eine geringe Auflöserabgasverdünnung /12/ wird oft durch den Begriff "rauchlose" Auflösung abgekürzt. Dabei können Stickoxide, Aerosole und Iod schon im 1. Abgaswäscher gründlich ausgewaschen werden. Vor dem Rezyklieren der verbrauchten Waschsäure wird dann das gelöste Iod durch eine Dampfwäsche entfernt. Die Restverunreinigungen werden vor der Edelgaswäsche durch eine kalte Wäsche mit frischer 90% HNO<sub>3</sub> ausgewaschen, weil diese frische Säure aus Bilanzgründen im Auflöser sowieso gebraucht wird.

Diese Auflöserabgassysteme sind nur einige Beispiele für einfache Reihenschaltungen von Wäschern und Filtern, die aus technischen und Sicherheitsgründen bei leichtem Unterdruck gefahren werden. Sie berücksichtigen von vornherein nicht nur die heute empfohlenen, sondern auch künftig denkbare Emissionsbeschränkungen.

#### AUSBLICK

Die Entwicklungsarbeiten zur kryogenen Edelgasabtrennung sind bereits weitgehend abgeschlossen. Die Edelgaswäsche wird noch auf einen vergleichbaren Entwicklungsstand gebracht um Sicherheit und Technik beider Verfahren im Auflöserabgassystem zuverlässig beurteilen zu können. Mit den ersten Tests von integrierten Auflöserabgassystemen wurde gerade begonnen, jedoch noch ohne die Edelgaswäsche; sie soll im nächsten Jahr mit eingebunden werden.

Wenn das Auflöserabgas nur mit kleinen Spülgasmengen verdünnt wird, könnte man in den Technikumsanlagen die Auflöserabgassysteme einer 2 tato WA im kalten 1:1 Maßstab und mit Radiotracern untersuchen. Wenn man das Auflöserabgas jedoch durch große Scherenspülgasmengen oder andere Abgasquellen stark verdünnt, erlauben die Anlagen nur eine Durchsatzsimulation, die rund eine Größenordnung kleiner ist.

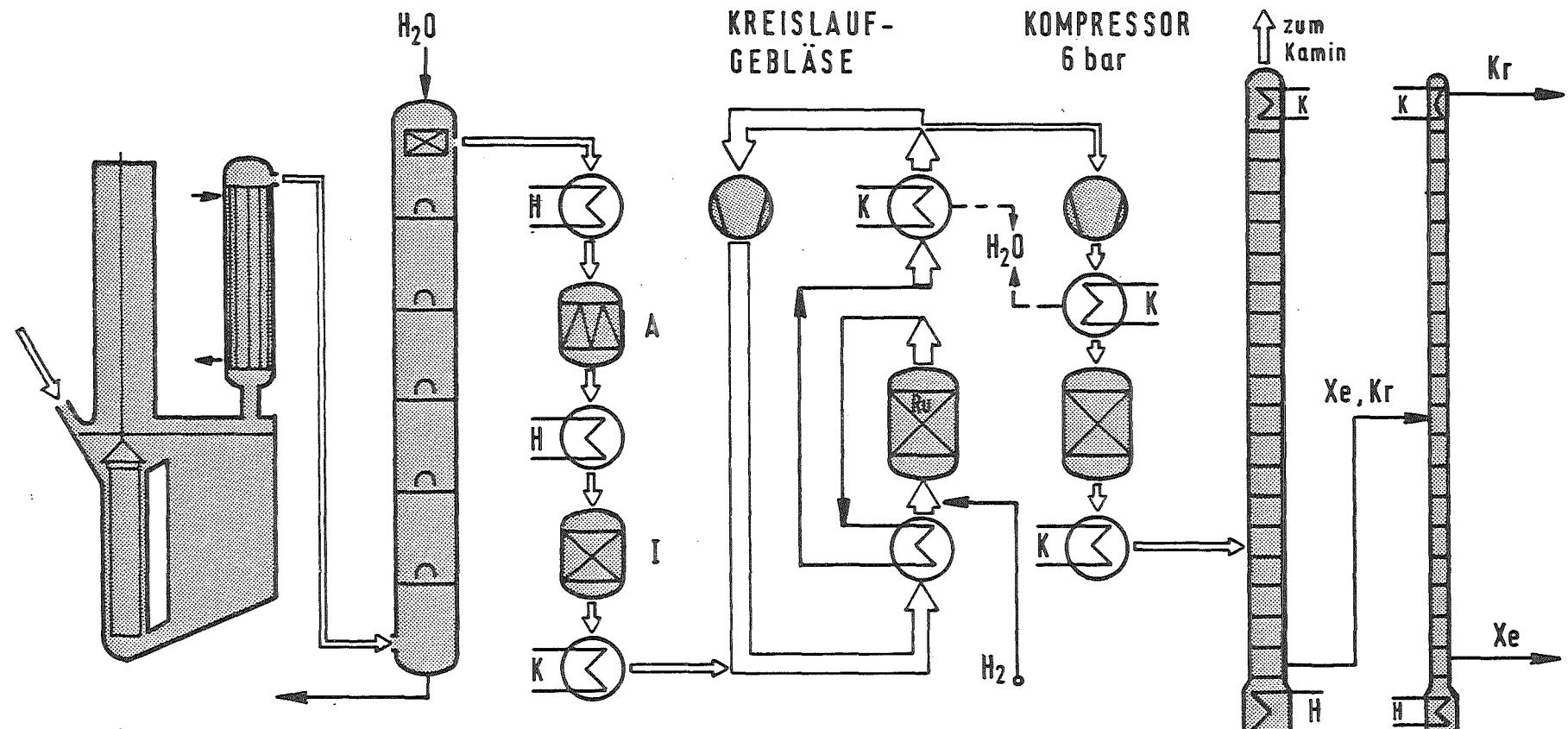
Ein Abgas, das man gar nicht erst erzeugt, ist wahrscheinlich das sicherste und billigste.

## LITERATUR

- / 1/ R. von Ammon, W. Bumiller, H.G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe, KfK-Nachrichten 11, 19 (1979)
- / 2/ R. von Ammon, E. Hutter, G. Knittel, IAEA-SM-245/12, S.229, Wien 1980
- / 3/ R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe, Proceed. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., CONF.-801038 (1981), S.202
- / 4/ R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Knittel, C. Mas, G. Neffe, in "Methods of Krypton-85 Management" (W. Hebel, G. Cottone, Hrsg.), S.261, Harwood Academic Publ., Chur, 1983
- / 5/ R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Neffe, R.R. Hammer, 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., CONF.-820833 (1983), S.683.
- / 6/ E. Henrich, R. Hüfner, F. Weirich; KfK-Nachrichten 14 (1982), S.172
- / 7/ E. Henrich, R. Hüfner, F. Weirich in "Methods of Kr-85 Management", Hrsg. W. Hebel, G. Cottone, S.277, Harwood Academic Publ., Chur, 1983
- / 8/ H. Heusinger, TU München, private Mitteilung 1983
- / 9/ E. Henrich, T. Fritsch, A. Wolff, H.J. Schmidt; KfK-Nachrichten 14 (1982), S.109
- /10/ E. Henrich, R. Hüfner, Proceedings 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference 1980, S.597, CONF-801038
- /11/ E. Henrich, R. Hüfner, F. Weirich, Proceedings BNES Conference, 9-12 November London 1981, S.289
- /12/ E. Henrich, R. Hüfner, Int. Conf. on Radioactive Wast Management, Seattle, WA, USA, 16-20 May 1983, IAEA-CN-43/447

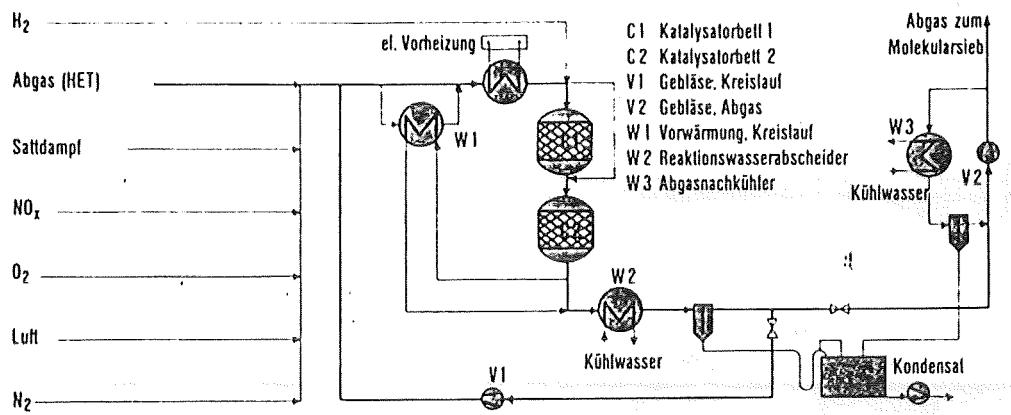
### Liste der Abbildungen

Auflöserabgasstrecke mit kryogener Edelgasabtrennung	Abb. 1
Fließbild der Versuchsanlage "Reduktion" und	Abb. 2
Foto der Anlage	Abb. 2, Foto
Fließbild der Versuchsanlage "Kreta" und	Abb. 3
Foto der Anlage	Abb. 3, Foto
Löslichkeit von Gasen in R12 ( $\text{CCL}_2\text{F}_2$ )	Abb. 4
Vereinfachtes Fließbild der Edelgaswäsche mit R12	Abb. 5
Foto der Technikumsversuchsanlage zur Edelgas- wäsche R12 (TED) und	Abb. 6, Foto
weitere Hilfseinrichtungen	Abb. 6, Foto
Grundlagen und Betriebsbedingungen der kalten Wäschen	Abb. 7
Vereinfachtes Fließbild des Tieftemperaturwäschers und	Abb. 8
ein Foto der oberen Kolonnenhälfte	Abb. 8, Foto
Stickoxidrestgehalte nach einer Wäsche mit 90% $\text{HNO}_3$	Abb. 9
Stickoxidrestgehalte nach einer Wäsche mit 50% $\text{HNO}_3$ plus $\text{H}_2\text{O}_2$	Abb. 10
Stickoxidrestgehalte nach einer Wäsche mit 30% $\text{HNO}_3$ plus $\text{H}_2\text{O}_2$	Abb. 11
Auflöserabgassystem für große Abgasverdünnung	Abb. 12
Auflöserabgassystem für mittlere Abgasverdünnung	Abb. 13
Auflöserabgassystem für kleine Abgasverdünnung	Abb. 14

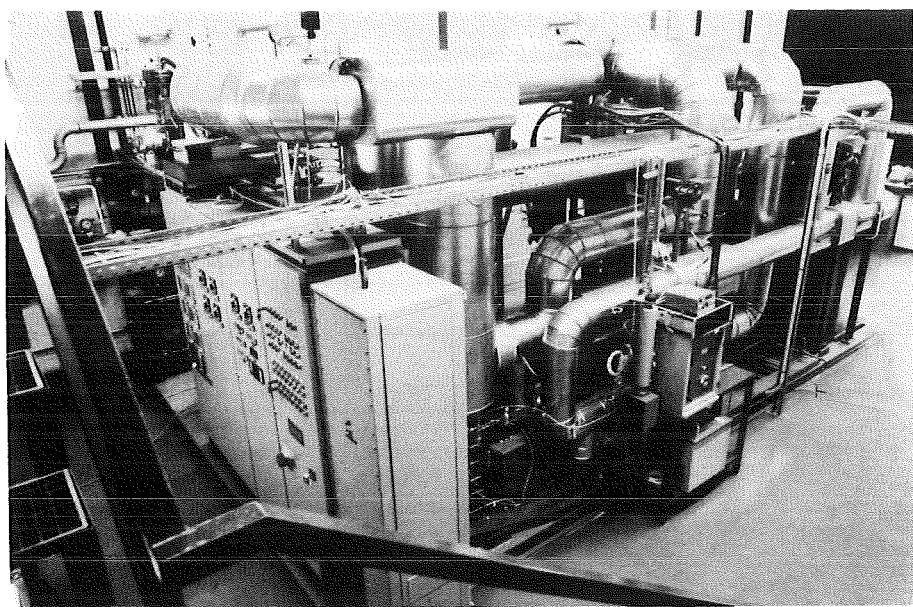


AUFLÖSER MIT RÜCKFLUSSKÜHLER    GROB-WÄSCHER    AEROSOL-UND IODFILTER    O<sub>2</sub> plus NO<sub>x</sub>-VERBRENNUNG    ADSORBER-STATION    KRYOKOLONNEN  
ANLAGENNAME: "WÄSCHE" "PASSAT" "REDUKTION" "ADAMO" "KRETA"

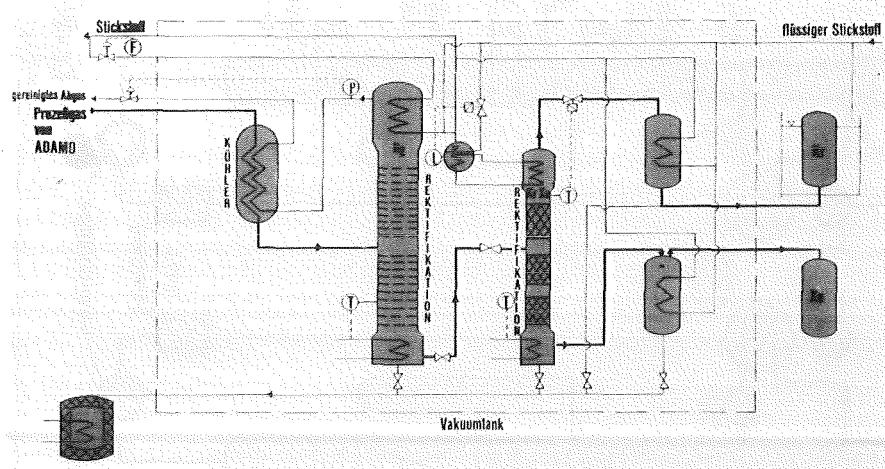
Abb. 1 VEREINFACHTES FLIESSBILD EINER AUFLÖSERABGASSTRECKE  
MIT KRYOGENER EDELGASRÜCKHALTUNG



**Abb. 2 Verfahrensfließbild der Versuchsanlage REDUKTION**

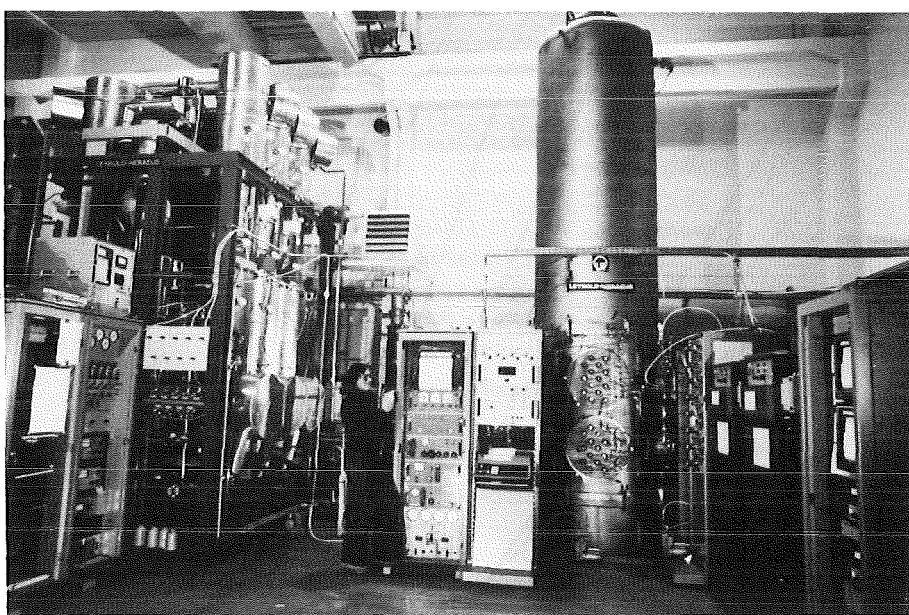


**Versuchsanlage REDUKTION**



KfK IHCH- IT

**Abb. 3 Verfahrensfließbild Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA**



**Versuchsanlage „KRETA“**

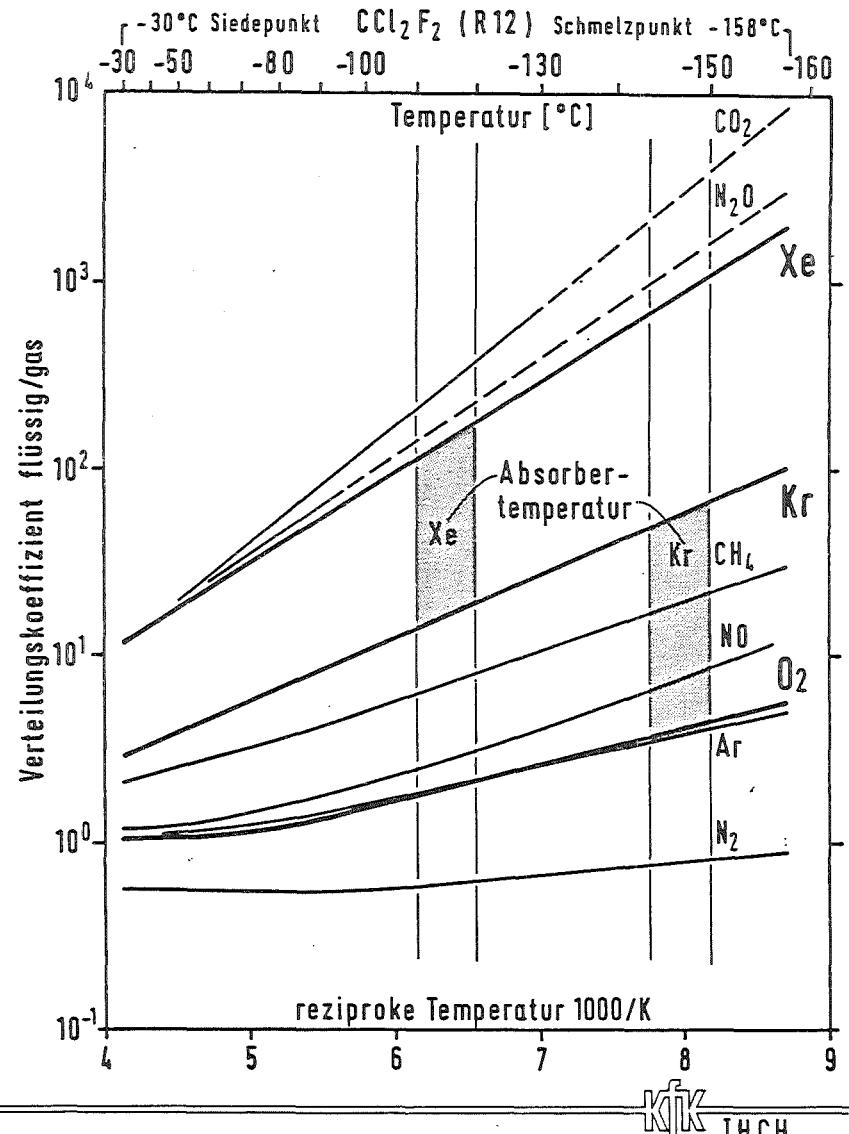


Abb. 4 LÖSLICHKEIT VON ABGASKOMPONENTEN  
IN  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R12)

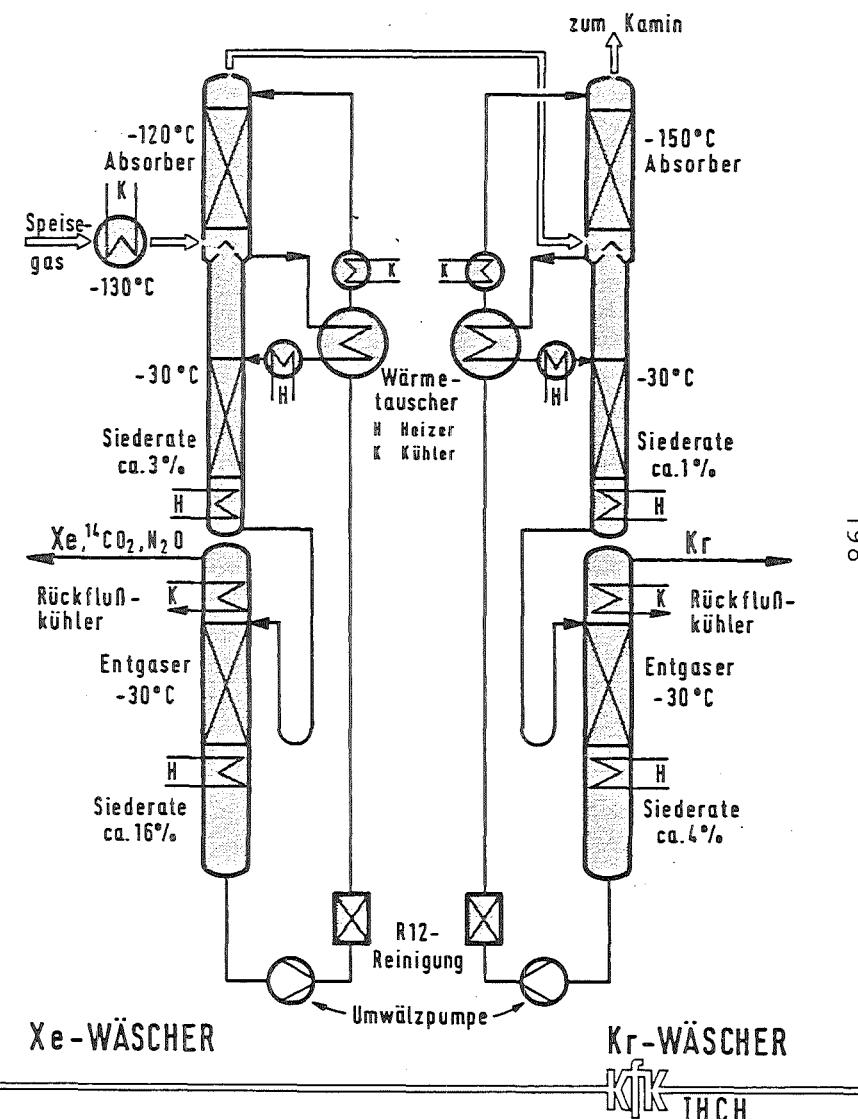


Abb. 5 VEREINFACHTES FLIESSBILD DER DRUCK-  
LOSEN EDELGASWÄSCHEN MIT KÄLTEMITTTEL  
R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )

Kühlmittelleitungen

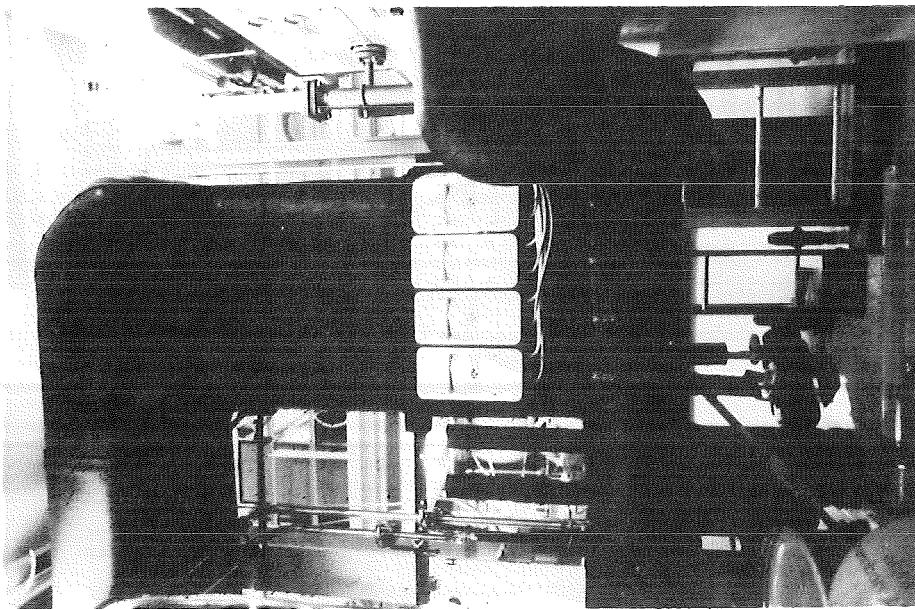
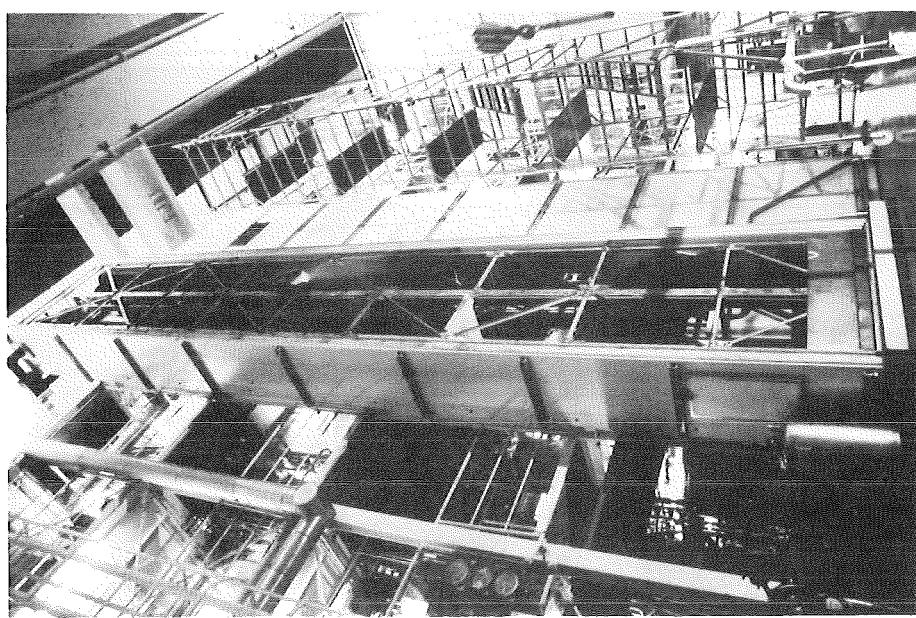
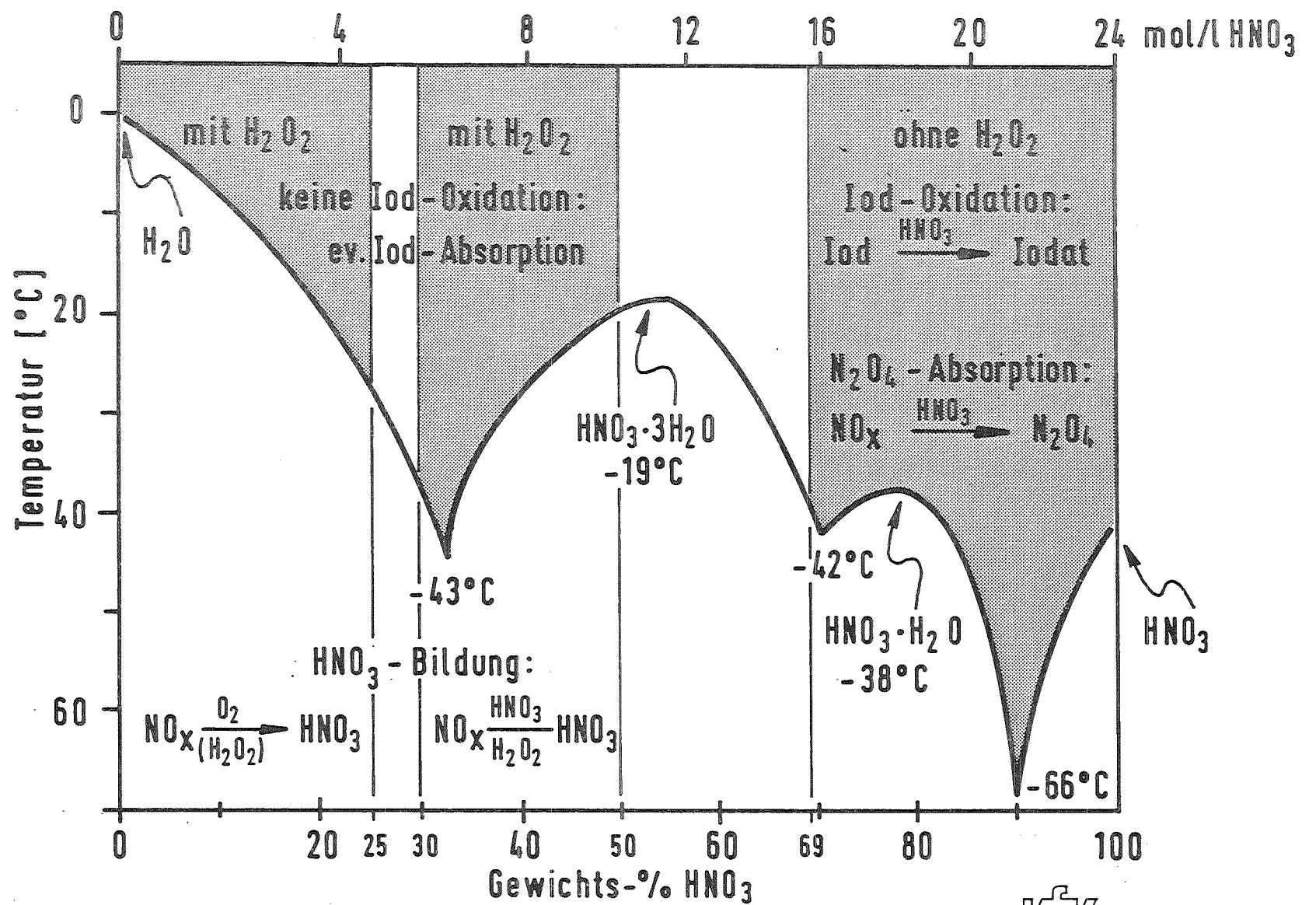


Abb. 6 Technikumsanlage zur  
Edelgaswäsche (TED)





KfK  
IHCH

Abb. 7 KRISTALLISATIONSPUNKTE DER SALPETERSÄURE  
BETRIEBSBEDINGUNGEN DER KALTEN WÄSCHEN

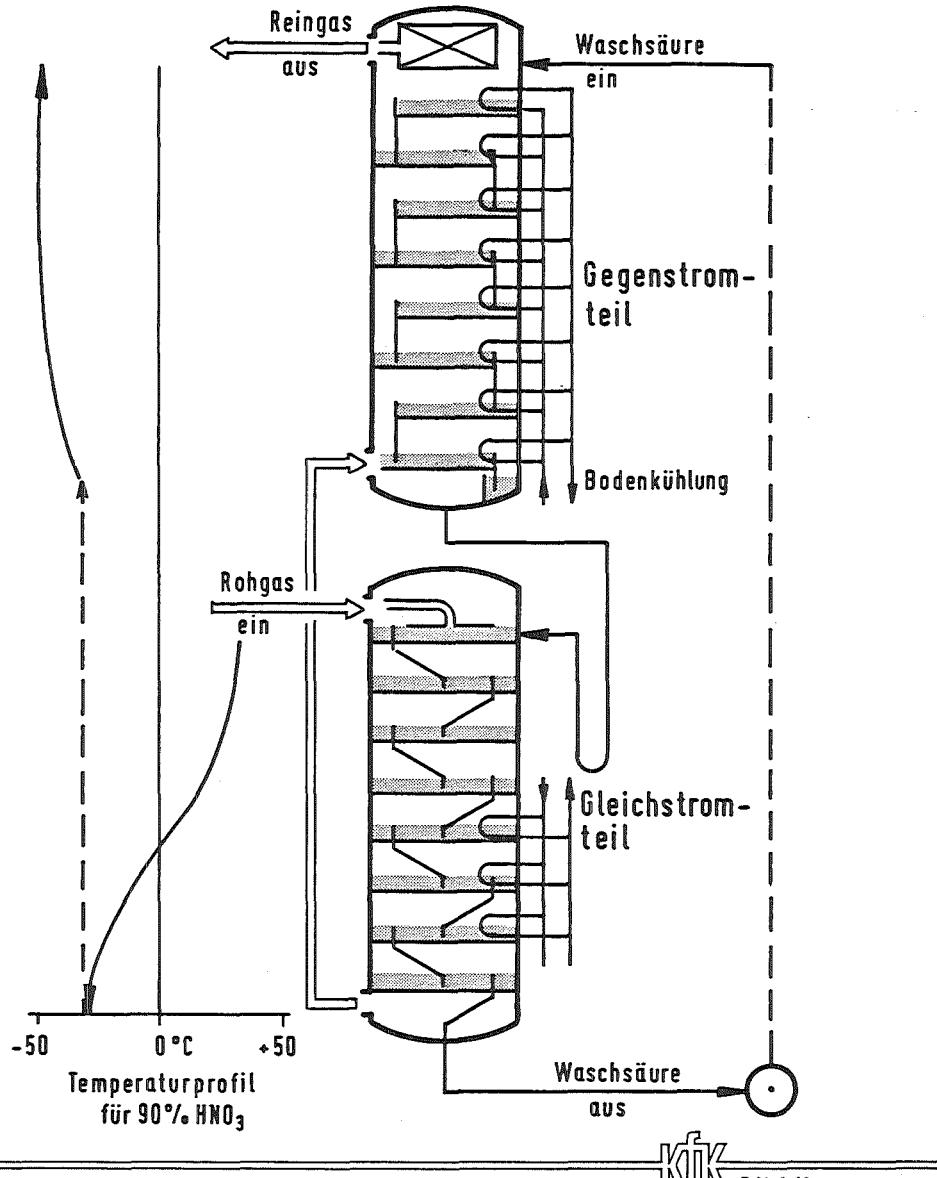
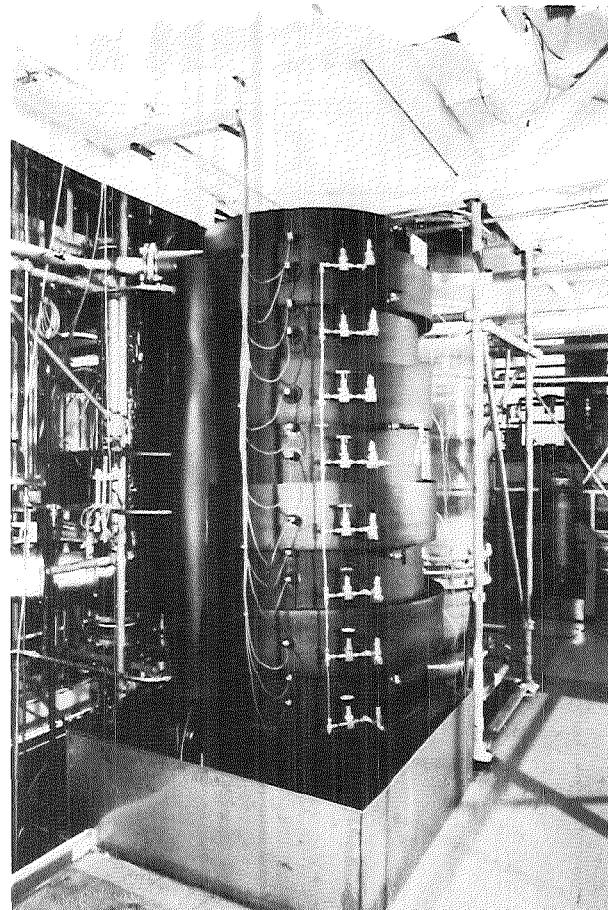


Abb. 8 VEREINFACHTES FLEISSBILD  
DES KALTEN WÄSCHERS

KfK  
IHCH



Obere Kolonnenhälfte des  
Tieftemperaturwäschers

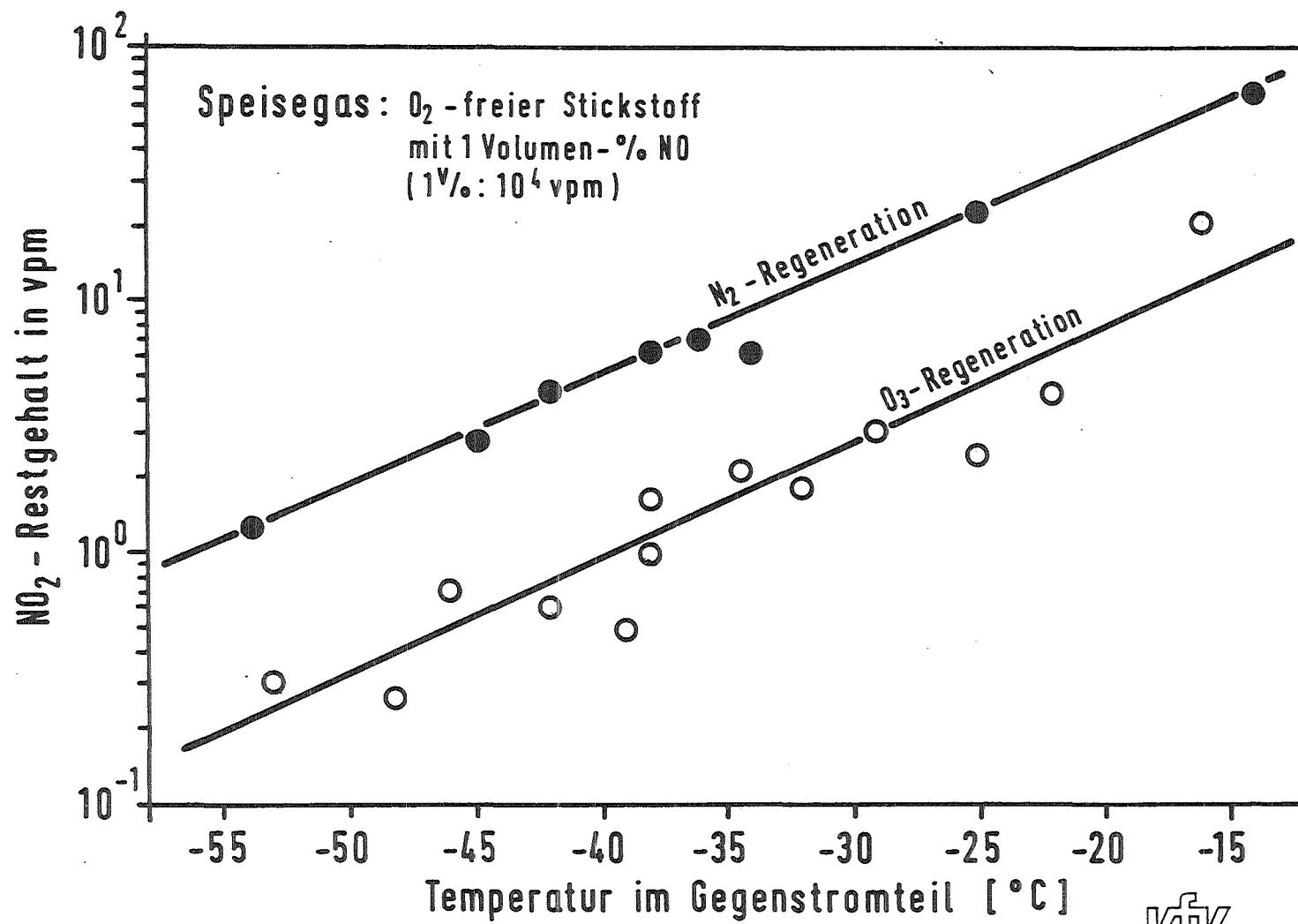


Abb. 9 RESTSTICKOXIDGEHALTE IM REINGAS  
WÄSCHE MIT CA. 90% HNO<sub>3</sub>

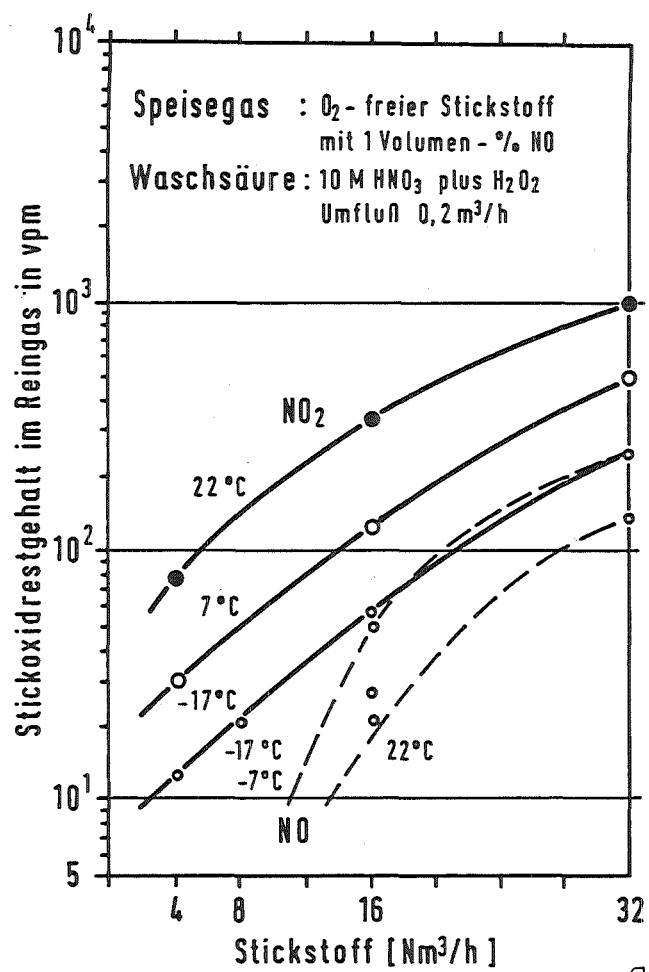


Abb.10 RESTSTICKOXIDGEHALTE IM REINGAS  
 WÄSCHE MIT CA 50% HNO<sub>3</sub> PLUS H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

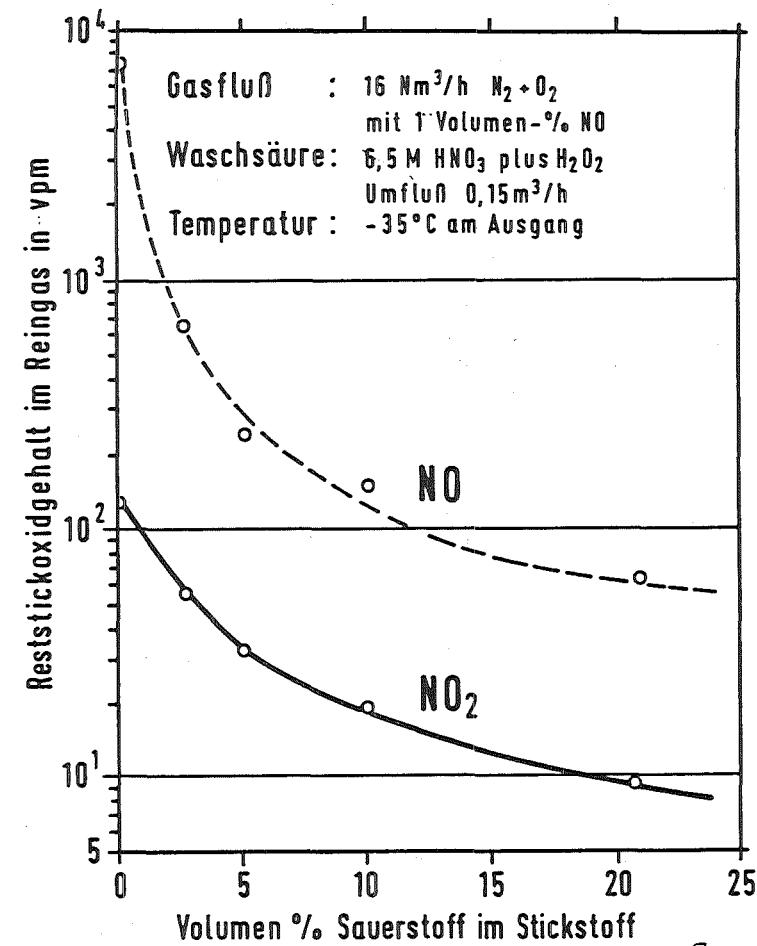
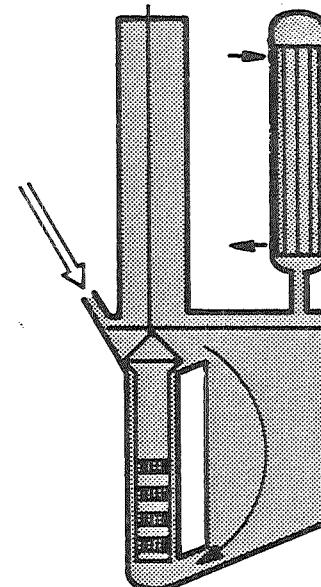


Abb.11 STICKOXIDGEHALTE IM REINGAS  
 WÄSCHE MIT CA 30% HNO<sub>3</sub> PLUS H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Jodhaltiges Abgas von weiteren  
Auflösern und Behältern

Wasser



ohne Behandlung

AUFLÖSER MIT  
RÜCKFLUSSKÜHLER

GROBWÄSCHER

AEROSOLFILTER  
IODFILTER

FEINWÄSCHER  
MOLSIEB

EDELGASWÄSCHER MIT R12  
Xe-WÄSCHER Kr-WÄSCHER

KÜHLBOX

Salpetersäure

$H_2O_2$

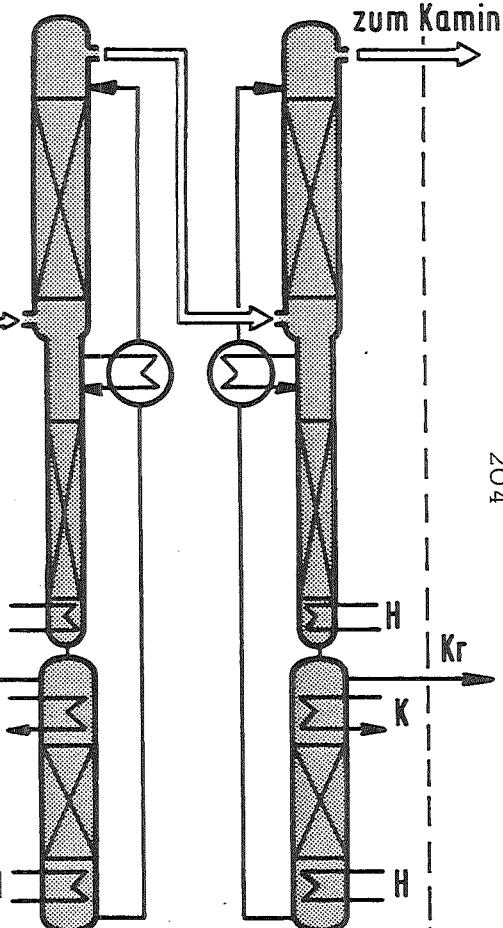
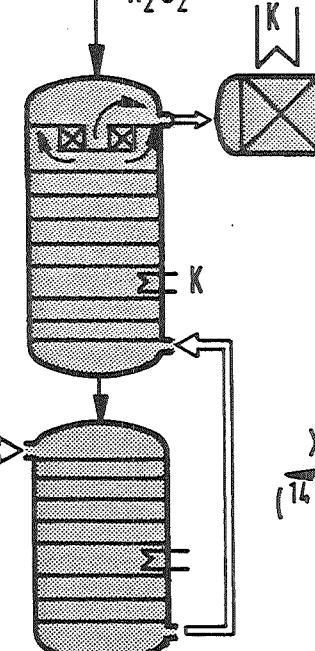


Abb.12 VEREINFACHTES FLIESSBILD EINER AUFLÖSERABGASSTRECKE  
FÜR GROSSE ABGASVERDÜNNUNG

KfK  
IHCH

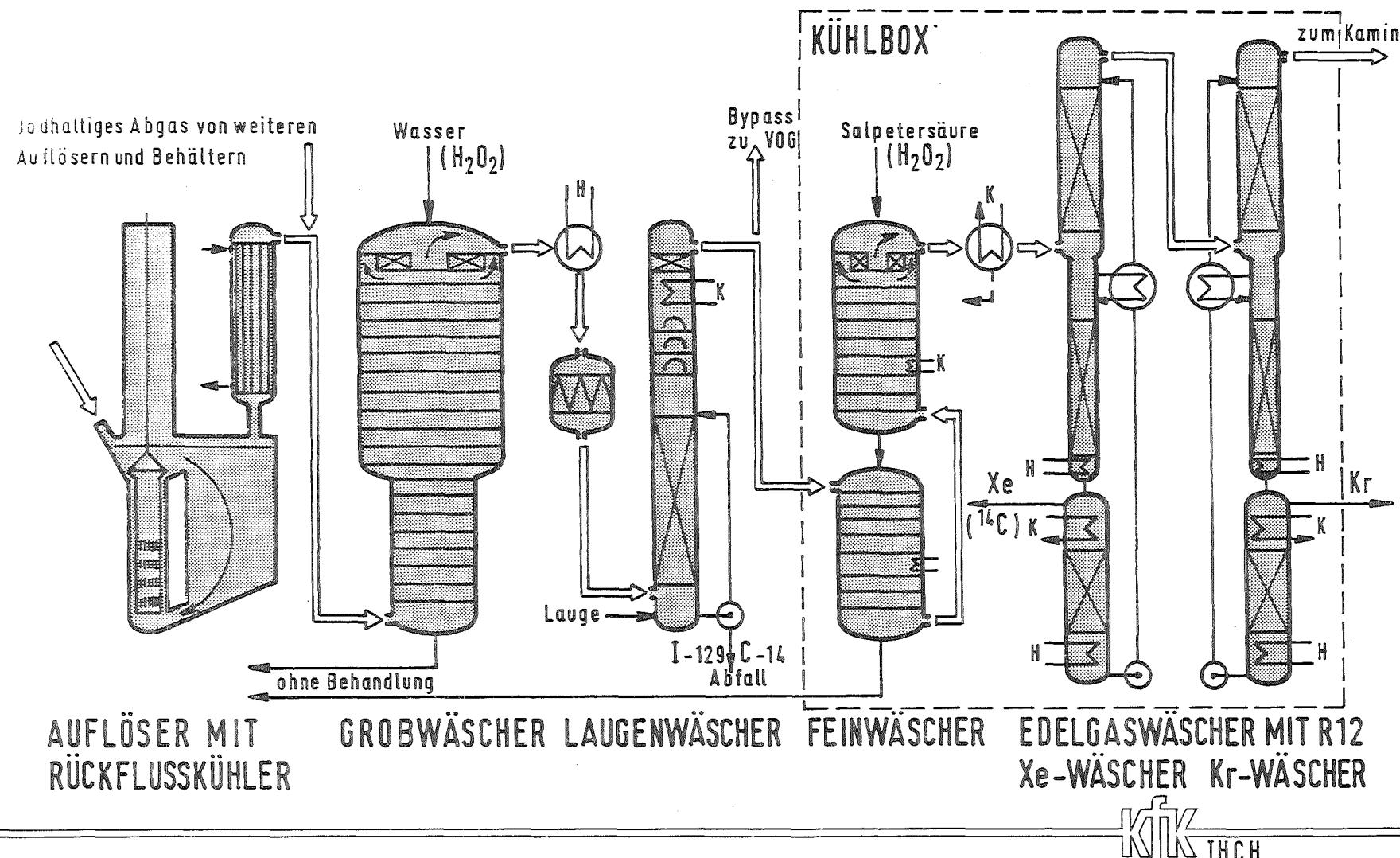


Abb. 13 VEREINFACHTES FLIESSBILD EINER AUFLÖSERABGASSTRECKE FÜR MITTLERE ABGASVERDÜNNUNG

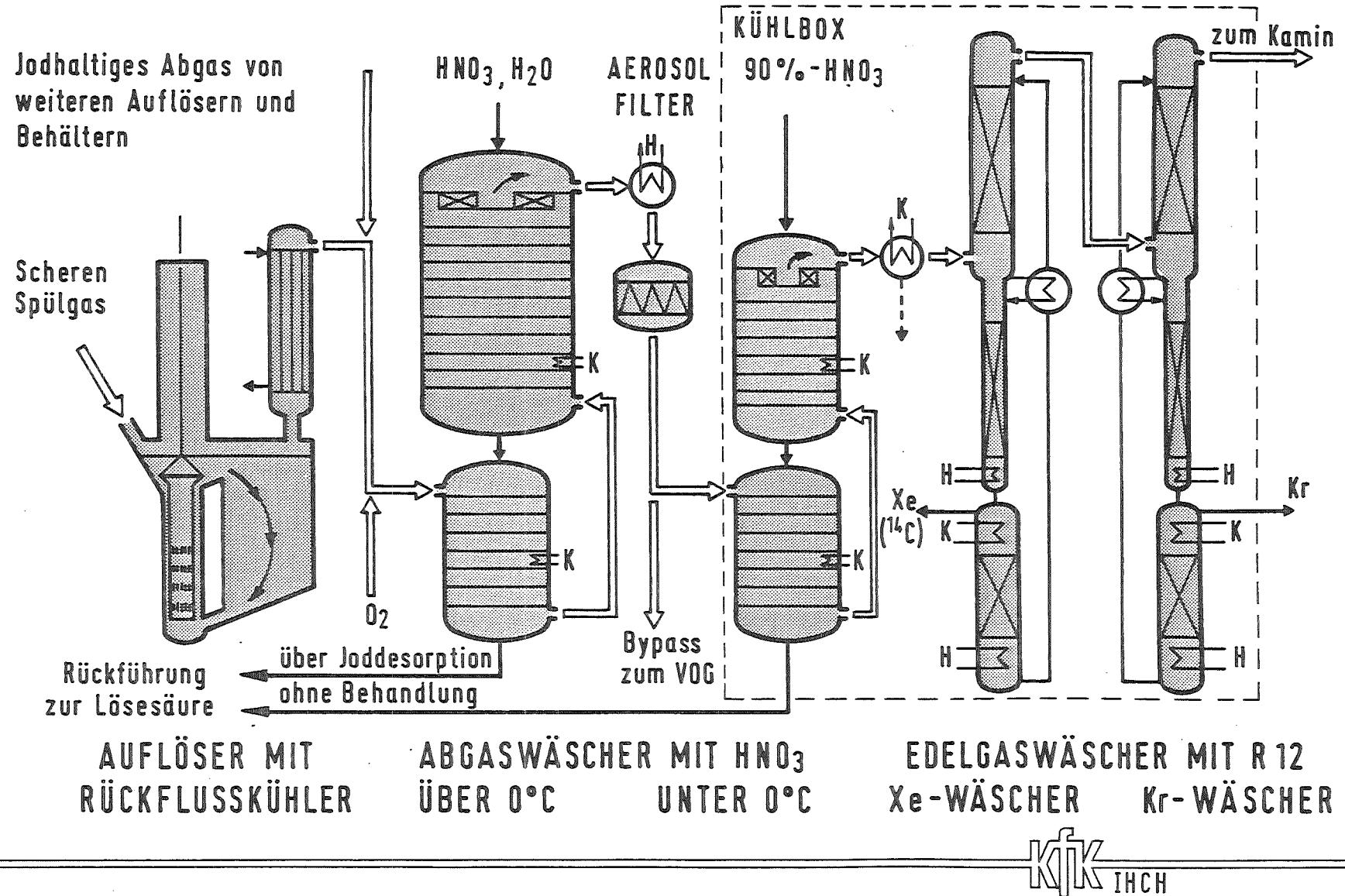
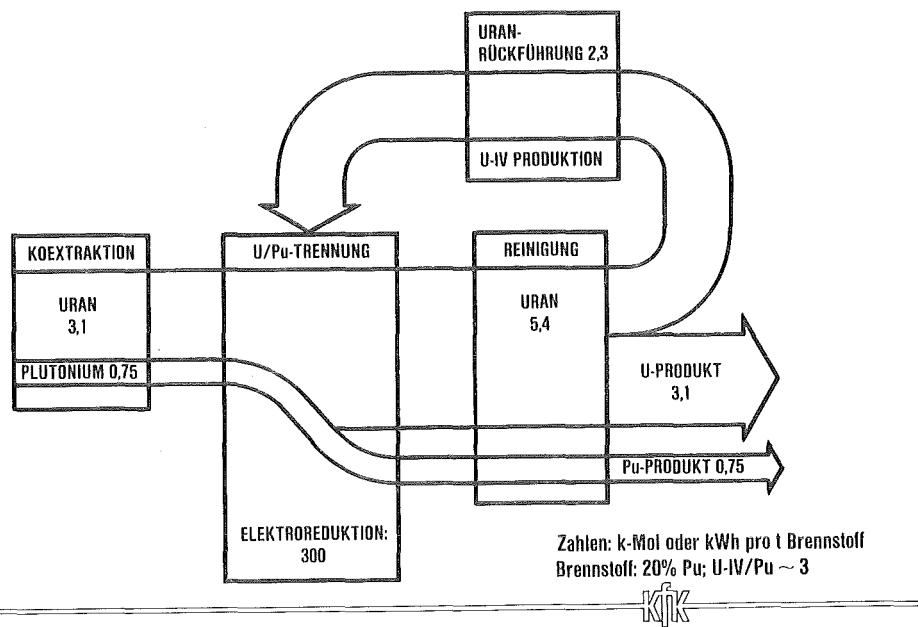


Abb.14 VEREINFACHTES FLIESSBILD EINER AUFLÖSERABGASSTRECKE FÜR KLEINE ABGASVERDÜNNUNG

Die Karlsruher Elektroreodoxverfahren:  
Von der Entwicklung zum technischen Einsatz

H. Schmieder und H. Goldacker

Mitte der sechziger Jahre wurde Uran(IV) als Reduktionsmittel für die U/Pu-Trennung im PUREX-Prozeß für LWR-Brennstoff favorisiert und in verschiedenen Anlagen zur Anwendung gebracht, weil der bis dahin angewendete Ferrosulfamat-Prozeß große Abfallmengen erzeugt und Korrosionsprobleme verursacht. Im Hinblick auf SBR-Brennstoff erkannte man jedoch schon damals, zumindest einen gewichtigen Nachteil des neuen Verfahrens, weil Experimente gezeigt hatten, daß auch bei Anwendung von U(IV) beträchtliche Reduktionsmittelüberschüsse benötigt werden - obwohl dies aus thermodynamischer Sicht nicht plausibel war - und damit große Mengen des Brennstoffurans als U(IV) rezykliert werden müßten. In der ersten Abbildung wird dies für einen SBR-Brennstoff mit 20 Gew.% Pu unter der Annahme von  $U(IV)/Pu = 3$  veranschaulicht; in dem Beispiel müßte mehr als die Hälfte des Brennstoffurans rezykliert werden.



BEDARF VON EXTERN PRODUZIERTEM U-(IV) FÜR SBR-BRENNSTOFF ZUR U/Pu-TRENNUNG

Braumgärtner, Schwind und Schlosser (1) unternahmen deshalb Versuche die Zugabe von chemischen Reduktionsmitteln gänzlich zu vermeiden, indem sie elektrochemisch im Extraktionsapparat selbst reduzierten. Erste Experimente im Plexiglasapparat verliefen erfolgversprechend. Damit stellte sich die Frage nach der technischen Realisierbar: Würde es möglich sein einen Apparat zu konstruieren der die Doppelfunktion Extraktion und Elektroreduktion in der Gegenstromkaskade (Mischabsetzer, Schnelleextraktor) bzw. im "echten" Gegenstromextraktor (Kolonne) übernimmt und der unter den rauen Bedingungen des PUREX-Prozesses bestehen kann? Aus diesem Grund hatten wir uns bei den Entwurfsüberlegungen vier Ziele gesetzt (2, 3):

- 1 - Das Apparategehäuse sollte als Kathode dienen, um u.a. Probleme der Zwischenleiterkorrosion zu vermeiden. In der amerikanischen AGNS-Anlage wurde Edelstahl als Werkstoff für die Pulskolonne beibehalten und separate Kathoden aus anderem Material montiert (4). Aufgetretene Schäden können bei dieser Konstruktion durch Zwischenleiterkorrosion erklärt werden.
- 2 - Stromkonstante Betriebsweise, weil einerseits für einen potentialkontrollierten Betrieb Bezugselektroden erforderlich sind, deren Zuverlässigkeit problematisch ist und andererseits die Stromkosten nur einen verschwindend geringen Anteil der Wiederaufarbeitungskosten ausmachen (siehe Abb.1).
- 3 - Simultane Erzeugung von Uran-(IV), um den Mediatoreffekt auszunützen und um Pu auch aus dem Dibutylphosphatkomplex komplett zurückzuhören zu können.

4 - Verzicht auf ein Diaphragma, um den Problemen bei Verstopfung und Bruch aus dem Wege zu gehen.

Die Untersuchungen begannen mit der Materialauswahl, wobei parallel Korrosion und Reduktionsumsatz an verschiedenen Metallen untersucht wurde. Die Abtragsmessungen unter kathodischen Bedingungen zeigten sehr schnell, daß Edelstähle ungeeignet sind. Wir fanden jedoch mit Titan ein Material, dessen Abtragsrate unter typischen Bedingungen nur etwa 0,2 mm/a und geringer ist und das außerdem keine Wasserstoffaufnahme zeigte, wie Warnecke, Steinbrunn und Silbernagel nachwiesen. Als Anodenmaterial eignete sich letztlich nur Platin oder mit Edelmetalloxid beschichtetes DSA-Material (5).

Die Untersuchungen von Hollmann zum Reduktionsumsatz mit zyklischer Voltammetrie ergaben für Plutonium vergleichbar große Stofftransportkoeffizienten an Platin und Titan wie die nächste Abbildung (Abb.2) zeigt (6, 7). Der Einelektronenübergang des Redoxpaars Pu(IV)/Pu(III) ist auch in salpetersaurer Lösung reversibel und transportkontrolliert, worauf die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten im gerührten Elektrolyten hinweist. Obwohl beträchtliche Überspannungen an Titan für die Pu (IV) Reduktion gemessen werden, ist offenbar die thermodynamisch bevorzugte Nitratreduktion kinetisch so stark gehemmt, daß kein wesentlicher Umsatz festgestellt werden kann. Diese Hemmung ist nicht überraschend, wenn der Elektrolyt Hydrazin enthält, weil der Mechanismus der Nitratreduktion vor dem Elektronenübergang salpetrige Säure erfordert (8), diese aber mit Hydrazin extrem schnell zu Stickstoffwasserstoffsäure oder Stickstoff und Lachgas umgesetzt wird. Die Anwesenheit von Hydrazin ist beim Uran (IV) - und auch beim Hydroxylaminprozeß als

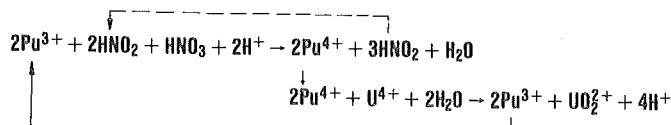
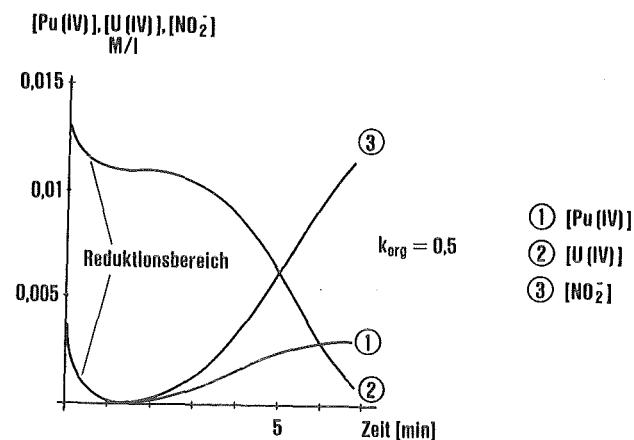
Kathode	T °C	Mittlere max. Stromdichte mA/cm <sup>2</sup> (0,1 MPu(IV))	Stoffübergangs- koeffizient $\beta$ cm/min
Titan	1) 22 ± 1 35 ± 0,5	3,4 4,7	0,021 ± 0,01 0,029 ± 0,01
	2) 22 ± 1 35 ± 0,5	20,9 40,2	0,13 ± 0,02 0,25 ± 0,04
Platin	1) 25 ± 1 35 ± 0,8	3,4 4,2	0,021 ± 0,006 0,026 ± 0,01
	2) 25 ± 1,2 35 ± 0,8	27,3 37,0	0,17 ± 0,03 0,23 ± 0,05

1) ohne, 2) mit Magnetrührer, geringe Drehzahl



### Grenzstromdichten und Stoffübergangskoeffizienten für Pu(IV)-HNO<sub>3</sub>-Lösungen (zyklische Voltammetrie)

"Nitritfänger" notwendig, um die autokatalytisch verlaufende Oxidation des Reduktionsprodukts Pu (III) zu vermeiden. Diese Oxidation läuft auch in der organischen Phase ab, wie die nächste Abbildung (Abb.3) zeigt und ist letztlich für das gelegentlich beobachtete "Umkippen" des Uran(IV)-Prozesses verantwortlich, weil salpetrige Säure gut und Hydrazin nicht extrahierbar ist. Die in der Abbildung gezeigten Simulationsergebnisse sind in brauchbarer Übereinstimmung mit unseren vorläufigen kinetischen Messungen zur Oxidation in der organischen Phase.



$$\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k^* [\text{Pu(III)}][\text{NO}_2^-] \cdot k_{\text{org}} \frac{[\text{Pu(IV)}][\text{U(IV)}]}{([\text{H}^+] + 0.05)^2}$$

$$k^* = e^{7.28[\text{HNO}_3]_{\text{org}} + 5.83}$$

KfK

### Simulation der autokatalytischen Oxidation von Pu(III) in organischer Lösung (30V% TBP) in Gegenwart von U(IV)

Die Messungen zur Reduktion von Uran mit verschiedenen Modellzellen (3) aus Titan in stromkonstanter Betriebsweise erbrachten kleinere Stofftransportkoeffizienten als für Plutonium und vergleichbar hohe Überspannungen. Die vermutlich über zwei Schritte, nämlich Elektroreduktion von U(VI) zu U(V) und anschließende Disproportionierung ablaufende U(VI)-Reduktion zu U(IV) ist ausgeprägt irreversibel. Bohnert (9) bestätigte, daß die Reduktion, zumindest anfangs formal mit einem Raten-

gesetz erster Ordnung beschrieben werden kann. Außerdem wurde nachgewiesen, daß es im Uranelektrolyten nicht möglich ist mit der üblichen zyklischen Voltammetrie für die stromkonstante Betriebsweise repräsentative Ratenkonstanten an Titan - und auch Hafniumkathoden zu ermitteln. Die gemessenen "Grenzströme" sind sehr viel kleiner als die bei stromkonstanter Betriebsweise entsprechend erreichbaren Umsätze. Dieses Ergebnis erscheint uns erwähnenswert, weil die Einstellung der Arbeiten zur Elektroreduktion in Schnellextraktoren am Argonne National Laboratory durch die sehr kleinen Reduktionsraten an Titan, die über zyklische Voltammetrie ermittelt wurden, mitverursacht sein könnte (10).

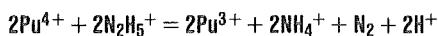
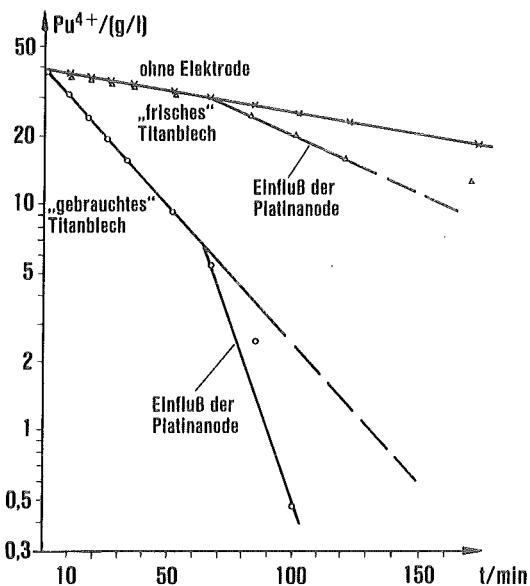
Die Messungen an Hafniumkathoden sind deshalb von Interesse, weil sich Hafnium als geeignet erwiesen hatte, in großen Apparaten als "heterogenes Gift" auf einfache Weise die Kritikalitätssicherheit zu gewährleisten (11,12).

Zusammenfassend erbrachten die Untersuchungen zur Elektroreduktion von Uran, daß mit spezifischen Kathodenflächen von  $1-2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , die in technischen Mischabsetzern und Pulskolonnen leicht realisierbar sind, unter den Bedingungen der U/Pu-Trennung genügend Uran-(IV) gebildet wird, um indirekt über Uran-(IV) als Mediator eine komplette Plutonium-reduktion zu erzielen.

Durch die ausgeprägt irreversible Natur der Uranreduktion war auch die Frage, ob im technischen Apparat auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, positiv beantwortet. Für die Elektroreduktion unter den Bedingungen des Plutoniumreinigungszyklus, wo der Urangehalt gering ist, war zu erwarten, daß durch Anwendung eines großen Flächenverhältnisses von Kathode zu Anode, die anodische Reoxidation von Pu (III) soweit unterdrückt werden kann, daß ein ausreichender Reduktionsumsatz erzielt

wird. In Anbetracht dieser Tatsache war es für uns schon 1973 überraschend, daß für die Elektroreduktionskolonne in der amerikanischen AGNS-Anlage eine Konstruktion mit Diaphragma geplant war, zumal sie nur zur U/Pu-Trennung eingesetzt werden sollte.

Eine Erhöhung des Reduktionsumsatzes wird auch durch die Reduktion von Pu (IV) mit Hydrazin erreicht. Heilgeist (13) und Flory konnten nachweisen, daß diese Reaktion unter den Bedingungen der Elektroreduktion katalysiert wird, wie die nächste Abbildung (Abb.4) veranschaulicht. Die



$$\frac{d[\text{Pu}(\text{IV})]}{dt} = k^* \frac{[\text{Pu}(\text{IV})][\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3]}{K_{\text{HP}} + [\text{H}^+]}$$

$$K^* = f(\Omega, T)$$

---

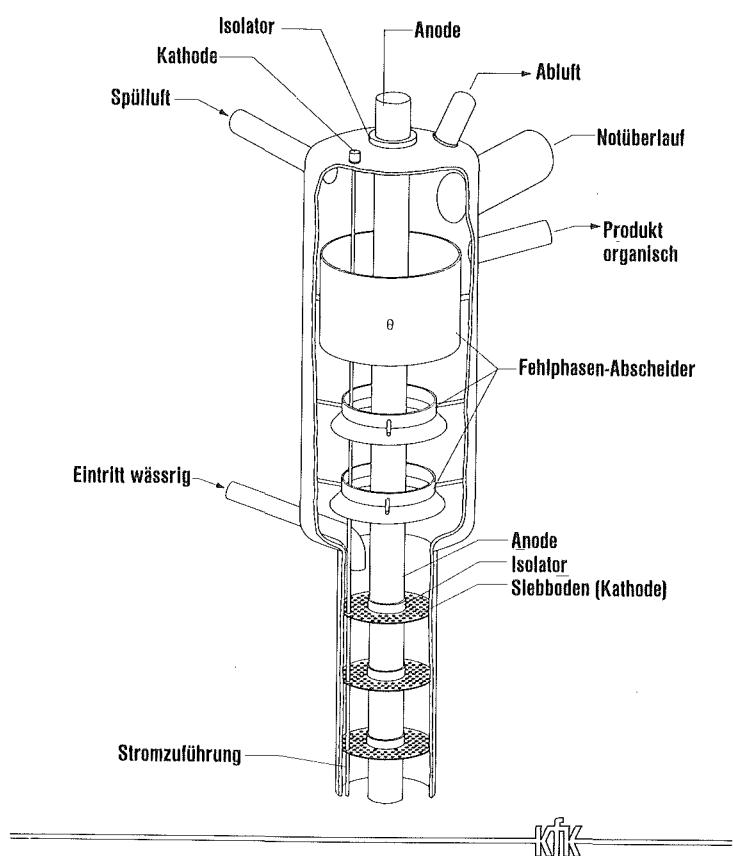
KfK

---

**Einfluß von Elektrodenmaterial auf die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion  
durch Hydrazin (ohne Strom)**

Ursache des katalytischen Effektes ist Platin. Insbesondere das auf der Behälteroberfläche (Kathode) durch Anodenkorrosion in Spurenmengen abgeschiedene Platin leistet den größten Beitrag zu diesem Effekt. Die Geschwindigkeitskonstante,  $K^*$ , ist stark abhängig von der spezifischen Kathodenfläche  $\Omega$  und der Temperatur T.

Die dargestellten Ergebnisse der grundlegenden Untersuchungen haben es letztlich ermöglicht, die zusätzliche Elektrolysefunktion auf einfachste Weise sowohl in Mischabsetzer als auch in gepulste Siebbodenkolonnen zu übertragen. Selbstverständlich entwickelte sich die heute angewendete Version der Elektroreduktionskolonne, die das nächste Bild (Abb.5) zeigt, über Zwischenschritte.



Elektroreduktionskolonne, ELKE

Das gilt ebenso für die Mischabsetzer, mit denen die Apparateentwicklung begann, weil von der WAK der Einbau eines erprobten Apparates in den Pu-Reinigungszyklus in Aussicht gestellt worden war. Dieses Ziel ist seit 1979 nach Abschluß einer Pu-Testkampagne im Institut (7), zu deren Erfolg vor allem Kluth wesentlich beitrug, erreicht. Der Apparat (WAK-2B-EMMA) hat auch im Betrieb der WAK die Erwartungen erfüllt (14).

Die Erprobung der Pulskolonne erfolgt in dem gemeinsam von KfK und Kraftanlagen Heidelberg unter der Leitung von Leuchtmann (21,22) errichteten Plutoniumteststand, PUTE, wo bisher zwei Kampagnen (15) mit hoher Verfügbarkeit der Komponenten vor allem dank der technischen Kompetenz und Einsatzfreude von Galla, Schlenker, Buchmüller, Schlindwein und Zetzl durchgeführt werden konnten.

Die mit den Elektroreduktionsapparaten erreichten Ergebnisse sind in der nächsten Tabelle (Abb.6) zusammengefaßt.

Extraktor	Org. Speiselösung U/Pu	Pu-Konzentrations- faktor	[Pu] Org. Raffinat mg/l	NTS <sup>3)</sup>	Strom <sup>5)</sup> I/I <sub>theo</sub>	Zellspannung V
MILLI-EMMA 0.1 kg Pu/d	10-100 0.2 -0.3	7.1-9.3 1-3.5	0.5-2 0.8-5	4 10	5 2.5-5	2.8-8 2-6
WAK-II-EMMA	0.2 -0.3	1.7-2.7	0.1-3	11	2-5	2-8
ELKE <sup>2)</sup>	0.06-0.8 100	2-4.3 2.4-8	0.1-3 0.5-5	11 11	3.5-5 10	2.5-4.5 2.5-4.5
	100	2.4-8 <sup>4)</sup>	0.5-3 <sup>4)</sup>	11	10 <sup>4)</sup>	2.5-4.5 <sup>4)</sup>

- 1) Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, WAK, ~ 2.5 kg Pu/d  
 2) ~ 100 kg Fuel/d (LWA) oder ~ 10 kg Pu/d (Pu-Reinigungszyklus)  
 3) Zahl der theoretischen Stufen für U(VI)-Rückextraktion  
 4) Ohne Hydrazin  
 5) Stromüberschuß bezogen auf Pu-Durchsatz

EMMA = Elektrolytischer Mehrstufenmischabsetzer  
 ELKE = Elektrolytischer Kolonnensextraktor



Bezüglich der Restplutoniumkonzentration im organischen Raffinat und vor allem bezüglich der Pu-Produktkonzentration (bis zu 60 g/l im Mischabsetzer) übertreffen die Ergebnisse die uns zugänglichen Trennergebnisse in Anlagen mit chemischen Reduktionsmitteln.

Mit Hilfe von Näherungsrechnungen und vor allem mit Hilfe des mathematischen Modells, VISCO, das Petrich im nachfolgenden Vortrag vorstellt und unter Berücksichtigung der Längsvermischung, die von Britsch (16) bearbeitet wurde, können Reduktionsumsatz und Trenneffektivität zusammenfassend für beide Apparatetypen wie folgt interpretiert werden:

- 1 - bei Abwesenheit von Uran und genügend großen spezifischen Kathodenflächen kann bei Temperaturen über 25 °C ein etwa gleich großer Reduktionsumsatz für Pu(IV) durch direkte Elektroreduktion und elektrochemisch induzierte, katalytische Reduktion mit Hydrazin erwartet werden (MILLI-EMMA).
- 2 - bei kleinerer spezifischer Kathodenfläche (< 2) und großem Hydrazinangebot überwiegt der Reduktionsumsatz mit Hydrazin (WAK-2B-EMMA).
- 3 - bei Anwesenheit von geringen Urananteilen im Pu(U/Pu 1), wie im Pu-Reinigungszyklus, wird der Reduktionsumsatz auf der Raffinatseite des Extraktors durch elektrochemisch gebildetes U(IV) geleistet, während auf der Produktseite die direkte elektrochemische Pu-Reduktion dominiert.
- 4 - bei Anwesenheit von großen Urananteilen im Pu, wie bei der U/Pu-Trennung, wird der Reduktionsumsatz praktisch ausschließlich über elektrochemisch gebildetes U(IV) geleistet.
- 5 - Die autokatalytische Reoxidation von Pu(III) und U(IV) wird nur in der abgetrennten organischen Phase in den Absetzkammern eines

Mischabsetzers einen meßbaren Umsatz erzielen, weil in der Mischkammerdispersion der schnelle Stoffaustausch und die schnelle Reaktion von  $\text{HNO}_2$  mit  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  in der wäßrigen Phase nur sehr kleine  $\text{HNO}_2^-$ -Konzentrationen in der organischen Phase zulassen.

6 - Der Elektroreduktionsprozeß ist unempfindlich gegen den Parameter Hydrazinkonzentration und kann sogar ohne Hydrazin betrieben werden wenn bestimmte Grenzen im Fließschema eingehalten werden (ELKE, letzte Reihe der Tab.)

7 - Die Trenneffektivität im Mischabsetzer wird eher durch Reoxidation in der abgetrennten organischen Phase begrenzt, was im Ergebnis zu unvollständiger Reduktion führt, während für die Trenneffektivität in der Pulskolonne die axiale Vermischung der wässrigen Phase bestim mend ist.

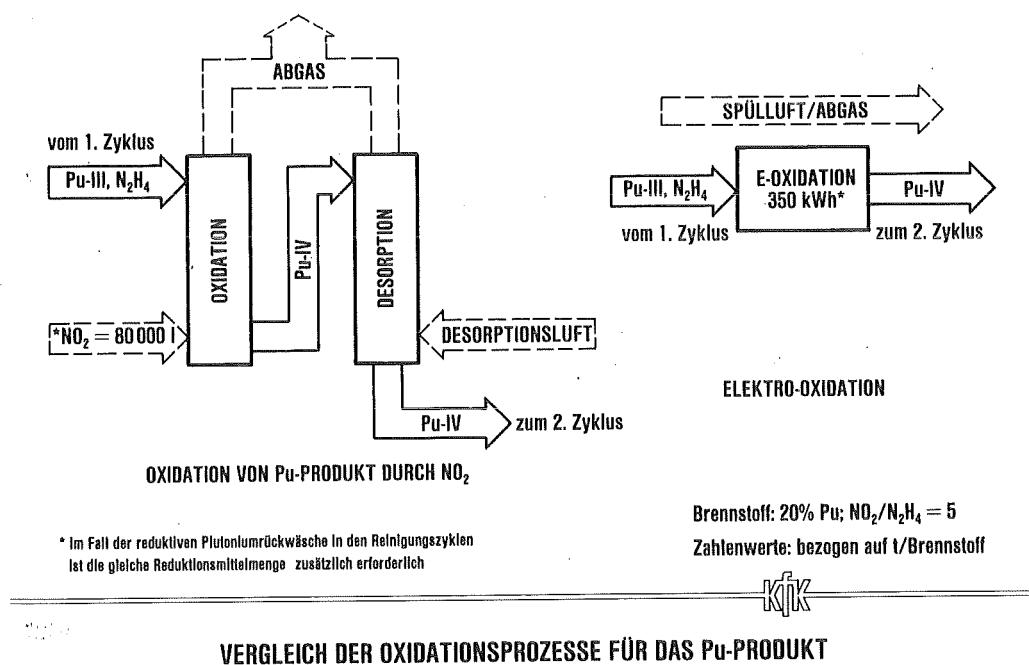
Zu Beginn des Jahres wurden die Urantests mit dem gemeinsam von WAK und KfK konzipierten Mischabsetzer für den Trennzyklus abgeschlossen, der noch in diesem Jahr in die Anlage eingebaut werden soll (WAK-1B-EMMA).

Zur weiteren Verbesserung der Trenneffektivität soll in der PUTE eine zweigeteilte Elektroreduktionskolonne installiert werden, weil durch diese Entkopplung der Längsvermischungseinfluß in der wässrigen Phase drastisch reduziert werden kann. Dieses Vorhaben steht im Zusammenhang mit den Arbeiten zur Verbesserung der Trenneffektivität für Spaltprodukte; das übergeordnete Ziel ist die Verringerung der Zyklenzahl des Extraktionsprozesses.

Die wässrigen Produktlösungen der bisher beschriebenen Plutoniumabtrennung enthalten Plutonium als  $\text{Pu(III)}$ -nitrat, Hydazinnitrat und verdünnte Salpetersäure. Vor dem nachfolgenden Extraktionszyklus muß

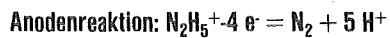
Plutonium in seine vierwertige, extrahierbare Oxidationsstufe gebracht werden. Dazu muß gleichzeitig das Stabilisierungsmittel Hydrazin zerstört werden. Als Oxidationsmittel werden bislang Stickoxide verwendet, deren Überschuß wegen ihrer Löslichkeit in der organischen Phase entfernt werden muß. Es war naheliegend als Ersatz für ein Oxidationsmittel die anodische Oxidation anzuwenden.

Im folgenden Bild (Abb.7) wird das chemische Oxidationsverfahren mit dem elektrochemischen verglichen.



Die verfahrenstechnischen Vorteile liegen auf der Hand. Während für das Oxidationsverfahren mit Stickoxiden zwei gas-flüssig Kolonnen mit dem

entsprechenden Förder- und Dosierequipment benötigt werden, kann die anodische Oxidation in einer einfachen, sehr kompakten Zelle ausgeführt werden.



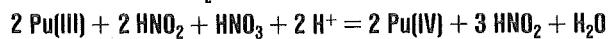
Umsatzbeteiligung der Kathodenreaktion (bis zu 50%)  
durch kathodisch gebildete salpetrige Säure:  
 $2 \text{ HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

Durchschnittlicher Strombedarf: 80-90 Ah/Mol Hydrazin

Anodische Teilreaktion zeigt Wechsel der Reaktionsordnung von 0 nach 1 bei  $c_g = f(t)/B \cong 0,2 \text{ cm/min}$  (f(t))

Anodisch gebildeter Sauerstoff an Hydrazinoxidation beteiligt

Pu(III)-Oxidation: Verlauf = f(H<sup>+</sup>)  
Oxidationsweg elektrochemisch und chemisch durch autokatalytische Oxidation durch HNO<sub>3</sub>:



Durchflußbetrieb ohne Diaphragma durchführbar



#### Ergebnisse zur Hydrazin- und Pu(III)-Oxidation

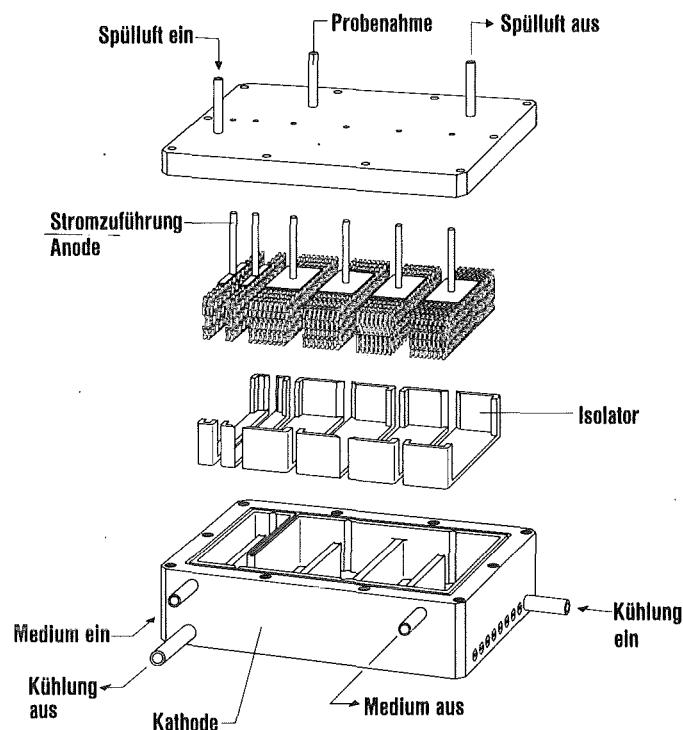
Bei der elektrochemischen Oxidation von Hydrazin, die große Überspannungen erfordert, tritt als Produkt praktisch nur Stickstoff auf. Obwohl die Salpetersäurereduktion gehemmt ist, wie vorher erläutert, wird in den Zellen ein beträchtlicher Teil der Hydrazinzerstörung über kathodische Reduktionsprodukte der Salpetersäure geleistet (13), so daß

der erforderliche Strombedarf für die anodische Oxidation von Hydrazin geringer ist, als sich theoretisch errechnen lässt. In der nächsten Abbildung (Abb.8) sind die Ergebnisse der grundlegenden Untersuchungen zusammengefaßt. In technischen Zellen verläuft die Hydrazinoxidation über weite Konzentrationsbereiche formal nach einem Ratengesetz nullter Ordnung; erst bei Resthydrazinkonzentrationen von ca.  $10^{-2}$  M/l wechselt die Reaktionsordnung (13). Erwartungsgemäß läuft die Pu(III)-Oxidation sowohl elektrochemisch als auch chemisch über die vorher schon erwähnte autokatalytische Reaktion ab. Wegen der Irreversibilität der hydrazinabbauenden Reaktionen kann auch hier auf ein Diaphragma verzichtet werden.

Auf der Basis dieser grundlegenden Untersuchungen entstand nach anfänglichen Versuchen mit zylinderförmigen Zellen, in denen störende Längsvermischungseffekte auftraten, eine sehr kompakte und einfache Zellkonstruktion, die das nächste Bild (Abb.9) zeigt.

Der Elektrolyt wird mäanderförmig durch die Zelle geführt um eine erhöhte Verweilzeit und geringere Längsvermischung zu erzwingen. Zur Erhöhung des Stromdurchgriffs sind die zu Paketen zusammengefaßten Anoden als Streckbleche ausgeführt. Zur Optimierung der Stromausbeute für die Hydrazinoxidation ist die Zelle in einen vorderen Teil mit hoher

Stromdichte und einen hinteren Teil mit niedriger Stromdichte unterteilt. Elektrolytfluß, Stromfluß und Elektrolysegasströmung stehen jeweils senkrecht zueinander. Die Zelle wird mit Luft gespült um eine eventuelle Knallgasbildung unterhalb der Zündgrenze zu halten. Die Werkstoffe sind die gleichen wie bei den Elektroreduktionsapparaten.



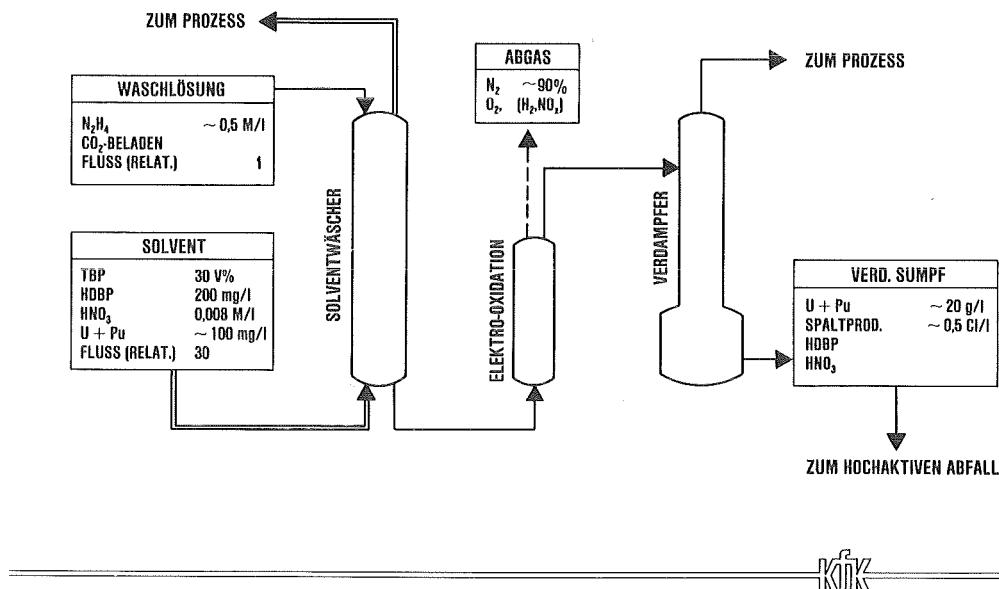
KfK

### Elektrolyse-Flachzelle zur Zwischenzyklenoxidation

Eine prinzipiell ähnlich konstruierte Zelle wurde 1979 gemeinsam mit dem Elektroreduktionsmischabsetzer in den Pu-Reinigungszyklus der WAK eingebaut und erfüllt dort ihre Funktion. In der PUTE-Anlage sind zwei Zellen installiert, wovon die eine mit Hafnium als Gehäuse- bzw. Katho-

denmaterial ausgerüstet ist. Beide Zellen haben die Auslegungserwartungen voll erfüllt.

Während der ersten Experimente zur anodischen Oxidation von Hydrazin entstand vor etwa zehn Jahren die Idee (17), das bei der Extraktionsmittelwäsche angewendete Natriumkarbonat durch Hydrazinhydrat bzw. Hydrazinkarbonat (18) zu ersetzen, weil auf diese Weise die Hauptmenge des kontinuierlich anfallenden mittelaktiven Abfalls vermieden werden kann. Im nächsten Bild (Abb.10) ist das Verfahren im Blockschema dargestellt.



EXTRAKTIONSMITTELWÄSCHE MIT HYDRAZIN

Die verbrauchte Waschlösung wird der Elektrooxidationszelle zugeführt und zu Stickstoff umgesetzt. Die "salzfreie" Waschlösung kann nun im Verdampfer in einen hoch aufkonzentrierten Sumpf und in ein dekontaminiertes Kopfprodukt zerlegt und das relativ kleine Sumpfvolumen dem hochaktiven Abfall zugeführt werden. In Laborexperimenten wurden die Verteilungsgleichgewichte gemessen und kinetische Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß in Mischabsetzern mit Natriumkarbonat vergleichbar gute Dekontaminationsfaktoren für Dibutylphosphat und Spaltprodukte erreicht werden sollten, was dann auch mit Extraktionsmittel aus der WAK und der MILLI in einer Versuchsanlage demonstriert werden konnte (19). Von der WAK ist geplant, das Verfahren in die Anlage zu übernehmen.

Wir möchten zum Abschluß noch den Prozeß zur Zerstörung von Oxalsäure in den Mutterlaugen der Plutoniumoxalatfällung erwähnen, obwohl er zumindest in der Bundesrepublik an Aktualität verloren hat, weil in der Brennstoffrefabrikation jetzt eine andere Verfahrensweise verfolgt wird. Aus den von Heilgeist und Mathieu (20) durchgeföhrten, abschließenden Experimenten mit einer der vorher beschriebenen Elektrooxidationszelle ähnlichen Zellkonstruktion (Durchsatz ca. 2 l/h) unter Verwendung von speziellem Anodenmaterial darf erwartet werden, daß auch für große Durchsätze eine sehr kompakte Zellkonstruktion realisiert werden kann. Für den relevanten Konzentrationsbereich befolgt die anodische Oxidation der Oxalsäure ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wobei Stoffübergangskoeffizienten bis zu 0,09 cm/min erreicht wurden. Die frühere Annahme, daß die Oxidation transportbestimmt sei, konnte jedoch bei den Experimenten an der rotierenden Scheibe bei konstantem Potential nicht bestätigt werden.

Wir möchten zum Schluß nicht versäumen, uns bei den zahlreichen Mitarbeitern zu bedanken, die nicht ausdrücklich genannt werden konnten. Unser Dank gilt auch den Gruppen von Radek und Hellriegel und vor allem der analytischen Abteilung von Ertel, ohne deren Arbeit die Entwicklungen nicht hätten gemacht werden können.

Literatur

- ( 1) F. Baumgärtner, E. Schwind, P. Schlosser  
Dt. Pat. Schrift 1 905 519 (1970)
- ( 2) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger  
Deutsches Atomforum, Reaktortagung 1971, Bonn
- ( 3) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger  
KfK - 2082 (1974)
- ( 4) A. Schneider, A.L. Ayers  
US - Pat. Schrift 3 616 276 (1971)
- ( 5) M. Heilgeist, S. Silbernagel, E. Warnecke, unveröffentlicht
- ( 6) M. Heilgeist, A. Hollmann, unveröffentlicht
- ( 7) H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth, H. Hausberger,  
L. Finsterwalder  
KfK 2957 (1980)
- ( 8) W.J. Plieth  
in A.J. Bard  
"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements"  
Vol. 8, Marcel Dekker Verlag, New York (1978)
- ( 9) E. Bohnert  
Diplomarbeit, Fachhochschule für Technik, Mannheim, 1983
- (10) M. Krumpelt, J.J. Heiberger, M.J. Steindler  
ANL-Reports 7799, 7871, 7902, 7931, 7946, 7994 (1971 bis 1973)
- (11) H. Schmieder, E. Warnecke, M. Pötzschke  
Dt. Pat. Schrift 25 20 940 C2, 1975
- (12) H. Schmieder, W. Comper, H. Goldacker, L. Leistikow, M. Pötzschke,  
P. Sattler  
KfK - 2940 (1980)

- (13) M. Heilgeist  
KfK - 3517 (1983)
- (14) H. Goldacker, H. Hausberger, H. Schmieder, H. Wiese  
American Nucl. Soc., Conf. Gatlinburg/Ten., 1980, CONF-80/943
- (15) H. Goldacker, U. Galla, M. Kluth, R. Schlenker, H. Schmieder,  
H. Evers  
Intern. Solv. Extr. Conf., Denver, Col., 1983
- (16) R. Britsch  
Int. J. Appl. Radiat. Isot., Vol. 34, 1400-1402 (1983)
- (17) H. Schmieder, L. Stieglitz  
Dt. Pat. Schrift P 24 49 589.4 (1974)
- (18) H. Schmieder, E. Warnecke  
Zusatzanmeldung zum obigen Patent
- (19) H. Schmieder, K.L. Huppert, H. Goldacker  
in F. Baumgärtner  
"Chemie der Nuklearen Entsorgung", Teil II, S. 50-87  
Verlag Karl Thiemig, München 1978
- (20) M. Heilgeist, H. Mathieu, S. Silbernagel-Donath, unveröffentlicht
- (21) D. Leuchtmann  
in F. Baumgärtner "Chemie der Nuklearen Entsorgung", Teil II, S. 338-349  
Verlag Karl Thiemig, München 1978
- (22) U. Galla, D. Leuchtmann  
KfK-Nachrichten 14 (1982) S. 130

Quantitativer Vergleich von Uran/Plutonium-Trennprozessen

G. Petrich und H. Schmieder  
Institut für Heiße Chemie

1. Einleitung

In der Praxis wurden bis heute vier Prozesse zur Trennung von Uran und Plutonium zur technischen Reife entwickelt:

- Eisensulfamat-Prozeß (z.B. [1])
- Uran(IV)-Prozeß (z.B. [2], [3])
- Hydroxylammoniumnitrat-Prozeß (z.B. [4], [5])
- Elektroreduktions-Prozeß (z.B. [6])

Prozeßtechnologie und Prozeßchemie sind in allen Fällen zumindest qualitativ bekannt, solange es sich um Brennstoffe mit geringem Plutoniumanteil handelt. Verschiedene Fließschemavariationen sind experimentell untersucht und veröffentlicht worden.

Dagegen ist sehr wenig über die Anwendbarkeit der Prozesse für Brennstoffe mit höherem Plutoniumanteil bekannt.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist daher der quantitative Vergleich der praktisch eingesetzten Trennprozesse durch numerische Simulation. Grundsätzlich lassen sich durch Simulation sowohl Fließschema mit geringem als auch mit hohem Plutoniumanteil berechnen. Wir haben hier einen Schnellbrüter-Modellbrennstoff und ein für alle Prozesse möglichst gleichwertiges Modellfließschema gewählt, um die allgemeinen Vor- und Nachteile der Prozesse diskutieren zu können.

Als weiteres mit dem Modellvergleich zusammenhängendes Ergebnis wird abschließend für ein Beispiel der Störfall "Umkippen des B-Extraktors" durch eine Simulation der transienten Profilentwicklung veranschaulicht und quantitativ beschrieben.

## 2. Das Modell

Das dem Simulationsprogramm zugrunde liegende mathematische Modell wurde anlässlich des PWA-Statusberichts 1981 [7] ausführlich beschrieben. Detaillierte Angaben zu den Verteilungsgleichgewichten finden sich in [8] und [9], zur Kinetik des extraktiven Stoffübergangs in [10] und [11] und zu den Anwendungen in [12].

### 2.1 Kinetik der Redox-Reaktionen

Das dem Simulationsprogramm VISCO zugrunde liegende Modell wurde um die folgenden Reaktionen erweitert.  $K_p$  und  $K_u$  sind Hydrolyse- und Dissoziationskonstanten für Pu bzw. U.  $O_c$  und  $O_a$  sind die spezifischen Kathoden- und Anodenflächen in  $1/cm$  beim Elektroreduktionsprozeß. Die Reaktionskonstanten  $k$  sind bei  $30^\circ C$  angegeben und wurden ebenso wie die Aktivierungsenergien  $E_A$  direkt aus den angegebenen Originalarbeiten entnommen, oder indirekt aus den Meßergebnissen abgeschätzt.

\*Reduktion von Pu(IV) durch U(IV), BIDDLE et al. [13]:

$$d[Pu(IV)]/dt = -k \cdot [Pu(IV)] \cdot [U(IV)] / \{([HNO_3] + K_p) \cdot ([HNO_3] + K_u)\}$$

$k(aqu) = 15200 \text{ Mol/min}, E_A = 104 \text{ kJ/Mol (NEWTON [14])}$

Die organische Reaktion ist nur ungenügend bekannt. Sie wurde um einen Faktor 100 langsamer als die wässrige Reaktion angenommen [15].

\*Reduktion von Pu(IV) durch Hydroxylammoniumnitrat, BARNEY [16]:

$$d[Pu(IV)]/dt = -k \cdot [Pu(IV)]^2 \cdot [NH_3OH^+]^2 / \{[Pu(III)]^2 \cdot [HNO_3]^4 \cdot ([NO_3^-] + K_p)^2\}$$

$k = 1.74 \text{ mol}^5/\text{min}, E_A = 130 \text{ kJ/mol}$

\*Reduktion von Pu(IV) durch Hydrazin, KOLTUNOV [17]:

$$d[Pu(IV)]/dt = -k \cdot [Pu(IV)] \cdot [N_2H_5^+] / ([HNO_3] + K_p)$$

$k = 0.038/\text{min}, E_A = 93 \text{ kJ/mol, } k(\text{Pt-katalysiert}) = k + 0.22 \cdot O_c \text{ (HEILGEIST [18])}$

\*Kathodische Reduktion von Pu(IV), SCHMIEDER et al. [19]:

$$d[Pu(IV)]/dt = -k \cdot O_c \cdot [Pu(IV)], k(35^\circ C, \text{Ti-Kathode, gerührt}) = 0.23 \text{ cm/min}$$

\*Kathodische Reduktion von U(IV) [19]:

$$d[U(VI)]/dt = -k \cdot \Omega_c \cdot [U(VI)], k=0.008 \text{ cm/min}$$

\*Anodische Reoxidation von Pu(III) [19]:

$$d[Pu(III)]/dt = -k \cdot \Omega_a \cdot [Pu(III)], k(35^\circ\text{C}, \text{Pt-Anode, gerührt})=0.25 \text{ cm/min}$$

\*Oxidation von Pu(III) durch  $\text{HNO}_2$  (wässrige Phase), DUKES [20], modifiziert:

$$d[Pu(III)]/dt = -k \cdot [Pu(III)] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot ([\text{HNO}_3]^{0.4} \cdot [\text{NO}_3^-]) = -2 \cdot d[\text{HNO}_2]/dt$$

$$k=144/(\text{mol}^3 \cdot \text{min}), E_A=59 \text{ kJ/mol}$$

\*Oxidation von Pu(III) durch  $\text{HNO}_2$  (organische Phase), BIDDLE et al. [15]:

$$d[Pu(III)]/dt = -\exp\{5.28 \cdot ([\text{HNO}_3]+0.8)\} \cdot [Pu(III)] \cdot [\text{HNO}_2] = -2 \cdot d[\text{HNO}_2]/dt$$

\*Reaktion von  $\text{HNO}_2$  mit Hydrazine, BIDDLE et al. [21]:

$$d[\text{HNO}_2]/dt = d[N_2\text{H}_5^+] = -60000 \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [N_2\text{H}_5^+] \cdot [\text{HNO}_3]^2$$

\*Reaktion von  $\text{HNO}_2$  mit Hydroxylammonnitrat, BARNEY [22]:

$$d[\text{HNO}_2]/dt = d[NH_3OH^+]/dt = -k \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [NH_3OH^+] \cdot [\text{HNO}_3]$$

$$k=6000/(\text{mol}^2 \cdot \text{min}), E_A=48 \text{ kJ/mol}$$

Die Materialbilanzen wurden aus den Stöchiometrien der Reaktionen abgeleitet. Reaktionen, Reaktionskonstanten und Materialbilanzen sind in Tab.1 für die wässrige Phase und in Tab.2 für die organische Phase zusammengefaßt. Die Reaktionskonstanten sind wiederum in cm-Mol-min Einheiten bei  $30^\circ\text{C}$  angegeben. In den Tabellen bedeuten

$\beta_x$  = "overall"-Transferkoeffizient

$D_x$  = Verteilungskoeffizient

F = Volumfluß

V = Volumen der Einheit (Mixer oder Settler)

O = spezifische Elektrodenoberfläche

feed = Konzentration der Nachbareinheit (Mixer oder Settler)

Die Extraktionsterme sind für organische Tropfen (Durchmesser  $d_d$ ) angegeben.

Tab. 1A: ZEITLICHE ÄNDERUNG DER WÄSSRIGEN KONZENTRATIONEN x IM VOLUMELEMENT V

$\frac{dx}{dt} = \frac{F_{\text{app}}}{V_{\text{equ}}} (x_{\text{feed}} - x)$	Konvektion
$+k_0 \cdot \beta_x \cdot \frac{V_{\text{app}}}{V_{\text{equ}}} \frac{6}{d_d} (D_x x - y)$	Extraktion
$+k_1 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}] [\text{U (IV)}]}{([\text{HNO}_3] + K_p) ([\text{HNO}_3] + K_u)}$	Pu (IV) - U (IV)
$+k_2 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}] [\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{HNO}_3] + K_p}$	Pu (IV) - Hydrazin
$+k_3 \cdot O_C \cdot [\text{Pu (IV)}]$	Pu (IV) - Kathode
$+k_4 \cdot O_C \cdot [\text{U (VI)}]$	U (VI) - Kathode
$+k_5 \cdot O_A \cdot [\text{Pu (III)}]$	Pu (III) - Anode
$+k_6 \cdot [\text{Pu (III)}] [\text{HNO}_2] ([\text{HNO}_3] - 0.4) [\text{NO}_3^-]$	Pu (III) - HNO <sub>2</sub>
$+k_7 \cdot [\text{HNO}_2] [\text{N}_2\text{H}_5^+] [\text{HNO}_3]^2$	Hydrazin - HNO <sub>2</sub>
$+k_8 \cdot [\text{HNO}_2] [\text{NH}_3\text{OH}^+] [\text{HNO}_3]$	HAN - HNO <sub>2</sub>
$+k_9 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}]^2 [\text{NH}_3\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu (III)}]^2 [\text{HNO}_3]^4 ([\text{NO}_3^-] + K_p)^2}$	Pu (IV) - HAN

Tab. 1B: RATEKONSTANTEN k FÜR DIE WÄSSRIGE PHASE

x	[U (VI)]	[Pu (IV)]	[\text{HNO}_3]	[U (IV)]	[Pu (III)]	[\text{HNO}_2]	[\text{N}_2\text{H}_5^+]	[\text{NH}_3\text{OH}^+]
k <sub>0</sub>	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0
k <sub>1</sub>	7600	-15200	0	-7600	15200	0	0	0
k <sub>2</sub>	0	-0.038	0	0	0.038	0	-0.038	0
k <sub>3</sub>	0	-0.23	0	0	0.23	0	0	0
k <sub>4</sub>	-0.008	0	0	0.008	0	0	0	0
k <sub>5</sub>	0	0.25	0	0	-0.25	0	0	0
k <sub>6</sub>	0	144	0	0	-144	72	0	0
k <sub>7</sub>	0	0	0	0	0	-60000	-60000	0
k <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	-6000	0	-6000
k <sub>9</sub>	0	-1.81	3.62	0	1.81	0	0	-1.81

Tab.2A: ZEITLICHE ÄNDERUNG DER ORGANISCHEN KONZENTRATIONEN y IM VOLUMELEMENT V

$$\frac{dy}{dt} = \frac{F_{org}}{V_{org}} (y_{feed} - y) \quad \text{Konvektion}$$

$$+ k_0 \cdot \beta_x \cdot \frac{V_{org}}{d_d} \left( D_x x - y \right) \quad \text{Extraktion}$$

$$+ k_1 \cdot \frac{[Pu\text{(IV)}] [U\text{(IV)}]}{([HNO_3] + K_p) ([HNO_3] + K_0)} \quad Pu\text{(IV)} - U\text{(IV)}$$

$$+ k_6 \cdot e^{7.28[HNO_3] + 5.82} [Pu\text{(III)}] [HNO_2] \quad Pu\text{(III)} - HNO_2$$

Tab.2B: RATTENKONSTANTEN k FÜR DIE ORGANISCHE PHASE

$$y = [U\text{(VI)}] [Pu\text{(IV)}] [HNO_3] [U\text{(IV)}] [Pu\text{(III)}] [HNO_2]$$

$$k_0 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

$$k_1 \quad 75 \quad -150 \quad 0 \quad -75 \quad 150 \quad 0$$

$$k_6 \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad 0.5$$

## 2.2 Vergleich von experimentellen Profilen mit Simulationsergebnissen

Die Qualität der Modellrechnungen hat sich in zahlreichen Vergleichen durch gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erwiesen. Vier typische Beispiele für vier verschiedene Prozesse werden in den Abb. 1-4 dargestellt. Aufgetragen sind die Konzentrationen (für Metalle in g/l, für Nichtmetalle in M/l) gegen die Stufenummer des Mischabsetzers. Gerechnete Profile werden durch ausgezogene Linien für die wässrige Phase, durch gestrichelte Linien für die organische Phase dargestellt. Soweit verfügbar sind die experimentell ermittelten Konzentrationen mit angegeben ( $\Delta$  für die wässrige Phase,  $\circ$  für die organische Phase). In jedem Fall beziehen sich die gemessenen und die gerechneten Profile auf stationär betriebene Mischabsetzer.

Die eingespeisten Konzentrationen von  $\text{HNO}_2$  wurden mit jeweils 0.001M im organischen Feedstrom angenommen.

Wie in allen von VISCO erzeugten Profilgrafiken "läuft" der organische Fluß von links nach rechts, der wässrige Fluß von rechts nach links. Wässriger Auslauf ist also die Kammer 1, organischer Auslauf die Kammer mit der höchsten Stufenummer.

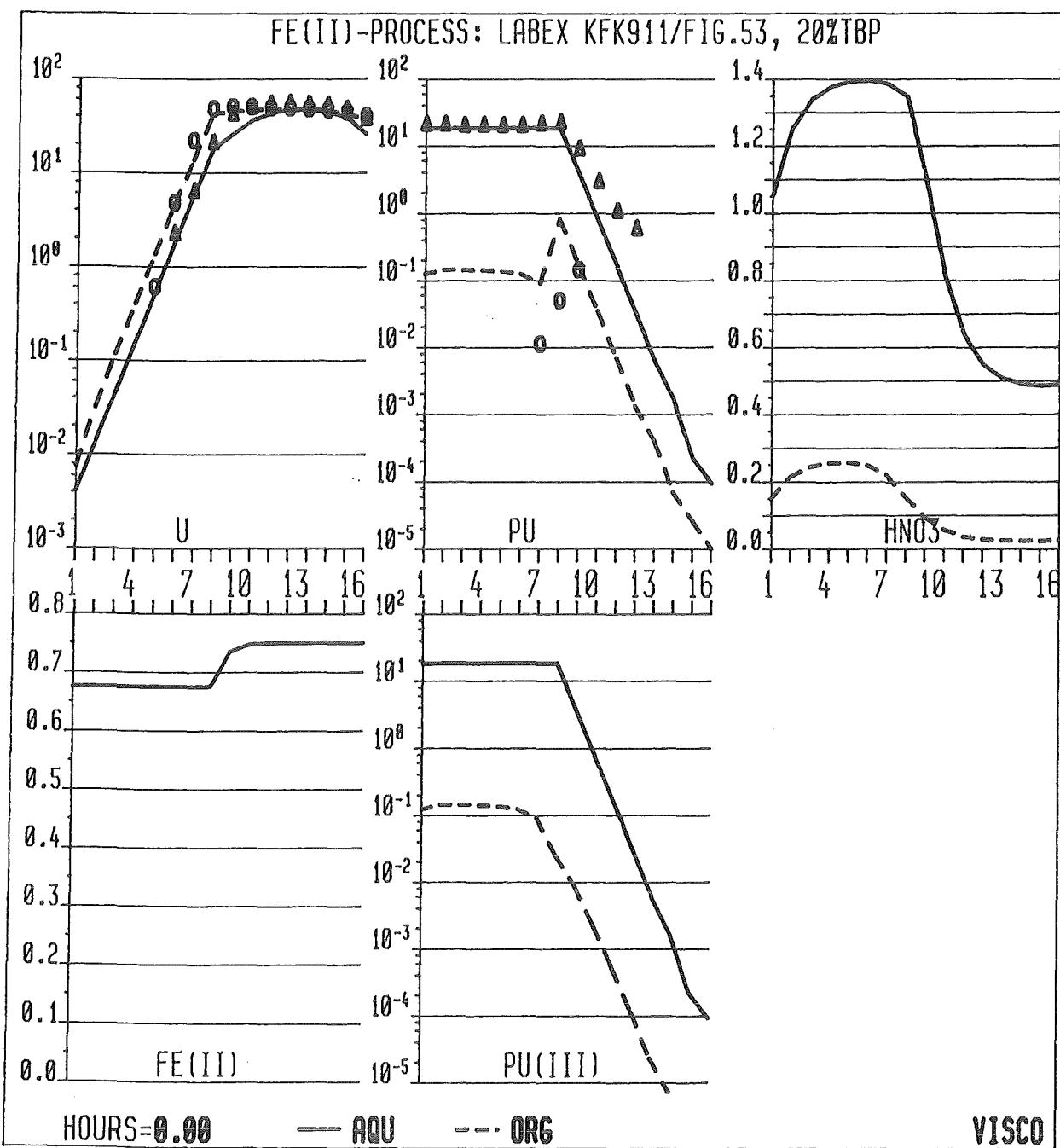


Abb. 1: Eisensulfamat-Prozeß mit 20% TBP [23]

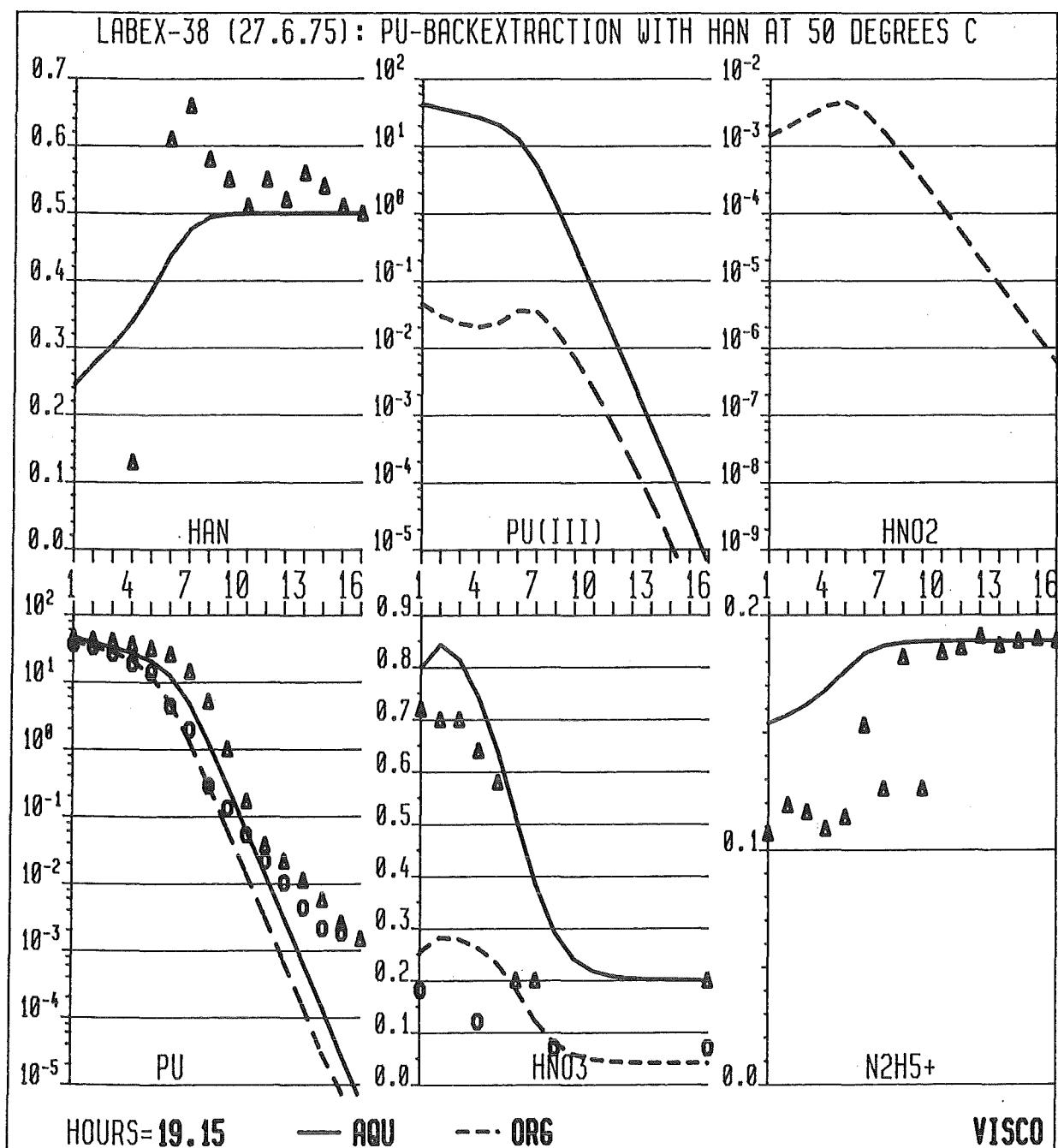


Abb.2: Pu-Rückextraktion mit HAN bei 50°C [24]

Kleine Parametervariationen zeigen einen starken Einfluß auf die Profilentwicklung und demonstrieren die extreme Empfindlichkeit des HAN-Prozesses auf die Reoxidation von Pu(III) in der organischen Phase. Das "Tailing" der experimentellen Pu-Profilen ist vermutlich auf den im Modell nicht berücksichtigten Einfluß von HDBP zurückzuführen.

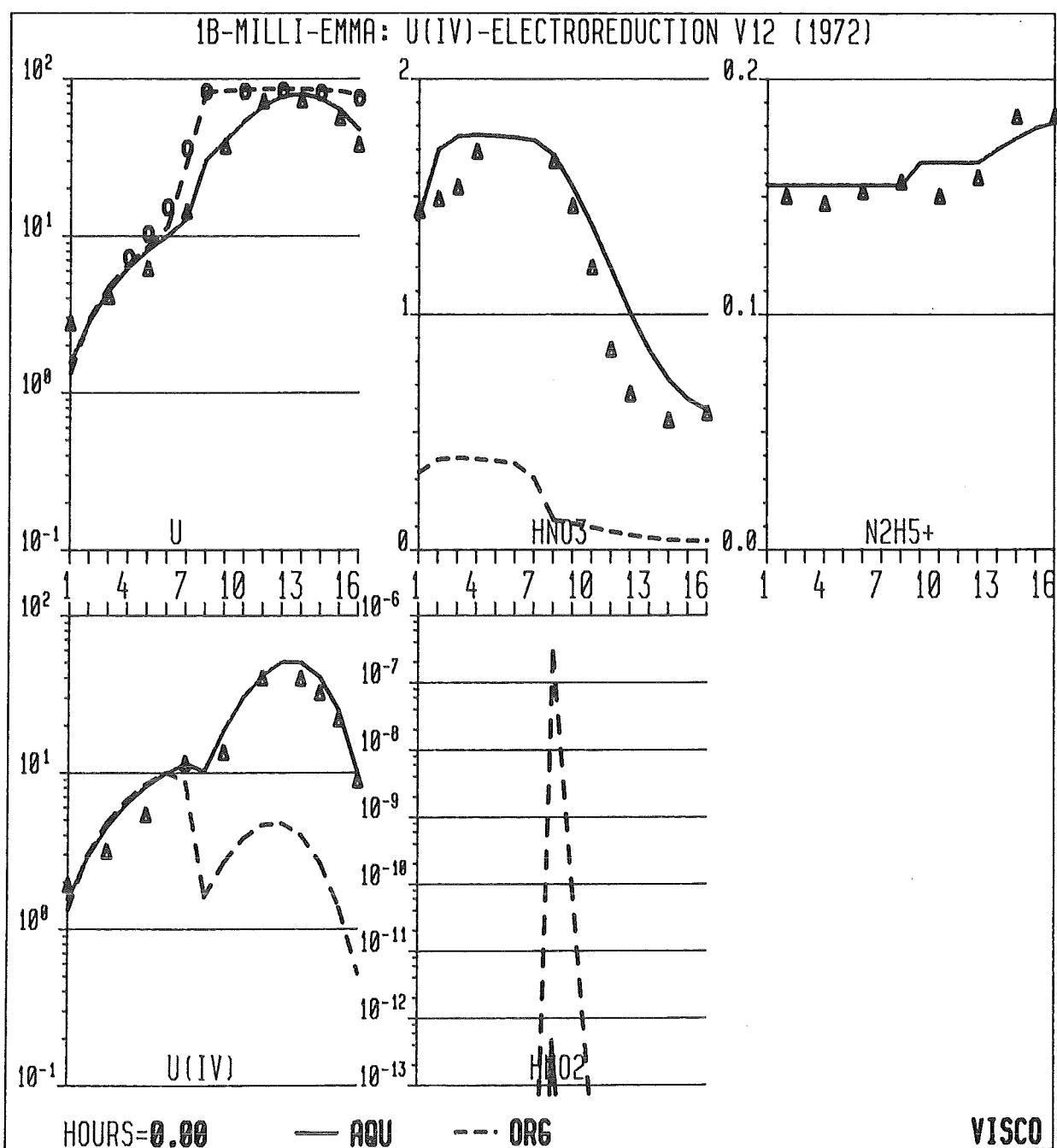


Abb. 3: In-situ Elektroreduktion von U(IV)

Durch dieses Beispiel soll die Leistungsfähigkeit des Modells bezüglich der reinen Elektroreduktion ohne konkurrierende Nebenreaktionen von Plutonium demonstriert werden.

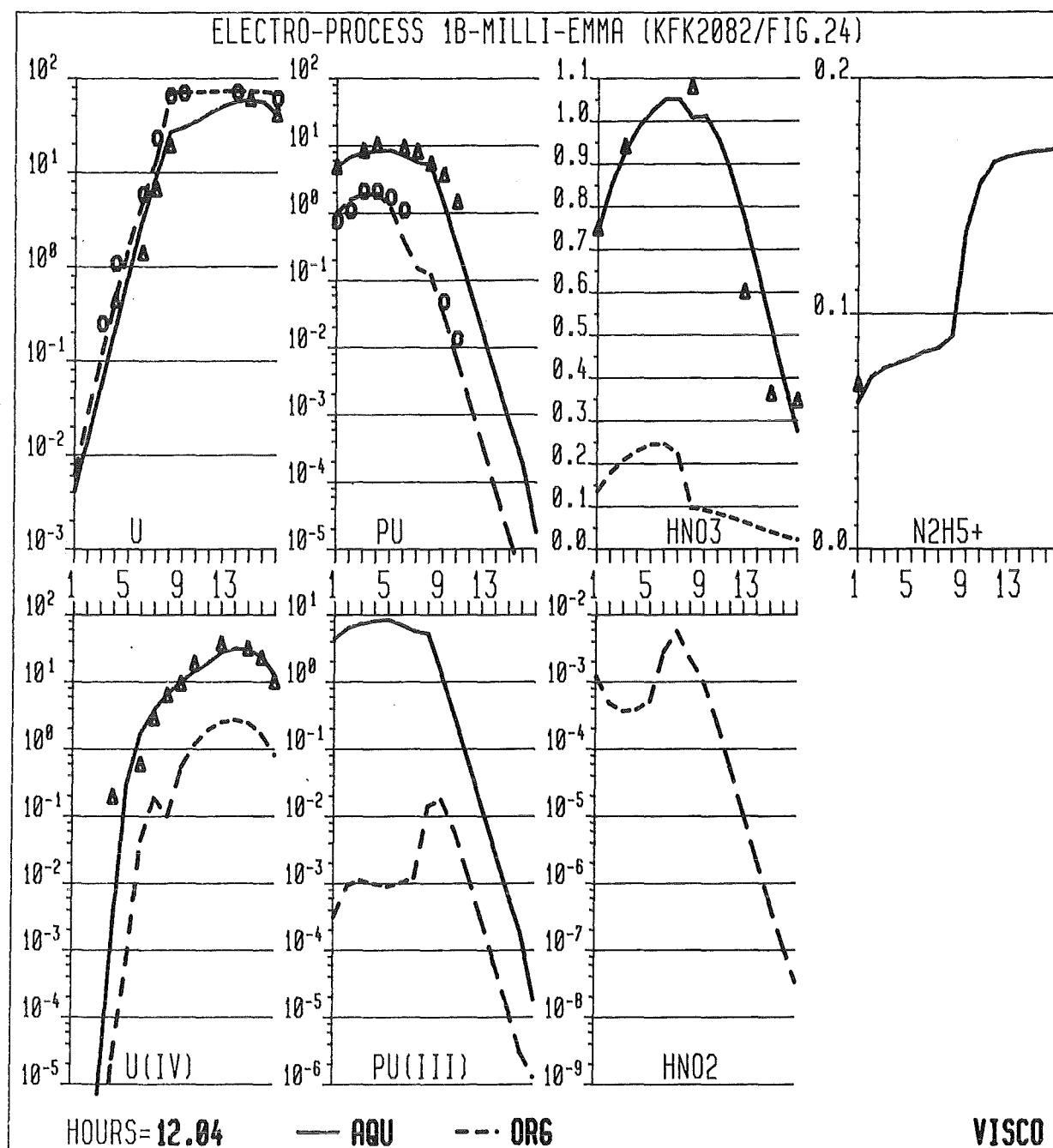


Abb.4: Elektroreduktions-Prozeß in der 1B-MILLI-EMMA [25]

Da die Berechnungen des extern gespeisten U(IV)-Prozesses dasselbe Modell wie der Elektroreduktionsprozeß (Tab.1) verlangen, kann die Abbildung zur numerischen Validation beider Prozesse beitragen.

### 3. Der numerische Prozessvergleich durch Simulation

#### 3.1 Modellbrennstoff und Modellfliessschema

Für alle Prozesse wurden vier Stufen für den Uran-Scrub und sechs Stufen für die Plutoniumrückextraktion angenommen. Die Mischabsetzer arbeiten mit einer Stufenwirksamkeit von 80%. Die Daten sind in Tab.3 zusammengestellt:

Tab.3: MODELLBRENNSTOFF UND -FLIESSSCHEMA

Für alle Prozesse gilt:

4-stufiger U-Scrub (Stufen 1-4)

6-stufige Pu-Extraktion (Stufen 5-10)

	Feed	TBP	Fluß	[HNO <sub>3</sub> ]	[U(VI)]	[Pu(IV)]	[HNO <sub>2</sub> ]
	Stufe	%	l/h	M	g/l	g/l	M
Organischer Feed HSP	5	30	100	0.2	75.7	9.3	0.001
Organischer Scrub BSX	1	30	20	-	-	-	-
				Fluß	[HNO <sub>3</sub> ]	HAN	[U(IV)] [N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ]
				Prozeß	l/h	M	M
Wässriger		HAN	37	0.2	0.53	-	0.15
Strip BX51,		U(IV)	30	0.2	-	12	0.16
Stufe 10		Elektro	40	0.2	-	-	0.16
Reduktionsmittel		HAN	3	0.05	-	-	0.30
bzw. Stabilisator,		U(IV)	10	2.00	-	233	0.15
Stufe 5		Elektro	-	-	-	-	-

### 3.2 Quantitative Ergebnisse der Modellprozessrechnungen

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab.4 zusammenfassend dargestellt:

Tab. 4: ERGEBNISSE DER MODELLPROZESS-RECHNUNGEN

PROZESS	C	CF	Pu	Red-Mittel	Hydrazin	Hydrazin	Pu	U
			Konzentr.	Übersch:	Feed:	Verbrauch:	Deko	Deko
			Faktor	Red-Mittel	$N_2H_5$ (Feed)	$\delta N_2H_5$	Faktor	Faktor
HAN	40	2.5	5	1.65	0.06	250	500	
	50	2.5	5	1.65	0.07	1000	220	
	50	3.33	5	1.65	0.11	43	1250	
U (IV) -Feed	30	2.5*	5	1.65	0.88	30	5	
	30	2.5	5	1.65	0.97	17150	5	
	30	3.33	5	1.65	1.2	17100	11	
	30	4.0	5	1.65	1.5	16000	16	
	30	4.0	5	1.50	1.50	4	6	
	30	5.0	5	3.30	1.4	5750	16	
Elektro- Reduktion	35	2.5	1.5	1.65	0.56	13550	13	
	35	2.5	1.5	-	-	1230	6	
	35	3.33	1.5	1.65	0.67	13100	75	
	35	4.0	3**	1.65	0.68	11350	130	
	35	5.0	5**	1.65	0.75	1260	350	

\* ohne U(IV) in BXs1.

\*\* vergrößerte Kathodenfläche

### 3.3 Diskussion der Trennprozesse

Vor- und Nachteile der einzelnen Prozesse, wie sie sich aus den Rechnungen und aus den Betriebserfahrungen ergeben, sind in Tab.5 pauschal zusammengefaßt:

Tab.5: VERGLEICH DER U/PU TRENNPROZESSE

	FeII	HAN	UIV	E1.
Trenneffizienz	++	+	++	++
Stabilität des Prozesses	++	++	-	++
Pu-Konzentrierungsfaktor	?	-	+	++
<u>Reduktionsmittel-Feed</u> Pu (IV) -Feed	--	-	-	++
Reduktionsmittel Rezyklierung/Beseitigung	--	+	++	++
<u>Stabilisator-Feed</u> Pu (IV) -Feed	--	-	--	+
Pu-HDBP Strip	-	--	++	++
Betriebstemperatur	+	--	+	+
Korrosions Probleme	--	++	++	++
Geräte/Reduktionsmittel-Kosten	-	-	-	+
Abfall-Kosten	--	+	++	++
+ positive Bewertung		- negative Bewertung		

### 3.31 Der Eisensulfamatprozess

Dieser Prozeß hat sich im Hinblick auf Trenneffizienz und Stabilität in verschiedenen Anlagen gut bewährt. Von Nachteil ist jedoch, daß das Oxidationsprodukt des Reduktionsmittels nicht rezykliert werden kann und daß es zu starken Korrosionsproblemen führen kann. Darüberhinaus ist der zur Erreichung von ausreichenden Dekontaminationsfaktoren notwendige Überschuß an Reduktionsmittel außerordentlich hoch. Es muß von einem 20 bis 40-fachen stöchiometrischem Überschuß ausgegangen werden. Die Folge sind exzessive Wastekosten bei Brennstoffen mit hohem Pu-Anteil. Plutoniumkomplexe mit HDBP können mit Eisensulfamat nicht quantitativ gestriptt werden. Das Rechenmodell VISCO ist für diesen Prozeß nicht ausreichend validiert, um belastbare Aussagen über den erreichbaren Pu-Konzentrierungsfaktor (bestimmt durch das maximale Flußverhältnis organisch zu wässrig bei vertretbaren Verlusten) machen zu können. Betriebliche Erfahrungen zu diesem Punkt sind uns nicht bekannt.

### 3.32 Der Hydroxylammoniumnitrat-Prozess

Die Hauptvorteile dieses Prozesses liegen einerseits in der Möglichkeit einer vollständigen Zersetzung des Reduktionsmittels in Inertgase, andererseits in der hohen Reduktionsgeschwindigkeit. Diese Rate geht jedoch drastisch mit dem Quadrat der Pu(III)-Konzentration und mit der 4. Potenz der Salpetersäurekonzentration zurück (Tab.1A). Pu(III) und  $\text{HNO}_3$  sind beide Reaktionsprodukte des Prozesses. Aus diesem Grund können praktisch akzeptable Geschwindigkeiten für einen technischen HAN-Prozeß nur bei erhöhten Temperaturen und einem hohen Reduktionsmittelüberschuß erzielt werden. Wie beim Eisensulfamatprozeß können auch beim HAN-Prozeß ohne zusätzliche Einspeisung von U(IV) die Pu-HDBP-Komplexe nur unvollständig gestriptt werden [26]. Maximal erreichbare Pu-Konzentrierungsfaktoren liegen bei 2.5 bis 3, wie übereinstimmend Rechnung und betriebliche Erfahrungen zeigen. Ferner ist die kommerzielle Verfügbarkeit von konzentrierten HAN-Lösungen nur begrenzt.

Nicht genau bekannt ist die Rolle des Hydrazins in diesem Prozeß. Aus der Praxis weiß man, daß dieser Stabilisator in relativ großen Mengen

eingespeist werden muß. Die Rechnung läßt geringere Hydrazinmengen zu, bevor der Prozeß instabil wird. Es ist denkbar, daß die Gleichung für die Reaktion von HAN mit  $\text{HNO}_2$  (Tab.1) den tatsächlichen Reaktionsweg nicht mit genügender Genauigkeit beschreibt oder daß die angenommene Reaktionsrate zu hoch ist.

### 3.33 Uran(IV)-Prozess (externe Einspeisung von U(IV))

Prinzipiell ist das extrahierbare Reduktionsmittel U(IV) ideal geeignet zur Erzielung einer hohen Trenneffizienz. In der Praxis werden jedoch wegen der autokatalytischen Reoxidationsreaktion von Pu(III) mit salpetriger Säure und wegen der insbesondere in Mischabsetzern damit verbundenen Reoxidation von U(IV) (vgl. Tab.1) nicht die erhofften Ergebnisse erzielt. Für eine ausreichend gute Trennung ist daher ein hoher U(IV)-Überschuß erforderlich (stöchiometrisch 4-6fach) und es sind zumindest zwei örtlich getrennte Einspeispunkte für U(IV) notwendig. Damit wird dann die Gefahr einer lokalen Verarmung an Stabilisator und Reduktionsmittel reduziert, wie sie in verschiedenen Anlagen als spontane Fehlfunktion ("Umkippen von B-Extraktoren") beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4).

Die genannten Maßnahmen und die notwendige U(IV)-Produktionszelle, die im Fall von Schnellbrüterbrennstoff mit etwa 30-60% des Produkturans gespeist werden muß, erhöhen signifikant die Kosten für die Anlage.

### 3.34 Der Elektroreduktionsprozess

Dieser Prozeß (z.B. [27], [28]) zeigt alle Vorteile des U(IV)-Prozesses mit externer Reduktionsmitteleinspeisung und er vermeidet seine Nachteile. Es sind weder die Rezyklierung von Produkturan, noch zusätzliche Einspeisestellen für U(IV) erforderlich. Da das Reduktionsmittel U(IV) homogen innerhalb des Extraktors aus dem prozeßinhärenten U(VI) erzeugt wird, ist eine lokale Verarmung an Reduktionsmittel sehr unwahrscheinlich und wurde auch bis heute noch nicht beobachtet. Die Rechnungen zeigten sogar die Möglichkeit, unter bestimmten Voraussetzungen (vgl. z.B. Tab.4) den Elektroreduktionsprozeß hydrazinfrei zu betreiben, was in Pulskolonnen bestätigt werden konnte.

Labortests zur Elektrodenkorrosion (Ti und Pt) zeigen eine sehr hohe

Stabilität dieser Materialien. Langzeittests der Installationen wurden 1980 in der WAK begonnen.

4. Die Entwicklung einer spontanen Fehloperation im U(IV)-Prozess

Die auf den nächsten Seiten folgenden Abbildungen zeigen als ein Beispiel des gelegentlich in der Praxis beobachteten "Umkippens" den zeitlichen Ablauf einer solchen Störung. Das Umkippen wird eingeleitet durch eine lokale Verarmung am Stabilisator Hydrazin.

Abb.5 unten zeigt als Anfangsprofil den stabilen stationären Endzustand des Falles CF=4 und des Feedverhältnisses Hydrazin/Pu von 1.65 (Tab.4). Da in der organischen Phase kein stabilisierendes Hydrazin vorhanden ist, bildet hier die autokatalytische Reaktion von  $\text{HNO}_2$  mit Pu(III) in Bereichen hoher Pu(III)-Konzentrationen auch relativ große Mengen an  $\text{HNO}_2$ . In den benachbarten Mischkammern wird  $\text{HNO}_2$  simultan in die wässrige Phase reextrahiert und durch das ausreichend vorhandene Hydrazin zerstört. Zur Zeit 0 wird eine Störung eingeleitet durch die Reduzierung von Hydrazin/Pu auf 1.50.

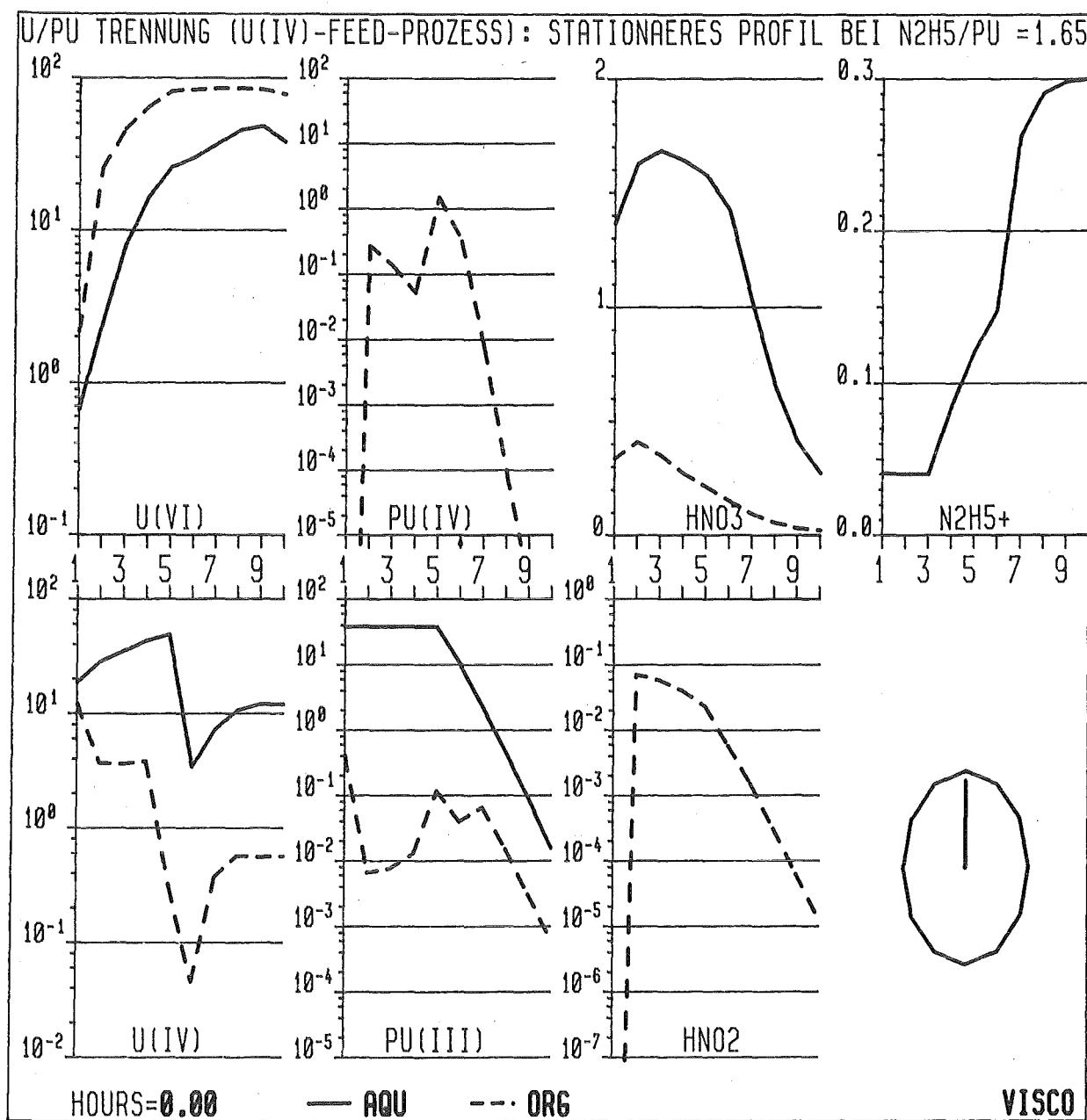


Abb. 6 zeigt, wie sich etwa 3 Stunden nach Reduzierung des in Kammer 10 eingespeisten Hydrazins die so eingeleitete Störung auf die Profile auswirkt. Lokal ist in Stufe 3 die Hydrazinkonzentration auf null abgesunken. Hier kann dann auch in der wässrigen Phase die autokatalytische Reaktion von Pu(III) mit  $\text{HNO}_2$  voll einsetzen, erste Anzeichen von  $\text{HNO}_2$  werden auch in der wässrigen Phase sichtbar. Man beachte die simultane lokale Verarmung an U(IV) und die einsetzende Reoxidation von Pu(III) zu Pu(IV).

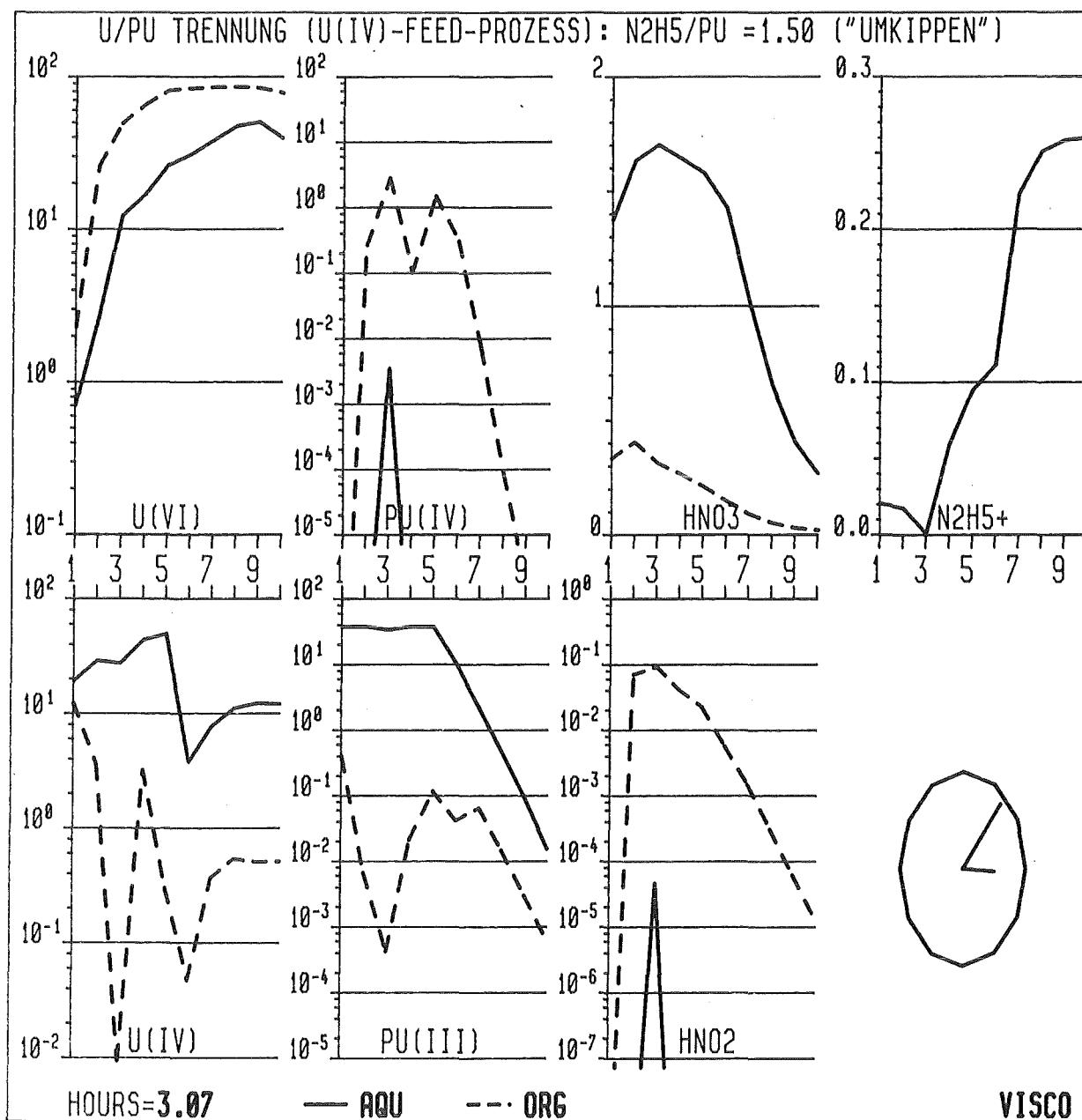


Abb. 7 zeigt, wie etwa 3 Minuten später die Zerstörung von Hydrazin auch Kammer 2 erfaßt hat. Pu(III) wird lokal reoxidiert unter starkem Ansteigen der  $\text{HNO}_2$ -Konzentration. Solange noch ausreichend U(IV) vorhanden ist, wird Pu(IV) sehr schnell wieder reduziert, um praktisch sofort wieder durch die in immer größeren Mengen vorhandene  $\text{HNO}_2$  reoxidiert zu werden. Die Folge ist eine Verarmung an U(IV).

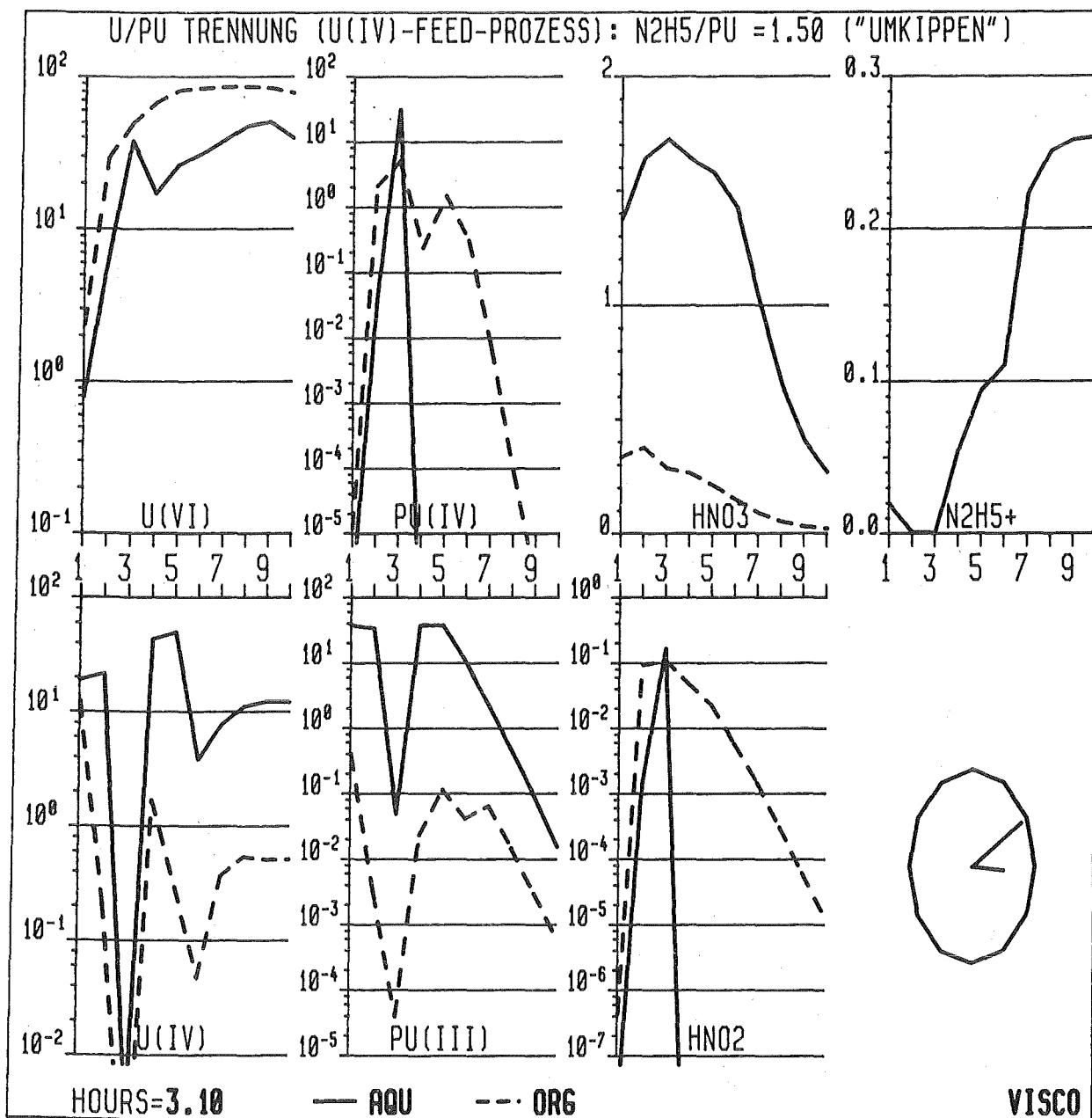


Abb.8: Weitere 4 Minuten später ist auch im wässrigen Auslauf (Kammer 1) kein Hydrazin mehr anwesend. Die Reoxidation von Pu(III) und U(IV) hat die ersten drei Kammern voll erfaßt. Die Störung könnte jetzt erstmals von außen beobachtet werden, wenn es eine zuverlässige Inline-Analyse für Hydrazin oder  $\text{HNO}_2$  oder für die Wertigkeiten von U und Pu gäbe. Weder im wässrigen noch im organischen Auslauf haben sich bisher die Gesamtmetallkonzentrationen für eine Detektierung ausreichend verändert.

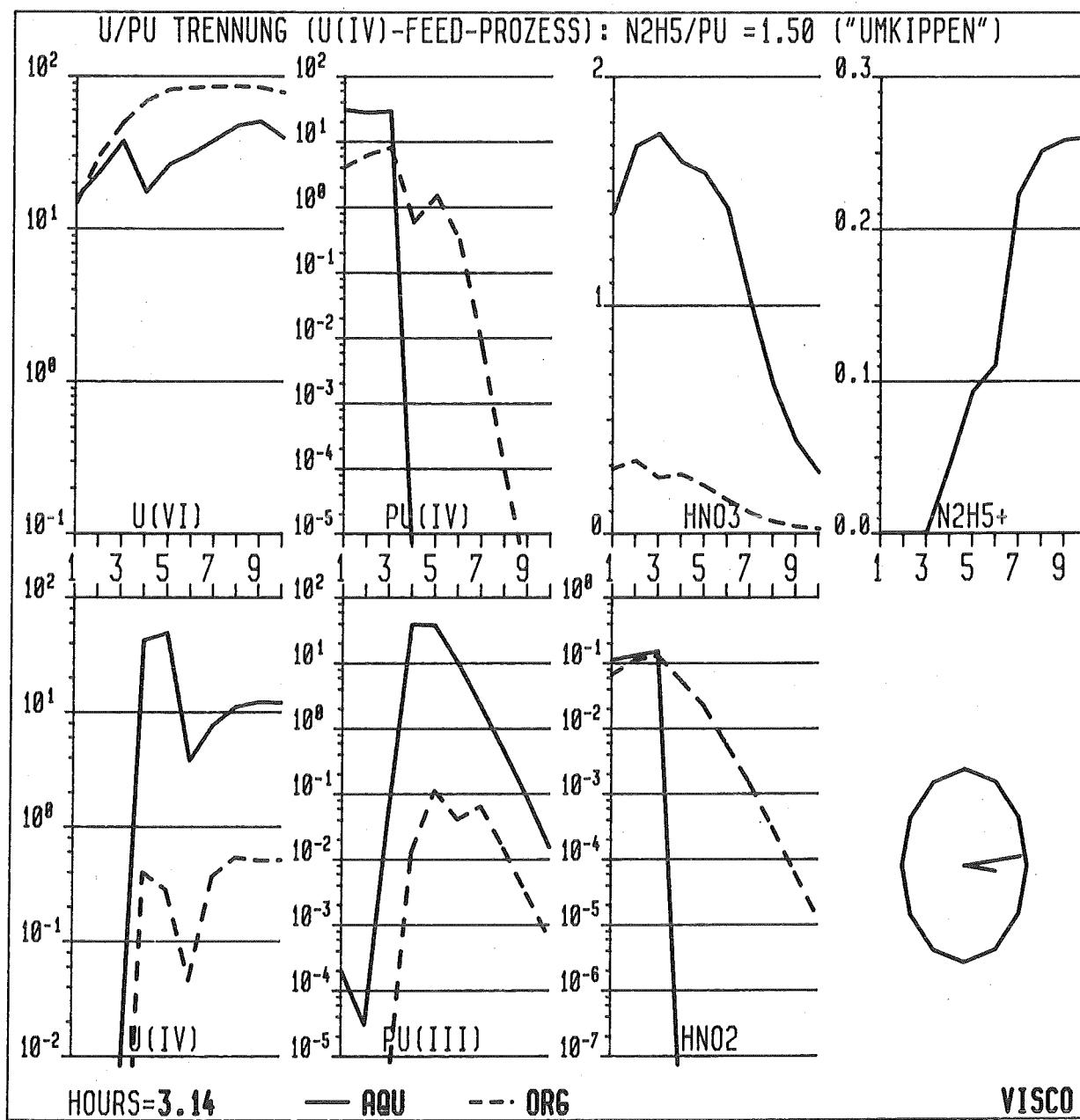


Abb.9: Die Störung breitet sich weiter in Richtung organischer Auslauf aus. In Bereichen geringer Pu-Konzentrationen ist noch genügend Hydrazin vorhanden, um die Reoxidation von Pu(III) weitgehend zu unterdrücken. Die Pu-Verluste im organischen Raffinat sind praktisch noch nicht detektierbar. Die Spitze im wässrigen U(IV)-Profil in Kammer 5 röhrt von der dort weiterhin erfolgenden U(IV)-Einspeisung her.

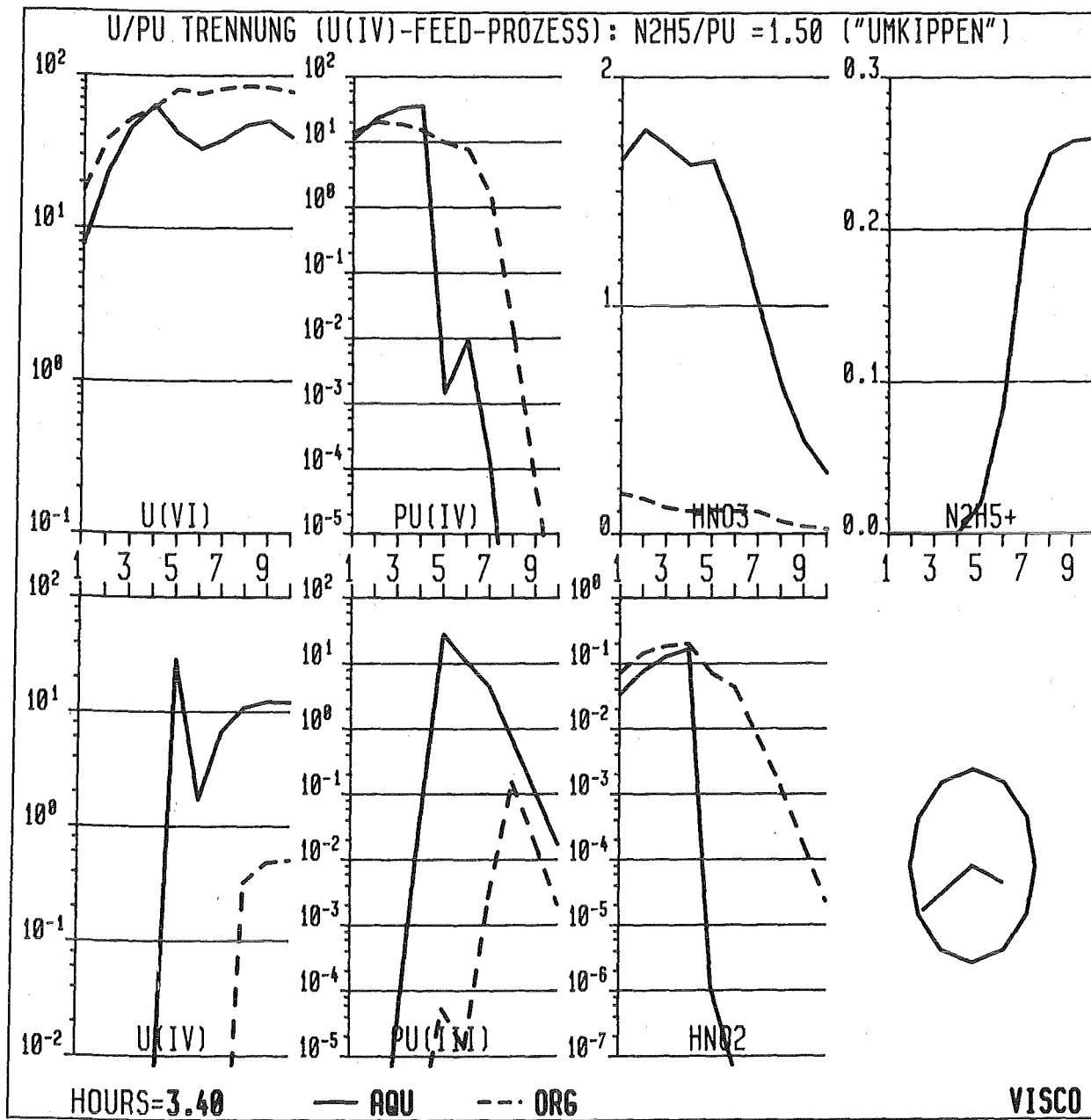


Abb.10: erst etwa 4 Stunden nach Einsetzen der Störung können die organischen Pu-Verluste deutlich im Auslauf detektiert werden. U(IV) ist in den wesentlichen Teilen des Extraktors praktisch vollständig aufgebraucht und irreversibel zu U(VI) oxidiert worden. Hier zeigt sich besonders deutlich die inhärente Überlegenheit des Elektroreduktionsprozesses, der in-situ an jedem Ort des Extraktors das Reduktionsmittel U(IV) aus dem vorhandenen U(VI) nachbilden kann.

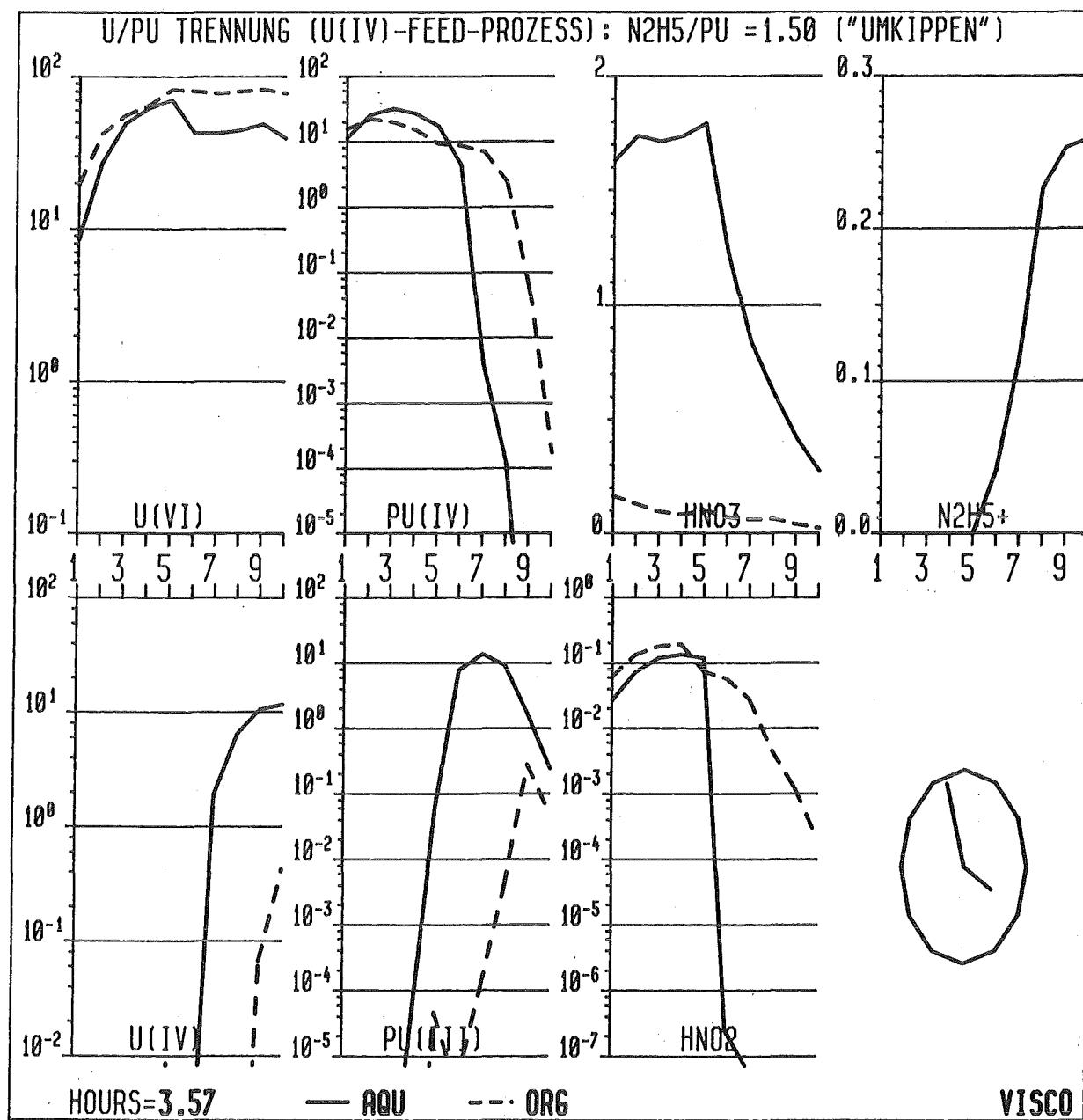
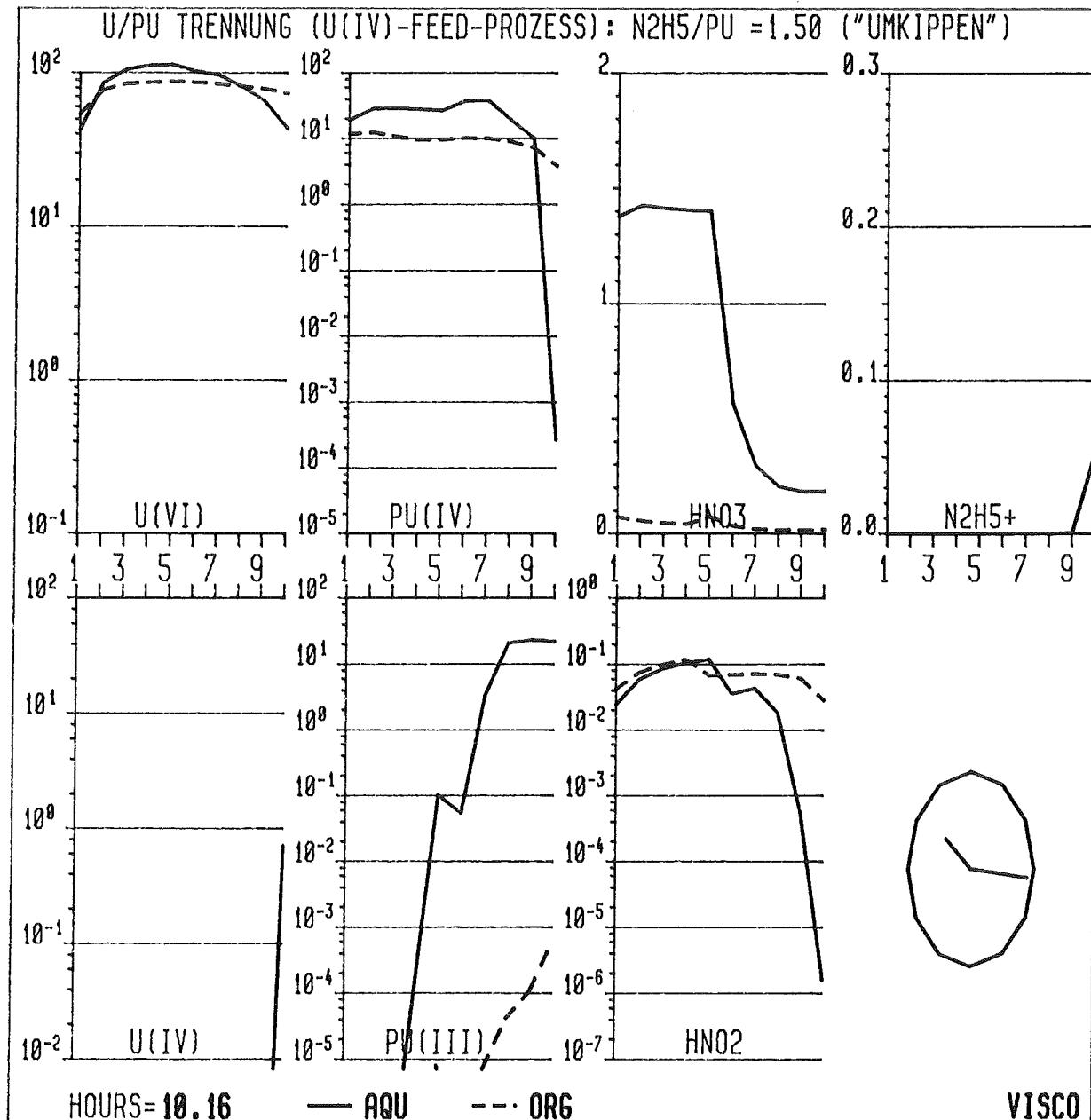
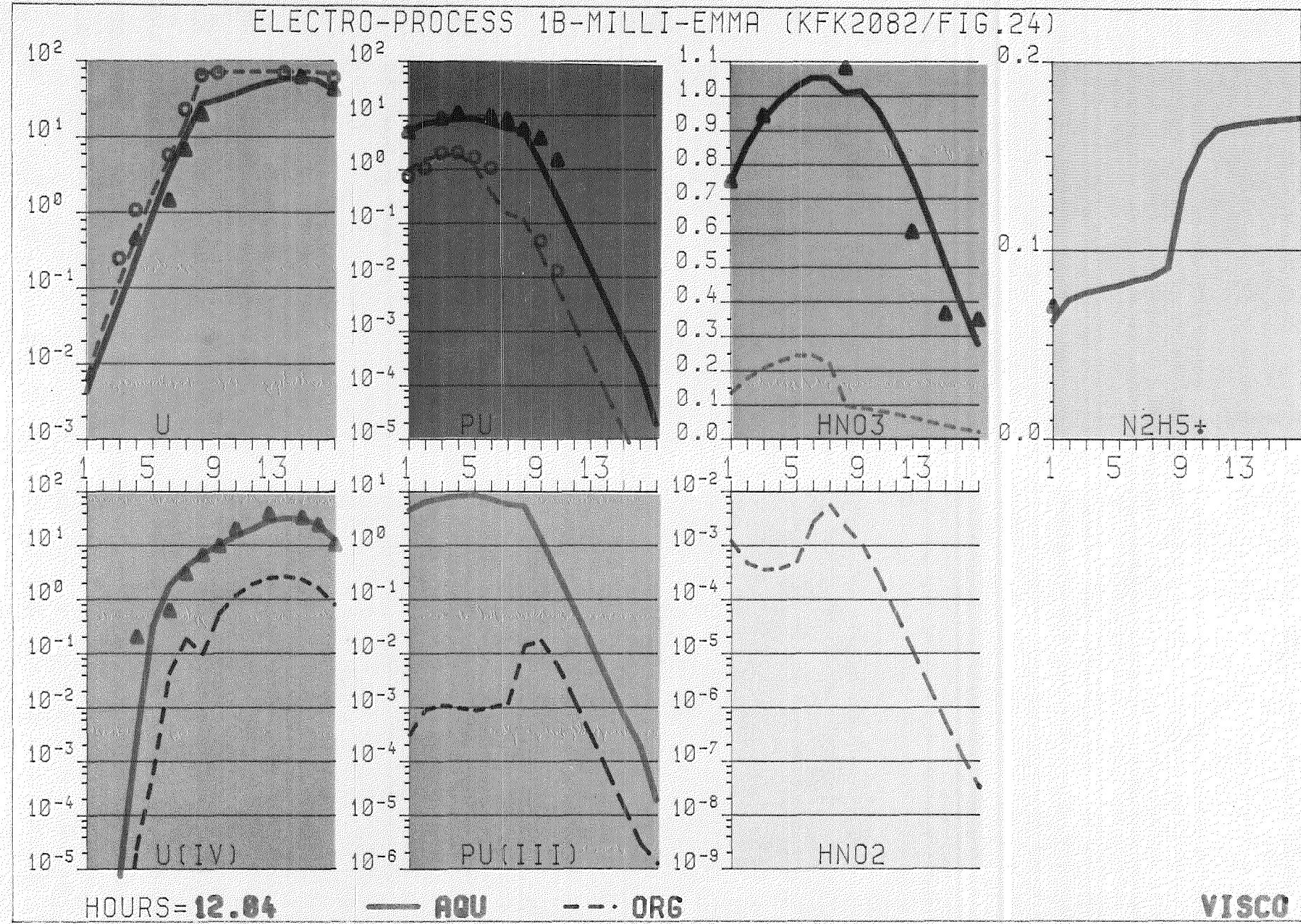


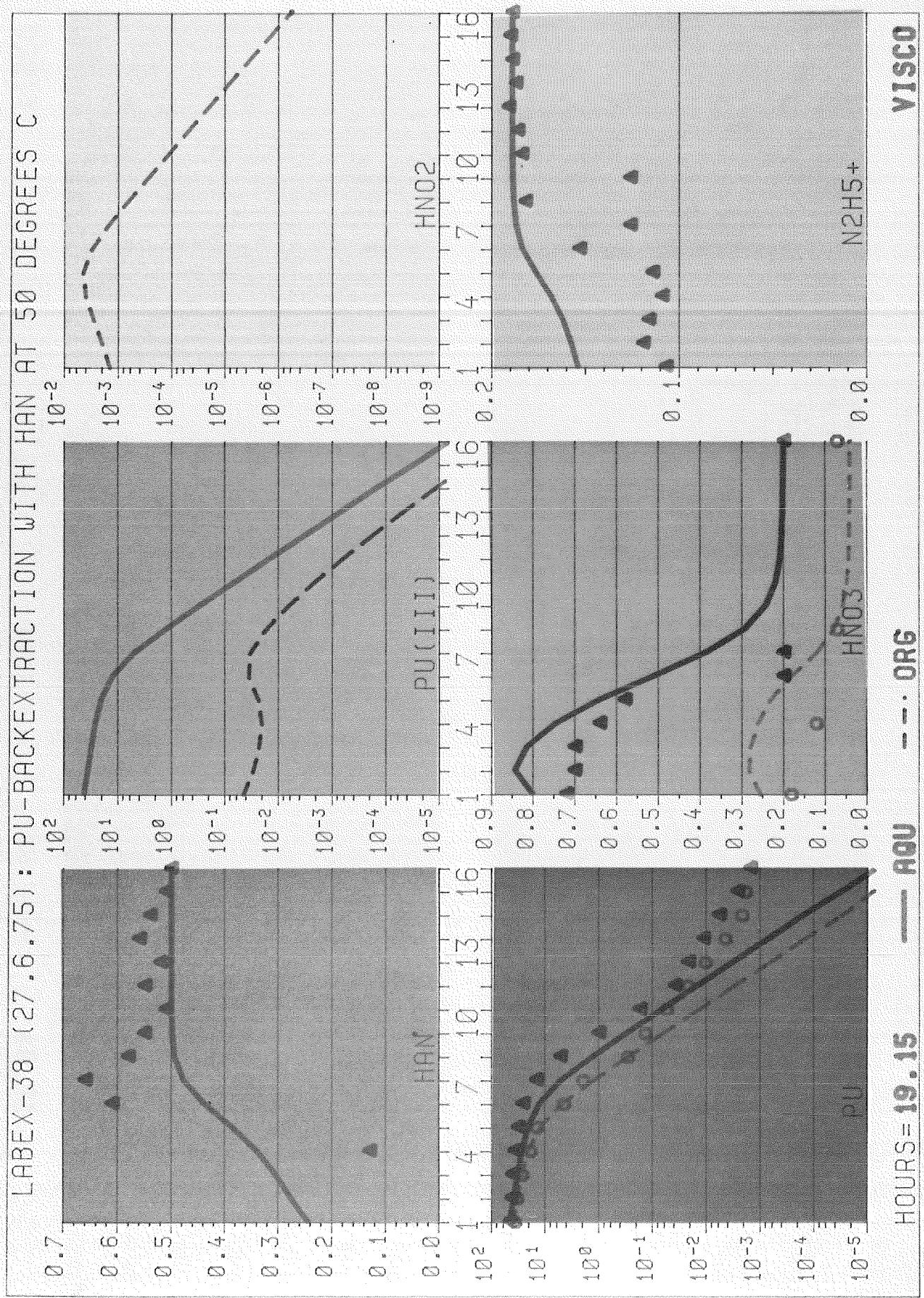
Abb.11: Wenn keine Gegenmaßnahmen getroffen wurden hat die Störung nach ca. 8 bis 10 h wieder stationäre Verhältnisse geschaffen. Die Pu-Verluste im organischen Raffinat spiegeln sich im Pu-Dekontaminationsfaktor von 4 der Tab.4 wieder.

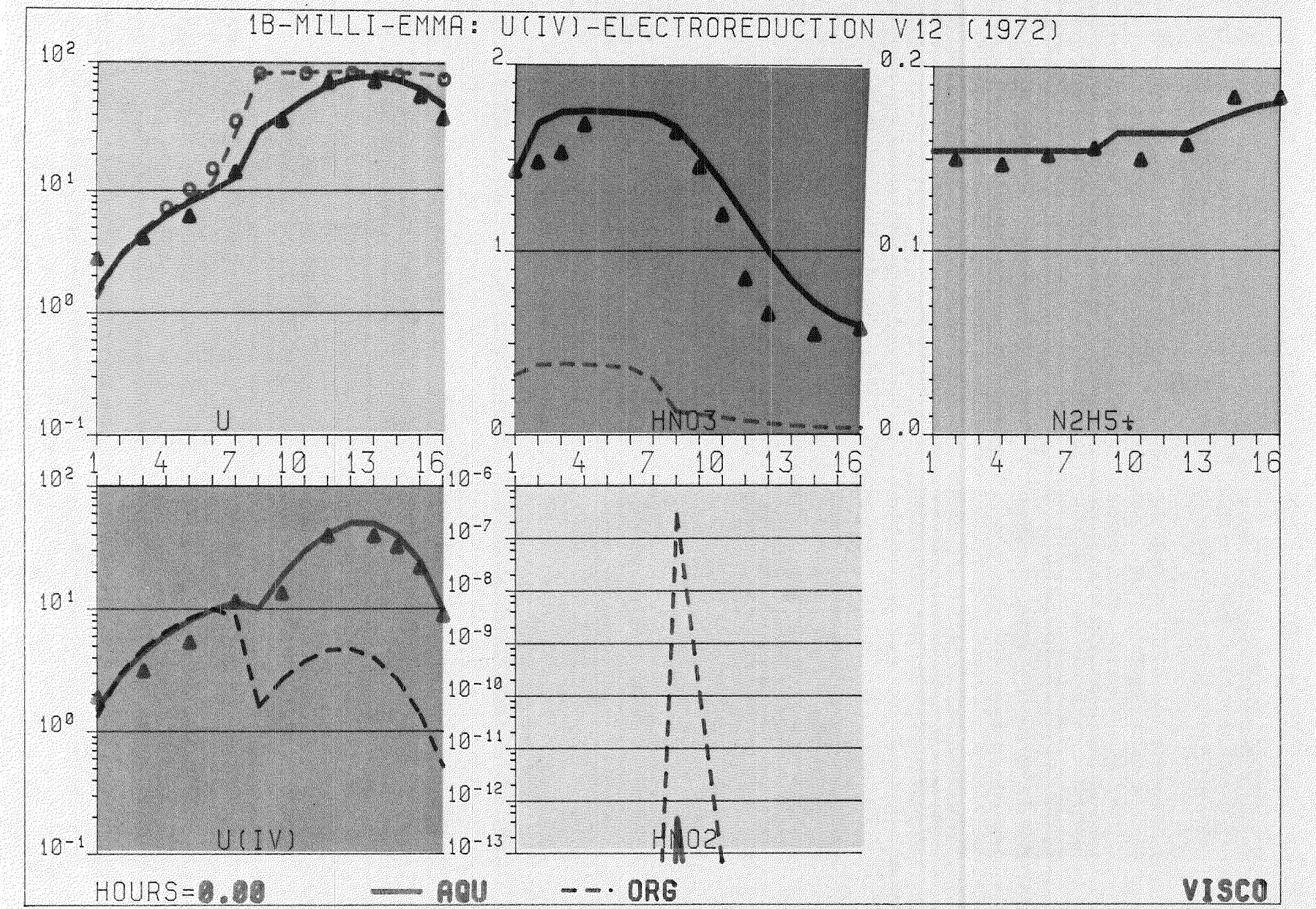


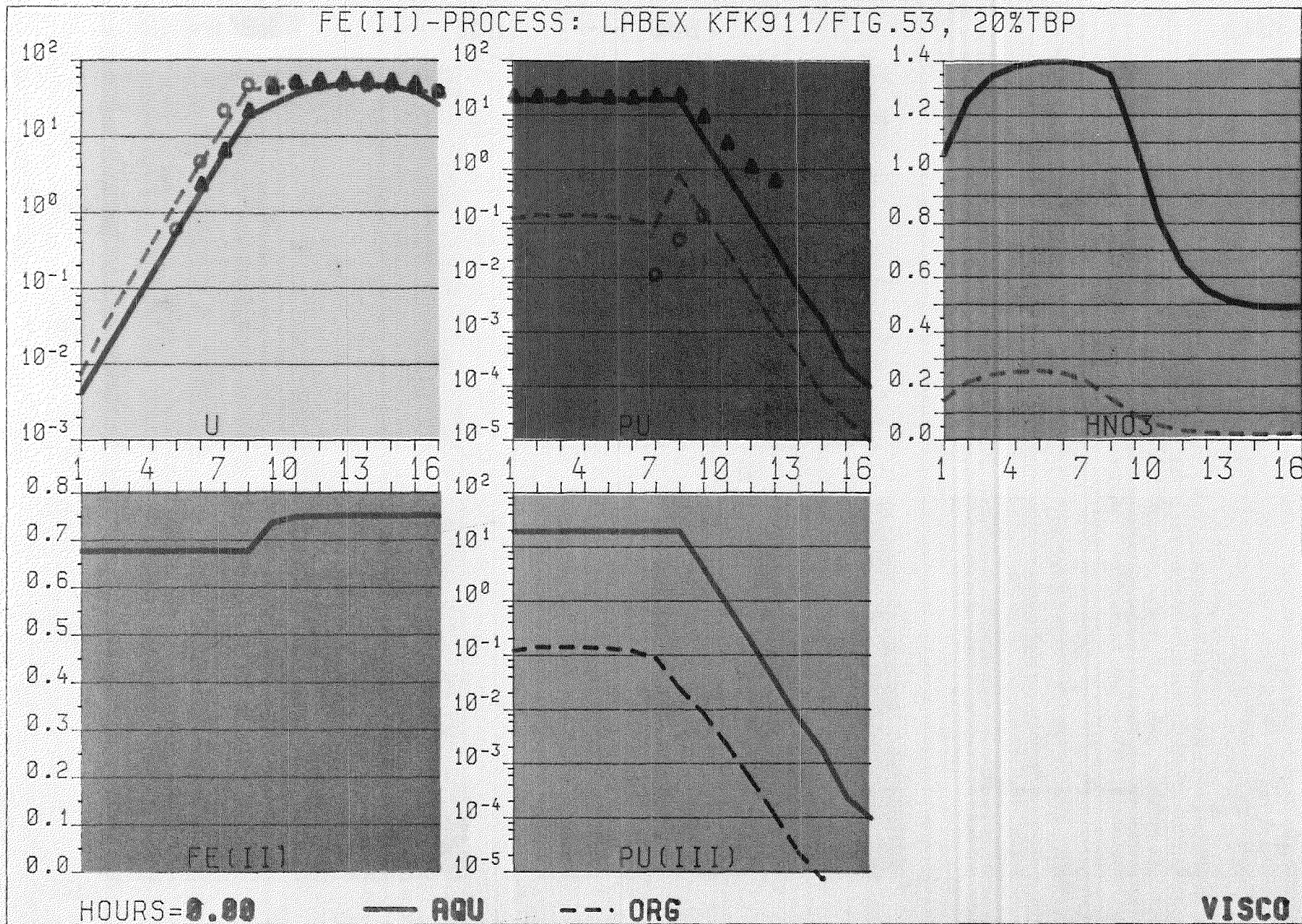
5. Literatur

- [1] R.L.Walser, USAEC Report ARH-SA-69 (1970)
- [2] E.N.Jenkins, R.J.W.Streeton, AERE-R3158 (1959)
- [3] C.S.Schlea et al., USAEC Report DP808 (1963)
- [4] D.A.Orth et al., Proc. ISEC71, London (1971)
- [5] P.Patigny et al., Proc. ISEC74, Lyon (1974)
- [6] F.Baumgärtner, H.Schmieder, Radiochimica Acta 25, 191(1978)
- [7] G.Petrich, H.Schmieder, in '4. PWA-Statusbericht', KfK-3290(1982)
- [8] G.Petrich, Z.Kolarik, KfK-3080 (1981)
- [9] H.Schmieder, G.Petrich, A.Hollmann, J.Inorg.Nucl.Chem. 43, 3373 (1981)
- [10] G.Petrich, Proc.Int.Solvent Extraction Conf., Liège, Belgium,  
Sept.6-12, 1980; Liège Université 1980
- [11] G.Petrich, in "Modelling of Chemical Reaction Systems", K.H.Ebert,  
P.Deufelhard, W.Jäger, Eds; Springer Series in Chemical Physics 18,  
Springer 1981.
- [12] G.Petrich, Nuclear Fuel Cycle 2, 317 (1982)
- [13] P.Biddle, J.H.Miles, M.J.Waterman, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1736 (1966)
- [14] T.W.Newton, J.Phys.Chem. 63, 1493 (1959)
- [15] P.Biddle, H.A.C.McKay, J.H.Miles, "Solvent Extraction Chemistry of  
Metals", Harwell, 27.-30. Sept. 1965
- [16] G.S.Barney, J.Inorg.Nucl.Chem. 38, 1677 (1976)
- [17] V.S.Koltunov, G.I.Zhuravleva, Radiokhimiya 16, 84(1974)
- [18] M.Heilgeist, Dissertation Universität Heidelberg (1983), KfK 3517
- [19] H.Schmieder, H.Goldacker, M.Heilgeist, M.Kluth, H.Hausberger,  
L.Finsterwalder, KfK-2957 (1980)
- [20] E.K.Dukes, J.Am.Chem.Soc. 82, 9 (1960)
- [21] P.Biddle, J.H.Miles, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1291 (1968)
- [22] G.S.Barney, ARH-SA-97 (1971)
- [23] W.Ochsenfeld, H.Schmieder, S.Theiss, KfK-911 (1970)
- [24] W.Ochsenfeld, persönliche Mitteilung
- [25] H.Schmieder, F.Baumgärtner, H.Goldacker, H.Hausberger, KfK-2082 (1974)
- [26] L.Stieglitz, W.Ochsenfeld, H.Schmieder, KfK-691 (1968)
- [27] H.Schmieder, H.Goldacker, PWA-Statusbericht 1984, KfK 3740
- [28] H.Schmieder, H.Goldacker, G.Petrich, Dechema-Monographien 94, 253  
(1983)









# VERGLEICH DER U/PU TRENNPROZESSE

	FeII	HAN	UIV	E1.
Trenneffizienz	++	+	++	++
Stabilität des Prozesses	++	++	-	++
Pu-Konzentrierungsfaktor	?	-	+	++
<u>Reduktionsmittel-Feed</u>	--	-	-	++
Pu (IV) -Feed	--	-	-	++
Reduktionsmittel Rezyklierung/Beseitigung	--	+	++	++
<u>Stabilisator-Feed</u>	--	-	--	+
Pu (IV) -Feed	--	-	-	+
Pu-HDBP Strip	-	--	++	++
Betriebstemperatur	+	--	+	+
Korrosions Probleme	--	++	++	++
Geräte/Reduktionsmittel-Kosten	-	-	-	+
Abfall-Kosten	--	+	++	++

+ positive Bewertung

- negative Bewertung



# MODELLBRENNSTOFF UND -FLIESSSCHEMA

Für alle Prozesse gilt:

4-stufiger U-Scrub (Stufen 1-4)

6-stufige Pu-Extraktion (Stufen 5-10)

	Feed Stufe	TBP %	Fluß l/h	[HNO <sub>3</sub> ] M	[U(VI)] g/l	[Pu(IV)] g/l	[HNO <sub>2</sub> ] M
Organischer Feed HSP	5	30	100	0.2	75.7	9.3	0.001
Organischer Scrub BSX	1	30	20	-	-	-	-
	Prozeß		Fluß l/h	[HNO <sub>3</sub> ] M	HAN M	[U(IV)] g/l	[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ] M
Wässriger Strip BXS1, Stufe 10	HAN U(IV) Elektro	37 30 40	0.2 0.2 0.2	0.53 - -	- 12 -	- 0.15 0.16	0.15 0.16 0.16
Reduktionsmittel bzw. Stabilisator, Stufe 5	HAN U(IV) Elektro	3 10 -	0.05 2.00 -	- - -	- 233 -	- 0.30 0.15	0.30 0.15 -

ZEITLICHE ÄNDERUNG DER WÄSSRIGEN KONZENTRATIONEN X IM VOLUMELEMENT V

$\frac{dx}{dt} = \frac{F_{\text{equ}}}{V_{\text{equ}}} (x_{\text{feed}} - x)$	Konvektion
$+k_0 \cdot \beta_x \cdot \frac{V_{\text{ace}}}{V_{\text{equ}}} \frac{6}{d_d} (D_x x - y)$	Extraktion
$+k_1 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}] [\text{U (IV)}]}{([\text{HNO}_3] + K_p) ([\text{HNO}_3] + K_u)}$	Pu (IV) - U (IV)
$+k_2 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}] [\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{HNO}_3] + K_p}$	Pu (IV) - Hydrazin
$+k_3 \cdot O_c \cdot [\text{Pu (IV)}]$	Pu (IV) - Kathode
$+k_4 \cdot O_c \cdot [\text{U (VI)}]$	U (VI) - Kathode
$+k_5 \cdot O_a \cdot [\text{Pu (III)}]$	Pu (III) - Anode
$+k_6 \cdot [\text{Pu (III)}] [\text{HNO}_2] ([\text{HNO}_3] - 0.4) [\text{NO}_3^-]$	Pu (III) - HNO <sub>2</sub>
$+k_7 \cdot [\text{HNO}_2] [\text{N}_2\text{H}_5^+] [\text{HNO}_3]^2$	Hydrazin - HNO <sub>2</sub>
$+k_8 \cdot [\text{HNO}_2] [\text{NH}_3\text{OH}^+] [\text{HNO}_3]$	HAN - HNO <sub>2</sub>
$+k_9 \cdot \frac{[\text{Pu (IV)}]^2 [\text{NH}_3\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu (III)}]^2 [\text{HNO}_3]^4 ([\text{NO}_3^-] + K_p)^2}$	Pu (IV) - HAN

## Ergebnisse der MILLI-Experimente

W. Ochsenfeld, H.-J. Bleyl

Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Auf dem Gebiet des Brennstoffkreislaufes war und ist es eine Aufgabe des Kernforschungszentrums Karlsruhe, die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe zu untersuchen und zu optimieren. Mit dem Blick auf Wiederaufarbeitungsverfahren auf der Basis der Extraktion mit flüssigen Phasen - ein technisch allgemein angewandtes Verfahren ist der PUREX-Prozeß - wurde in der zweiten Hälfte der 60er Jahre die Milli aufgebaut. Als Ziel stand vor Augen, in Experimenten mit hochabgebrannten und kurzgekühlten Kernbrennstoffen zu erfahren, wie der an und für sich schon bekannte Prozeß optimierbar ist, und wo Grenzen der Anwendbarkeit liegen. Mittelpunkt der Untersuchungen sollte die chemische Wiederaufarbeitung von Brennstoffen aus Brutreaktoren sein.

Die Größe und die apparative Ausstattung der MILLI wurden dann wie folgt gewählt (bzw. aus Gegebenheiten akzeptiert):

- Durchsatz von ca. 1 kg pro 24 Stunden über eine Dauer von bis zu 10 Tagen je Extraktionszyklus
- Ausschließen einer kritischen Spaltstoffanordnung durch Beschränkung der Dimensionen der gefährdeten Apparate und Behälter auf kritisch sichere Abmessungen
- Verwendung von Mischer-Absetzern in Mehrstufenausführung als Extraktionsapparate
- Zugänglichkeit der Extraktionsapparate für Probenahme nicht nur an den Ausläufen, sondern auch in einzelnen Apparatestufen
- Verzicht auf ein mechanisches head-end und auf gut ausgebaute Uran- bzw. Plutoniumfeinreinigungs-Anlagenteile
- $\gamma$ -Strahlungsabschirmung für 2 Extraktionszyklen in Form von Schwerbeton (Heiße Zellen), etwa für  $10^5$  Ci 1 MeV-Quanten ausreichend.

Planung und Detail-Engineering der Anlage lag zunächst in den Händen der Ingenieur-Gemeinschaft-Kerntechnik (IGK), wurde aber bald vom Institut für Heiße Chemie in Zusammenarbeit mit einem amerikanischen Berater fortgesetzt. Die Installationsarbeiten wurden von der Firma Kraftanlagen Heidelberg ausgeführt. 1971 wurde der heiße Betrieb begonnen. Die

meisten Anlagenteile versehen bis heute ihren Dienst und führten das Institut zu Erfahrungen und Erkenntnissen, von denen im Folgenden berichtet werden soll. Vorweg sei noch erwähnt, daß bisher sämtliche Experimente im chemischen System des PUREX-Prozesses, d.h. Extraktion mit Tri-butyl-phosphat (TBP), ausgeführt wurden, andere Flüssig-flüssig-Extraktionssysteme kamen nicht zur Anwendung.

In den Jahren 1971 bis 1973 wurden Experimente durchgeführt, die neben dem Bekanntwerden mit der Anlage und der Personalschulung die Klärung von zwei Fragen zum Ziel hatten: erstens das Ausmaß der Zersetzung des Extraktionsmittels in den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlungsfeldern, zweitens die Anwendbarkeit der elektrochemischen Reduktion des Plutoniums im PUREX-Prozeß (Tab.1).

Um die Bildungsrate von Di-butyl-phosphat (DBP) im  $\beta/\gamma$ -Strahlungsfeld zu untersuchen, wurden 1971 erhebliche Mengen Mn-56, ein Radionuklid mit 2,6 Std. Halbwertzeit, zusammen mit Uran und Zirkon als Brennstofflösung verwendet. Die spezifische Aktivität betrug maximal 2 kCi/l, das ist ein Mehrfaches der spezifischen Aktivität einer Lösung von LWR-Brennstoff nach voller Reaktorstandzeit und 1 Jahr Kühlzeit. Nach Durchlaufen eines Extraktionszyklus wurden 20 mg DBP pro Liter Extraktionsmittel bestimmt, ein Wert, der eher harmlos als zu Störungen Anlaß gebend ist.

In einem anderen Vorexperiment wurden 2 kg eines Neptunium-Eisen-Cermets, das als Bestrahlungsprobe im BR2 gewesen war, als Brennstoff benutzt. Das Besondere daran war das erbrütete Pu-238, ein intensiver  $\alpha$ -Strahler, das Material enthielt nahezu 4 g davon. Unter den angewandten experimentellen Bedingungen der Extraktion betrug die Wärmeleistung in der Extraktionsmittelphase 0,3 - 0,4 Wh/l, was wiederum ein Vielfaches dessen ist, was man bei der Wiederaufarbeitung von Leistungsreaktorbrennstoff vorfindet. Auch hier war das Extraktionsverhalten gut. Schlechte Erfahrungen wurden allerdings in dem Produktsammelbehälter für Plutonium nach der Rückextraktion gemacht. Hier hatte sich wegen schlechter Phasentrennung auch Extraktionsmittellösung angesammelt und war während des Stehens über 160 Stunden so weit zersetzt worden, daß ein erheblicher Teil des Plutoniums an DBP gebunden wurde. Zur Rückextraktion des Plutoniums mußten dann Reduktionsmittel eingesetzt werden.

Die Vorexperimente zur elektrochemischen Trennung von U, Pu und Np wurden 1972/1973 ausgeführt. In einem Mischer-Absetzer der Milli-Bauweise mit in die Absetzkammern eingeführten Anoden und dem Apparategehäuse als Kathode, ohne Anwendung eines Diaphragmas, wurden die notwendigen Wertigkeitsänderungen erreicht. Der Trennfaktor von Plutonium im Uranstrom betrug etwa 10<sup>3</sup>. Weiterhin konnte Plutonium auch in Abwesenheit von Uran -typische Bedingung für die Plutonium-Reinigungszyklen - reduziert werden, und zwar so weitgehend, daß die Pu-Verluste weniger als 0,01% ausmachten. Schließlich konnten auch Betriebsbedingungen ermittelt werden, unter denen im Fall einer U/Pu/Np-Trennung das Neptunium als Begleiter hauptsächlich des Urans oder des Plutoniums erscheint.

In den nächsten zwei Tabellen sind die Experimente mit UO<sub>2</sub>-Brennstoff zusammengestellt, was in den Jahren 1974-78 am stärksten interessierte, weil man sich anschickte, die große Wiederaufarbeitungsanlage in Gorleben zu planen. Der Brennstoff kam aus Brennelementen der Leistungsreaktoren in Kahl, Obrigheim und Biblis.

Mit dem 1. Brennstoff (Tab. 2), der einen relativ niedrigen Abbrand von 18 000 MWd/t hatte und nach 2,7 Jahren Kühlzeit aufgearbeitete wurde, wurden frühere Untersuchungen an Brüter-Brennstoffen über die optimale Sättigung des Extraktionsmittels mit Uran fortgesetzt. Die hier angewandten 80% befriedigten zwar insofern, als Feststoffausscheidungen nicht festgestellt wurden, andererseits war die Verdrängung von 5% des Pu in die hochaktive Abfalllösung (HAW) eine nicht akzeptable Folge. Die Abtrennung der Spaltprodukte, gemessen an der spezifischen Aktivität aller  $\gamma$ -Quanten über 100 keV, erfolgte in einem Umfang, der einem Dekontaminationsfaktor von 10<sup>3</sup> bis 10<sup>4</sup> entspricht. Weitere Ergebnisse sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden, damit dieser Kurzvortrag dem weitgespannten Rahmen des Themas einigermaßen gerecht werden kann.

Wichtige Ergebnisse des 2. Experiments, wobei von einem stärker abgebrannten und kürzer gekühlten Brennstoff ausgegangen und das mit einer 70%igen Sättigung des Extraktionsmittels durchgeführt wurde, waren: in den HAW gelangten nur noch 0.1% des Pu, der Dekontaminationsfaktor für die  $\gamma$ -strahlenden Spaltprodukte betrug etwa 10<sup>4</sup>, und auch die U/Pu-Trennung konnte inzwischen besser verstanden und ausgeführt werden.

Im nachfolgenden Experiment konnten erstmals Ergebnisse über die Lösbarkeit von UO<sub>2</sub>-Brennstoff in Salpetersäure ohne jeden Zusatz bei Siedetemperatur, sowie über das Verhalten des Neptuniums bei der Extraktion gewonnen werden. 0,26% des Brennstoffs wurden als Löserückstand ausgewogen und die darin enthaltene Pu-Menge war 0.14% von der insgesamt bestimmten Pu-Menge. Die Analyse des Pu im Löserückstand wurde im Institut für Radiochemie (IRCh) durchgeführt. Dasselbe gilt für die Bestimmungen des Np. Bezogen auf die in der Brennstofflösung festgestellte Np-Menge wurden im HAW 14%, im Uranprodukt 51% und im Plutoniumprodukt des 1. Zyklus 28% wiedergefunden. Die weitere Abtrennbarkeit des Np von U wurde in den Uran-Reinigungszyklen untersucht und dabei Fließschemabedingungen gefunden, mit denen DF(Np) von  $\geq 10^2$  erreicht werden können.

Das zuletzt aufgeführte Experiment war das höchstaktive mit UO<sub>2</sub>-Brennstoff. Dank der Aufgeschlossenheit der Kollegen in Obrigheim und bei den mechanischen heißen Zellen der KfK, wo die Brennstäbe geschnitten wurden, gelang es, Brennstoff nach nur 3/4 Jahr Kühlzeit aufzuarbeiten. Zu diesem Zeitpunkt waren etwa 600 Ci β- und γ-Strahler pro 240 g Uran, bzw. pro 1 l Brennstofflösung vorhanden. (Es sei auf die 2 kCi im 1. Vorexperiment hingewiesen.). Unter diesen sehr heißen Bedingungen gingen nur 0,04% des Pu in den HAW, betrug der DF (γ) immer noch  $1 \cdot 10^3$  bzw.  $3 \cdot 10^3$  und die maximal festgestellte Konzentration von DBP betrug 30 mg/l, nach einmaligem Durchlaufen des Extraktionszyklus. Wichtig waren auch Ergebnisse aus dem 2. Uran-Zyklus, wobei einmal die in ihrer Konzentration unveränderte Produktlösung des 1. Zyklus und zum anderen ein Konzentrat in den Extraktionszyklus eingespeist wurde. In beiden Fällen war die Dekontamination der Spaltprodukte befriedigend dagegen wurde Np nur durch das sogenannte verdünnte Fließschema gut abgetrennt.

Ein weiteres Experiment (Tab. 3) hatte zum Ziel, das von der Fa. KEWA ausgearbeitete erste Fließschema für die geplante Großanlage zur Aufarbeitung von UO<sub>2</sub>-Brennstoff zu erproben. Es gab gute und schlechte Befunde. Gut war im 1. Zyklus die Abtrennung der Spaltprodukte ausgetragen, dagegen fand die U/Pu-Trennung in einem nicht befriedigenden Umfang statt, DF (Pu)  $\leq 8$ . In diesem Abschnitt unterschied sich das KEWA-Fließschema in wichtigen Details von dem Stand der Kenntnisse im IHCh. Bei demselben Experiment war es außerdem erstmals analytisch möglich, die Verteilung des Tritium zu bestimmen. Auch diese Analysen wurden im

IRCh durchgeführt. Schließlich erwies sich das KEWA-Fließschema auch für die Abtrennung des Np im 2. Uran-Zyklus als sehr ungünstig.

In einem weiteren Experiment mit UO<sub>2</sub>-Brennstoff von mittlerer spezifischer Aktivität wurde das Extraktionsmittel rezykliert. Bisher war nur die einmalige Nutzung angewandt worden. Die Rezyklierungshäufigkeit betrug diesmal etwa 3, das ist nicht sehr viel, konnte aber an den deutlich gestiegenen DBP-Konzentrationen verfolgt werden, die maximal 100 mg/l erreichten. Trotzdem wurden die Spaltprodukte sehr gut abgetrennt, der DF-Mittelwert lag wieder bei 104.

In den Zellen der Milli-Anlage ist bis heute kein Mischer-Absetzer, in dem die elektrochemisch gesteuerte U/Pu-Trennung ausgeführt werden kann, installiert. Einen solchen Apparat gibt es nur im anschließenden, nicht gegen  $\gamma$ -Strahlung abgeschirmten Boxenbereich. Das Experiment von 1982 wurde nun u.a. so durchgeführt, daß im Zellenbereich nur ein Zyklus benutzt und dabei keine Pu-Abtrennung vorgenommen wurde. Dies erfolgte vielmehr erst außerhalb der heißen Zellen und im elektrolytischen Mischer-Absetzer EMMA. Auf diese Weise kamen wir den Bedingungen eines 1. Zyklus als elektrochemischen Trennzyklus ein Stück näher. Das Ergebnis war wiederum gut, der DF(Pu) betrug 1·10<sup>4</sup>.

Bei dem letzten Experiment mit UO<sub>2</sub>-Brennstoff ist zunächst hervorzuheben, daß hier ein Brennstoff, der 4 Reaktorzyklen Standzeit aufwies, eingesetzt wurde. Der mittlere Abbrand betrug 43 000 MWd/t. Die Löserrückstandsmenge wurde mit 0,33% ermittelt, das ist ein geringfügiger Anstieg gegenüber den Werten nach 3 Reaktorzyklen. Aus diesem Wert darf jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß der höhere Abbrand höhere Plutoniumverluste mit sich bringt. Ein besonderes Interesse galt der erneuten Untersuchung des Einflusses der Betriebstemperatur im Waschteil des 1. Extraktionszyklus auf das Entfernen des Ruthens. Es wurde eine Erhöhung des DF (Ru) um den Faktor 20 gefunden, wenn man die Temperatur von 30°C auf 60°C erhöht. Schließlich gelang es, die Effektivität der U/Pu-Trennung mit U-IV erneut zu steigern, der Trennfaktor betrug 6·10<sup>3</sup>.

In der Bundesrepublik werden thermische Leistungsreaktoren auch mit Mischoxid-Brennstoff betrieben. Mit deren Wiederaufarbeitung hat sich das IHCH ebenfalls beschäftigt, in der MILLI mit 2 größeren Experimenten (Tab.4). Am Anfang stand wieder die Frage nach der Lösbarkeit. An Brennstoffresten verschiedenster Reaktorgeschichte, aber sämtlich aus dem

KWO, konnte ein Einfluß der Temperatur des Brennstoffs im Reaktor auf die Lösbarkeit nachgewiesen werden. Während der unlösliche Pu-Anteil bei dem nicht abgebrannten Brennstoff bei 20% lag, führte eine größere Stab- leistung (und damit höhere Temperatur) während der Reaktorstandzeit zu kleineren Anteilen nicht lösbarer Plutoniums, in diesem Fall zu minimal 2-3%. Es handelt sich hier um Mischoxid-Brennstoff aus einem sehr frühen Fertigungsverfahren auf der Basis des mechanischen Mischens der Oxide.

Ein nach demselben Verfahren hergestellter, aber zu höheren Werten abgebrannter Brennstoff kam im 2. Experiment zum Einsatz. Hier betrug der ungelöste Pu-Anteil nur noch 1,5%. Im übrigen gab dieses relativ kurz gekühlte Material Gelegenheit zu einem erneuten Belastungstest des Purex-Prozesses. Die Ergebnisse für den Pu-Verlust im HAW (0,3%) und für den mittleren DF ( $\gamma$ ) =  $3 \cdot 10^3$  sind ungünstiger als die bei dem ähnlich aktiven UO<sub>2</sub>-Brennstoff, aber für sich genommen immer noch gut. Auch die DBP-Bildungsrate von  $\leq 40$  mg/l bei einem Durchlauf war nur geringfügig höher als bisher festgestellt. Das Plutonium aus diesem Experiment wurde zur neuerlichen Verwendung als Kernbrennstoff rezykliert und befindet sich inzwischen wiederum im KWO. Im übrigen sollten die Ergebnisse dieses Experiments der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe als Referenz dienen. Wegen des hohen Anteils von ungelöstem Plutonium konnte aber der Brennstoff in der WAK nicht aufgearbeitet werden.

In der MILLI wurden schließlich auch Experimente zur Wiederaufbereitung von Brüterbrennstoffen durchgeführt; zunächst mit Bestrahlungsproben für Brüterbrennstoffe (Tab. 5). Zuerst waren ein Mischoxid, das nach dem Sol-Gel-Verfahren bei der Fa. Gelsenberg mit 20% Pu hergestellt worden war, sowie ein kopräzipitiertes Mischoxid englischer Herkunft mit 15% Pu verfügbar.

Bei beiden Experimenten (1973/74) war noch relativ wenig Erfahrung aus heißen Betriebsbedingungen der Anlage, aber auch mit dem Purex-Verfahren vorhanden. So war bei noch nicht optimierten Bedingungen für die U/Pu-Trennung die 20-fache Menge des Reduktionsmittels U(IV) nötig. Im 2. Experiment wurde bestätigt, daß sich Feststoffausscheidungen als Folge des Ablaufs von Nebenreaktionen durch das Ausmaß der Sättigung des Extraktionsmittels beeinflussen lassen, demonstriert an den weit aus-einanderliegenden Bedingungen von 45 und 85% Sättigung. Außerdem gab es

die erste heiße Bewährungsprobe für die elektrochemische U/Pu-Trennung, die mit Erfolg bestanden wurde.

Nach einer Zwischenzeit von 5 Jahren konnten 1979 die Experimente mit Schnellbrüterbrennstoff wieder aufgenommen werden, allerdings immer noch nicht mit größeren Mengen gleicher Herkunft. Neben dem Sachinteresse des IHCH war als treibende Kraft der Umstand wirksam, daß der hohe Spaltstoffgehalt in Brüterbrennstoffproben manche Institution im Kernforschungszentrum an die Obergrenze ihrer Umgangsgenehmigung hatte kommen lassen. So war sowohl für die heißen Zellen der KfK als auch für das Europäische Institut für Transurane eine Entsorgung nötig, die dann auch geleistet wurde. Bei allen diesen Kurzexperimenten gab es keine Hinweise darauf, daß der Purex-Prozeß Schnellbrüterbrennstoff nicht verkraften könnte. Das ist an den als Beispiel aufgeführten Trennergebnissen abzulesen. Interessant war auch, daß ein Kohlenstoffgehalt von <0.1%, der bei der thermischen Behandlung von U/Pu-Carbonitriden zurückgeblieben war, auf die Extraktion keinen bemerkbaren Einfluß ausübte.

Erst in der jüngsten Vergangenheit wurde Schnellbrüterbrennstoff einheitlich und in größeren Mengen verfügbar, dank des erfolgreichen Betriebs der KNK II (Tab. 6). 3 Experimente wurden bisher mit KNK-Brennstoff durchgeführt, die eingesetzten Materialien unterschieden sich nach Abbrand und Kühlzeit. Dabei stieg die spezifische Aktivität von Mal zu Mal und erreichte im letzten Experiment den von keinem bisherigen Experiment in der MILLI übertroffenen Wert von ca. 700 Ci/ $\beta^+$ /240 g U+Pu. Bemerkenswerterweise waren die wichtigsten Ergebnisse der Experimente von der spezifischen Brennstoffaktivität nicht abhängig. Das gilt sowohl für die Lösbarkeit des Pu, für die Pu-Anteile im HAW und auch für die erzielten DF's. Letztere liegen im Mittel über den 1. Zyklus bei  $10^3$  -  $10^4$ , was mit anderen Worten bedeutet, daß die Abtrennung der Spaltprodukte in den Experimenten in der MILLI bei allen Brennstoffen zu hohen und nur wenig unterschiedlichen Trennfaktoren führte. Das zuletzt aufgeführte Ergebnis von  $DF(Pu)=2 \cdot 10^5$  bei der U/Pu-Trennung mit U(IV) ist ein herausragendes Resultat und wurde durch den Lernprozeß aus vielen Experimenten, durch den hohen Pu-Anteil im Brennstoff und durch verfeinerte Analysentechnik möglich.

## Zusammenfassung

Die sich zuerst stellende Frage bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennstoffe nach dem Purex-Prozeß ist die Lösbarkeit in  $\text{HNO}_3$ . Uranoxidbrennstoffe lösten sich stets bis auf eine Löserückstandsmenge von einigen Zehntel Prozent, in derselben Größenordnung war der Anteil nicht gelösten Plutoniums.

Uranoxid/Plutoniumoxid-Brennstoffe zeigten ein unterschiedliches Löseverhalten, vor allem abhängig von ihrer Herstellungsart. Die am Anfang der 70er Jahre durch mechanisches Mischen der Oxide hergestellten U/Pu-Brennstoffe lösten sich schon vor dem Reaktoreinsatz recht unvollständig (der ungelöste Pu-Anteil betrug ca. 20% bei Brennstoffen für thermische Reaktoren und lag bei Brennstoffen für schnelle Reaktoren noch höher). Mit der Reaktorstandzeit blieben die schlechten Lösbarkeiten in etwa erhalten (das war der Fall bei KNK II) oder verbesserten sich (KWO).

Diese Befunde veranlaßten im übrigen den Brennstoffhersteller zur Entwicklung neuer Produktionsverfahren, sowohl auf der Basis des mechanischen Mischens der Oxide als auch der Kopräzipitation. Die neuen Produkte haben eine unvergleichlich bessere Lösbarkeit in Salpetersäure. Der ungelöste Pu-Anteil vor dem Reaktoreinsatz liegt bei einigen Zehntel % und darunter. Nach der Reaktorstandzeit lagen uns erst wenige Proben vor, und bei diesen war die Lösbarkeit gleich gut geblieben. Ein ähnliches Ergebnis war vorher von dem in England hergestellten kopräzipitierten Brüterbrennstoff erwähnt worden.

Der Purex-Prozeß selbst wurde in der MILLI an Brennstoffen mit hohem Abbrand und kurzen Kühlzeiten untersucht und optimiert. Die zentrale Frage zum Zeitpunkt der Planung der MILLI Mitte der 60er Jahre, ob das Verfahren auch für hochaktive Brüterbrennstoffe mit ihrem großen Plutonium-Anteil anwendbar ist, konnte in den eingangs genannten Randbedingungen der Untersuchungsmöglichkeiten in der MILLI positiv beantwortet werden. Auf folgende Erkenntnisse sei dazu im einzelnen hingewiesen:

- Die Ausscheidung von Feststoffen (der sog. crud) im 1. Extraktionszyklus ist beeinflußbar durch gründliche Klärung der Brennstofflösung und durch chemische Bedingungen der Extraktion, wie Konzentration der HNO<sub>3</sub> und Sättigungsgrad des Extraktionsmittels.
- Die Akkumulation und die Verluste des Plutoniums im Extraktionsbereich wurden in ihrem Umfang und in ihrer zeitlichen Entwicklung ermittelt und bildeten die Basis für die inzwischen ausgearbeitete rechnerische Erfäßbarkeit dieser Vorgänge.
- Die Effektivität der chemischen Trennungen wurde optimiert. Das gilt für die Abtrennung der Spaltprodukte, die Uran-Plutonium-Trennung und auch für die Abtrennung des Np in den Reinigungszyklen.
- Die Zersetzung des Extraktionsmittels TBP wurde unter verschiedenen Bedingungen in ihrem Umfang bestimmt.
- Zur Entfernung von gelöstem und verschlepptem TBP aus wässrigen Phasen konnte ein robustes, auf der Basis von Festbett-Abscheidern arbeitendes Verfahren erfolgreich erprobt werden (Lewapol).

Als Letztes sei noch zusammengefaßt, in welchen Fällen direkte Zuarbeit für den industriellen Partner geleistet wurde. Das begann schon vor Erstellung der WAK mit dem eingehenden Test der für diese Anlage vorgeschlagenen Fließschemata, und zwar gemeinsam und in der damals allein vorhandenen Boxenanlage LABEX im IHCH. 1974/75 wurde das Konzept für eine 1. große Wiederaufbereitungsanlage ausgearbeitet, zusammen mit den Firmen St. Gobain und Uhde/Lurgi. 1977 erfolgte der schon erwähnte Test des sog. KEWA-Fließschemas, 1978 die Revision des Teilprojekts 2 der großen Gorleben-Anlage und 1979/80 die experimentelle Untersuchung des Np-Problems im 2. U-Zyklus der WAK.

Abschließend sei erwähnt, daß die MILLI-Anlage in den nächsten Jahren einige Verbesserungen erfahren soll. Es handelt sich hauptsächlich um

- Austausch der Mischer-Absetzer gegen solche, deren einzelne Misch- und Absetzkammern viel besser zugänglich sind;
- Einbau eines Mischer-Absetzers, mit dem die elektrochemische U/Pu-Trennung im 1. Zyklus durchgeführt werden kann;

- Austausch der Extraktionsmittelwäsche durch eine kleinere und leistungsfähigere Einheit, um die Folgen der Rezyklierung umfassender studieren zu können;
- Verbesserung der Zuverlässigkeit der Dosier-und Leittechnik sowie der Prozeßdatenerfassung.

Alles, was vorgetragen wurde, ist das Ergebnis der Bemühungen sehr vieler Mitarbeiter, hauptsächlich im IHCH, aber auch bei den Heißen Zellen der Kerntechnischen Betriebe, im Institut für Radiochemie und seitens der Hauptabteilung Sicherheit (HS/Ü). Ihnen allen möchten wir unseren Dank aussprechen.

Jahr	„Brennstoff“	Besondere Ergebnisse
1971 (1)	U/Zr/Mn 56 - Nitrat $\leq 2 \text{ KCi } \beta, \gamma/\text{l}$	20 mg DBP/l nach 1 Durchlauf
1971/72 (2)	2 kg Np-Fe-Cermet bestrahlte bis zu einem Aufbau von 0,2 % Pu-238	0,3 - 0,4 Wh pro l Extraktionsmittel Extraktionsverhalten trotz hoher $\alpha$ -Aktivität gut Schlechte Phasentrennung führte zu Pu-DBP-Komplexbildung in erheblichem Umfang
1972/73 (3,4)	U/Pu/Np - Nitrat Elektrochemische Reduktion für Trennung d. Actiniden Rückextraktion von Pu	Trennfaktor für Pu im U $\approx 10^3$ Pu-Reduktion in Abwesenheit von U möglich. Verluste $\leq 0,01\%$ Verbleib des Np sowohl in U als auch in Pu möglich

Jahr	Brennstoff	Besondere Ergebnisse
1974 (7)	5 kg aus VAK (BE N24) 18 000 MWd/t 2,7 Jahre	Extraktion bei 80 % Sättigung : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausfällungen nicht beobachtet</li> <li>• Pu im HAW ca. 5 %</li> </ul> $DF_{\gamma \text{ tot}} \text{ d. 1. Zyklus} : 10^3 - 10^4$
1975 (8)	8 kg aus KWO (BE 104+127) 31 000 MWd/t 1,8 Jahre	Pu im HAW : 0,1 % $DF_{\gamma \text{ tot}} \text{ d. 1. Zyklus} : 10^4$ U/Pu-Trennung im 1. Zyklus mit 9-17 facher U (IV) Menge erreicht $DF(\text{Pu}) = 2 \cdot 10^3$
1975 (9)	8 kg aus KWO (BE 83) 37 000 MWd/t 2,1 y	Löserückstandsmenge : 0,26 % Pu ungelöst von Pu total : 0,14 % Verteilung des Np im 1. Zyklus: HAW 14 %, U 51 %, Pu 28 % Im 2. U-Zyklus $DF(Np) \geq 10^2$
1976 (10)	19 kg aus KWO (BE 87) 33 000 MWd/t 0,7 Jahre	Bei ca. 600 Ci $\beta + \gamma / 240 \text{ g U}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pu im HAW : 0,04 %</li> <li>• <math>DF_{\gamma \text{ tot}} \text{ d. 1. Zyklus} : 1 \text{ bzw. } 3 \cdot 10^3</math></li> <li>• DBP nach 1 Durchlauf : <math>\leq 30 \text{ mg/l}</math></li> </ul> 2. U-Zyklus ohne bzw. mit Zwischenverdampfer führt zu ähnlicher Produktreinheit bzgl. Sp. Pr., guter $DF(Np)$ nur ohne Zwischenverdampfer



URANOXID AUS THERMISCHEN LEISTUNGSREAKTOREN

Jahr	Brennstoff	Besondere Ergebnisse
1977/78 (12)	7,6 kg aus KWO (BE 247+210+213)  35 000 MWd/t  3,3 Jahre  Test d. KEWA-Fließschemas	Extraktion und Scrub gut ausgelegt: Pu im HAW 0,02 %, DF <sub>tot</sub> 1.Zyklus $10^4$  U/Pu-Trennung schlecht konzipiert: DF Pu aus U $\leq 8$ .  Verteilung des Tritium gemessen (IRCh)  2.U-Zyklus für Np ungünstig
1980 (15)	7,4 kg aus KWO (BE 365+317)  31 000 MWd/t  2 bzw. 3 Jahre	Bei Rezyklierung d. Extraktions- mittellösung steigt DBP - Gehalt auf maximal 100 mg/l  DF <sub>g,tot</sub> d. 1.Zyklus trotzdem $10^4$
1982 (19)	5 kg aus KWO (BE 299+365)+Reste  35 000 bzw. 31 000 MWd/t  4 Jahre	Elektrochemische U/Pu-Trennung im 1.Zyklus simuliert, DF (Pu) = $1 \cdot 10^4$
1983 (20)	6,8 kg aus KWB (BE 191) und KWO (BE 299)  43 000 MWd/t  2,8 Jahre	Löserückstandsmenge : 0,33 %  DF Ru-106 im Scrub d. 1.Zyklus 20 × besser bei 60 °C als bei 30 °C  U/Pu-Trennung mit 3 × U(IV) Menge DF (Pu) = $6 \cdot 10^3$



## URANOXID AUS THERMISCHEN LEISTUNGSREAKTOREN

Jahr	Brennstoff	Besondere Ergebnisse
1977 (11)	17 kg aus KWO+VAK BE's 7000 - 26 000 MWd/t 1,5 - 2,5 Jahre	Unlöslicher Pu-Anteil in HNO <sub>3</sub> sinkt mit steigender Brennstableistung: unbestrahlt 15 - 25 %. 200 W/cm 11 - 16 %. 220 W/cm 6 - 8 %. 260 W/cm 2 - 3 %.
1978 (13)	18 kg aus KWO (BE 251) 32 000 (46 000) MWd/t 1,1 Jahre Pilotexperiment für WAK	Unlöslicher Pu-Anteil: 1,5 %. Bei ca. 450 Ci β + γ / 240 g U <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pu im HAW : 0,3 %.</li> <li>• DF<sub>tot</sub> 1.Zyklus : <math>3 \cdot 10^3</math></li> <li>• DBP nach 1 Durchlauf: ≤ 40 mg/l</li> </ul> Rückführung des Pu zur Brennstoffrefabrikation



MISCHOXID AUS THERMISCHEN LEISTUNGSREAKTOREN

Jahr	Brennstoff	Besondere Ergebnisse
1973 (5)	U/Pu-Oxid aus dem Sol-Gel-Verfahren Gelsenberg  Pu-Anteil 20%  unbestraht	Lösbarkeit praktisch vollständig  U/Pu-Trennung erforderte ca. 20-fachen U-IV-Einsatz
1974 (6)	U/Pu-Oxid kopräzipitiert aus England (DFR)  2.7 kg, Pu-Anteil 15%  61000 MWd/t, 7.5 Jahre	Pu ungelöst von Pu ges. < 0.07%  Extraktion bei 45% Sättigung → umfangreiche Ausfällungen Extraktion bei 85% störungsfrei  1. heiße Demo. der elektrochemischen U/Pu-Trennung im 2. Zyklus
1979 (14)	U/Pu-Oxid, mechanisch gemischt (DFR 455, MOL 7B, MOL 7C)  5 kg, Pu-Anteil ≤ 30%  10 - 70000 MWd/t, 5-12 Jahre	Pu im HAW: 0,03%  $DF_{\gamma \text{tot.}}$ d. 1. Zyklus: $10^3 - 10^4$ Elektrochem. U/Pu-Tr., $DF(Pu) = 1 \cdot 10^4$ Entsorgung von HZ und TU
1980 (16)	U/Pu-Nitrid u.-Carbonitrid nach thermischer Behandlung  3,3 kg, Pu-Anteil 20%  10 - 40000 MWd/t, 5-9 Jahre	C-Reste von < 0.1% zeigen keinen Einfluß auf Extraktion

Jahr	Brennstoff	Besondere Ergebnisse
1981 (17)	6,5 kg Core + Blanket (BE 208) 12 000 (18 000) MWd/t 2 Jahre	Brennstoffflöserückstandsmenge 12% Ungelöster Pu-Anteil ca. 30 % Pu im HAW 0,1% $DF_{\text{tot}} \text{ d. 1.Zyklus } 10^3 - 10^4$ Demonstration d. geschlossenen Brennstoffkreislaufs nach Rezyklierung von U und Pu.
1981 (18)	6,5 kg Core + Blanket (BE 202) 32 000 (48 000) MWd/t 1 Jahr	Trotz längerer Reaktorstandzeit praktisch keine Reduzierung der Brennstoffflöserückstandsmenge und des ungelösten Pu-Anteils.
1983 (21)	7 kg Core + Blanket (BE 203) 74 000 (100 000) MWd/t 10 Monate	Lösbarer Pu-Anteil nur wenig verändert Bei ca. 700 Ci $\beta + \gamma / 240 \text{ g U+Pu}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pu im HAW : 0,1%</li> <li>• <math>DF_{\text{tot}} \text{ d. 1.Zyklus} : 10^3 - 10^4</math></li> <li>• DBP nach 1 Durchlauf : <math>\leq 50 \text{ mg/l}</math></li> </ul> U/Pu-Trennung mit U(IV) $DF(\text{Pu}) = 2 \cdot 10^5$



## BRENNSTOFFE AUS DEM KNK II

## ERGEBNISSE AUS DEM UEZ-BETRIEB

K. Eiben, H. Zimmermann,  
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe  
Betriebsgesellschaft mbH

### 1. Einleitung

Der Uranextraktionszyklus (UEZ) ist eine Technikumsanlage zur Erprobung von Apparaten und Verfahrensabläufen für den ersten Extraktionszyklus einer Wiederaufarbeitungsanlage mit einer Tageskapazität von 4 t Schwermetall. Er gehört zu den Großkomponententestständen, die im Auftrage von DWK durch die Entwicklungsabteilung der WAK in Karlsruhe betrieben werden.

Der UEZ wurde in den Jahren 1979/81 im Technikum zur Komponentenerprobung (TEKO) errichtet und im Herbst 1981 in Betrieb genommen(1). Seit Mitte 1982 wird die Anlage mit abgereichertem Uran betrieben.

Der UEZ besteht aus fünf Pulskolonnen, einem Mischabsetzer zur Tritiumabtrennung, zwei Raffinatwäschen, einem prototypischen Mischabsetzer für die Uranreinigungszyklen und einem Mischabsetzer zur Lösungsmittelwäsche (Abb. 1).

Für die Rezyklierung der Produktströme wurden drei Verdampfer eingebaut: zur Uranaufkonzentrierung von wässrigen Lösungen ein Naturumlaufverdampfer ( $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ), ein Vakuumverdampfer mit nachgeschalteter Rektifikation ( $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ ) für die Rezyklierung der Salpetersäure und zur Rückgewinnung von Wasch-Dodekan aus den Raffinatwäschen ein Vakuum-Dünn-schichtverdampfer ( $0,15 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Der Transfer der Lösungen erfolgt in den Prozeßströmen wie in einer Wiederaufarbeitungs-

anlage mit Airlifts. Die installierte Meßtechnik entspricht weitgehend der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage. Für den Ansatz von Säuren wird ein kontinuierliches Verfahren mit statischen Mischern über Dosier- und Regelstrecken angewendet. Für die Erzeugung von Uran-IV stehen zwei diskontinuierlich arbeitende Elektrolyseapparate und für die Zerstörung von Hydrazin eine prototypische elektrolytische Reoxidationszelle (ROXI) zur Verfügung.

Bis heute wurden, z.T. in mehreren Schichtkampagnen, insgesamt 235 t Uran aufgearbeitet, d.h. im Sinne des UEZ mit einem Inventar von 9 t Uran, wurde das Uran ca. 26fach rezykliert. Dieses gilt auch für die anderen Stoffströme. Im Uranbetrieb wurden sowohl im Einzel- als auch im Verbundbetrieb vielfältige Erfahrungen gesammelt, zu denen hier schwerpunktmäßig berichtet werden soll. Ziel der bisherigen Untersuchungen ist es gewesen, die zur Detailplanung erforderlichen Auslegungsdaten zu ermitteln oder die aus früheren Versuchen an kleinen Apparaten ermittelten Daten in den Großkomponenten zu verifizieren. An einigen Beispielen soll über das Erreichte berichtet werden.

## 2. Pulskolonnen

Die fluiddynamischen Untersuchungen an den Pulskolonnen sind sowohl im uranfreien Betrieb als auch mit Uran weitgehend abgeschlossen.

In Einzeltests wurden die Belastungsgrenzen für die fünf Pulskolonnen ermittelt. Sie liegen im Bereich von 31-72  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ .

Die Betriebsparameter, Pulsationsamplitude und -frequenz wurden unter Normalbelastung, Unter- und Überlast eingeschränkt. Darüberhinaus wurden Erfahrungen im Verbundbetrieb der Kolonnen erarbeitet. Stoffaustauschversuche wurden an der HA- und C-Pulskolonne durchgeführt.

Für die C-Kolonne zeigte sich, daß die ursprünglich vorgesehene organisch disperse Betriebsweise nur über kurze Zeiten aufrecht erhalten werden konnte. Die Kolonne flutete aufgrund zunehmender Benetzung der organischen Phase an den Siebböden. Diese Erscheinung trat zeitweise schon nach wenigen Betriebsstunden auf und beeinträchtigte erheblich die Verfügbarkeit der Rückextraktion. Nur durch aufwendige Spül- und Reinigungsoperationen war der Ausgangszustand wieder herstellbar. Die Kolonne wurde daraufhin auf wässrig disperse Betriebsweise umgestellt. Die Phasentrengrenze befindet sich nun im Bodendekanter der Kolonne. Die Flutbelastung der Kolonne verändert sich seither nicht mehr und auch die Trennleistung ist zufriedenstellend. In Abb. 2 sind typische Kolonnenprofile dargestellt für einen Durchsatz von  $2,15 \text{ m}^3/\text{h}$ , einem Phasenverhältnis o:w = 1:1 und unterschiedlichen Pulsparametern. Unter allen Betriebsbedingungen wird die Rückextraktion des Urans aus der organischen Phase bis < 5 mg/l erreicht.

Die Fragen zur Betriebsstabilität der C-Kolonne konzentrieren sich nach diesen Untersuchungen noch auf die Zuverlässigkeit der Messung und Regelung der Phasengrenzschicht. Die Messung, so wird vermutet, könnte durch Grenzschichtablagerungen (MULM) beeinflußt werden. Nach dem heutigen Kenntnisstand bietet jedoch die wässrig disperse, gegenüber der organisch dispersen Fahrweise in der C-Kolonne sowohl verfahrens- als auch betriebstechnische Vorteile.

An der C-Kolonne werden seit Ende 1983 Versuche zur mechanischen Pulsation durchgeführt. Der mechanische Pulsator taucht im oberen seitlichen Pulsrohr in das organische Lö-

sungsmittel ein. Durch einen mit TBP als Hydraulikflüssigkeit angetriebenen Kolben wird die Flüssigkeit im Pulsrohr auf und nieder bewegt. Mit dem mechanisch angetriebenen Pulsator sind die Pulsparameter in einem Bereich variierbar, der durch die Luftpulsation nicht zugänglich ist. Frequenzen bis zu 2,5 Hz sind erzielbar. Inwieweit diese ausgenutzt werden können, ist Gegenstand von Untersuchungen. Es wurde bereits erkannt, daß bei konstanter Pulsationsintensität mit relativ kleinen Amplituden und großen Frequenzen bessere Trennleistungen erzielt werden als bei großen Amplituden und kleinen Frequenzen. Wesentlich für den Einsatz eines mechanischen Pulsators ist jedoch die Einsparung der Pulsluft, ca. 1000 kg/h für die Pulskolonnen im ersten Extraktionszyklus.

An der HA-Pulskolonne wurde der Stoffaustausch unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht. Die HA-Kolonne ist mit Düsenböden ausgerüstet. Sie wird wässrig dispers betrieben. Die Phasentrennung erfolgt im außenliegenden Dekanter. Über das hydraulische Verhalten wurde bereits berichtet. /2/

Bei den Profilmessungen zeigte sich eine mangelhafte radiale Vermischung. Dadurch erstreckt sich der Stoffaustausch über einen weiten Bereich der aktiven Länge der Kolonne. Wie in Abb. 3 zu erkennen ist, wird nur bei einer Amplitude von 25 mm und einer Frequenz von 1 Hz ein voll befriedigendes Ergebnis erhalten. In den anderen Fällen wird zur Uranabtrennung bis 5 mgU/l die gesamte aktive Länge benötigt. Die durch Profilmessungen gewonnenen Erkenntnisse wurden durch Radiotracerversuche mit der Radionuklidtechnik bestätigt, die durch das Labor für Isotopentechnik der KfK an der HA-Kolonne durchgeführt wurden. Zur Verbesserung der radialen Vermischung sollen an Stelle einiger Düsenböden speziell gestaltete Verteilerbleche eingebaut werden. Diese Beobachtungen zeigen, daß Versuche in maßstabgerechten Kolonnen zu Erscheinungen führen können die in den Technikumskolonnen mit 50-100 mm nicht auftreten.

Beim Stoffübergang aus der wässrigen in die organische Phase wird in der HA-Kolonne Wärme freigesetzt. Diese Wärmentwicklung kann als Temperaturprofil gemessen und als leittechnische Information für die Prozeßüberwachung benutzt werden. Ein typisches Temperaturprofil gibt Abb. 4 wieder.

Die HA- und HS1-Kolonnen sind als wässrig dispers betriebene Extraktionsapparate jeweils mit einem außenliegenden Dekanter ausgerüstet. In jeder Kolonne wird am unteren Ende die wässrige Phase zusammen mit ca. 30 % der organischen Phase abgezogen und mit einem Airlift in den außenliegenden Dekanter transferiert. Die Mischphase wird im außenliegenden Dekanter getrennt und die organische Phase zurück in die Kolonne geführt. Die Regelstrecken und Airliftsteuerung zur Entnahme der Mischphase arbeitete zuverlässig. Bei den geplanten MULM-Experimenten soll gezeigt werden, daß das Betriebsverhalten auch bei extremen Bedingungen zufriedenstellend ist.

### 3. Mischabsetzer

Die speziell für extreme externe Phasenflußverhältnisse entwickelten Mischabsetzer zur Raffinatwäsche und Tritiumabtrennung wurden hydraulisch sowohl ohne als auch mit Uranlösungen auf optimales Betriebsverhalten eingestellt. /3/ Der Stoffaustausch wurde für die dreistufigen HAK- und CK-Raffinatmischabsetzer im Verbundbetrieb mit der HA- und C-Kolonne untersucht. Der TBP-Gehalt im HAW und CU sollte in beiden Fällen nach der 3. Stufe < 5 mg/l betragen. Bei einer Ausgangskonzentration im HAW bis 500 mg/l TBP, wovon entsprechend der Löslichkeit ca. 250 mg/l als gelöst, der Rest als Entrainment anzusehen ist, wird das Ziel auch bei Phasenverhältnissen o:w bis 1:100 erreicht. Das TBP wurde auch aus dem uranbeladenen CU im dreistufigen CK Mischabsetzer bis zur Nachweisgrenze (3 mg) abgetrennt.

Der simulierte Rührerausfall als typische Betriebsstörung ist in der ersten Kammer des HAK oder CK-Mischabsetzers mit dem Verlust einer Trennstufe, beim Ausfall in den anderen Kammern mit dem Fluten des Apparates verbunden. Für diese sicher mögliche Betriebsstörung wird noch eine apparative Lösung realisiert werden, die ein Fluten des Apparates verhindert wird.

Ein für die Uranzyklen typischen Mischabsetzer vom Typ BNFL wurde als Rückextraktor getestet. Der Apparat erreicht die erwarteten Rückextraktionswerte, d.h. in zwölf Stufen wird das Uran aus der organischen Phase bei 60°C bis < 5 mg/l zurückexstriahiert. Die Betriebserfahrungen haben hier aber auch gezeigt, daß konstruktive Veränderungen noch zur Betriebsstabilität und auch zur Steigerung der Effektivität beitragen können. Es wurde beobachtet, daß das Betriebsverhalten stabil wässrig kontinuierlich gehalten werden muß, um die Brechzeiten der Phasen kurz zu halten. Auch an diesem Apparat wurden die Auswirkungen von einfachen Betriebsstörungen, wie Rührerausfall oder Ausfall der Temperiereinrichtung auf das Betriebsergebnis untersucht und bewertet.

#### 4. Nebenanlagen

Wertvolle Erkenntnisse wurden beim Betrieb der Nebenanlagen gewonnen. Dieses gilt insbesondere für die In-line Instrumente die im Grundfließbild (Abb. 1) angedeutet sind.

Als Meßprinzipien werden die Dichte/Leitfähigkeit im HAF, die  $\gamma$ -Absorption für den HAP und BXU sowie die nicht disperse Röntgenfluoreszenz (ndR) für HAW und CW eingesetzt. (Abb. 5)

Für die Feedansätze und -kontrolle hat sich die Dichte-/Leitfähigkeitsmessung mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  bei einer Säurekonzentration von 3 Mol und 300 g U/l bewährt.

Die  $\gamma$ -Absorption mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 5\%$  im Bereich von 80 gU/l diente als wertvolle Information für die Prozeßkontrolle. Konzentrationsveränderungen im HAP und BXU wurden frühzeitig erkannt.

Die ndR-Messung sollte im HAW und CW als Schwellenmessung Urandurchbrüche  $\geq 50 \text{ mg/l}$  signalisieren. Im angesprochenen Meßbereich  $<< 50 \text{ mg U/l}$  war die Meßgenauigkeit mit  $\pm 50\%$  trotzdem für die Prozeßführung hilfreich.

Die Betriebserfahrungen mit diesen Geräten werden in eine Weiterentwicklung einfließen, die zum Einsatz der In-line Geräte in den Reinigungszyklen einer Wiederaufarbeitungsanlage führen können.

Die Rezyklierung des Dodekans aus den Raffinatwäschern ist für den UEZ notwendig. Deshalb ist der zuverlässige Betrieb des Vakuum-Dünnschichtverdampfers (Durchsatz 150 l/h; Druck 7-10 mbar) für die UEZ-Entsorgung von größter Bedeutung. Es wurden bisher  $120 \text{ m}^3$  TBP-freies Dodekan aus den organ. Abfällen zurückgewonnen. Das Konzentrat (ca. 90 % TBP/Dodekan) wurde nach Verdünnung auf 30 % und alkalischer Wäsche weitgehend rezykliert. Weder verfahrens- noch apparatechnische Probleme sind aufgetreten. Damit kann die schonende Destillation als echte Alternative dem Adduktverfahren /4/ oder der TBP-Abtrennung mit dem Levapolverfahren /5/ zur Seite gestellt werden. Wesentlicher Vorteil der schonenden Destillation ist, daß keine Fremdchemikalien eingesetzt werden müssen.

## 5. Zusammenfassung

Die Auslegungsdaten für die Extraktionsapparate der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage des 1. Zyklus wurden aus den UEZ-Ergebnissen abgeleitet. Der Verbundbetrieb des UEZ konnte erfolgreich demonstriert werden. Als zukünftige Aufgaben stehen auf dem Programm:

- An- und Abfahrstrategien im Verbundbetrieb
- Untersuchung der Längs- und Radialvermischung mit der Radiotracer-technik
- Abtrennung von Spaltprodukten mit einem repräsentativen Simulatgemisch
- Einfluß von Niederschlägen (MULM) auf den Anlagenbetrieb
- Lösungsmittelwäsche mit Hydrazin und elektro-chemische Zerstörung des Hydrazins mit einer HOXI
- TBP-Abtrennung mit Dampfwäsche.

Diese Programmpunkte werden durch eine Vielzahl kleinerer Aufgaben ergänzt, die aus der Planung der WA 350 an den UEZ-Betrieb herangetragen werden. Aus dem Erfahrungsschatz der zurückliegenden 2,5 Betriebsjahre des UEZ sind nicht nur die abgesicherten Planungsdaten abzuleiten, sondern auch Betriebs-know-how, das in die Betriebshandbücher der WA 350 einfließt.

Dieses know how ist ganz wesentlich in der Geschicklichkeit der Operateure begründet, die es gelernt haben, diese zweifellos komplexe Versuchsanlage sicher und immer effizienter zu betreiben. Die hier vorgetragenen Ergebnisse sind unter hervorragendem Einsatz der ganzen TEKO-Mannschaft entstanden.

Hervorzuheben ist die Mitarbeit der Herren R. Bodier, H. Evers, K. Haberland und P. Schween.

Literaturverzeichnis

- /1/           K.D. Kuhn, A. Sahm  
               KfK-Bericht 3290, Seite 33 1982
- /2/           K. Klonk, H. Evers, H. Zimmermann  
               KfK-Bericht 3290, Seite 168 1982
- /3/           H.Bauer, K. Eiben, H. Evers,  
               L. Finsterwalder, H. Klonk,  
               B. Schieferdecker  
               KfK-Bericht 3290, Seite 149 1982
- /4/           W. Bähr, L. Finsterwalder,  
               H. Hausberger, K. Roth  
               Reaktortagung 1977, Seite 459
- /5/           W. Ochsenfeld, J. Schön  
               KfK-Nachrichten 3, Seite 148  
               Jahrgang 14, 1982

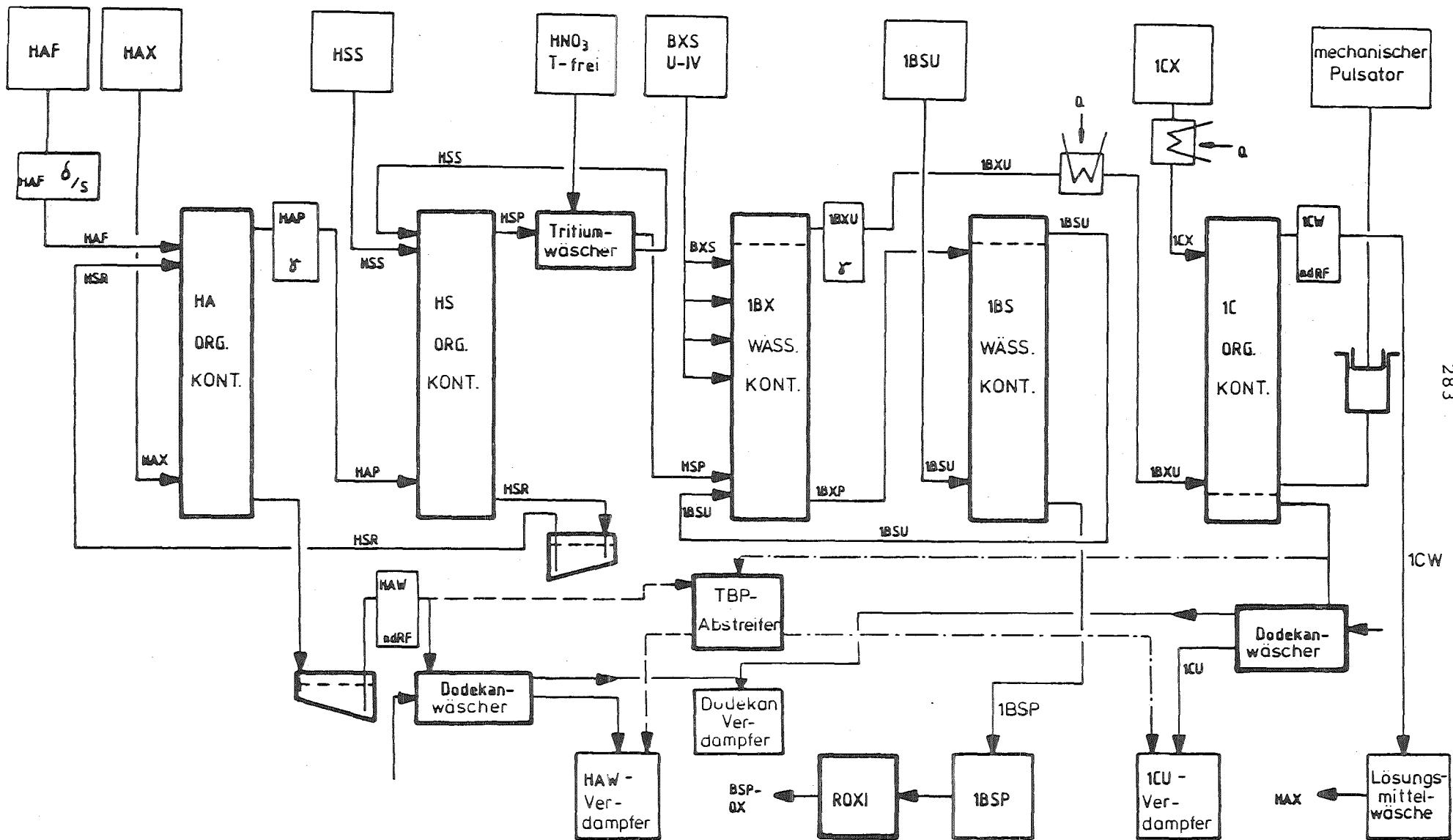


ABB. 1



VEREINFACHTES GRUNDFLIESSBILD FÜR DEN  
1. EXTRAKTIONSZYKLUS DES PUREX-PROZESSES

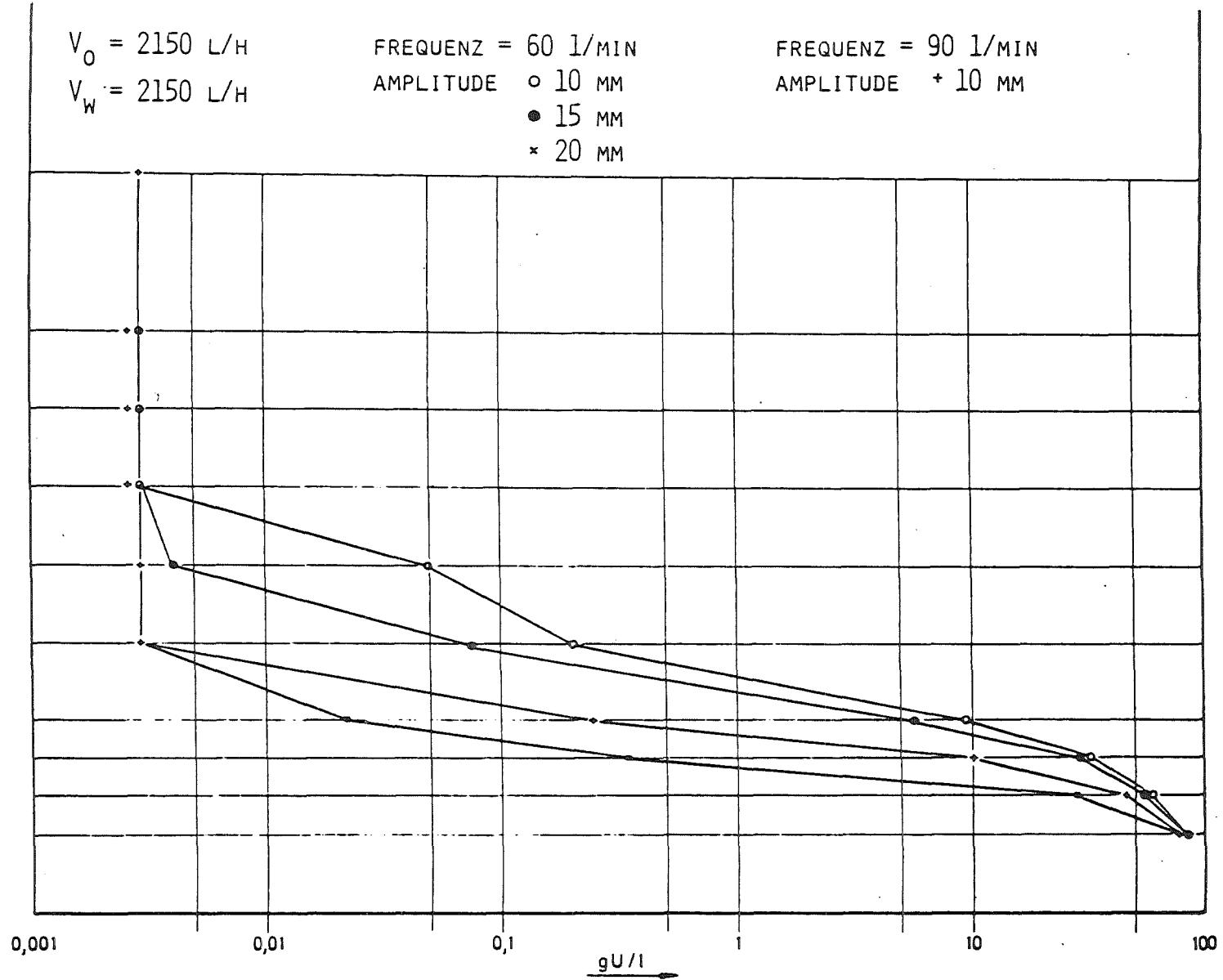
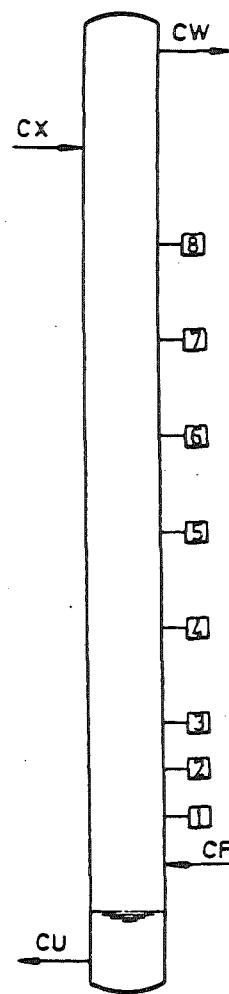


ABB. 2



PROFILMESSUNG C-KOLONNE (U, ORGANISCHE PHASE)

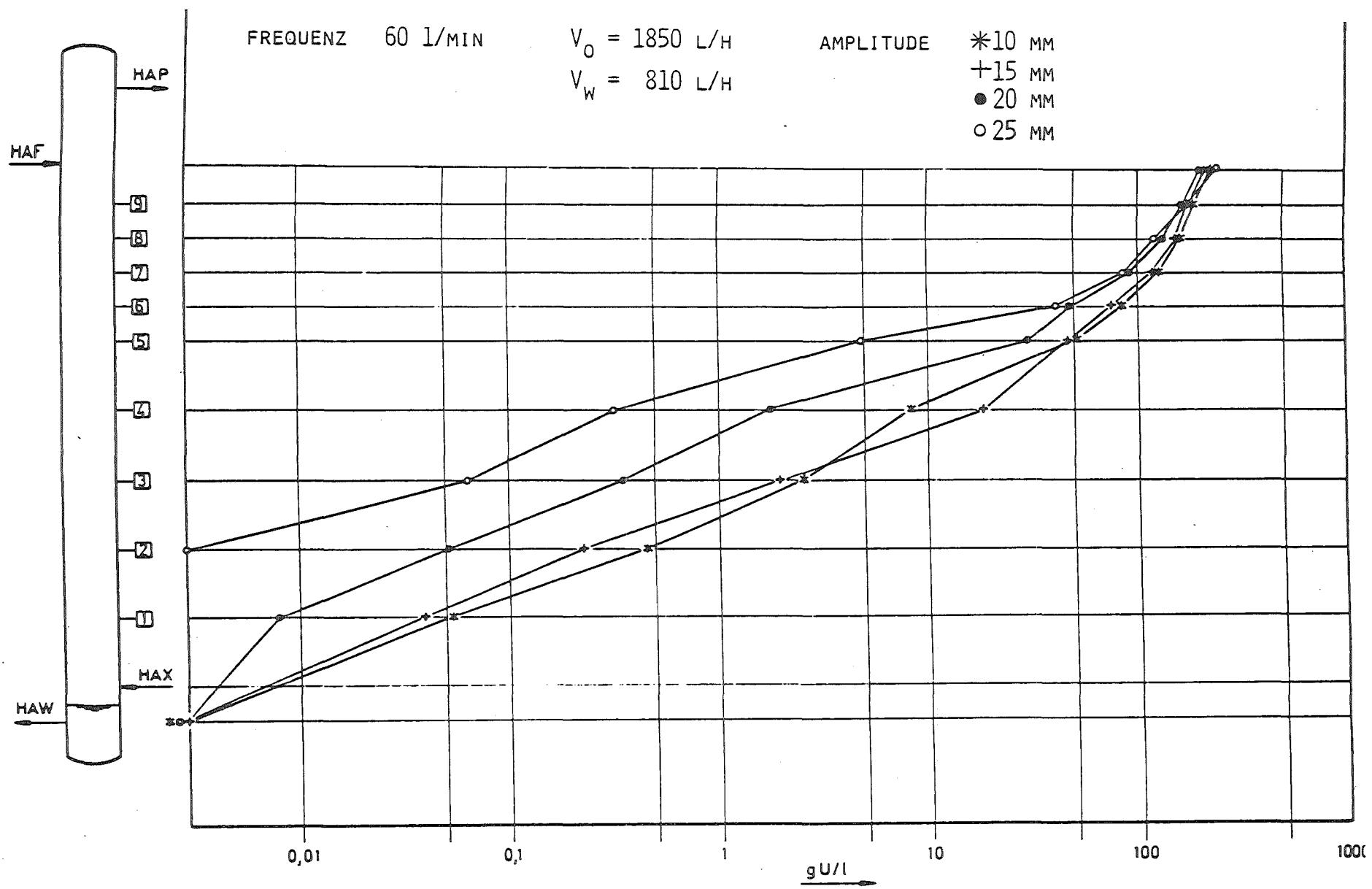


ABB. 3

WAK

PROFILMESSUNG HA-KOLONNE (U, WÄSSRIGE PHASE)

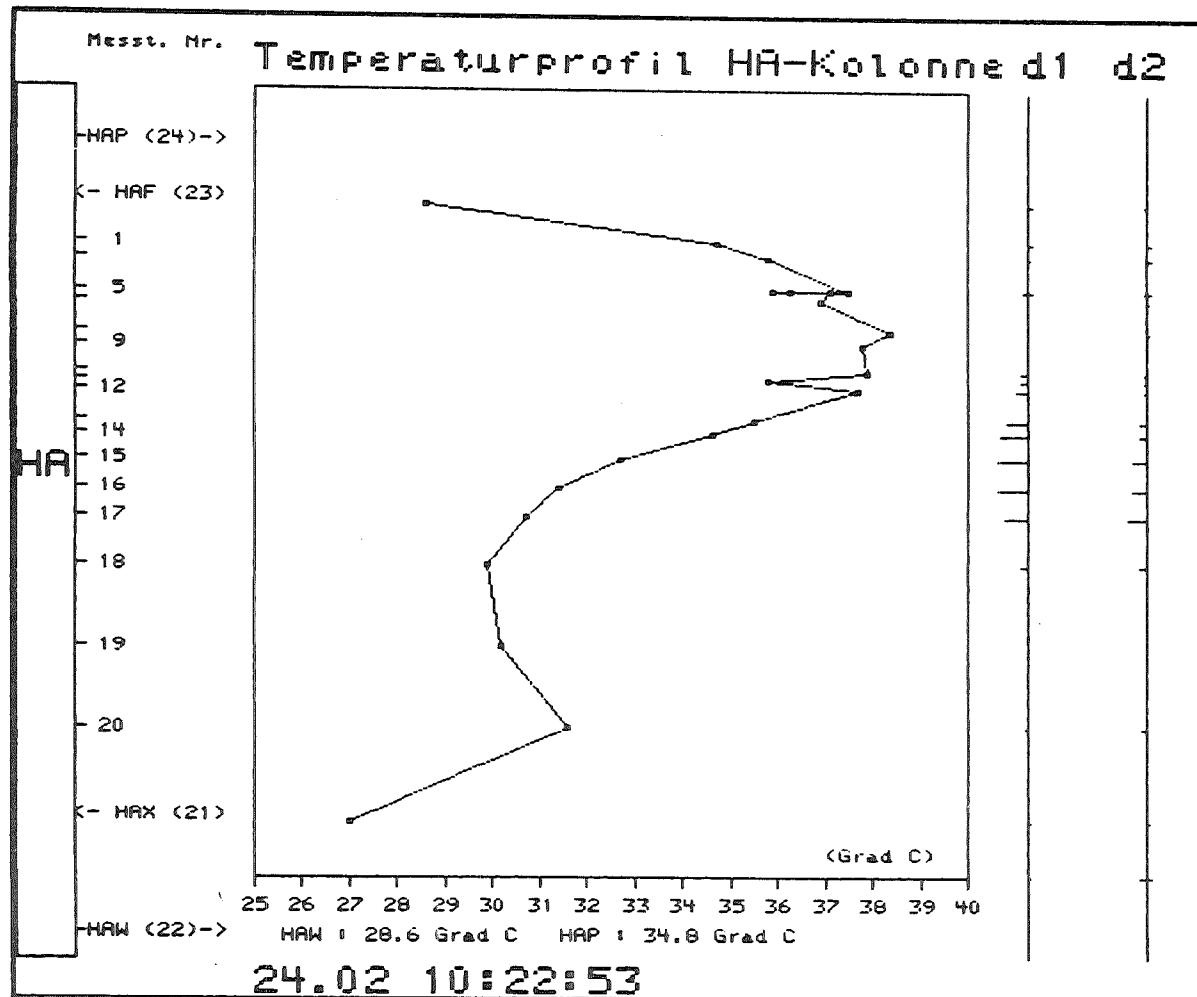


ABB. 4



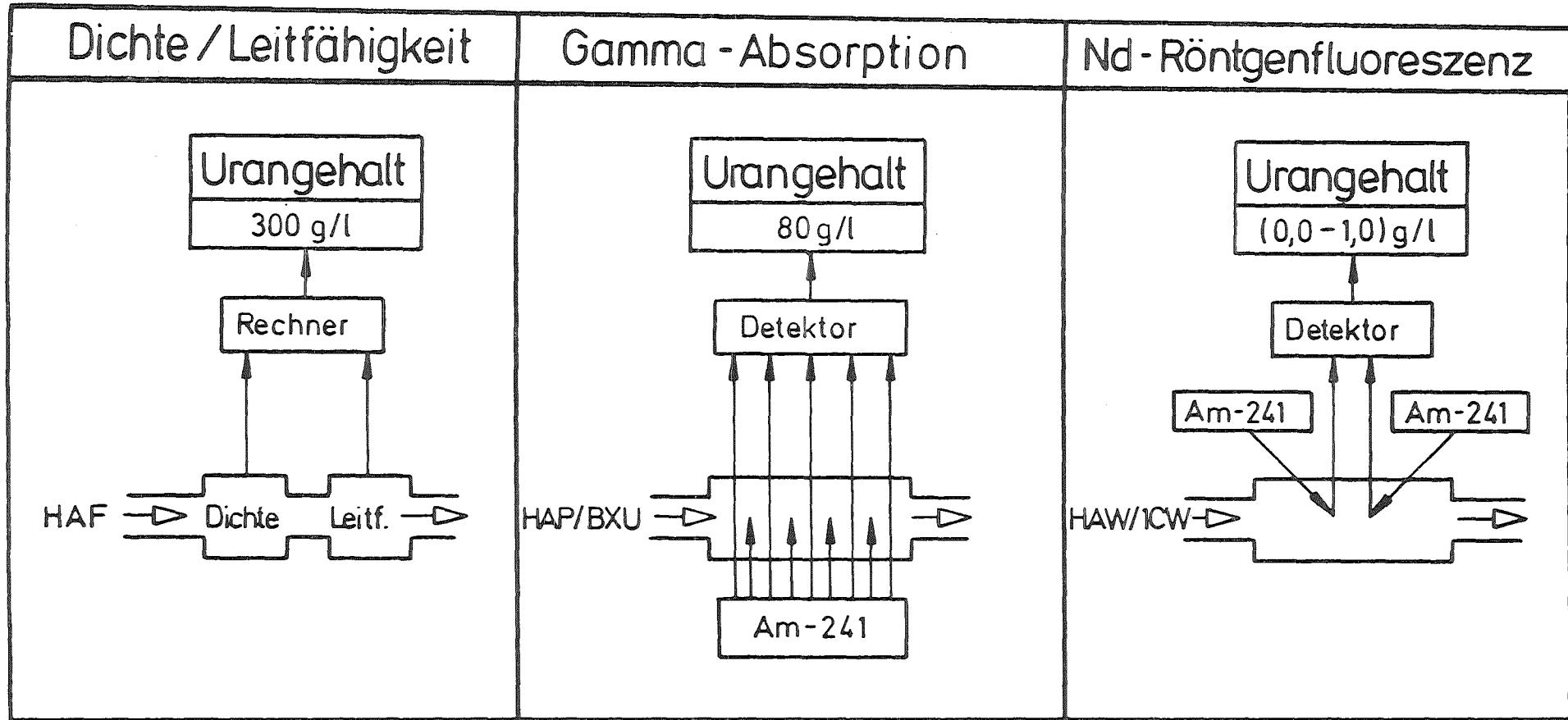


ABB. 5



Das Betriebsverhalten von Pulskolonnen bei großen dispersen und  
kleinen kontinuierlichen Volumenströmen

Hans Schmidt

Institut für Reaktorbauelemente

Einleitung

In Kolonnen fließen zwei gegenseitig nicht mischbare Flüssigkeiten gegeneinander. Eine der Flüssigkeiten enthält mehrere Stoffe in gelöster Form. Die andere Flüssigkeit ist so gewählt, daß sie einen Stoff oder eine Stoffgruppe extrahiert. Im PUREX-Verfahren der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe besteht das Stoffsystem der Extraktion aus Salpetersäure und TBP.

Die organische Phase ist leichter als die wässrige Phase; sie tritt am Fuß der Kolonne ein und fließt infolge von Auftriebwirkung nach oben. Die wässrige Phase nimmt den umgekehrten Weg (Abb. 1). Eine geordnete Gegenströmung und die erforderlichen Übertragungsflächen werden dadurch erreicht, daß eine der Phasen in Tropfen zerlegt wird. Hierzu befinden sich in der Kolonne Einbauten, sog. Lochböden, und desweiteren wird durch das Einleiten einer Pulsation die Flüssigkeitssäule periodisch angehoben und abgesenkt. Auf diese Weise wird eine Tropfenphase erzeugt, die von den Einflußgrößen Volumenströme, Geometrie, Pulsation und Stoffwerte abhängt. Bei den geometrischen Werten ist der Lochdurchmesser  $d_0$ , das Verhältnis Lochfläche zum Kolonnenquerschnitt  $\epsilon_B$  sowie der Bodenabstand  $H_B$  wichtig; bei der Pulsation der Pulshub A und die Pulsfrequenz f.

All diese Parameter beeinflussen die Größe und Häufigkeit der Tropfen und deren Bewegung und bestimmen somit die Trennleistung des Extraktors, indem sie auf die Stoffübertragung und die Fluidodynamik wirken. Das Ziel der hier diskutierten Untersuchungen besteht in der Gewinnung von Auslegungsdaten, um derartige Extraktoren berechnen zu können.

Die Randbedingung hierbei ist durch große Unterschiede der Volumenströme gegeben. Diese Forderung resultiert aus der Vorgabe, die Abfallströme auf ein möglichst geringes Maß zu reduzieren. Damit wird das Gebiet des üblichen

Einsatzes von Pulskolonnen, das charakterisiert ist durch Volumenstromverhältnisse um 1, überschritten und die hier vorgestellten Untersuchungen werden zeigen, daß die Pulskolonne ein geeigneter Extraktor für extreme Flußverhältnisse ist. Es wurden Experimente in unbeladenen und uranbeladenen Phasen bei Variation des Flußverhältnisses bis hin zu 100 durchgeführt, d.h. gegenüber der kontinuierlichen Phase wird die bis zu 100fache Menge an Tropfenphase durch die Kolonne geleitet.

#### Fluidodynamische Größen

#### Experimentelle und rechnerische Ergebnisse

Ein typisches Betriebsdiagramm zeigt Abb. 2. Auf der Abszisse ist die Pulsfrequenz aufgetragen, auf der Ordinate die Summe der Volumenströme der disper sen und kontinuierlichen Phase, die bei konstantem Volumenstromverhältnis von Null bis zum Maximaldurchsatz gesteigert werden.

Man beobachtet drei Betriebsbereiche: den Mixer-Settler-Bereich, den Dispersionsbereich und den instabilen Bereich. Technisch angestrebt wird der mittlere Bereich, weil er durch Abstand zum Fluten und durch hohe spezifische Tauschfläche Betriebssicherheit bietet /1/. Im folgenden soll das Betriebsverhalten, das bei Durchlaufen des waagerecht gepunktet angelegten Bereiches entsteht, näher diskutiert werden. Hierfür ist in Abb. 3 der experimentell bestimmte Verlauf des mittleren Tropfendurchmessers in Abhängigkeit von der Frequenz der Pulsation aufgetragen. Der Gesamtvolumenstrom, also die Summe der kontinuierlichen- und der Tropfenphase ist konstant gehalten. Das Verhältnis der Volumenströme ist zwischen 9 und 99 variiert. Der Pulshub beträgt 15 mm. Die Steigerung der Pulsfrequenz bedeutet, wie in der vorangegangenen Abbildung gezeigt, eine Steigerung der in die Kolonne eingebrachten Pulsin tensität. Diese führt zu einer Abnahme des mittleren Tropfendurchmessers. Ein Wiederanstieg in der Tropfengröße wird im instabilen Betriebsbereich der Kolonne beobachtet, dies ist durch vermehrte Tropfenkoaleszenz bei großer Tropfenanzahl, also hohem Holdup verursacht. Die Kreuz- und Kreis-Symbole kennzeichnen den Einfluß des scharfkantig gebohrten Loches und des düsen förmig gezogenen Loches. Die geometrischen Abmessungen sind gleich und man sieht, daß annähernd gleiche Ergebnisse in der Tropfengröße erzielt werden. Der Einfluß des Flußverhältnisses auf die Tropfengröße ist gering, so daß die Angabe von Mittelwerten des Parameterfeldes (9-99) zulässig ist.

Die Änderung des Lochdurchmessers von 4 auf 5 mm führt bei gleichem Lochmittabstand zu einer erheblichen Steigerung der querschnittsbezogenen Freifläche. Dieser Schritt verursacht ein unerwartetes Ergebnis, denn obwohl nur wenig mehr als die Hälfte des Kolonnenquerschnitts durch die Böden versperrt wird, werden kleine Tropfendurchmesser gemessen.

Hierfür kann die Ursache darin gesehen werden, daß der zwischen den einzelnen Löchern verbleibende schmale Steg der Kolonnenböden den Gradienten der für die Tropfenbildung maßgebenden Scherströmung steiler macht, wodurch kleinere Tropfen gebildet werden. Oder aber, daß speziell größere Tropfen an den Stegen infolge einer Maschennetzwirkung einfach zerteilt werden.

Bei der Erstellung einer rechnerischen Beziehung für der mittleren Tropfendurchmesser wird von einer Dimensionsbetrachtung ausgegangen /2/.

Die Vorstellung, daß Stoffwerte, Pulsation und Bodengeometrie von Einfluß auf die Tropfengröße sind, führt zu den Kenngrößen  $Re$ ,  $Fr$ ,  $We$  (Abb. 4, oben). Die beeinflussende Geschwindigkeit ist mit der Pulsfrequenz  $f$  und dem Pulshub  $A$  gebildet. Dichte  $\rho$  und Zähigkeit  $\mu$  sind auf die kontinuierliche Phase bezogen. Der Geometrieeinfluß ist in der Konstante  $C$  enthalten.

Den Verlauf der berechneten Tropfengröße (Gl. 1) zeigt die unterbrochen gezeichnete Kurve in Abb. 3. Die Bodengeometrie von 4 mm Lochdurchmesser und 29 % Freiflächenanteil wird recht gut beschrieben. Dies gilt jedoch nicht für den großen Lochdurchmesser (5 mm) und den hohen Freiflächenanteil von nahezu 50 %.

Der Einfluß der Volumenströme auf den Tropfendurchmesser ist selbst bei extremer Verschiebung des Flußverhältnisses gering. Er ist jedenfalls von so untergeordneter Bedeutung, daß ein Einbeziehen in bestehende Ausdrücke nicht erforderlich erscheint.

Bezüglich der Wirkung der Bodengeometrie auf  $d_{32}$  zeigt sich, daß zwischen scharfkantigem Einlauf und düsenförmigem Trichter kein großer Unterschied besteht. Die Wichtigkeit des Einflusses der Lochform in einer Geometriekonstanten scheint somit gerechtfertigt.

Der Bodenabstand, d.h. die Anzahl der Böden bei vorgegebener Kolonnenlänge, wird in der Tendenz richtig erfaßt, wie hier nicht diskutierte Experimente zeigen.

Allgemein kann festgehalten werden, daß die beobachteten Tendenzen im wesentlichen richtig beschrieben werden und daß die Übereinstimmung in den Zahlenwerten zwischen Experiment und Rechnung überwiegend gut ist.

Bei der Berechnung des Holdup wird von der Relativgeschwindigkeit der gegenüberströmenden Flüssigkeiten ausgegangen (Abb. 4, unten). Die Geschwindigkeiten  $u_d$  und  $u_c$  ergeben sich aus den auf den Kolonnenquerschnitt bezogenen Volumenströmen. Die Division durch die jeweiligen Volumenanteile in der Kolonne führt auf die sog. integralen Fließgeschwindigkeiten der beiden Phasen. Da sie gegeneinaner gerichtet sind, ergibt deren Addition die Relativgeschwindigkeit  $v_r$ . Ausgangspunkt für die Bestimmung der Relativgeschwindigkeit ist das Stokes'sche Gleichgewicht zwischen Zähigkeits- und Auftriebskräften /3/.

Nun hat man es aber in der Kolonne nicht mit einem Einzeltropfen, sondern mit einem Tropfenschwarm zu tun, wobei der Schwarm so dicht gepackt ist, daß gegenseitige Beeinflussung besteht. Dieser Umstand wird durch das Einführen einer Mischdichte anstelle der Dichte der kontinuierlichen Phase berücksichtigt /4/. Dabei ist  $\rho_m$  wieder mit den Volumenanteilen an disperter und kontinuierlicher Phase gebildet. Auf diese Weise erhält man eine als Relativgeschwindigkeit aufzufassende charakteristische Geschwindigkeit, die linear vom Holdup abhängt.

Die Gleichung für  $v_o$  ist in dimensionsloser Form gegeben. Auf der rechten Gleichungsseite enthalten die drei letzten Klammerausdrücke ausschließlich Stoffwerte. Im zweiten steht als geometrische Größe der Lochdurchmesser; der erste enthält die Dissipationsleistung  $\Psi$ , das ist die pro kg-Kolonnenmasse durch Pulsation an den Kolonnenböden dissipierte Leistung. Er ist aus Druckverlustbetrachtungen von Blendeströmungen abgeleitet. Neben dem freien Flächenverhältnis  $\epsilon_B$  ist als weiterer Geometriewert der Bodenabstand enthalten, der durch Cartridgelänge  $H_c$  und Bodenzahl  $N$  gegeben ist.  $C_o$  ist die Blenden-durchflußzahl ohne Ein- und Auslaufbegrenzung.

Das Einsetzen des Ausdruckes für  $v_o$  in die Ausgangsgleichung führt zu einer kubischen Bestimmungsgleichung für den Holdup (Gl. 2).

Die Steigerung der Pulsfrequenz führt, wie zuvor diskutiert, zu einer Zunahme der in die Kolonne eingebrachten Bewegungsenergie und verursacht eine Abnahme der Tropfengröße. Kleinere Tropfen geraten durch verringerte Auftriebsgeschwindigkeit verstärkt unter den Einfluß der sinusförmig auf und nieder schwingenden Flüssigkeitssäule. Ihre Verweilzeit nimmt zu, der Anteil an Tropenphase in der Kolonne wächst.

Diese Tendenz der stetigen Zunahme des Holdup bei Steigerung der Pulsfrequenz zeigen die in Abb. 5 aufgetragenen Meßwerte. Bei konstant gehaltenen Volumenströmen ist die Geometrie der Böden variiert. Die Meßergebnisse unterscheiden sich bezüglich ihres Verlaufes und teilweise in den Absolutwerten im untersuchten Parameterfeld kaum. Bei Holdup-Werten um 40 % wird der Dispersionsbereich verlassen und der instabile Betriebsbereich erreicht.

In dem für die technische Anwendung interessanten Bereich zwischen 0,7 und 1,4 Hertz, stimmt die Rechnung mit dem Experiment gut überein. Dies gilt für den Sieb- und Düsenboden mit 29 % Freifläche. Der große Lochdurchmesser mit hohem Anteil an freier Fläche führt auch hier zu schlechter Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung, wie schon bei der Diskussion der Tropfengröße festgestellt wurde. Die zwischen den Löchern verbleibenden, dünnen Stege wirken eher wie ein Maschennetz, an dem die Tropfen zu kleineren Tropfengrößen verschoben werden. Dies hat zur Folge, daß trotz geringer Ver-sperrung relativ hohe Holdup-Werte gemessen werden; jedenfalls deutlich höher als sie die Rechnung voraussagt. Die zugrundeliegende Vorstellung parallelgeschalteter Blenden im Kolonnenboden beschreibt offensichtlich nicht voll den physikalischen Sachverhalt.

Bei den in der Abbildung nicht dargestellten Parametern, Volumenströme und Bodenabstand ist die Übereinstimmung gut. Selbst bei den durch hohe Holdup-Werte gekennzeichneten großen Volumenstromverhältnissen von 24, 49 und 99 liefert die Rechnung nahezu den gleichen Zahlenwert wie das Experiment. Auch die bei Verdoppelung des Bodenabstandes gemessene Abnahme im Holdup wird in der Tendenz richtig und teilweise mit fast identischen Zahlenwerten durch die Rechnung wiedergegeben.

Eine aus dem mittleren Tropfendurchmesser und dem Holdup zusammengesetzte Größe ist die spezifische Tauschfläche, die für die Berechnung der Stoffübertragung wichtig ist. Die Definition dieser volumenbezogenen Fläche mit der Dimension  $\text{cm}^2 \text{ pro cm}^3$  ist durch Gleichung (3) in Abb. 6 gegeben.

In dieser Abbildung sind auf der Abszisse zwei Maßstäbe aufgetragen, nämlich das Verhältnis der Volumenströme und die sich dabei in der Kolonne einstellende spezifische Tauschfläche. Die paarweise Zuordnung der jeweiligen Abszissenwerte zeigt das zu erwartende Ergebnis: den Anstieg der Tauschfläche mit dem Volumenstrom der dispersen Phase. Dieser ist bei Flußverhältnissen zwischen 3 und 25 signifikant, erfährt jedoch bei großen Flußverhältnissen keine deutliche Steigerung mehr.

Der Vergleich zwischen den experimentellen Werten und den mit den eben diskutierten Korrelationen gewonnenen Rechenwerten ist graphisch dargestellt. Man sieht, daß die betrachteten Einflußgrößen bis auf den großen Lochdurchmesser richtig erfaßt sind. Die Abweichungen liegen < 10 %, was bei der Komplexität der Zweiphasenströmung als ein wirklich befriedigendes Ergebnis anzusehen ist.

Der Gültigkeitsbereich liegt bei einer Pulsamplitude von  $A = 15 \text{ mm}$  im Frequenzfenster  $f = 0,8 - 1,3 \text{ s}^{-1}$ . In diesem Bereich arbeitet die Kolonne im als Dispersionsbereich bezeichneten Betriebszustand. Die angegebenen Beziehungen haben auch noch Gültigkeit, wenn man den Pulshub auf 5 mm absenkt und die Pulsfrequenz auf 3 Hz steigert. Die Schwankungsbreite der Stoffwerte kann dabei bei 10 % liegen, womit der Bereich der Raumtemperatur abgedeckt ist.

Auf eine bessere Anpassung im Bereich großer Freifläche der Kolonnenböden wurde bisher verzichtet, da diese Parametervariation weder in den Maximaldurchsätzen noch im Betriebsverhalten bessere Ergebnisse brachte. Eher ist das Gegenteil der Fall, die Kolonne entwickelt mehr Eigenleben und ist im fluiddynamischen Verhalten instabiler, so daß die Anwendung dieser Geometrie im vorliegenden Stoffsystenm nicht empfohlen werden kann. Dies wird in der nachfolgenden Diskussion der Vermischungsvorgänge noch deutlicher werden.

In Abb. 7 ist die Vermischung der kontinuierlichen Phase in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit aufgetragen. Bedingt durch die geringen Volumenströme der kontinuierlichen Phase sind die Geschwindigkeiten sehr gering, so

daß man sich eine durch die Pulsation auf und ab bewegte, nahzu stehende Wassersäule vorstellen kann. Auf der Ordinate ist die experimentell bestimmte Kenngröße der Vermischung - die Peclet-Zahl - aufgetragen sowie der aus der Fließgeschwindigkeit und dem Parameter  $Pe_c$  berechnete Transportkoeffizient  $E_c$ .

Große Pe-Zahl bedeutet geringe Vermischung; im Falle der Propfen- oder Kolbenströmung geht Pe gegen  $\infty$ . Hohe Vermischung führt zu geringen Pe-Zahlen, die durch Anordnung im Nenner folgerichtig zu großen Vermischungskoeffizienten führen. Mit steigender Fließgeschwindigkeit nimmt der Einfluß der Vermischung ab, die Pe-Zahlen steigen (Gl. 4). Dies stimmt umgekehrt mit der physikalischen Vorstellung überein, daß bei großen Flußverhältnissen, also geringen kontinuierlichen Volumenströmen, die Vermischung groß wird /5/.

In der Abbildung sind drei unterschiedliche Betriebsweisen dargestellt. Die Pluszeichen-Symbole zeigen die Vermischung ohne Anwesenheit von Tropfen, also die Vermischung, die durch Pulsation und Kolonnenböden verursacht wird. Die Vermischung steigert sich um den Faktor 3 bei Anwesenheit der Tropfenphase, wie die Kreuz-Symbole zeigen. Generell kann man daraus die Vorstellung ableiten, daß die Vermischung zu etwa 1/3 aus Pulsation und Einbauten und zu 2/3 aus dem Tropfengegenstrom zusammengesetzt ist.

Mit der Vergrößerung des Freiflächenanteils verlieren die Böden ihren absperrenden, ordnenden Charakter, was zu einer beträchtlichen Steigerung der Vermischung führt, wie die Quadrat-Symbole zeigen.

Die Vermischung des Tropfenschwamms in der Kolonne wird durch den Parameter  $Pe_d$  und den Koeffizienten  $E_d$  charakterisiert, die in Abb. 8 über dem Verhältnis der Volumenströme aufgetragen sind. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Phase ist die Vermischung der dispersen Phase praktisch nicht von den Volumenströmen beeinflußt /6/.

Bei einem Pulshub von 15 mm und einer Pulsfrequenz von 1 Hz wird für die Siebbodencartridge mit 4 mm Lochdurchmesser eine mittlere Tropfenschwarmgeschwindigkeit von 50 mm/s gemessen. Bei einem Abstand zwischen den einzelnen Böden von 50 mm bedeutet dies, daß der Inhalt der Tropfenphase im jeweils durch zwei Böden begrenzten Reaktionsraum pulsweise durch die Kolonne gefördert wird. Dieser Zustand führt zu großen  $Pe_d$ -Zahlen, also zu geringer

Vermischung, und daraus folgend ergeben sich geringe Vermischungskoeffizienten  $E_d$ , wie die Kreuz-Symbole zeigen.

Ähnlich wie in der kontinuierlichen Phase, liefert der Düsenboden auch in der dispersen Phase die höheren Vermischungswerte gegenüber dem Siebboden. Die Erklärung liegt in den etwas höheren Holdup Werten und geringfügig kleineren Tropfendurchmessern des Düsenbodens bei gleicher Pulsation und gleichen Volumenströmen. Daraus folgt eine, gegenüber den Siebböden kleinere, mittlere Schwarmgeschwindigkeit der Tropfen, was zu einer stärkeren Vermischung führt, wie die Kreis-Symbole zeigen.

Die Quadrat-Symbole stehen für die Siebbodencartridge mit dem großen Lochdurchmesser, und ähnlich wie in der kontinuierlichen Phase wird auch hier eine Zunahme der Vermischung beobachtet.

Darüber hinaus wächst die Vermischung in der Tropfenphase bei Steigerung der Pulsfrequenz, wenn man gleichzeitig den Pulshub im gleichen Verhältnis herabsetzt. Dies weist auf einen Zusammenhang zwischen Bodenabstand und Pulshub und zeigt, daß die Pulsation keine beliebig handhabbare Betriebsvariable ist.

### Stoffübertragung

#### Experimentelle und rechnerische Ergebnisse

Die Bilanz der Stoffströme an einem Kolonnenelement h setzt sich zusammen aus den konvektiven Stoffströmen, den Vermischungsvorgängen in der Kolonne und dem Stoffübergang in die andere Phase (Abb. 9). Zur Berechnung der Kolonnenhöhe ist demnach die Kenntnis von Stoffübergangskoeffizienten und Verteilungsgleichgewichten, also eher chemischen Größen, und von volumenbezogenen Tauschflächen und Vermischungskoeffizienten, d.h. der Hydraulik zuordenbare Größen, erforderlich.

Im folgenden werden nach dem Dispersionsmodell (Gl. 5) berechnete Konzentrationsprofile /7/ mit gemessenen Konzentrationsverläufen verglichen, wobei die zuvor diskutierten fluiddynamischen Größen die Grundlage der Rechnung bilden. Es werden zwei Arten der Stoffübertragung betrachtet: Der Übergang von  $\text{HNO}_3$  aus der Wasserphase in die organische Phase und das Auswaschen von Deuterium aus der organischen Phase.

Abb. 10 zeigt die  $\text{HNO}_3$ -Verteilung in beiden Phasen in Abhängigkeit von der Kolonnenhöhe. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den experimentell gewonnenen Konzentrationsverlauf. Am Kopf der Kolonne tritt 1,1 molare Salpetersäure ein; am Fuß säurefreie organische Phase, die in Tropfenform die Kolonne nach oben durchströmt. Dabei nehmen die Tropfen aus der umgebenden Wasserphase Säure auf; dies führt zur Anreicherung der Tropfenphase und zur Abreicherung der kontinuierlichen Phase. Der Verlauf der beiden Konzentrationen wurde bei einem neunfach höheren Volumenstrom der dispersen Phase mit Siebböden von 4 mm Lochdurchmesser und 29 % Freiflächenanteil gemessen.

Die unterbrochenen Kurvenzüge geben den nach Gl (5) berechneten Konzentrationsverlauf wieder. Für den Stoffübergangskoeffizienten wird dabei eine Beziehung verwendet, die von dem Gradienten der Gleichgewichtskonzentration der Salpetersäure abhängig ist /8/. Die Verteilungsgleichgewichte werden durch ein numerisches Modell /9/ berechnet.

Die beiden gepunkteten Kurven geben den berechneten Konzentrationsverlauf bei idealisierter Propfenströmung, also ohne Berücksichtigung der axialen Vermischung beider Phasen wieder. Der senkrechte, parallele Verlauf am Kolonnenfuß weist darauf hin, daß der Stofftausch praktisch abgeschlossen ist. Für den idealisierten Fall der Propfenströmung wäre die Kolonne demnach richtig dimensioniert.

Dies gilt jedoch nicht für den praktischen Fall, d. h. bei Berücksichtigung der Vermischungsvorgänge, wie der Verlauf der unterbrochenen Kurven zeigt. Die Abweichung zu den gepunkteten Kurven ist erheblich, womit der Einfluß der Minderung der Trenneffektivität durch axiale Vermischung deutlich wird. Rechnung und tatsächlicher Konzentrationsverlauf stimmen für den großen Volumenstrom der organischen Aufnehmerphase gut überein; für den sensibleren kleinen Volumenstrom der Abgeberphase bestehen Abweichungen bei richtiger Wiedergabe der Tendenz.

Das Beispiel einer Tritiumwäsche des organischen, uranbeladenen Produktstromes zeigt Abb. 11. In dem Experiment wird Deuterium zur Simulation von Tritium verwendet, das sich in der organischen Tropfenphase infolge von Wasser- und Säurelöslichkeit des TBP befindet /10/. Die organische Phase tritt mit einer vorgegebenen Eintrittskonzentration in die Kolonne. Am Kopf der

Kolonne tritt frische, unbeladene Säure ein. Die wässrige Phase ist demnach die Aufnehmerflüssigkeit und die organ. Phase die Abgeberflüssigkeit.

Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den experimentellen Konzentrationsverlauf. Auf ihrem Weg durch die Kolonne reichert sich die Waschphase mit Deuterium aus der entgegenströmenden, organischen Tropfenphase an. Wie der Verlauf der Kurven zeigt, ist der D<sub>2</sub>-Übergang im unteren Kolonnenteil bei großen Konzentrationsunterschieden wirkungsvoll; auf einem relativ kleinen Kolonnenabschnitt wird viel Deuterium aus der organischen Phase ausgewaschen. Im oberen Kolonnenteil verlangsamt sich die Stoffübertragung; bei geringem treibendem Gefälle nehmen die erforderlichen Kolonnenlängen die Größenordnung von Metern an.

Für die 4 m lange Kolonne ist jedoch das Ergebnis recht beachtlich, denn obwohl dem geringen Volumenstrom an Waschphase von 8 l/h der 24fache Strom an organischer Tropfenphase gegenübersteht, ist die Austrittskonzentration um den Faktor 63 geringer als die Einrittskonzentration.

Bei vorgegebenen Einrittskonzentrationen beschreibt die Rechnung die Ausgangskonzentrationen recht gut. Störend ist die starke Betonung des Konzentrationssprungs am organischen Eintritt, der experimentell wie numerisch schwierig zu erfassen ist.

#### Zusammenfassung

Der derzeitige Kenntnisstand im PUREX-spezifischen Stoffsystem beruht auf Versuchen in Kolonnen von 100 mm Innendurchmesser und 4 m Länge. Abweichend vom bisherigen industriellen Einsatz wurden für die speziellen Betriebsbedingungen hoher Volumenströme der dispersen Phase und geringer Volumenströme der kontinuierlichen Phase experimentelle Ergebnisse für Tropfengröße, Holdup und axiale Vermischung gewonnen. Die daraus abgeleiteten Korrelationen für den Holdup und den mittleren Tropfendurchmesser erlauben die Berechnung der für die Stoffübertragung wichtigen spezifischen Tauschflächen. Bezüglich der axialen Vermischung können mit den bisherigen Ergebnissen quantitative Angaben über Größe und Tendenz bei den angestrebten, extremen Flußverhältnissen gemacht werden.

Das Ziel der Dimensionierung von Kolonnen kann nunmehr angegangen werden, wie die Berechnungen der Konzentrationsprofile zeigen. In Versuchen mit Kolonnen größeren Durchmessers muß die Gültigkeit der bisherigen Aussagen überprüft werden, um eine gesichertere Maßstabsvergrößerung vornehmen zu können und die Endziele Dimensionierung von Kolonnen und Dokumentation deren Einsetzbarkeit zu erreichen.

Experimente, die bei CEA in Frankreich in den 70er Jahren gemacht wurden, weisen darauf hin, daß bei Vergrößerung der Kolonnenlänge mit keinen Überraschungen zu rechnen ist. Offen ist das Betriebsverhalten bei Kolonnendurchmessern im Industriemaßstab von 200 und 300 mm. Diesem scale up gilt die zukünftige Arbeit. Die bisher gewonnenen Erfahrungen weisen jedenfalls die Pulskolonne als geeigneten Extraktor zur Bewältigung extremer Flußverhältnisse aus.

#### Literatur

- /1/ H. Schmidt, H. Miller:  
Betriebsbereiche, Holdup, Tropfengröße und axiale Vermischung gepulster Bodenkolonnen bei hohen dispersen und geringen kontinuierlichen Volumenströmen; KfK-Nachrichten, Jahrgang 14, 3/82, S. 154-165
- /2/ S.J. Kagan, M.E. Aerow, V. Lonik, T.S. Volkova:  
Some Hydrodynamic and Mass-Transfer Problems in Pulsed Sieve-Plate Extractors; Intern. Chem. Engineering (1965) Vol. 5, No. 4
- /3/ R. Gayler, N.W. Roberts, H.R.C. Pratt:  
A Further Study of Hold-up in Packed Columns; Trans. Instn. Chem. Engrs. (1953) Vol. 31
- /4/ J.D. Thornton:  
The Effect of Pulse Wave-Form and Plate Geometry on the Performance and Throughput of a Pulsed Column, Instn. Chem. Engrs. (1957), Vol. 35
- /5/ H. Schmidt, C. Rodthongkom, R. Müller:  
Fluidodynamische Größen einer gepulsten Düsenbodenkolonne bei hohen dispersen und geringen kontinuierlichen Volumenströmen unter Umkehr der Betriebsweise; Chem. Ing. Techn. 54, 1982, Nr. 12, S. 1198-1199

/6/ H. Schmidt:

Holdup, Drop Size and Axial Mixing of Pulsed Extraction Columns International Sol. Extr. Conv.; Denver, USA, 26. Aug. - 2. Sept. 83, ISEC 83, S. 154 - 165

/7/ B.H. Wolschner:

Konzentrationsprofile in Drehscheiben-Extraktoren; Diss. TU Graz 1980

/8/ G. Petrich:

A Model For The Co-Extraction Kinetics Of Uranium, Plutonium And Nitric Acid; Int. Solvent Extraction Conference, Lüttich/Belgien, 6.-12. Sept. 1980, Proc. 1, paper 80-42

/9/ G. Petrich:

unveröffentlichter Bericht (1980)

/10/ H. Schmidt:

Deuterium concentration profiles in a pulsed sieve plate column at high flow rate ratios; OSLO Symposium, Juni 82, Oslo: Soc. of Chemical Industry, 1982, S. VI/11 - VI/26

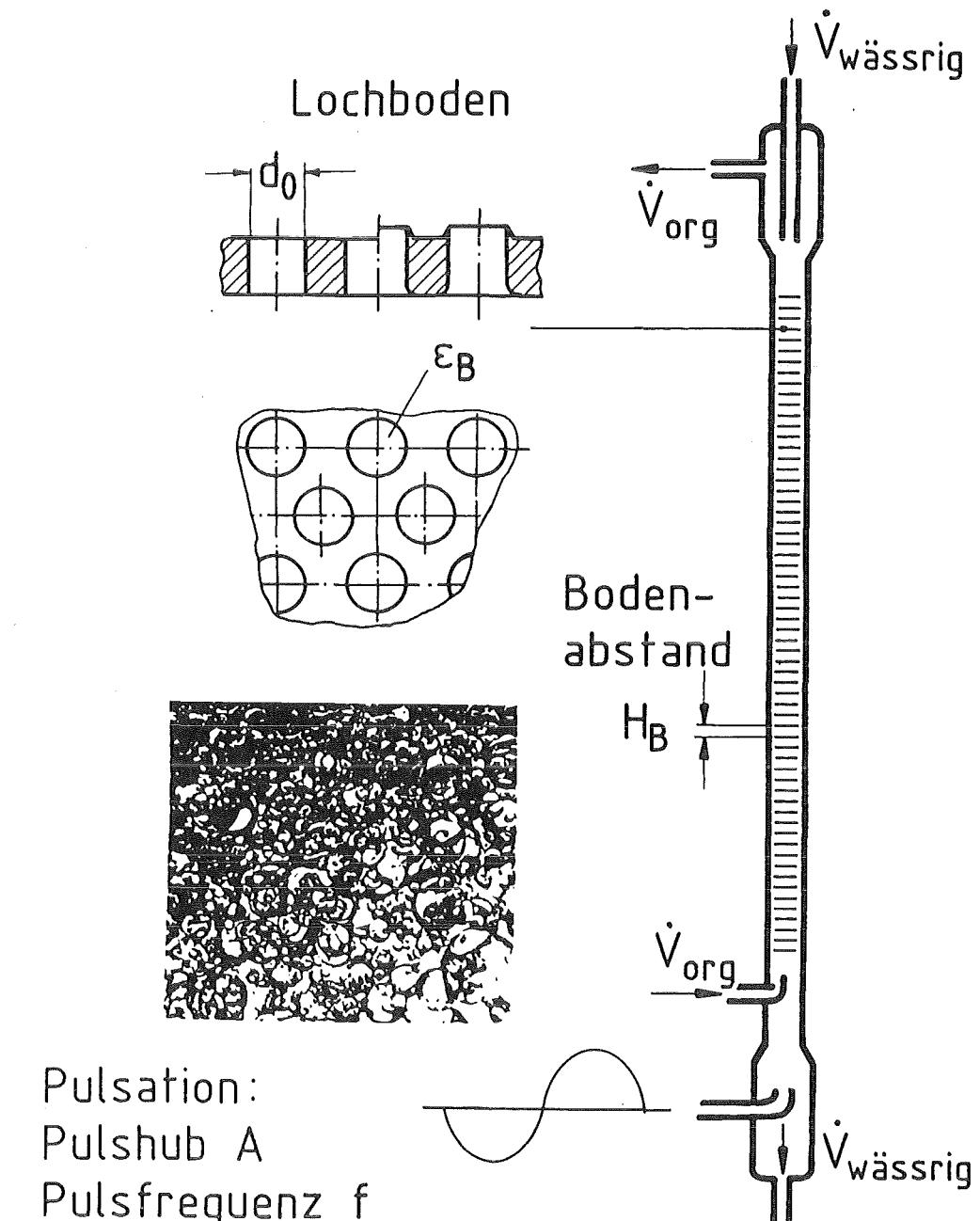


Abb. 1: Pulskolonne, Prinzip

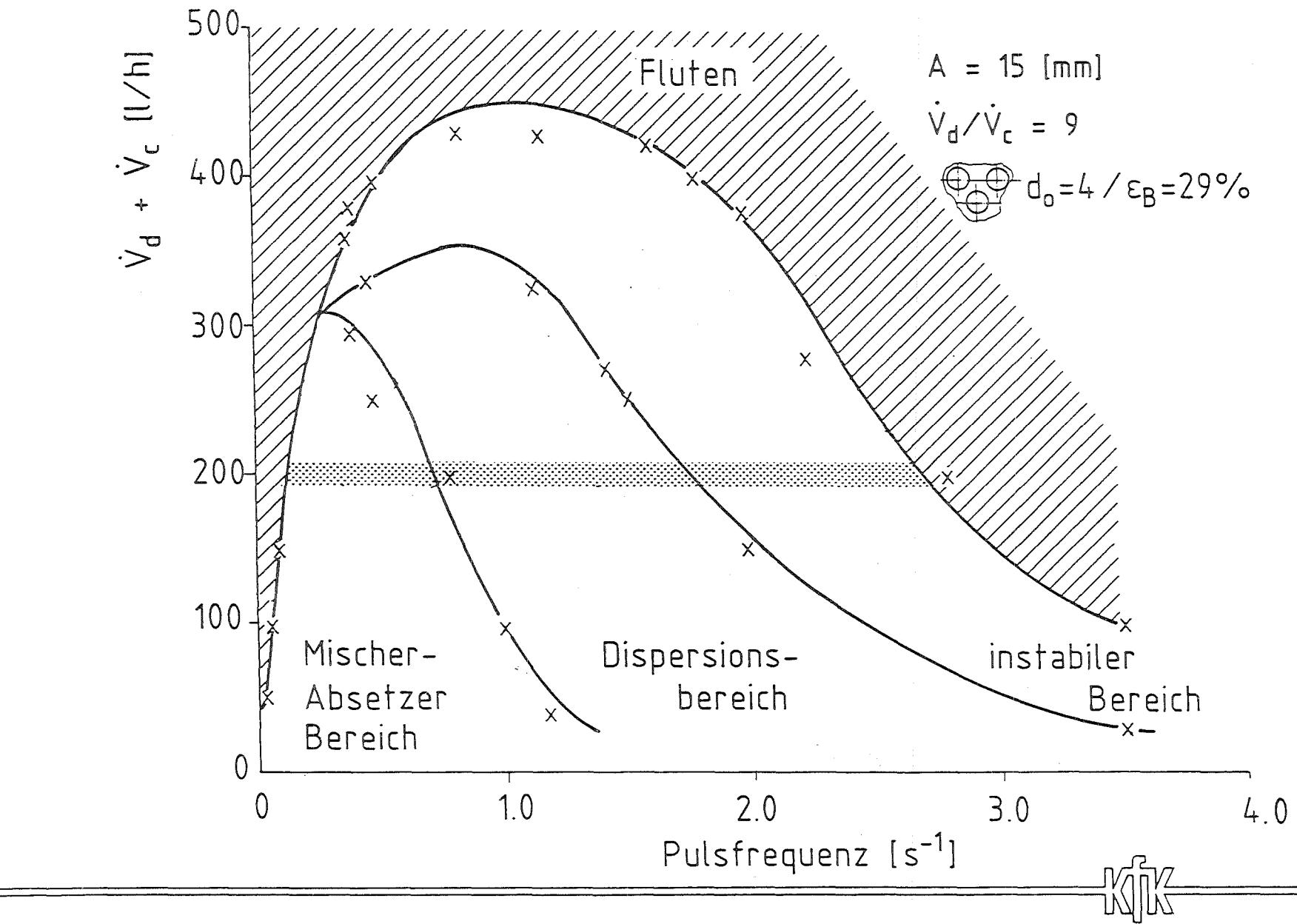
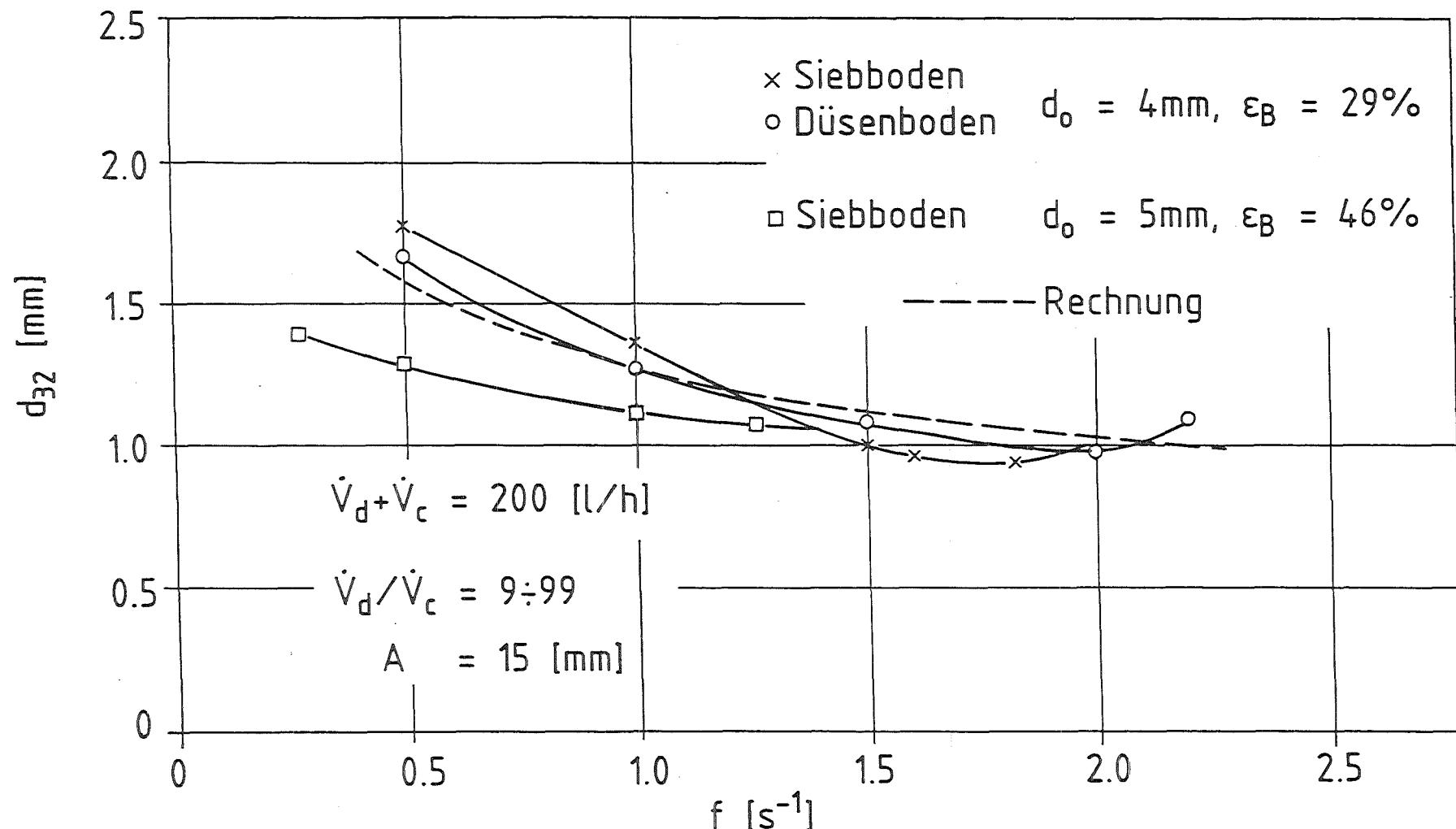


Abb. 2: Kolonnenverhalten bei wässrig kontinuierlicher Betriebsweise



## Berechnung von $d_{32}$

$$d_{32} = f(\text{Re}, \text{Fr}, \text{We}, \text{Geometrie})$$

$$\text{Re} = \frac{A f d_{32} \rho_c}{\mu_c}; \quad \text{Fr} = \frac{(A f)^2}{g d_{32}}; \quad \text{We} = \frac{g \rho_c d_{32}^2}{\sigma}$$

$$d_{32} = C \frac{\sigma^{0.5} \mu_c^{0.1}}{\rho_c^{0.6} g^{0.4}} (A \cdot f)^{-0.3} N^{-0.11} \quad (1)$$

## Berechnung von $\varepsilon$

$$\text{Ansatz: } \frac{U_d}{\varepsilon} + \frac{U_c}{1-\varepsilon} = v_r = v_0 (1-\varepsilon)$$

$$\frac{\mu_c v_0}{\sigma} = C \left( \frac{\psi \mu_c^5}{\rho_c \sigma^4} \right)^{-0.24} \left( \frac{d_0 \rho_c \sigma}{\mu_c^2} \right)^{0.9} \left( \frac{\mu_c^4 g}{\Delta \varphi \sigma^3} \right)^{1.01} \left( \frac{\Delta \varphi}{\rho_c} \right)^{1.8} \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0.3}$$

$$\text{mit } \psi = \frac{\pi^2}{2} \frac{N (1 - \varepsilon_B^2)}{\varepsilon_B^2 C_o^2 H_c} (A f)^3$$

$$\varepsilon^3 - 2\varepsilon^2 + \left( \frac{U_d}{v_0} - \frac{U_c}{v_0} + 1 \right) \varepsilon - \frac{U_d}{v_0} = 0 \quad (2)$$

KfK

Abb. 4: Korrelationen für  $d_{32}$  und  $\varepsilon$

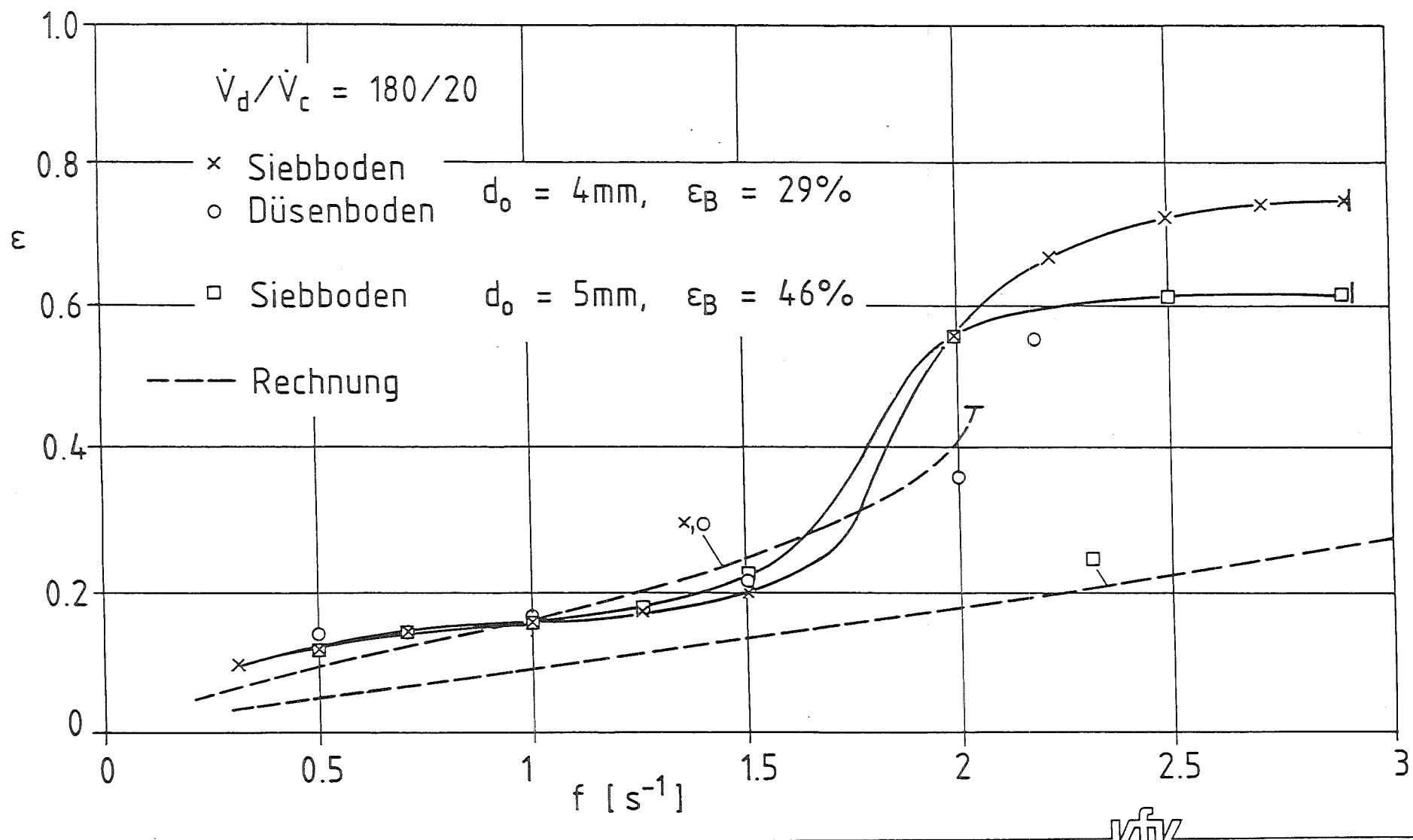
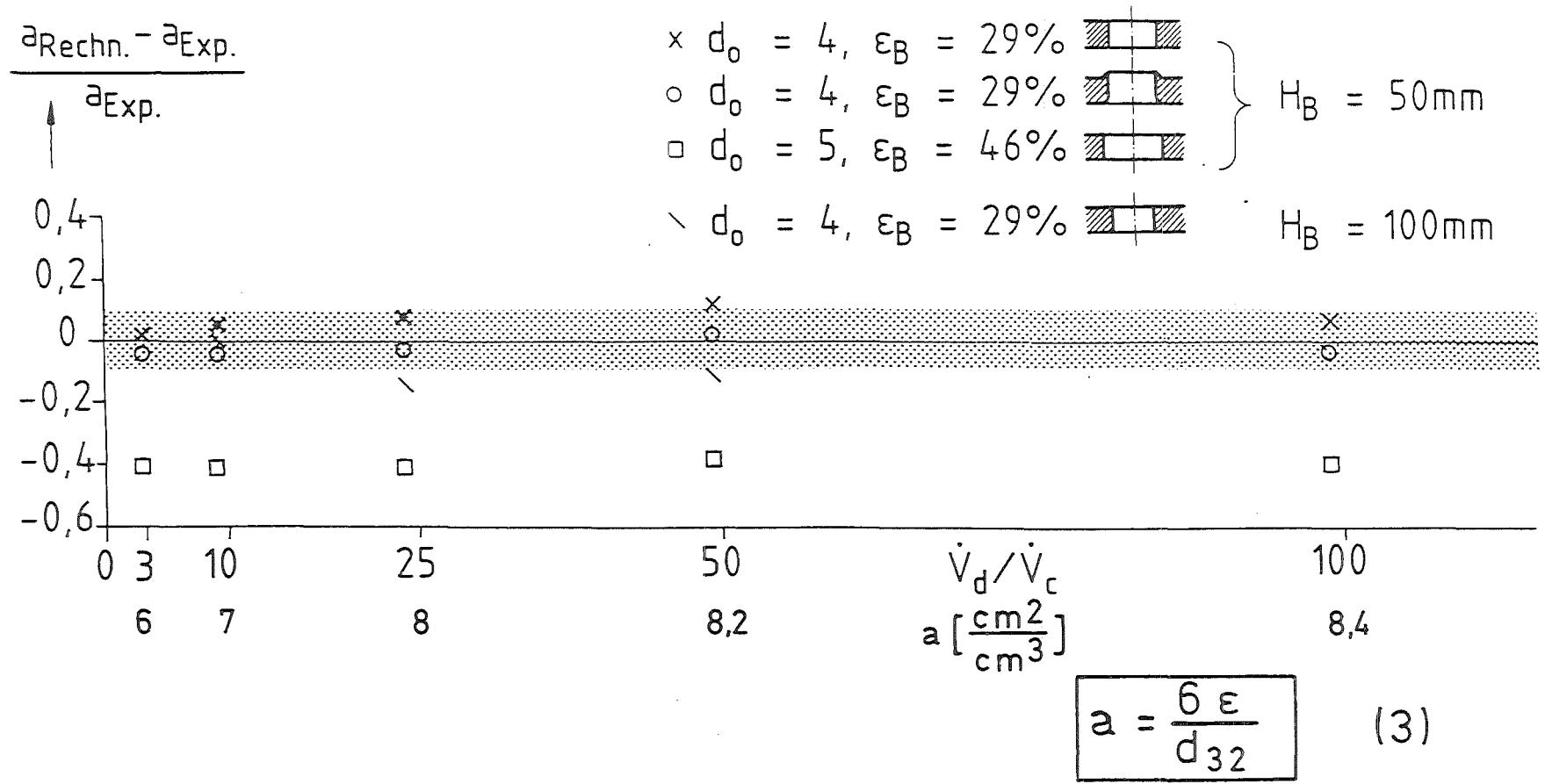


Abb. 5: Holdup in Abhängigkeit von Pulsfrequenz

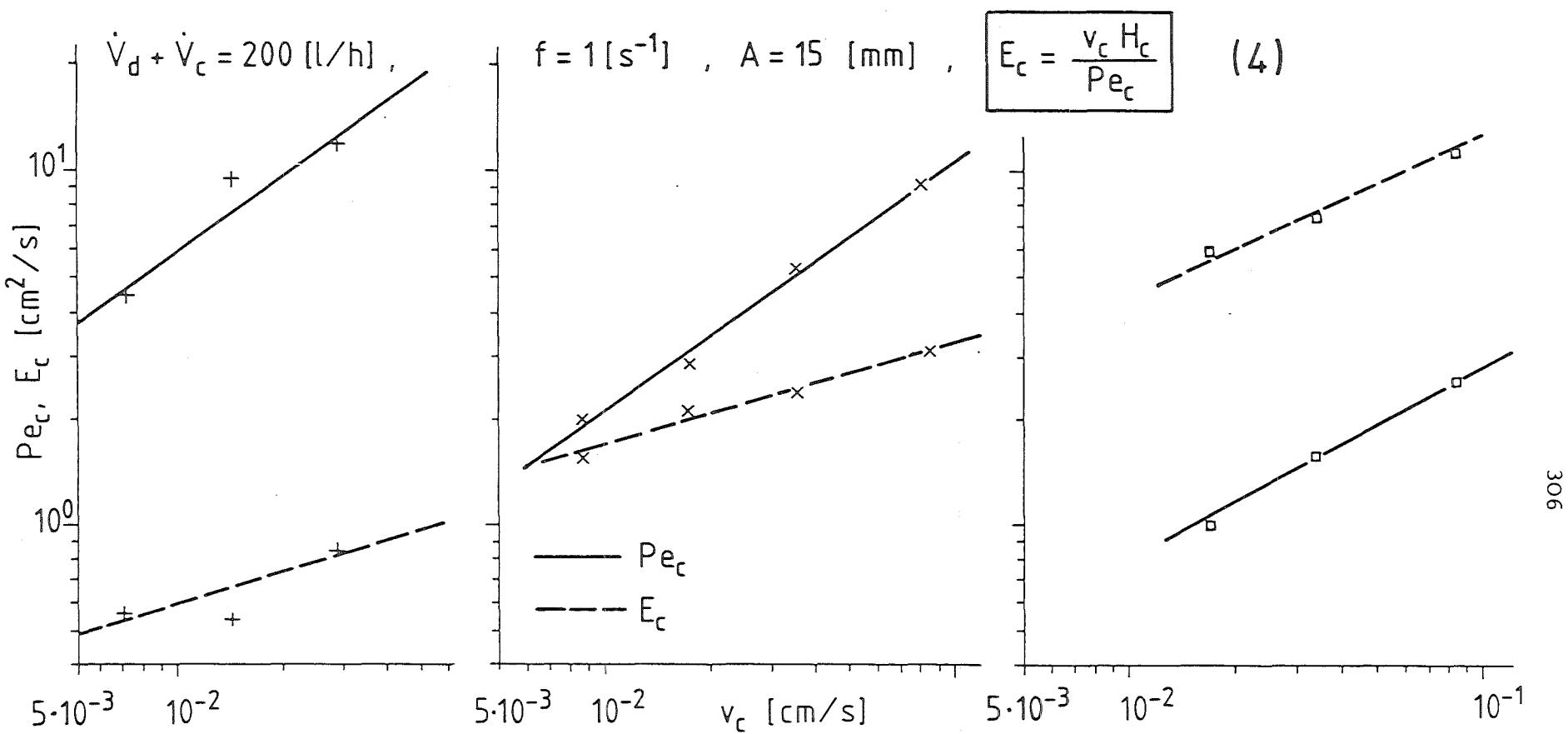


Gültigkeitsbereich:  $A \cdot f = 15 \cdot (0,8 \div 1,3)$ , Dispersionsbereich  
 $= 3 \cdot 5$

Stoffwerte: Schwankungsbreite 10%



Abb. 6: Spezifische Tauschfläche, Vergleich: Experiment - Rechnung



Siebboden nur kontinuierliche  
Phase

Siebboden  
 $d_0=4 \text{ mm}, \epsilon_B=29 \%$

Siebboden  
 $d_0=5 \text{ mm}, \epsilon_B=46 \%$



Abb. 7: Axiale Vermischung in der kontinuierlichen Phase

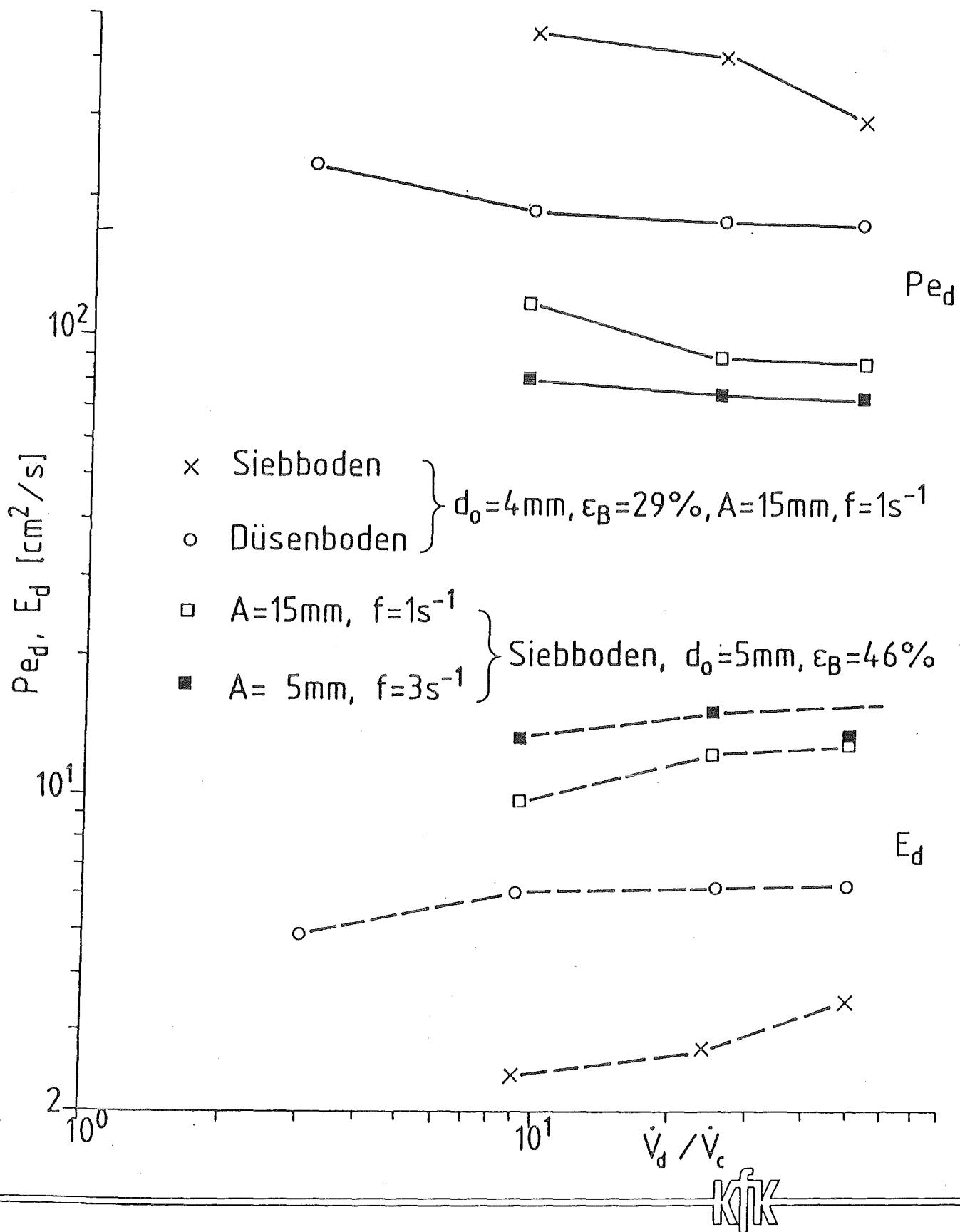
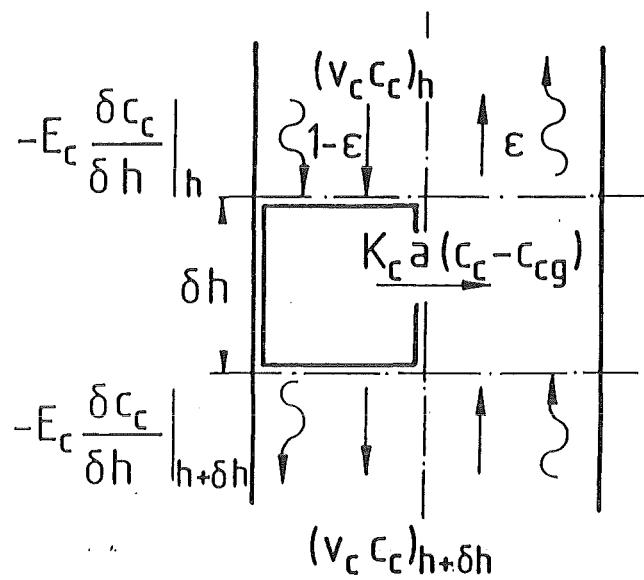


Abb. 8: Axiale Vermischung in der Tropfenphase



$$\boxed{E_c \frac{\delta^2 c_c}{\delta h^2} - v_c \frac{\delta c_c}{\delta h} = \frac{k_c a}{1-\epsilon} (c_c - c_{cg})} \quad (5)$$

↑              ↑              ↑

Dispersion    Konvektion    Stoffübergang

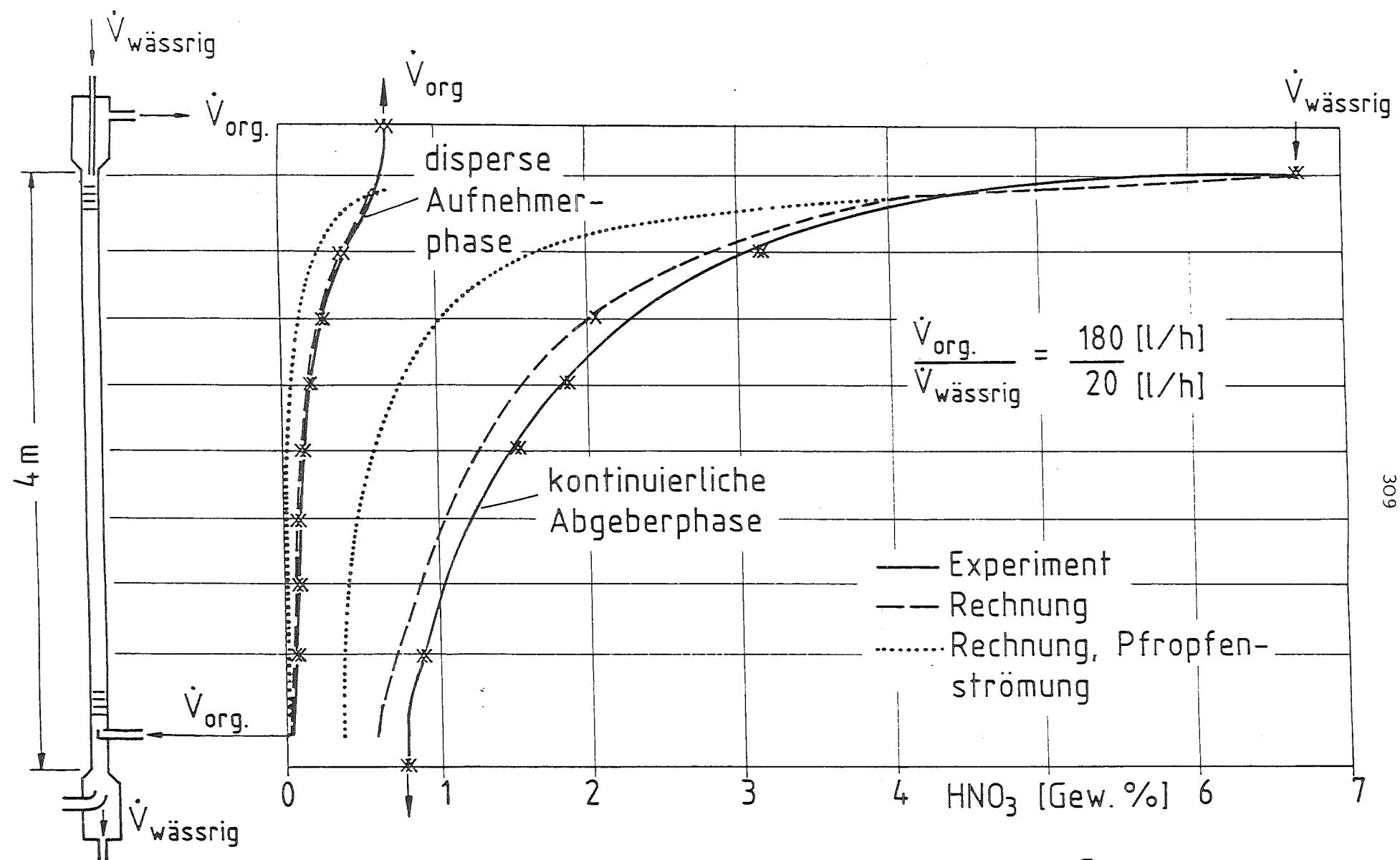
$$k \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] , \quad E \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

$$a = \frac{6\epsilon}{d_{32}} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3} \right], \quad \epsilon = \frac{V_I}{V_K}, \quad d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

---

KfK

Abb. 9 : Dispersionsmodell



KfK

Abb. 10:  $\text{HNO}_3$  - Konzentrationsprofil

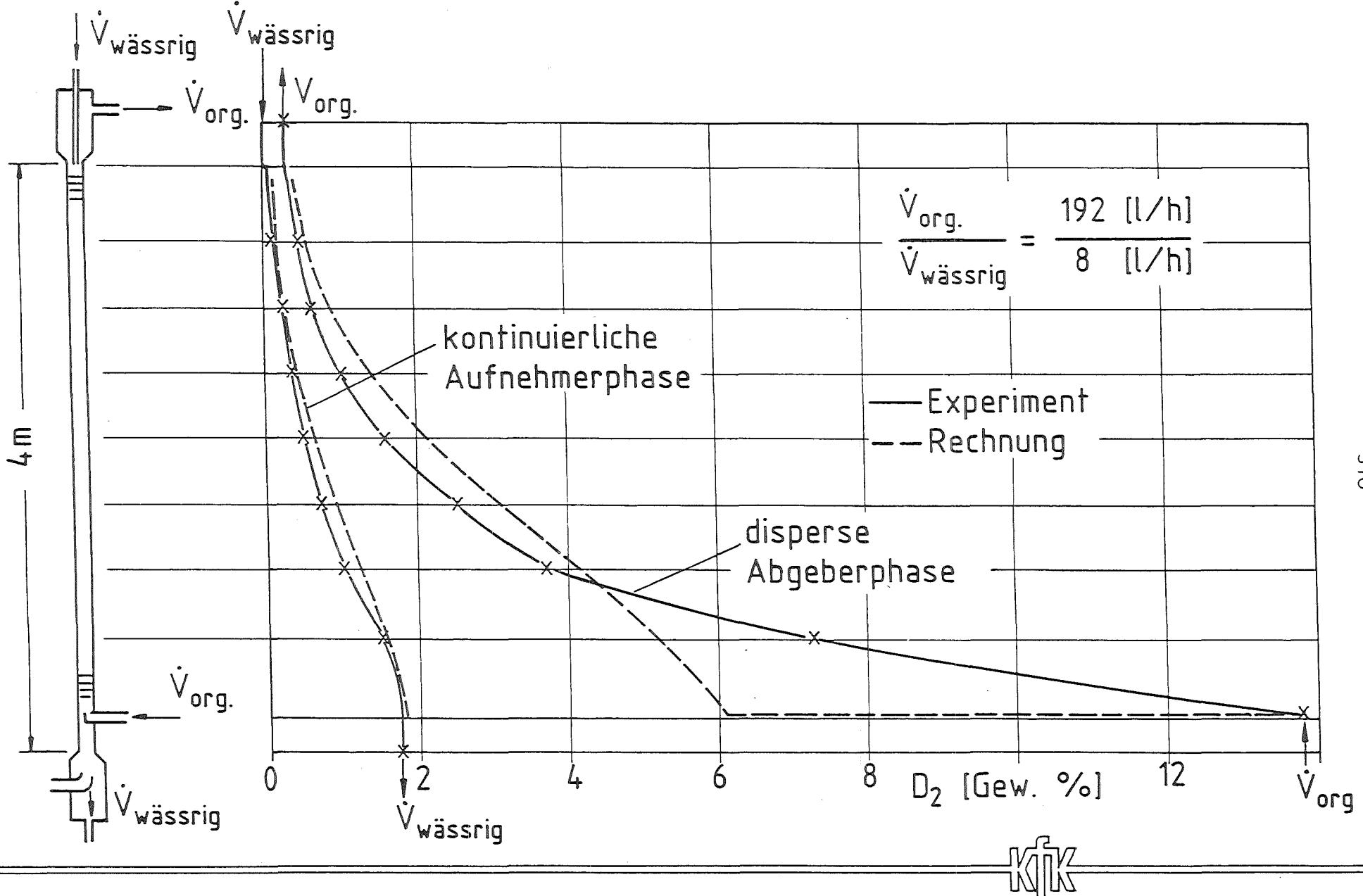


Abb. 11:  $D_2$  - Konzentrationsprofil

## Chemische und radiolytische Veränderungen des Solvents und ihr Einfluß auf den Purex-Prozeß

L. Stieglitz, R. Becker  
Institut für Heiße Chemie

### 1. Einleitung

Die Eignung des Purex-Prozesses generell zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen wurde wiederholt in einer Reihe von Anlagen mit Erfolg demonstriert /1/. Bei entsprechender Abänderung des Fließbildes konnte darüberhinaus die Anwendbarkeit auf Schnellbrüterbrennelemente in der Milli-Anlage bestätigt werden /2/. Nichtsdesto weniger wurden die F+E-Arbeiten zur Fließbild- und Apparateentwicklung von Anfang an durch Untersuchungen begleitet, die das Ausmaß chemischer und radiolytischer Veränderung des Solvents qualitativ und quantitativ beschreiben und deren Auswirkungen auf den Prozeß studieren sollten.

Bei den ersten Anwendungen des Tributylphosphates (TBP) im Gemisch mit n-Alkanen in den fünfziger Jahren wurde gezeigt, daß die Lebensdauer des Solvents infolge chemischer und radiolytischer Zersetzung begrenzt ist. Die Hauptabbauprodukte des TBP sind Monobutylphosphat ( $H_2MBP$ ), Dibutylphosphat (HDBP) und Phosphorsäure; sie werden durch eine Wäsche mit verdünnten alkalischen Lösungen ( $Na_2CO_3$ , Hydrazincarbonat) entfernt. Ihr Einfluß auf Ausbeute und Reinheit der Wertmetalle Uran und Plutonium ist somit nur temporär und kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen begegnet werden. Veränderungen am aliphatischen Verdünnungsmittel d.h. Bildung von Carbonyl-, Nitro-, Nitrit- und Carboxylverbindungen, sowie deren sekundären Umwandlungsprodukten werden durch die bisherigen Waschverfahren nur ungenügend abgetrennt, bei Rezyklierung des Solvents reichern sie sich an und führen zu einer langfristigen Veränderung des Solvent.

Zur Beurteilung dieser Zusammenhänge werden folgende Fragen untersucht

- Kinetik der TBP-Zersetzung durch Hydrolyse und Radiolyse unter prozeßähnlichen Bedingungen

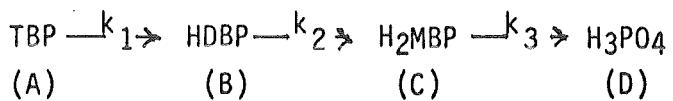
- Bildung von prozeßrelevanten Zersetzungprodukten des Verdünnungsmittels
- Einfluß auf den Prozeß

## 2. Hydrolyse und Radiolyse des Tributylphosphates

Die Bildungswege der Hauptabbauprodukte des TBP wurden intensiv untersucht /3/, insbesondere für H<sub>2</sub>MBP und HDBP konnte jedoch wegen analytischer Schwierigkeiten bis vor einigen Jahren Bildungsraten nur mit beträchtlichen Fehlerbreiten angegeben werden. Nach Entwicklung der notwendigen Analysenmethoden, die auf gas- und ionenchromatographischen Techniken beruhen, wurden die verschiedenen Bildungswege quantitativ untersucht.

### 2.1 Hydrolyse

Der säurekatalytische Abbau von TBP wird durch den sukzessiven Ablauf folgender Reaktionen erster Ordnung (in Bezug auf den Ester) beschrieben



$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \cdot A$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 \cdot A - k_2 \cdot B$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot B - k_3 \cdot C$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 \cdot C$$

Die Hydrolysekonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  wurden in Abhängigkeit von folgenden Parametern ermittelt:

- Säurestarke  $\text{HNO}_3$  (0 bis 6 M)
- Temperatur 50, 75, 90° C
- Anwesenheit von Schwermetallionen ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ )

Experimentell bestimmte Konstanten für 3 M  $\text{HNO}_3$  sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Hydrolysekonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$

Temperatur °C	Hydrolysekonstante /k <sup>-1</sup> /		
	$k_1$	$k_2$	$k_3$
50	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-5}$
75	$6,4 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
90	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-3}$

Die Aktivierungsenergie wurden zu 25,6, 25,8 und 24,1 kcal/Mol ermittelt. Die Abhängigkeit von der Säurestärke kann im Bereich von 0 bis 6 M  $\text{HNO}_3$  durch einen Algorithmus beschrieben werden. Schwermetall-Ionen bis zu 10 g/l Uran beeinflussen die Hydrolyse nicht. Beim Übergang zum Zweiphasensystem liegen die Hydrolysekonstanten um den Faktor 10 bis 40 niedriger. Ein Einfluß von Uran und Zirkon infolge weitgehender Komplexierung wird meßbar.

Mithilfe der Konstanten lassen sich für einen weiten Parameterbereich und für verschiedene Bedingungen die jeweils vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnen. In Abb.1 ist der Konzentrationsverlauf in 3 M  $\text{HNO}_3$  bei 90° C dargestellt, wie er sich bei einmaligem TBP-Einsatz ( $10^{-3}$  M/l) als Funktion der Reaktionszeit ergibt. Aus der Tatsache  $k_1 > k_2 > k_3$  erfolgt die Ausbildung der Maxima für HDBP und  $\text{H}_2\text{MBP}$  bei 50 bzw. 175 h. Abb.2 zeigt den Verlauf für simulierte Verdampferverhältnisse (6 M  $\text{HNO}_3$ , 105° C) wobei ein konstanter TBP-Eintrag angenommen wird. Unter diesen Bedingungen wird innerhalb kurzer Zeiträume nur HDBP und in untergeordnetem Maße  $\text{H}_2\text{MBP}$  gebildet, während Phosphorsäure zu vernachlässigen ist.

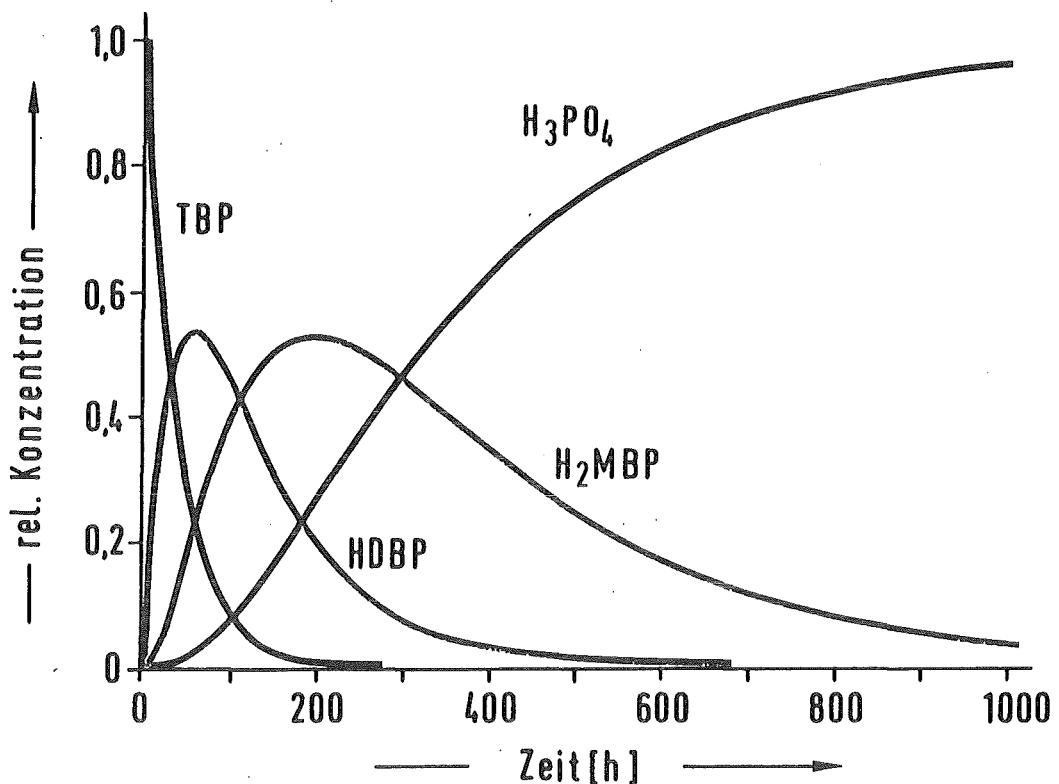


Abb.1: Kinetik der TBP-Hydrolyse in 3 M  $\text{HNO}_3$  bei 90° C  
 $C_{\text{TBP}} = f(\text{Zeit})$

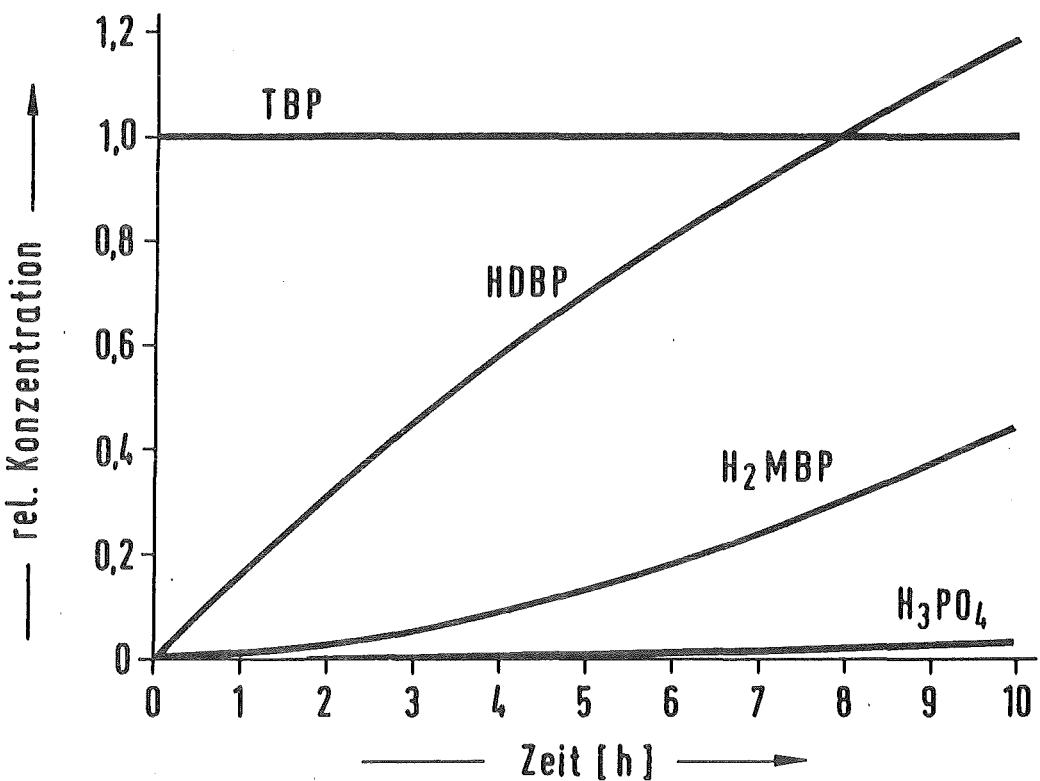


Abb.2: Kinetik der TBP-Hydrolyse bei konstantem TBP-Eintrag,  
 $\text{HNO}_3 = 6 \text{ M}$ , Temperatur 105° C

## 2.2 Radiolyse des TBP

Infolge der komplexen Zusammenhänge ist in realistischen Systemen, d.h. bei Anwesenheit von Sauerstoff, Salpetersäure, Wasser und Schwermetallen eine Aufklärung der verschiedenen Einzelprozeße nicht möglich. Unsere Untersuchungen befaßten sich deshalb weitgehend damit realistische Bildungsraten zu ermitteln. Für 30 Vol.-% TBP/n-Alkan wurde bei einem Phasenverhältnis von o/a = 3:1 eine Bildungsrate von 80 mg HDBP pro Wattstunde ermittelt; ein Einfluß von Salpetersäure im Konzentrationsbereich von 0,5 M bis 3 M wurde nicht festgestellt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Uran (120 g/l) erniedrigt sich der Wert auf ca. 70 mg/Wh. Monobutylphosphat und Phosphorsäure liegen mit ihren Bildungsraten um eine Größenordnung niedriger (2 mg H<sub>2</sub>MBP/Wh, 6 mg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Wh). Die Bildung aller drei Produkte erfolgt innerhalb der Meßgenauigkeit linear mit der Strahlendosis im Bereich von 0 bis 13 Wh/l.

Ohne Einfluß von Strahlung, d.h. aufgrund von Hydrolyse bilden sich im gleichen System bei Zimmertemperatur 0,3 mg/lh HDBP, bei 50° C ca. 4 mg/lh und bei 75° C ca. 40 mg/lh. Für moderate Temperaturen wie sie im Purex-Prozeß vorliegen ist damit die Radiolyse die Hauptursache der TBP-Zersetzung.

## 3. Zersetzungprodukte des Verdünnungsmittels

Das Verdünnungsmittel, meist ein Alkangemisch von C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> erfährt irreversible Veränderungen (Abb.3):

- a) durch Rekombination von Radikalen des Verdünnungsmittels werden Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht aufgebaut (I)
- b) Reaktionen der Alkyradikale mit Wasser, Sauerstoff, Nitrosen Gasen etc. führen zu Alkan- und Substitutionsprodukten, wie Ketonen, Carbonsäuren, Nitroalkanen sowie Nitrat- und Nitritestern (II)
- c) Alkyradikale führen durch Rekombination zu langketigen Phosphatestern (V), die zu sauren Estern abgebaut werden können (III). Hiervon wurde eine Reihe von Homologen und Isomeren identifiziert. Es konnte erstmals gezeigt werden, daß diese Substanzklasse und nicht wie lange Zeit postuliert Hydroxamsäuren für die Rückhaltung von Spaltprodukten vor allem von Zirkon verantwortlich ist.

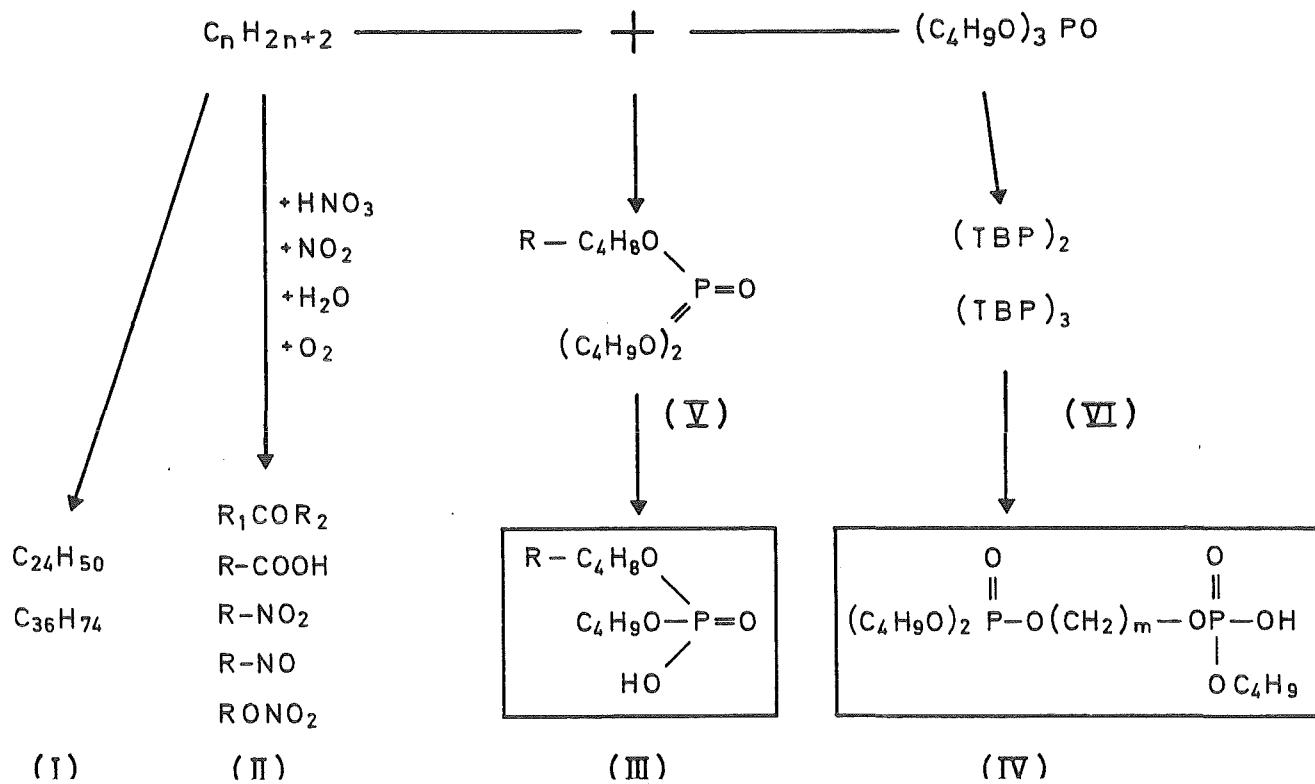


Abb. 3: Zersetzungprodukte des Systems  
TBP-n-Alkan

Auswirkungen	Gegenmaßnahmen
<u>verfahrenstechnisch</u>	
— Verluste von Wertstoffen (Uran, Plutonium)	Optimierung von Fließbild
— Erhöhung des Dekontaminationsfaktors für Zr, Nb, Ru	Auswahl von Extraktionsapparaten
— Veränderung des Phasenverhaltens flüssig-flüssig: Verlängerung der Entmischzeit Emulsionsbildung	Verkürzung der Kontaktzeit (Strahlendosis)
flüssig-fest: Änderung der Benetzbarkheit (bei Kolonnen)	Reinigung des Extraktionsmittels
— Änderung der Wertigkeit (Uran, Plutonium)	
— Änderung der Extraktionskinetik (Stoffübergang)	
— Bildung von Niederschlägen (CRUD) (Störung des hydrodynamischen Verhaltens) (Erhöhte Radiolyse)	
<u>sicherheitstechnisch</u>	
— Bildung von brennbaren Radiolysegasen (H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	Abgasbehandlung Auslegung der Anlagen
— Bildung von „Red-Oil“	Kontrolle der Produktströme Einsatz von Reinigungsverfahren Begrenzung von Temperaturen

Abb. 4: Auswirkungen der Radiolyseprodukte auf den Purex-Prozeß

- d) Rekombination von TBP-Radikalen führt zum Aufbau von Oligomeren (VI), die ebenfalls durch Dealkylierung saure Phosphorsäurester (IV) bilden und zur Spaltproduktretention beitragen können.

#### 4. Auswirkungen der Radiolyseprodukte auf den Prozeß

In Abb.4 sind die Auswirkungen der Radiolyseprodukte auf den Purex-Prozeß in verfahrenstechnische und sicherheitstechnische Fragestellungen eingeteilt. Die verfahrenstechnischen Wirkungen ergeben sich hauptsächlich durch die Anwesenheit komplexierender Substanzklassen (Retention von Spaltprodukten, Wertstoffverluste, Änderung des Stoffübergangs) und durch Veränderungen des Phasenverhaltens, d.h. durch Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe.

Gegenmaßnahmen wurden entwickelt durch gezielte Optimierung der Fließbilder, durch Auswahl von Extraktionsapparaten (Übergang Mischabsetzer Kolonne - Zentrifugalextraktor) verbunden mit einer Verkürzung der Kontaktzeit (Strahlendosis) sowie durch Einsatz von Reinigungsverfahren.

Eine detaillierte Analyse der Zersetzungspprodukte, die diese Auswirkungen haben ist vom Aufwand her nicht vertretbar. Es wird vielmehr versucht mithilfe einfacher Meßverfahren summarisch die einzelnen relevanten Substanzklassen zu erfassen, ihre Bildungsraten zu ermitteln, sowie durch physikalisch-chemische Meßgrößen wie Grenzflächenspannung Veränderungen des Solvents zu beschreiben. Die hauptsächlich angewandten Verfahren sind in Abb.5 wiedergegeben. Es sind die mit den einzelnen Verfahren erfaßbaren Substanzklassen und ihre verfahrenstechnischen Auswirkungen gegenüber gestellt; Polarographie und Infrarotspektrometrie erlauben Nitroalkane und Alkylnitraterester mit Bildungsraten von 3 bis 9  $\times 10^{-5}$  M/Wh zu bestimmen und geben so ein Maß für die allgemeine Solventzersetzung. Über die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit können organische Anionen bestimmt werden. Dabei kann durch eine Vorbehandlung der Solventproben mit wässrigen Lösungen abgestufter Basizität meßtechnisch eine Differenzierung zwischen langkettigen sauren Phosphatestern (Komplexbildnern) und Carbonsäuren (Tensiden) sowie Enolen erfolgen.

Messverfahren	Substanzklasse	verfahrenstechnische Auswirkungen
elektrolyt. Leitfähigkeit / NaHCO <sub>3</sub>	lipophile saure Phosphorsäureester	Komplexierung von Spaltprodukten; Grenzflächenphänomene
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Karbonsäuren	Grenzflächenphänomene
NaOH	Enole	
Polarographie	Nitroalkane	Indikator für allgemeine
Infrarotspektrometrie	Alkylnitraterster	Solvatzersetzung
Grenzflächenspannung	grenzflächenaktive Substanzen	Verlängerung der Entmischzeit Phasenentrainment Emulsionsbildung

Abb.5: Verfahren zur Charakterisierung der Solventqualität

Verbindungsklasse	Bildungsrate M/Wh	Meßverfahren
Karbonylverbindungen (gesamt)	1,1 x 10 <sup>-3</sup>	IR
Karbonsäuren R-COOH	1 x 10 <sup>-5</sup> - 2,2 x 10 <sup>-5</sup>	el. Leitfähigkeit
Enole	1,1 x 10 <sup>-4</sup>	el. Leitfähigkeit
langkettige saure Phosphatester	3,6 x 10 <sup>-6</sup>	el. Leitfähigkeit
Nitroalkane R-NO <sub>2</sub>	8,9 x 10 <sup>-6</sup> 3 x 10 <sup>-6</sup>	Polarographie IR
Alkylnitrater	2,76 x 10 <sup>-4</sup>	Polarographie
R-O NO <sub>2</sub>	2,1 x 10 <sup>-4</sup>	IR

KfK

Strahlenchemische Bildungsraten der wichtigsten  
Zersetzungspprodukte im Extraktionssystem /30% TBP/n-Alkan — 3 M HNO<sub>3</sub>  
(120 g Uran/l, org./aq. = 3:1)

Abb.6: Bildungsraten prozeßrelevanter Zersetzungspprodukte des Verdünnungsmittels

Konzentrationen ab  $10^{-5}$  M/l sind so noch erfaßbar. Weiterhin kann durch Messung der Grenzflächenspannung des Solvents gegen wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung die Anwesenheit der Summe grenzflächenaktiver Substanzen gezeigt werden, die sich im Prozeß in einer Verlängerung der Entmischzeit, im Phasenentrainment und in Emulsionsbildung auswirken können. In Abb.6 sind die so ermittelten Bildungsraten für n-Alkan(C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>) als Verdünnungsmittel dargestellt.

Die Verfahren wurden an Solventproben entwickelt, die in Laborversuchen unter Prozeßbedingungen bestrahlt wurden. Die Ergebnisse der Anwendung auf Proben aus den Anlagen sind in Abb.7 gezeigt. Bei der Wiederaufarbeitung von KNK-II-Brennstoff (43 von MWd/t, 10 Monate Kühlzeit) in der Milli wurde bei einmaliger Verwendung des Solvents im ersten Zyklus  $2 \times 10^{-5}$  bis  $8 \times 10^{-5}$  M/l saure lipophile Phosphate und Carbonsäuren festgestellt, die Konzentration von Nitroalkanen betrug  $1 \times 10^{-4}$  M/l. Ähnliche Konzentrationen wurden in Solventproben aus der PUTE gefunden. Die Strahlenschädigung ist hier noch unbedeutend, wie sich auch aus dem Wert für die Grenzflächenspannung von 11,5 dyn/cm (unbestrahlt 13,2 dyn/cm) ergibt. In Solventproben aus der WAK sind dagegen lipophile saure Phosphate im Bereich von  $2 \times 10^{-4}$  M/l vorhanden, Carbonsäuren liegen um  $6 \times 10^{-4}$  M/l, sowie Nitroalkane und Nitratester im Bereich von 2 bis  $7 \times 10^{-3}$  M/l. Die Grenzflächenspannung ist auf einen Wert von 7,3 dyn/cm abgesunken. Grund für diese Akkumulation ist die Rezyklierung des Solvents nach einer Alkaliwäsche. Das vorhandene Inventar wird wiederverwendet und gegebenenfalls nur durch neues Solvent ergänzt um Verluste durch Abbau und Entrainment auszugleichen. Auf diese Weise stellt sich bei dem Solvent eine Gleichgewichtsdosis ein, die über gemessene Konzentrationen und Bildungsraten sich zu ca. 40 Wh/l errechnet.

Generell kann durch den Einsatz solcher Meßverfahren entschieden werden ob bei Fehloperationen Veränderungen des Solvents die Ursache sind oder eine Apparatefunktion nicht optimal abläuft.

Die Erfahrung beim Betrieb von Anlagen zeigt, daß den verfahrenstechnischen Auswirkungen sehr gut durch entsprechende Maßnahmen begegnet werden kann. In dieser Hinsicht ist bei der Wiederaufarbeitung mit keinen unüberwindlichen Problemen zu rechnen.

Solvent	lipophile Phosphate	Karbonsäuren	Nitroalkane	Nitratester	Grenzflächen-spannung
Milli-KNK II Kampagne 1. Zyklus	$8 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ M/l	$5 \cdot 10^{-5}$ M/l	$1 \cdot 10^{-4}$ M/l	—	—
PUTE-Kampagne AX	$2 \cdot 10^{-5}$ M/l	$4 \cdot 10^{-5}$ M/l	—	—	11,5 dyn/cm
WAK Solvent nach MZFR-Kampagne ohne Behandlung	$1,9 \cdot 10^{-4}$ M/l	$6 \cdot 10^{-4}$ M/l	$1,9 \cdot 10^{-3}$ M/l	$7 \cdot 10^{-3}$ M/l	7,3
" " mit Filtration	$1,9 \cdot 10^{-4}$ M/l	$5,5 \cdot 10^{-4}$ M/l	$1,9 \cdot 10^{-3}$ M/l	$7 \cdot 10^{-3}$ M/l	7,4

Abb. 7: Degradationsprodukte in Solventproben aus Anlagen

Im Hinblick auf eine Minimierung von organischem Abfall ist die Entwicklung eines Reinigungsverfahrens empfehlenswert, das die Entfernung von Degradationsprodukten des Verdünnungsmittels zum Ziel hat.

### Literatur

- /1/ Chemie der Nuklearen Entsorgung Teil II,  
Herausgeber F. Baumgärtner, Verlag Thiemig München 1978
- /2/ Nuklear Entsorgung, Nuclear Fuel Cycle, Bd.2, 1983, Verlag Chemie  
Weinheim
- /3/ W. Davis Jr., Vol. 1, Chapter 7 in W.W. Schulz, J. Navratil  
"Science and Technology of Tributyl Phosphate" in Druck

## Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden

H. Würz

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

### Einleitung

Zum routinemäßigen Nachweis von Spaltstoff in festen  $\alpha$ -haltigen Abfällen aus kerntechnischen Anlagen kommen nur zerstörungsfreie Methoden in Betracht. Mit den Methoden soll Spaltstoff auch im Bereich unter 1 Gramm nachgewiesen werden können. Das Meßgut kann dabei in Fässern bis 400 l Volumen enthalten sein. Abfälle sollen sein: alle Arten von festen Abfällen der Kategorie LAW und MAW sowie verglaste Abfälle.

Unter diesen Zielsetzungen eignen sich besonders Methoden, die auf dem Nachweis von Neutronen beruhen. Neutronen haben ein relativ großes Durchdringungsvermögen und erlauben deshalb auch eine Plutoniumbestimmung an größeren Behältern. Neutronen sind einfach nachzuweisen, auch in Gegenwart eines hohen  $\gamma$ -Untergrunds.

Die Neutronenmessung hat allerdings einen Nachteil: Der Nachweis ist nicht isotopenspezifisch und auch nicht elementspezifisch. So erfordert eine Plutoniumbestimmung noch die Kenntnis weiterer Größen wie Pu-Isotopenvektor und Anteil des U-235 am Spaltstoff.

Die Bestimmung von Spaltstoff im Abfall kerntechnischer Anlagen eröffnet die Möglichkeit der Klassifizierung und der Kontrolle von Abfallströmen und ermöglicht somit die Schließung der Materialbilanz einer Anlage. Eine Kontrolle des Abfalls könnte auch im Hinblick auf zukünftige Einlagerungskriterien notwendig werden.

Neutronenmethoden zur Plutoniumbestimmung

Zur Bestimmung von Spaltstoff im Abfall kann ausgenutzt werden:

- die Eigenstrahlung der Spaltstoffisotope Pu-238, Pu-240, Pu-242 (passive Messung)
- die Eigenstrahlung anderer Aktiniden, die als Indikator für Plutonium dienen, z.B. Cm-244 (passive Messung)
- die Koinzidenz von Neutronen aus der Spontanspaltung der Isotope Pu-238, Pu-240, Pu-242 (Koinzidenzmessung)
- die Anregung der induzierten Spaltung an den Spaltstoffisotopen U-235, Pu-239, Pu-241 durch eine externe Neutronenquelle und Nachweis der Spaltneutronen (aktive Methode).

Die auf diesen Methoden beruhenden Geräte und ihre Eigenschaften sollen hier vorgestellt werden.

Die Pu-Isotopenzusammensetzung ist abbrandabhängig. Damit sind auch die pro Gramm Pu emittierte Anzahl Neutronen und die pro Gramm induzierte Spaltrate abbrandabhängig. Dies ist in Abb. 1 für LWR Brennstoff normiert auf den Abbrandwert 28 GWd/tSM dargestellt. Im Abbrandbereich 15-35 GWd/tSM zeigt die Koinzidenzmessung eine lineare Abbrandabhängigkeit. Auch die aktive Messung ist abbrandabhängig. Die größte Abbrandabhängigkeit ergibt sich für die passive Messung Cm-haltiger Abfälle, da Cm-244 mit der 4. Potenz des Abbrands anwächst /1/. Eine Koinzidenzmessung erbringt hier keine Verbesserung, da die Neutronenemission des Curiums überwiegend aus Spontanspaltungen stammt (siehe Tabelle 1).

Im Prinzip müßte man durch Kombination einer aktiven und passiven Messung die Abbrandabhängigkeit eliminieren können. In die Spaltstoffbestimmung gehen aber weitere Unbekannte wie der Wassergehalt des Abfalls und die räumliche Verteilung des Plutoniums ein. Diese beeinflussen die Meßverfahren auf unterschiedliche Art und Weise.

### Prinzip der passiven und der Koinzidenzmessung

Bei der passiven Messung wird die Neutroneneigenstrahlung des Abfallgebindes gemessen. Diese setzt sich aus 2 Anteilen zusammen: Neutronen aus ( $\alpha$ n) Reaktionen und Neutronen aus Spontanspaltungen. Bei curiumfreiem Abfall stammen letztere nur von den geradzahligen Pu-Isotopen 238, 240 und 242. Pro Spaltung eines Kerns werden im Mittel mehr als 2 Neutronen emittiert.

Zum Neutronennachweis werden Zählrohre in Polyäthylen verwendet. In diesen thermischen Detektoren hat jedes eintreffende Neutron eine mittlere Lebensdauer von ca. 100  $\mu$ s. Die gesamte Neutronenemission  $q_n = q_{\alpha n} + q_{sp}$  ist proportional zur Zählrate und somit einfach zu bestimmen. Allerdings führt dies für LAW Abfälle nicht zu sinnvollen Resultaten für die im Abfall enthaltene Pu-Menge. Die Neutronenemission aus ( $\alpha$ n) Reaktionen hängt von der Pu-Vermischung mit dem Matrixmaterial und vom Alter des Abfalls ab und stellt somit keine eindeutige Funktion des Pu-Gehalts im Abfall dar. Die Intensität an Spontanspaltungsneutronen dagegen ist nur abhängig von der im Abfall vorhandenen Menge dieser Pu-Isotope.

Der Variationsbereich des Verhältnisses von ( $\alpha$ n) zu Spontanspaltungsneutronen und der Anteil der Spontanspaltungsneutronen an der gesamten Neutronenemission  $q_n$  wurde an  $\alpha$ -haltigem LAW Abfall aus einer WA - Anlage bestimmt /2/. Zahlenwerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Für  $\alpha$ -Waste aus Wiederaufarbeitungsanlagen variiert die totale Neutronenemission pro Gramm Plutonium um bis zu einem Faktor 5,3. Dagegen beträgt der Variationsbereich für curiumhaltige Abfälle (Hülsen, Feedklärschlamm und Glas) nur ca. 15 %.

Eine passive Messung zur Pu-Bestimmung an LAW-Abfällen erfordert also eine Unterscheidung zwischen ( $\alpha$ ,n) und Spontanspaltungsneutronen. Dabei

wird ausgenutzt, daß die ( $\alpha, n$ ) Neutronen statistisch verteilte Einzelneutronen sind. Die Spontanspaltungsneutronen dagegen treten stets paarweise auf. Wenn also ein Neutron gezählt wird, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei dem nächsten Ereignis, welches innerhalb der Lebensdauer der Neutronen im Detektorsystem registriert wird, um das 2. Neutron aus dem Spontanspaltungsprozess handelt, groß. Zur Unterscheidung der ( $\alpha, n$ ) und der Spontanspaltungsneutronen ist somit eine Koinzidenzmessung erforderlich. Das Koinzidenzmeßzeitintervall  $\Delta t$  entspricht dabei der Neutronenlebensdauer im Detektorsystem, d.i.  $\Delta t \approx 1/\alpha$ .

Die Koinzidenzzählrate  $ZR_{cc}$  für den Nachweis von Neutronenpaaren ist gegeben gemäß:

$$ZR_{cc} = \frac{\bar{v}(v-1)}{2\bar{v}} \epsilon^2 F(\alpha, \Delta t) q_{sp} M_{Pu} \quad (1)$$

mit  $\epsilon$ : Detektorenempfindlichkeit

$q_{sp}$ : spezifische Neutronenemission pro Gramm Pu durch Spontanspaltung

$F(\alpha, \Delta t)$ : Faktor, der die endliche Lebensdauer der Neutronen im Detektorsystem berücksichtigt

$\bar{v}(v-1)$ : Mittelung von  $v(v-1)$  über die Wahrscheinlichkeit  $Q(v)$  bei der Spontanspaltung  $v$  Neutronen zu finden, d.h.

$$\bar{v}(v-1) = 2 \sum_{v=2}^{\infty} \binom{v}{2} Q(v)$$

$M_{Pu}$ : Pu Masse

Eine elektronische Schaltung mit geringer Totzeit zur Bestimmung von  $ZR_{cc}$  gemäß Gl(1) wurde von Böhnel entwickelt /3/. Das Prinzip dieser Schaltung ist in Abb. 2 dargestellt. Es wird ein Schieberegister mit  $N$  Toren der wählbaren Breite  $\delta t$  verwendet.  $\delta t$  wird so gewählt, daß  $N\delta t = \Delta t = 1/\alpha$ . Mit jedem ankommenden Impuls werden die im Schieberegister vorhandenen Impulse mittels Auf- Abwärtszähler registriert und einem Zählwerk zugeführt. Gleichzeitig werden die jeweiligen Inhalte des Zählwerks in einer Addierstufe aufsummiert.

Bei  $m$  Impulsen innerhalb der Zeit  $\Delta t$  ergibt sich als Zählrate:  $ZR_{cc} = \frac{m}{2}$ , (2)  
d.h. die Forderung aus Gl (1) ist erfüllt.

### Beschreibung der Faßmessanlage

Eine erste Laboranlage war im INR aufgebaut und getestet worden /4/. Diese Anlage wurde dann erstmals bei der Eurochemic in Mol zur Bestimmung von Plutonium an insgesamt 1 Tonne  $\alpha$ -haltigem Abfall eingesetzt /2/. Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde schließlich gemeinsam von IT und INR eine stationäre Anlage bei HDB aufgebaut. In Abb. 3 ist der prinzipielle Aufbau dargestellt.

Der Aufstellungsort ist gegen Untergrundstrahlung sehr gut abgeschirmt. Damit konnten die Neutronenuntergrundzählraten niedrig gehalten werden. Die Abfallfässer werden von oben hydraulisch in den Monitor eingefahren. Nach dem Schließen des Deckels beginnt die Messung.

Da die Detektorempfindlichkeit quadratisch in die Koinzidenzzählrate eingeht, ist eine hohe Nachweisempfindlichkeit des Detektorsystems erforderlich. Dies wird durch mindestens 50 Zählrohre (aktive Länge 1 m) erreicht, die das Faß in  $4\pi$  Geometrie umgeben. Damit wird eine Empfindlichkeit von etwa 18% erreicht. Abb. 4 zeigt einen Blick von oben auf die Meßanlage bei geöffnetem Deckel. Jedes Zählrohr ist mit einem eigenen Verstärker und Diskriminator bestückt. Die Anlage wird von einem Mikroprozessor gesteuert und überwacht.

### Resultate des Erprobungsprogramms

Es wurde bisher ein umfangreiches Test- und Eichprogramm mit sehr unterschiedlichen Pu-Proben und mit verschiedenen Abfallmischungen durchgeführt.

Ziele des Erprobungsprogramms sind:

- Langzeittests der Anlage
- Bestimmung von Nachweisgrenze und Genauigkeit von Methode und Anlage
- Bestimmung der Fehlereinflüsse
- Entwicklung von Verfahren zur Elimination der Fehlereinflüsse.

Neben dem unbekannten Isotopenvektor (Abbrand) treten folgende weitere Fehlerquellen auf: unbekannte Materialzusammensetzung des Abfalls und unbekannte räumliche Verteilung des Pu im Gebinde. Der Einfluß beider auf die Koinzidenzzählrate ist in Abb. 5 dargestellt. Daraus ergeben sich die in Tabelle 2 angegebenen Daten. In Abb. 6 sind gemessene Koinzidenzzählraten als Funktion des Pu-240-Gehalts im Abfall bei homogener Pu-Verteilung aufgetragen. Aus den angegebenen Zählraten ergeben sich bei einem Signal zu Untergrundverhältnis von 1/1 die in Tabelle 3 angegebenen Nachweisgrenzen für LAW Abfall in 200 l und 400 l Fässern.

Für MAW Gebinde müssen die Detektoren mit Blei abgeschirmt werden. Damit wird die Detektorempfindlichkeit reduziert. Außerdem werden durch Spallationsreaktionen der Höhenstrahlung am Abschirmmaterial Pb Neutronenlawinen erzeugt, die die Untergrundkoinzidenzzählrate um etwa einen Faktor 5 erhöhen. Damit wird auch die mit der Koinzidenzmessung erreichbare Nachweisgrenze für MAW um diesen Faktor erhöht.

In der letzten Spalte der Tabelle 3 sind zum Vergleich Nachweisgrenzen für die passive Messung angegeben. Für LAW sind Pu-Mengen im Bereich 0,1 g und darunter nachweisbar. Die Angaben für MAW Abfälle sind nur der Vollständigkeit wegen gemacht. MAW Abfälle sind generell curiumhaltig. Damit ergibt eine Koinzidenzmessung keine genaueren Resultate als eine passive Messung. Ohne die Kenntnis weiterer Daten über die Herkunft des MAW kann lediglich für Hülsen aus der passiven Messung eine allerdings ungenaue Abschätzung des Pu-Gehalts gewonnen werden (siehe Abb. 1).

#### Prinzip der aktiven Messung

Zur Plutoniumbestimmung kann auch eine aktive Messung angewandt werden /5/. Das Prinzip der Methode ist in Abb. 7 dargestellt.

Die Neutronen der externen Quelle machen induzierte Spaltungen am nachzuweisenden Spaltstoff. Die Gesamtzählrate setzt sich aus 3 Anteilen zusammen: dem eigentlichen Meßsignal  $ZR_{ind}$  (Zählrate durch induzierte Spaltung), einem Zählratenanteil  $ZR_{dir}$ , der von der externen Quelle herührt und einem Zählratenanteil  $ZR_{ne}$ , der durch die Neutronenemission aus dem Abfallgebinde verursacht wird. Da geringste Mengen Spaltstoff nachgewiesen werden sollen, muß  $ZR_{dir}$  klein sein. Dies wird mit einer

gepulsten Neutronenquelle erreicht. Gemessen werden epithermische Neutronen. Deshalb ist das Detektorsystem mit Cd abgeschirmt.

Das Abfallfaß befindet sich in einer von Polyäthylen und Graphit umschlossenen Meßkammer. Die zeitliche Antwort des Systems auf den Einschuß der Quellneutronen ist in Abb. 8 dargestellt. Die 14 MeV Quellneutronen werden in PE und Graphit abgebremst. Sie leben als thermische Neutronen im Hohlraum mit einer Lebensdauer von 1500  $\mu$ s. Diese langsam abklingenden thermischen Neutronen induzieren Spaltungen. Die epithermischen Spaltneutronen haben dieselbe Zeitcharakteristik wie die induzierenden thermischen Neutronen. Die Zeitabhängigkeit der epithermischen Quellneutronen  $ZR_{dir}$  ist ebenfalls in Abb. 8 dargestellt. Diese haben eine Lebensdauer von 80  $\mu$ s. Wenn die Messung etwa 1000  $\mu$ s nach dem Quellimpuls beginnt, ist die Intensität der direkten Quellneutronen praktisch vollständig abgeklungen.

#### Beschreibung der Meßanlage

Als Neutronenquelle wird ein gepulster 14 MeV Neutronengenerator verwendet. Daten der n-Quelle sind in Tabelle 4 angegeben. Für den Nachweis der induzierten Spaltneutronen werden insgesamt 12 He-3 Zählrohre verwendet. Damit ergibt sich eine Nachweisempfindlichkeit von 3% für im Analysevolumen emittierte Spaltneutronen. Die 12 Zählrohre befinden sich im Graphitreflektor. Im Hohlraum befinden sich 4 thermische Neutronenmonitore. Diese werden zur Elimination des Einflusses der unbekannten Materialzusammensetzung auf das Meßresultat verwendet. Zur Intensitätsnormierung der Neutronenquelle wird ein Long Counter Detektor verwendet.

Steuerung und Meßdatenerfassung geschehen über einen CAMAC kompatiblen Kleinrechner. Die Anlage ist im INR aufgebaut.

#### Experimentelles Erprobungsprogramm

Ziel des Erprobungsprogramms der Laboranlage war zunächst die Demonstration der Methode und ihre Anwendbarkeit auch auf MAW Abfälle, sowie

die Bestimmung der Größen: Meßgenauigkeit für 200 l Gebinde, Fehlerquellen bei der Pu-Bestimmung, die Entwicklung von Verfahren zur Korrektur des Matrixeinflusses und die Demonstration der Zuverlässigkeit von Gerät und Neutronengenerator im Dauerbetrieb.

Der Einfluß der Materialzusammensetzung des Abfalls und der räumlichen Verteilung des Plutoniums im Gebinde ist in Abb. 9 dargestellt. Der Einfluß der Materialzusammensetzung des Abfalls ist in Tabelle 5 für homogene Pu-Verteilungen angegeben. Durch Verwendung einer Transmissionskorrektur kann der Fehler deutlich reduziert werden. Dabei wird ausgenutzt, daß das Zählratenverhältnis der Monitore auf der Quellseite zu denen auf der gegenüberliegenden Seite mit wachsender Wasserstoffdichte im Faß abnimmt.

Mit dieser Methode kann gemäß Tabelle 5 der Einfluß des Wasserstoffgehalts der Matrix korrigiert werden. Da thermische Neutronen die Spaltung induzieren, hängt die induzierte Spaltrate auch ab vom Gehalt an Neutronengiften im Abfall. Dieser Effekt kann nicht mittels Transmissionskorrektur eliminiert werden. Daraus folgt z.B., daß selbst große Pu-Mengen in einer Cd-Hülle mit der aktiven Methode nicht nachgewiesen werden können.

In Abb. 10 ist die Abhängigkeit der Signalzählrate von der Menge an spaltbarem Pu im Faß dargestellt, gültig für eine homogene Pu-Verteilung. Die Signalzählrate hängt empfindlich von der Größe der Pu-Probe ab. Diese schirmt sich selbst ab. Bezuglich der thermischen Neutronen, die die Spaltung anregen, stellt die Probe einen Absorber dar. Bei einer größeren Pu-Probe (Pu pellet u.ä.) können die thermischen Neutronen nicht in die Probe eindringen. Die induzierte Spaltrate wird gegenüber dem Fall ohne Selbstabschirmung reduziert. Dieser Fehler kann nicht eliminiert werden, da sein Auftreten nicht kontrolliert werden kann.

Die Nachweisgrenze für die gepulste Messung hängt von der Quellstärke des Neutronengenerators und von der Intensität der Neutronenemission

des Abfallgebides ab. Nachweisgrenzen sind in Tabelle 6 für verschiedene Abfälle angegeben. Für LAW wurde ein Signal zu Untergrundverhältnis von 0,1 angenommen. Dies entspricht der größten beobachteten Schwankungsbreite der Untergrundzählrate während der bisherigen Betriebszeit.

Die Nachweisgrenzen für LAW liegen maximal einen Faktor 2 niedriger als für die Koinzidenzmessung bzw. sind vergleichbar mit der passiven Messung. Für Hülsen, auch betont, ist die nachweisbare Restbrennstoffmenge, unter der Annahme, daß das Cm/Pu - Verhältnis identisch ist zu dem im Brennstoff, deutlich besser als 0,1%. Für Feedklärschlamm können keine Angaben gemacht werden, da der Anteil an Cm 244 in diesem Waste derzeit unbekannt ist. Die Angaben für verglaste HAW Abfälle beruhen auf der Annahme, daß eine WA - Anlage mit 350 yato ca. 130 to Glas produziert /6/, und daß der mittlere Abbrand des aufgearbeiteten Brennstoffs ca. 35 Gwd/tSM beträgt. Bei der angenommenen Quellstärke der Neutronenquelle von  $10^9$  n/sec bedeutet die Nachweisgrenze von 200 g Pu pro 1 to Glas etwa 0,75% des durchgesetzten Pu-Inventars. Für eine akzeptable Nachweisgrenze von 20 g Pu pro 1 to Glas müßte demnach die Quellstärke auf  $Q = 10^{10}$  n/sec erhöht werden.

#### Zusammenfassung

Die vorgestellten Methoden sind alle auf LAW Abfälle anwendbar. Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind für die gepulste Methode generell etwas besser. Für LAW ist eine aktive Methode allerdings nur dann erforderlich, wenn der Nachweis geringster Pu-Mengen von entscheidender Bedeutung ist. Dies ist derzeit nicht der Fall, da alle Abfälle zur Deponierung unter Tage bestimmt sind. Auch bezüglich der Einzelfehler bei der Pu-Bestimmung in LAW ist die aktive Methode nicht genauer. Die Einzelfehler sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die einfache passive Methode ist von der Genauigkeit her durchaus noch mit der gepulsten Messung vergleichbar. Die Koinzidenzmessung liefert den kleinsten Meßfehler.

Die gepulste Methode ist zusätzlich anwendbar zur Pu-Bestimmung auf Hülsen und zur Spaltstoffbestimmung uranhaltiger Abfälle. Letztere stellen kein Bilanzierungsproblem dar. Wenn zudem administrativ sicher-

gestellt wird, daß die Zuordnung des Hülsenschrotts zum BE vor der Zerlegung bekannt ist, reicht eine einfache passive Messung zur Pu-Bestimmung an Hülsenfässern aus.

Die Anwendbarkeit der aktiven Methode auf verglaste Abfälle aus Wiederaufbereitungsanlagen ist wegen der erreichbaren Nachweisgrenzen fraglich. Nachweisbar sind bei einer Quellstärke von  $10^9$  n/sec Pu-Mengen im Abfall oberhalb 0,75% des durchgesetzten Plutoniums. Für Feedklärschlammgebinde können derzeit keine Aussagen zur Anwendbarkeit der aktiven Methode gemacht werden, da Kenntnisse über den Anteil des Cm 244 in diesem Abfall bisher nicht vorliegen. Für beide Wasteströme ist allerdings eine passive Messung nur zusammen mit administrativen Maßnahmen anwendbar.

Literatur

- /1/ H. Würz  
A Nondescriptive Measurement System for Spent LWR Reactor Fuel Assemblies.  
Paper IAEA SM 260-30, Proc. Conf. on Nuclear Safeguards Technology,  
Wien, November 1982
- /2/ W. Eyrich, W.D. Klotz, H. Würz  
Zerstörungsfreie Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden der Eurochemic in Mol  
KfK 3369, Juli 1982
- /3/ K. Böhnel  
Die Plutoniumbestimmung in Kernbrennstoffen mit der Neutronenkoinkidenzmethode  
KfK 2203, 1975
- /4/ W. Eyrich, M. Küchle, M. Skafire  
A Neutron Well Counter for Plutonium Assay in 200 l Waste Drums  
EUR 6629 EN, 1979
- /5/ W.E. Kunz et al.  
A 1 mg Sensitivity Fissile Assay System Proceedings  
3rd ESARDA Symp.  
Karlsruhe, Mai 1981
- /6/ H. Krause  
Konzepte zur Behandlung aktinidenhaltiger radioaktiver Abfälle  
KfK 3290, März 1982, S. 73-96

Tabelle 1 Variationsbereich des ( $\alpha$ n) Neutronenanteils in verschiedenen  $\alpha$ -haltigen Abfällen

Art der Probe	$q_{\alpha n}/q_{sp}$	$q_{sp}/q_n (\%)$
Pu <sub>2</sub> pellets (1)	0,5	66
$\alpha$ -Abfall <sup>(2)</sup>	1,35-11,5	8-42
Hülsen <sup>(3)</sup> (Cm-haltig)	0,05-0,2	83-95
HAW <sup>(4)</sup>	< 0,05	>95

(1) Frische Probe ohne Am-241

(2) Alter ca. 8 Jahre, Waste aus WA-Anlage

(3) Neutronenemission überwiegend von Cm-244

(4) nur Cm-244

Tabelle 2 Einfluß der inhomogenen Pu-verteilung auf die Koinzidenzzählrate im 200 l Faß

Pu-Verteilung	Rel. Zählrate	
	PE-Faß	Beton
Homogen	1,0	1,02
Pu im Faßzentrum	0,53	0,24
Pu am Faßrand	1,32	1,75
Faß leer	2,6	

Tabelle 3 Nachweisgrenzen für LAW und MAW Abfall in  
200 l und 400 l Fässern

Faß Vol. (l)	Matrix	Koinzidenz		totale Messung	
		LAW (mg Pu)	MAW (mg Pu)	mg Pu LAW	MAW (**)
200	Beton	20	100	10	20
200	Laborabfall	10	50		
400	Beton	50	250	20	40

(\*) Signal/Untergrund = 1,0

(\*\*) Signal/Untergrund = 0,5

Tabelle 4 Betriebsdaten des Neutronengenerators

N - Erzeugung :  $H^3 (p, n) He^4$

Energie : 14 MeV

Quellstärke :  $Q = 10^9 n/sec$

Pulsfrequenz bis 100 Hz

Langzeit- und Dauerbetrieb problemlos (bisher ca. 400 Std.)

$H^3$  Targetwechsel ca. alle 80 Betriebsstunden

Tabelle 5 Einfluß der Matrix auf die Signalzählrate bei homogener Pu-Verteilung für die gepulste Messung

Anordnung	Relative Zählrate ohne nach Transmissionskorrektur	
Leerfass	1,0	1,0
Faß mit PE (Laborabfall verdichtet)	0,3	0,92
Faß mit Beton	0,14	0,68

Tabelle 6 Nachweisgrenzen für LAW und MAW Gebinde für die gepulste Messung, Fassgröße 200 l  
Quellstärke  $Q = 10^9$  n/sec

Abfall	LAW	Hülsen	HAW Glasblock
unverdichtete Laborabfälle	5 mg <sup>(1)</sup>	(2) 0,1% Restbrennstoff falls Cm/Pu auf Hülsen gleich	(3) 200 g Pu
betoniert	15 mg	Cm/Pu im Brennstoff	pro 1 to Glas

(1) Signal zu Untergrundverhältnis s/b = 0,1

(2) s/b = 0,1

(3) s/b = 0,05

Tabelle 7 Einzelfehler bei der Pu-Bestimmung in betonierten  
LAW Gebinden mit Pu gehalten kleiner als 150 mg

FEHLER	KOINZIDENZ	PASSIV	AKTIV
STATISTIK	+ 20 %	+ 5 %	+ 6 %
Pu-Vektor	+ 15 %	+ 17 %	+ 17 %
Abbrand 25-35 GWd/tSM			
Pu-Verteilung	+ 70 %	+ 50 %	+ 75 %
Matrix (Betonqualität)	+ 20 %	+ 10 %	+ 20 %
( $\alpha$ n) Neutronen	—	+ 70 %	—
Selbstabschirmung	—	—	+ 50 %

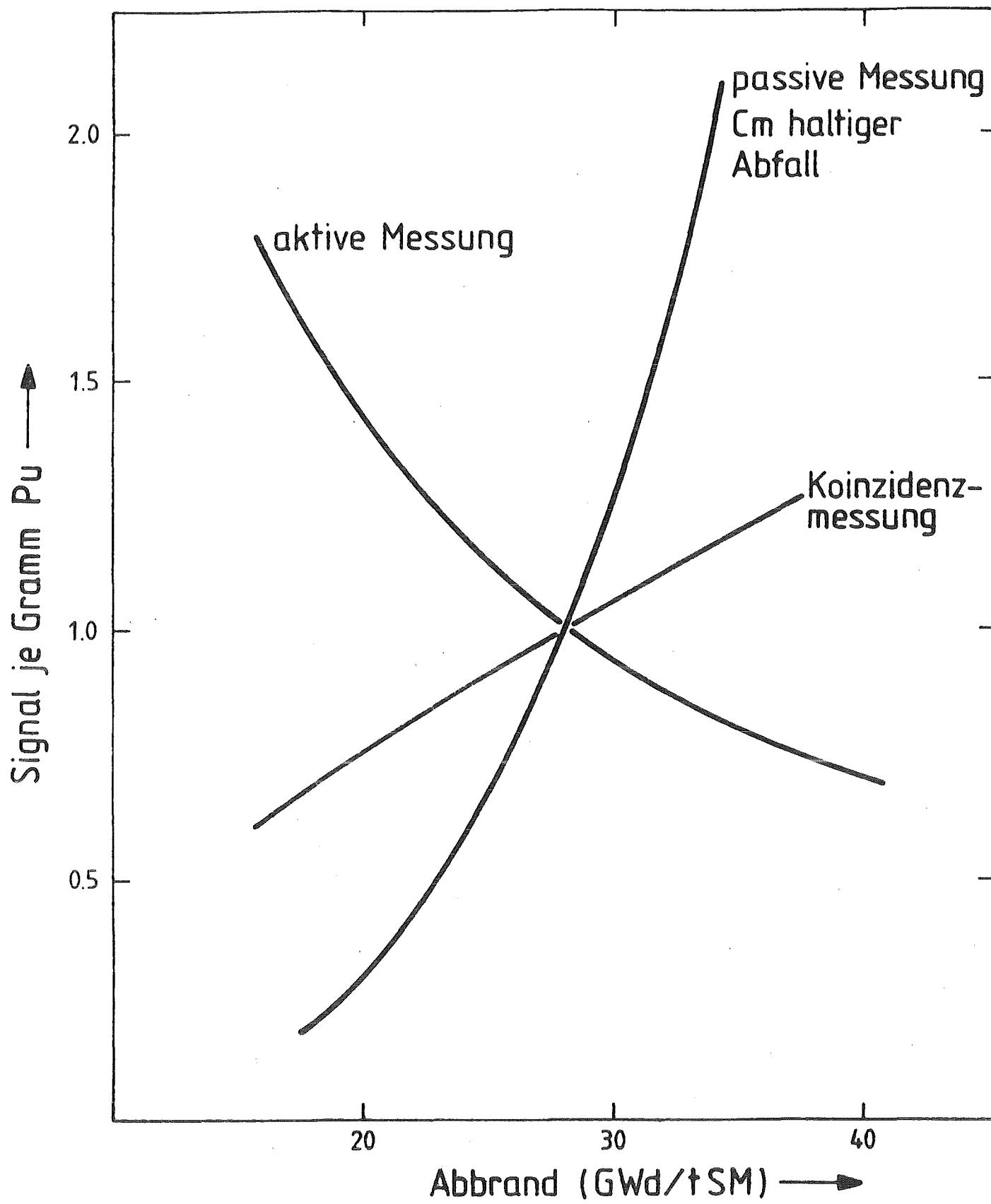


Abb.1 Signalzählrate als Funktion des Abbrands

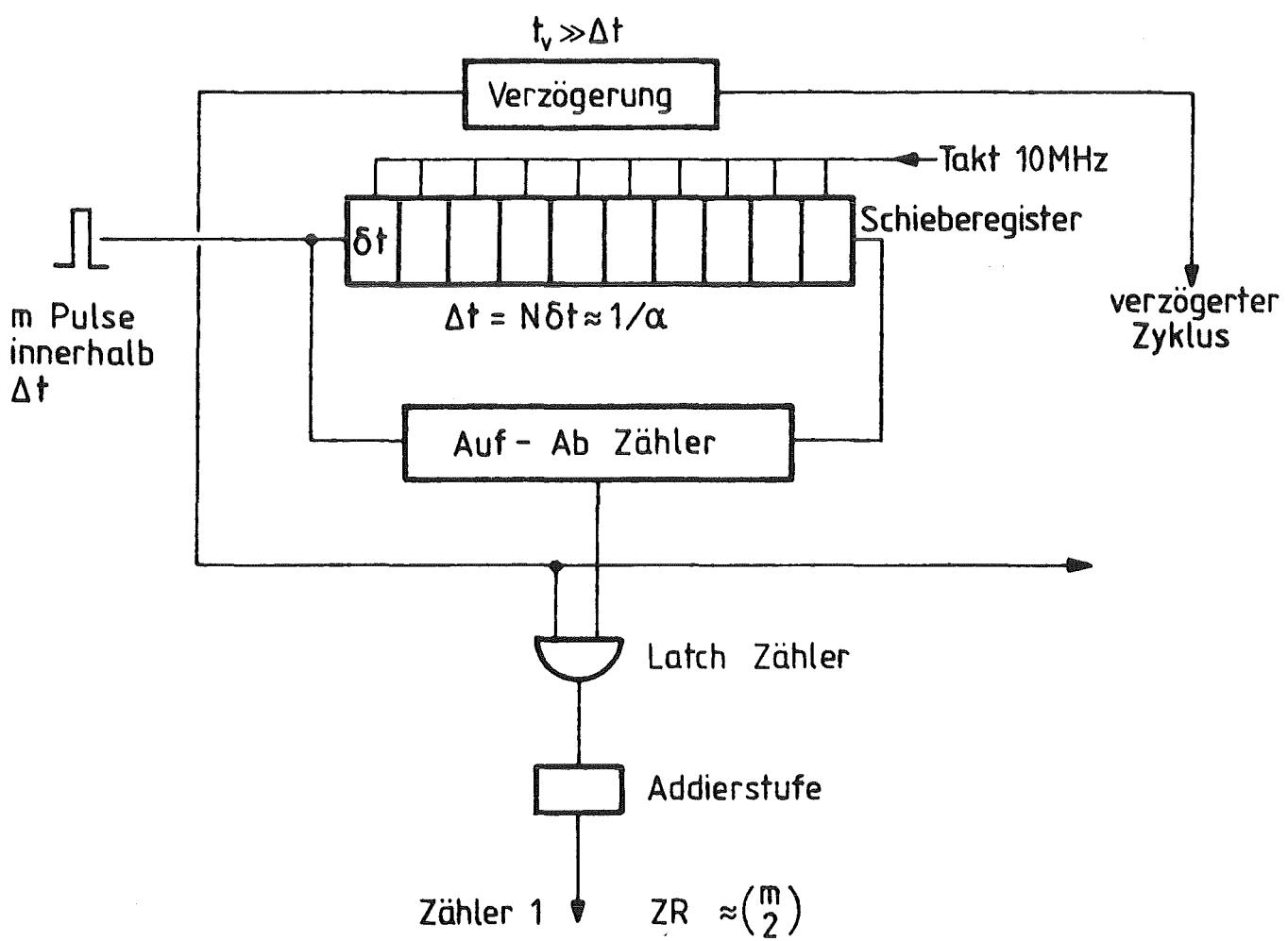


Abb. 2 Prinzipschaltung; Unterscheidung  
 $(\alpha n)$ -Spontanspaltungsneutronen

n-Zählröhre  
Hydraulik  
Polyäthylen  
Beton

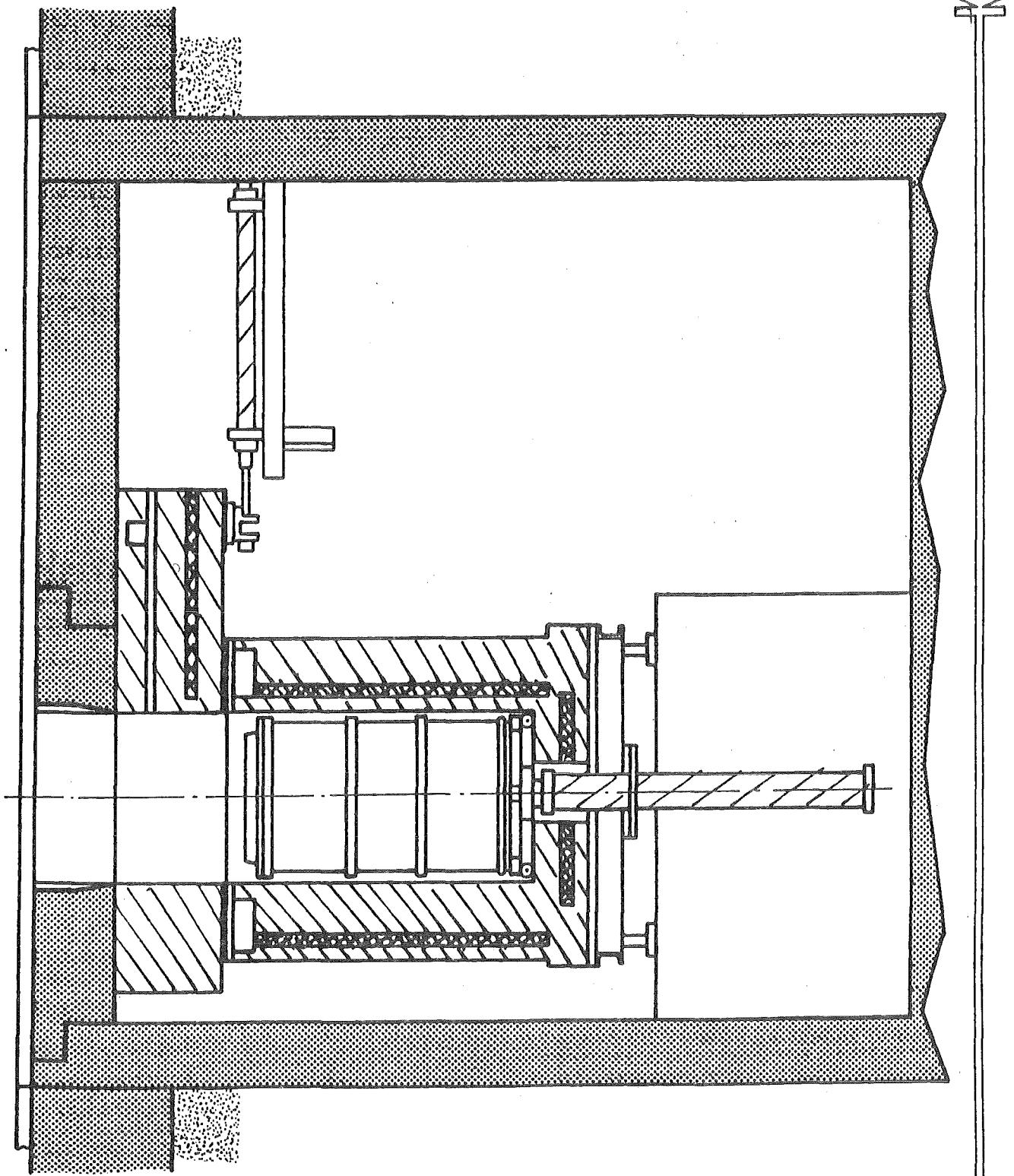


Abb. 3: Fassmonitor schematisch

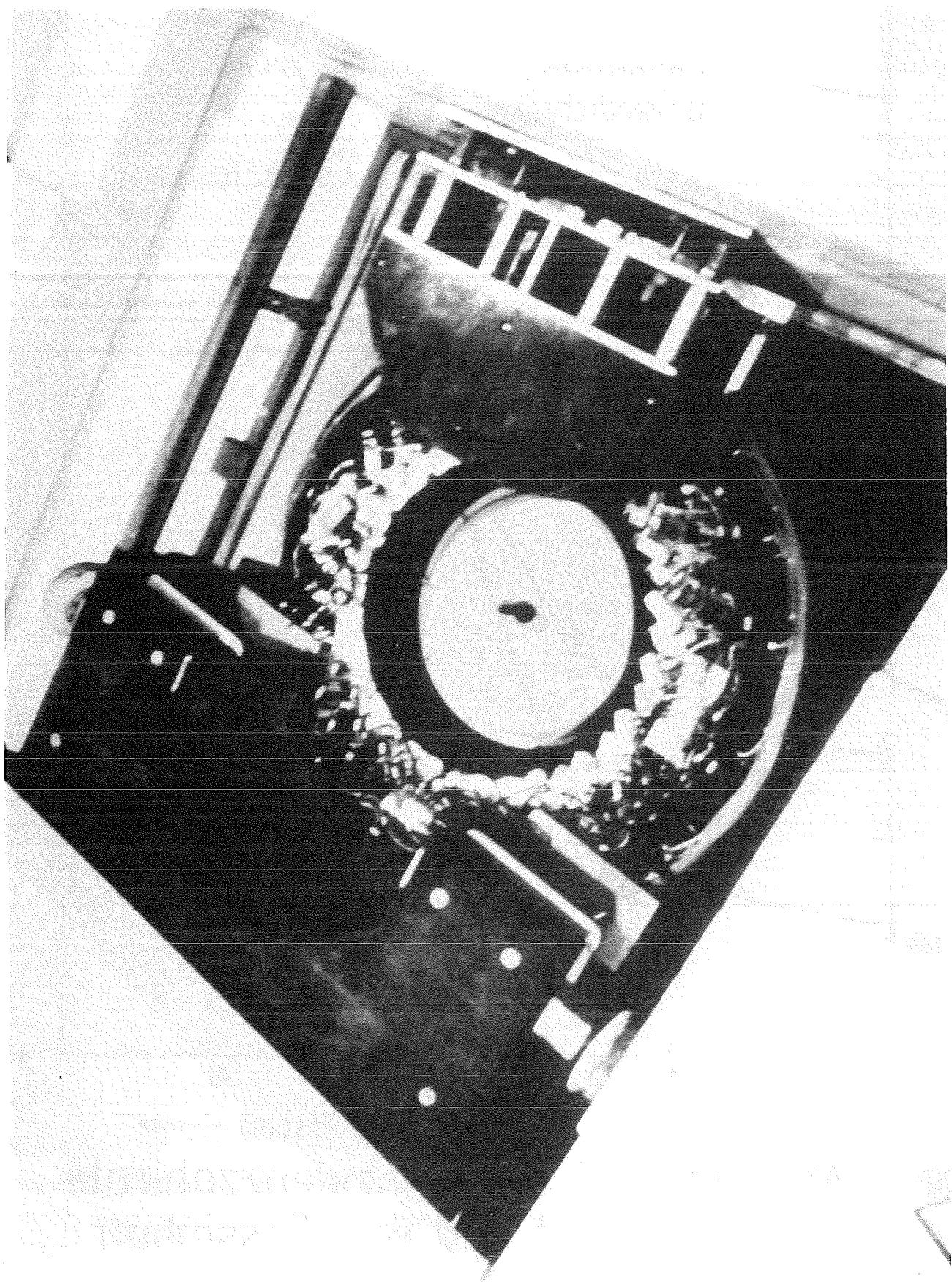


Abb. 4 Fassmessanlage von oben bei geöffnetem Deckel

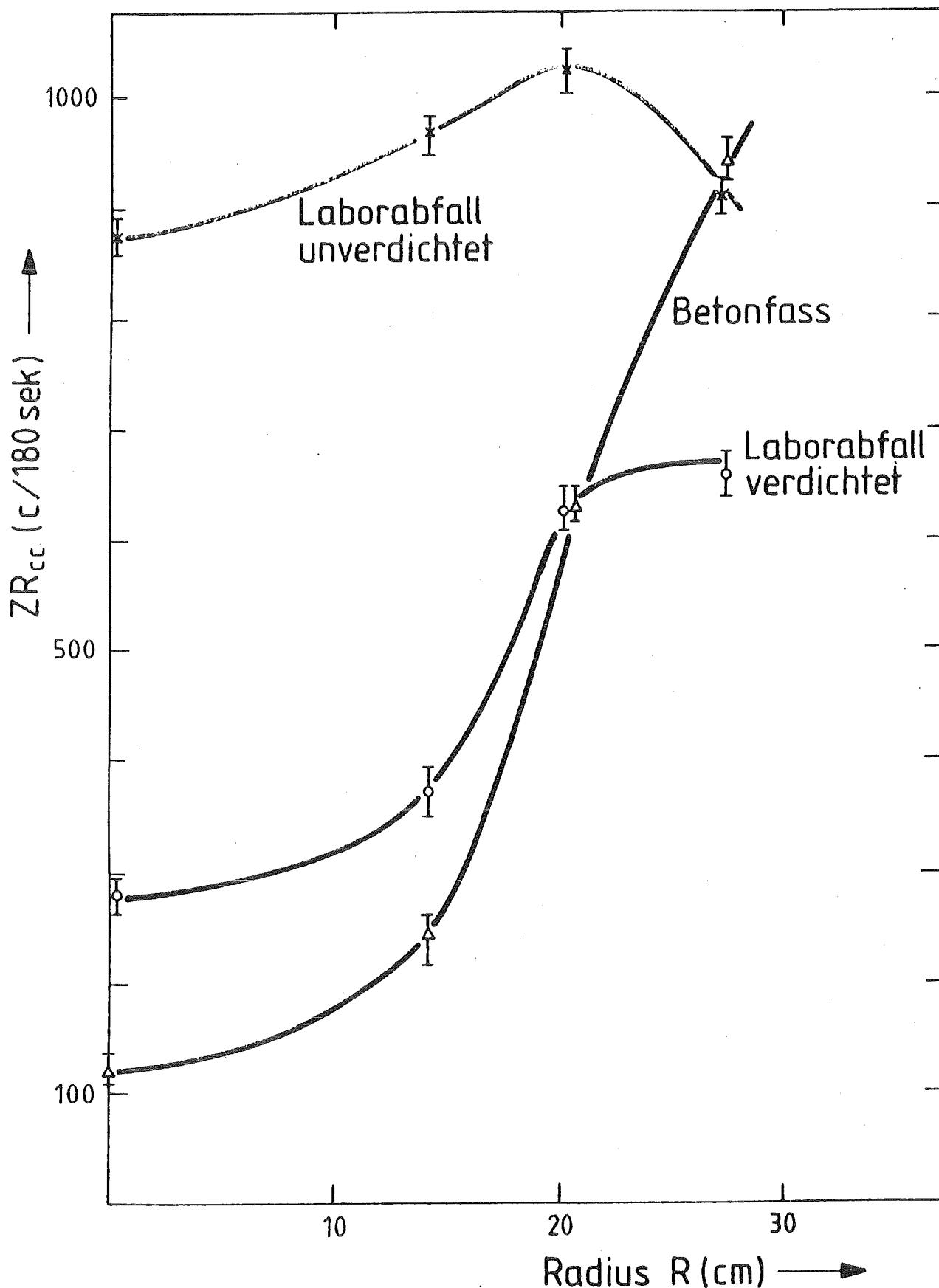


Abb. 5 Abhängigkeit der Koinzidenzzählrate vom Probenort und vom Fassinhalt  
200 l Fass, Pu-Probe 775 mg

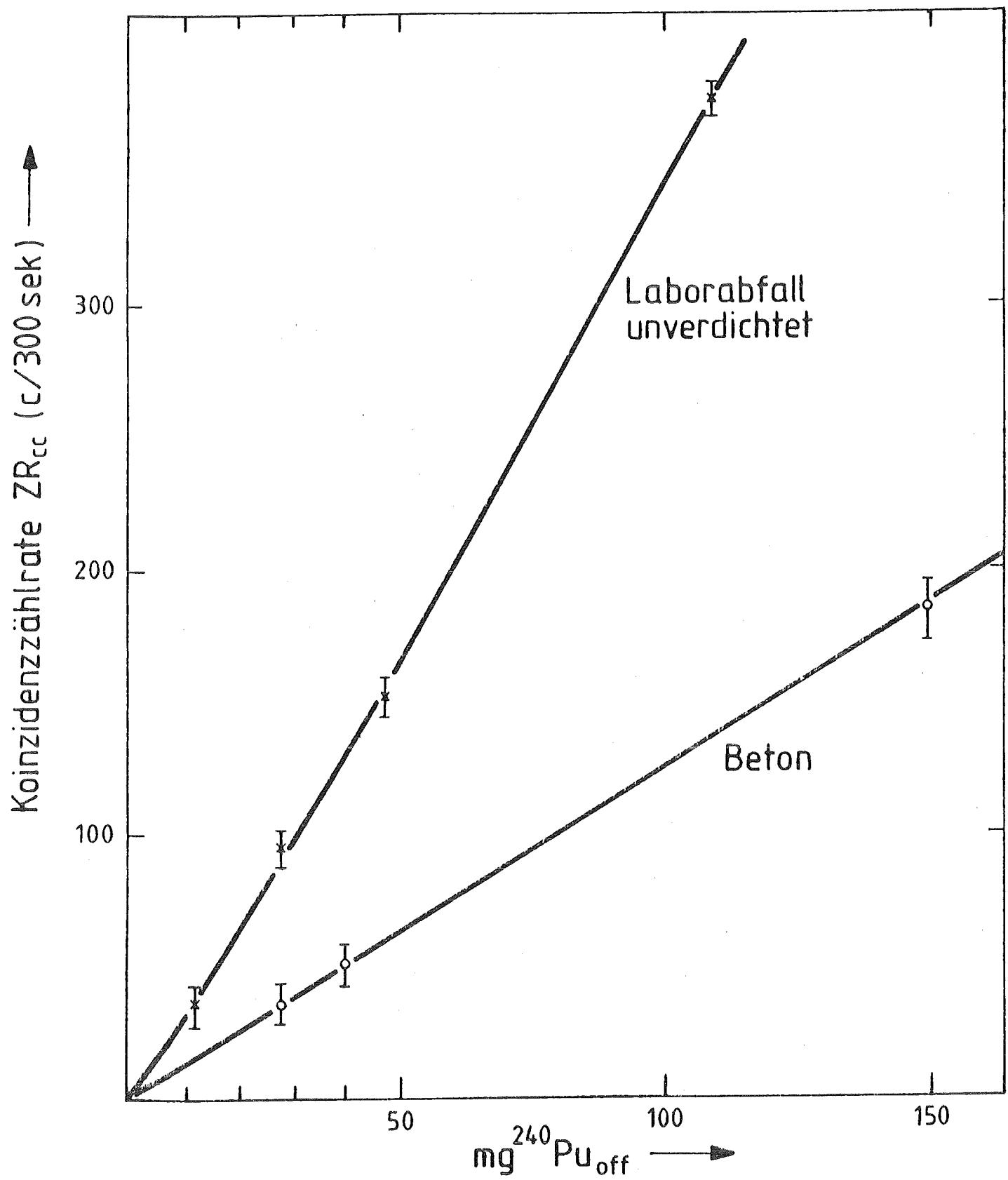
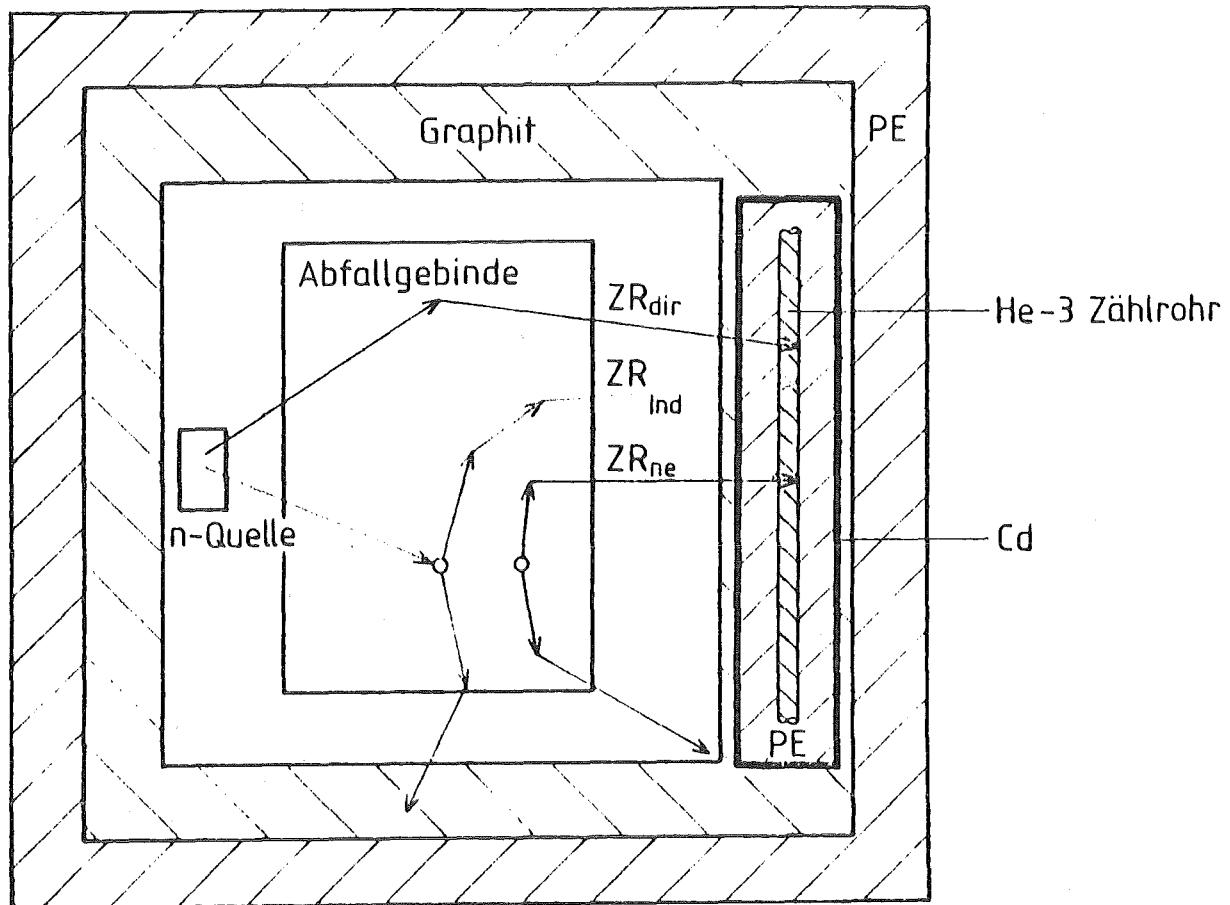


Abb. 6 Koinzidenzzählrate  $ZR_{cc}$  als Funktion des Pu-240-Gehalts im Abfallgebinde



$$ZR_{\text{tot}} = ZR_{\text{dir}} + ZR_{\text{Ind}} + ZR_{\text{ne}}$$

Abb. 7 Prinzip der gepulsten Messung

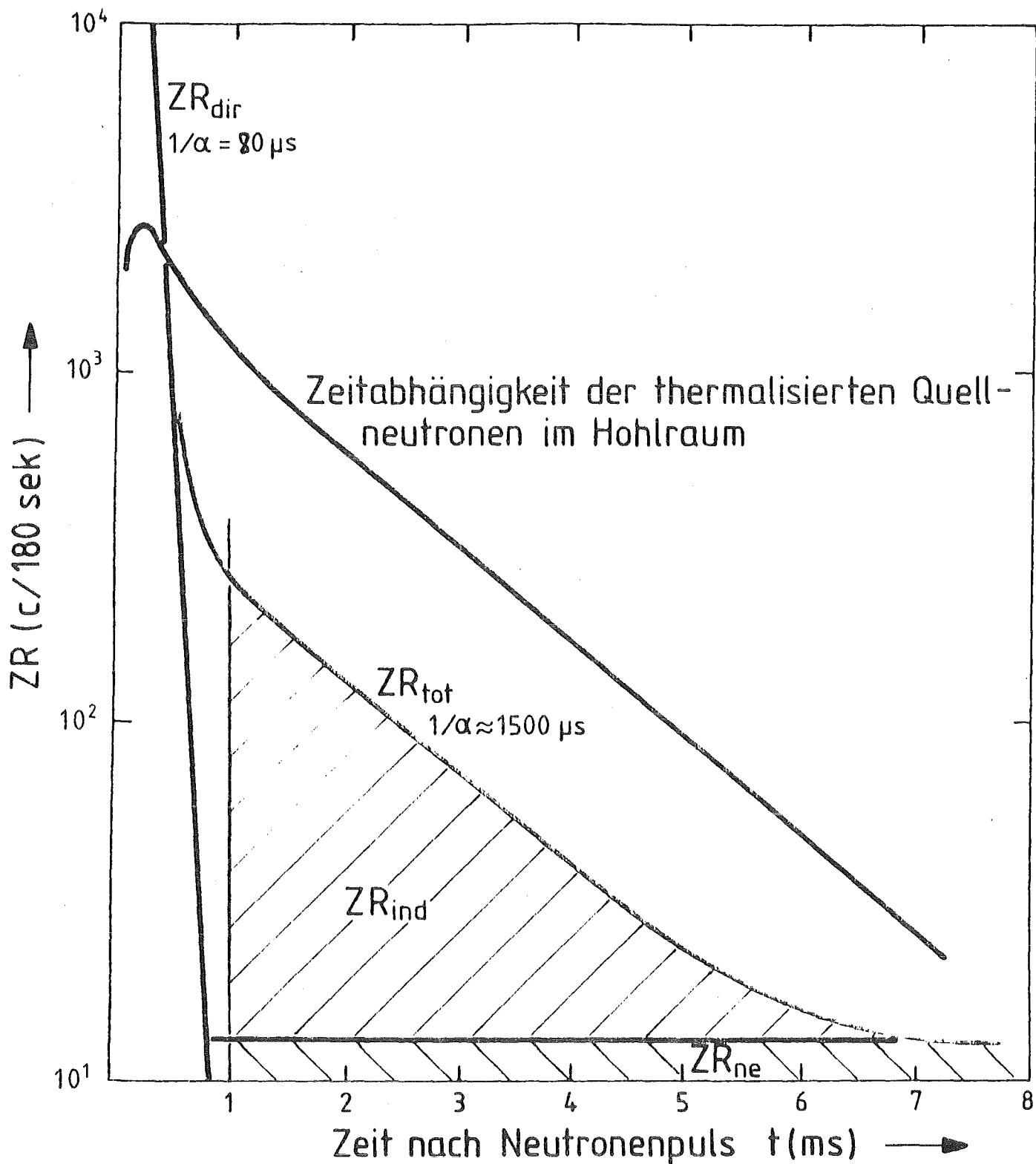


Abb.8 Zeitliche Antwort des Systems  
 Quellstärke:  $10^9 n/sec$   
 Pu-Probe : 500mg Pu

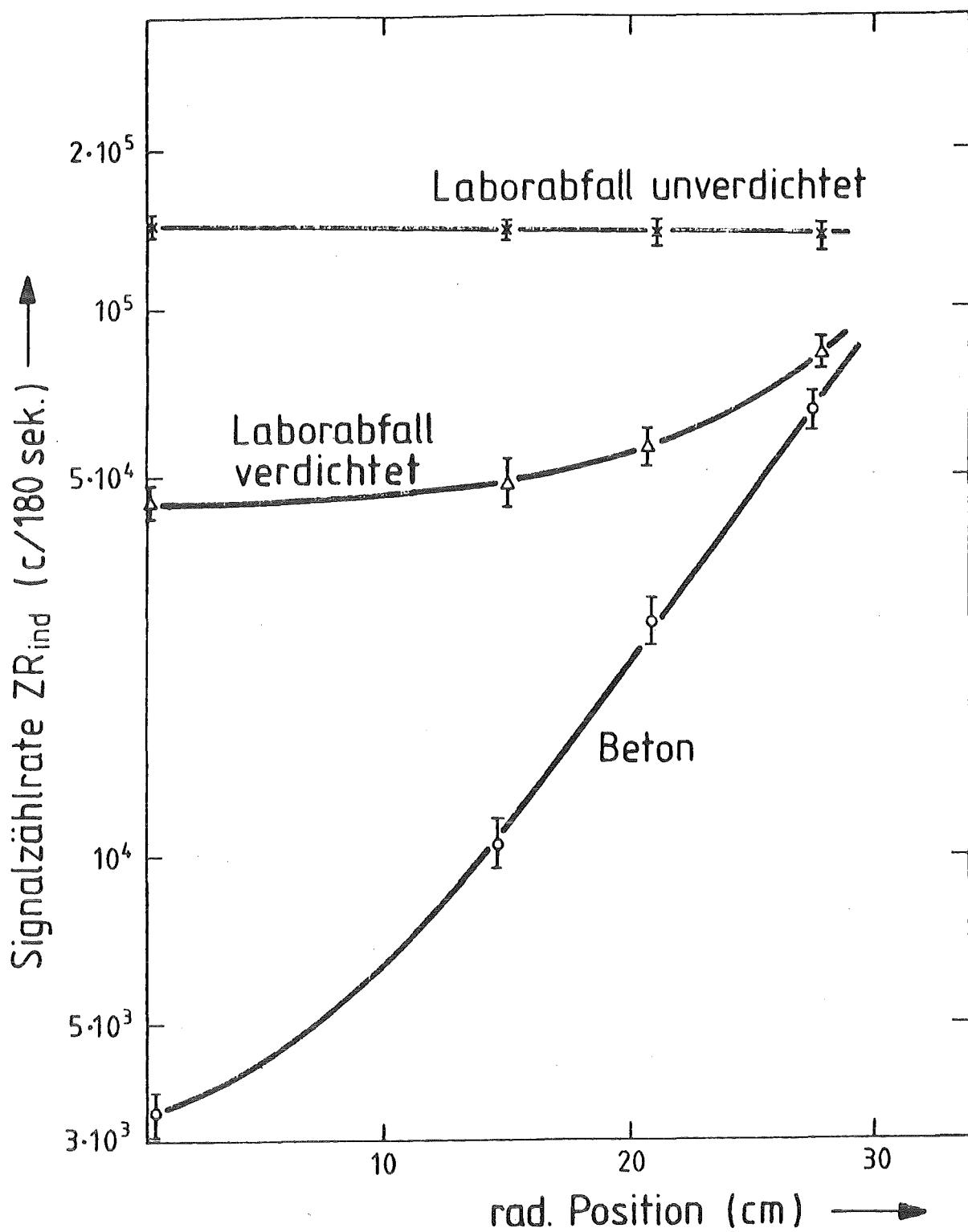


Abb. 9 Signalzählrate als Funktion des Probenorts 200 l Fass,  $Q=10^9n/\text{sec}$

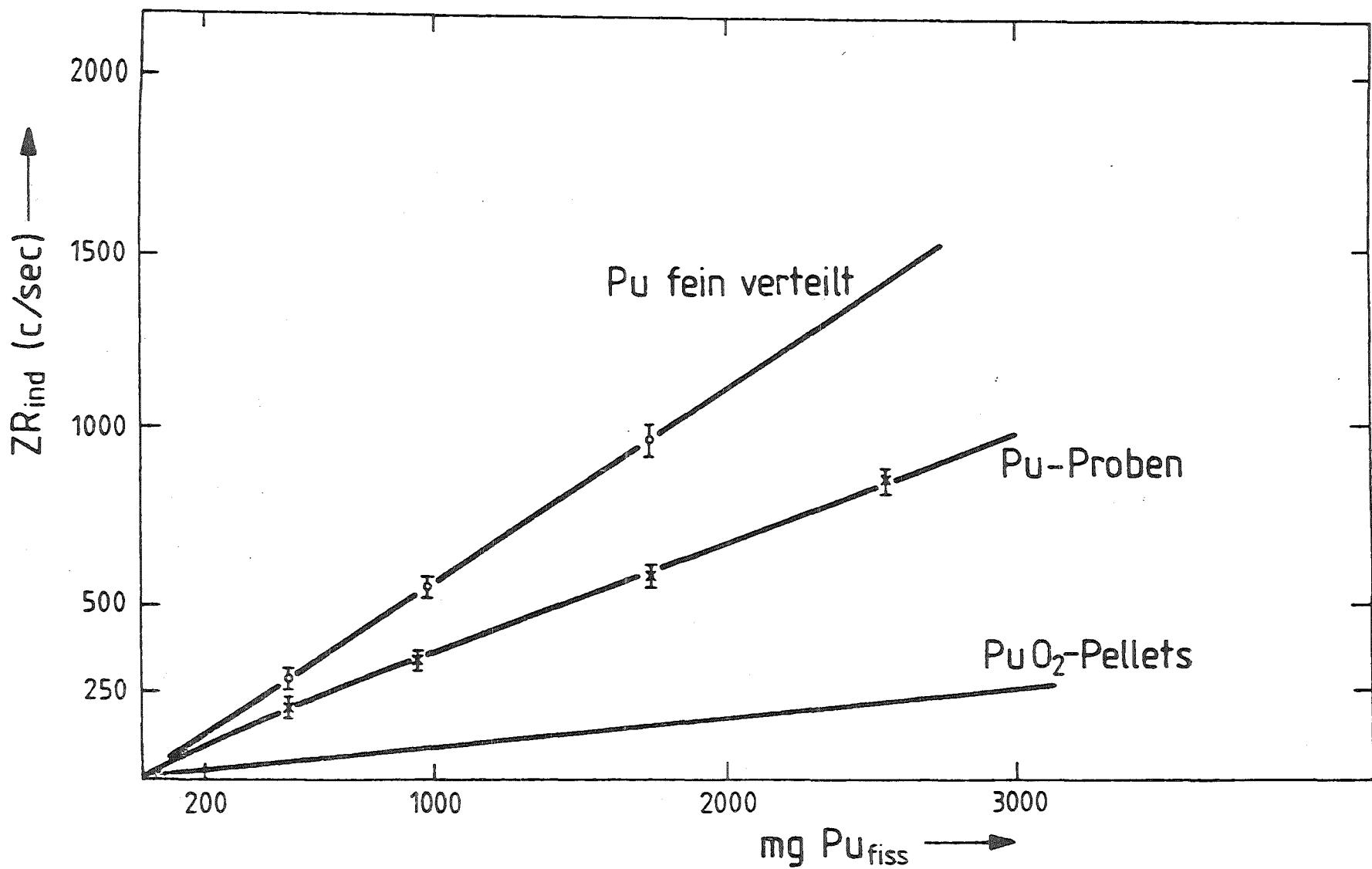


Abb. 10 Signalzählraten für verschiedene Pu-Proben bei homogener Verteilung (Selbstabschirmungseffekt der Pu-Proben)

## Entwicklung von Neutronenmonitoren im IRCH

E. Gantner, U. Kuhnes, J. Reinhardt, D. Trundt

### 1. Einleitung

Neutronenmeßmethoden können mit Vorteil in hochaktiven Bereichen von kerntechnischen Anlagen eingesetzt werden, da sich Neutronen auch in Gegenwart starker  $\gamma$ -Felder praktisch ungestört nachweisen lassen. Daraus ausgehend entwickelt das IRCH in Zusammenarbeit mit dem INR verschiedene auf Neutronenmeßverfahren beruhende Monitore, die als Sicherheitsinstrumentierung für die erste Extraktionskolonne (HA-Kolonne) einer Wiederaufarbeitungsanlage in Frage kommen. Im einzelnen handelt es sich dabei um folgende Konzepte:

- Nachweis von Siebböden aus Hafnium (heterogenes Neutronengift) durch Neutronentransmissionsmessung ("Hafniummonitor")
- Nachweis und Massenabschätzung eventueller Spaltstoffablagerungen auf Siebböden durch Messung ihrer inhärenten Neutronenstrahlung ("Akkumulationsmonitor")
- Überwachung der Spaltstoffkonzentration bzw. des -konzentrationsprofils in der HA-Kolonne durch Neutronenmultiplikationsmessung ("Spaltstoffmonitor")

Neben vorbereitenden Arbeiten wie dem Bau einer für den Umgang mit Spaltstofflösungen benötigten Versuchsanlage hatten die bisher durchgeführten Arbeiten im wesentlichen das Ziel, die grundsätzliche Eignung dieser Monitorkonzepte anhand von inaktiven Laborexperimenten nachzuweisen. Entsprechende Untersuchungen sind im Falle des Hafnium- und des Akkumulationsmonitors bereits erfolgt, während die Messungen zum Spaltstoffmonitor voraussichtlich erst 1985 abgeschlossen werden können. Im folgenden werden die einzelnen Monitorkonzepte sowie die bisher erhaltenen Ergebnisse beschrieben.

## 2. Hafniummonitor

Bei Verwendung von Hafniumsiebböden in Pulskolonnen muß das Vorhandensein derartiger als "heterogenes Neutronengift" wirkender Strukturmaterialien aus Sicherheitsgründen periodisch nachgewiesen werden. In der Verfahrenstechnik werden dafür üblicherweise Röntgenprüfverfahren angewandt, die jedoch im hochaktiven Teil einer Wiederaufarbeitungsanlage wegen des dort herrschenden  $\gamma$ -Untergrunds versagen können. Als alternatives Verfahren kommt hier eine durch die  $\gamma$ -Strahlung nicht gestörte einfache Neutronen-transmissionsmessung in Frage, bei der eine Vorrichtung aus Neutronenquelle und Neutronenzähler längs der Kolonne bewegt wird. Die Anwesenheit der neutronenabsorbierenden Siebplatten wird dabei an der Abnahme des Transmissionssignals erkannt.

Zur Prüfung der Eignung dieser Methode wurden im IRCH Labormessungen mit einer Cf-252-Neutronenquelle und  $\text{BF}_3$ -Zählern als Neutronendetektoren für den Fall einer 30 cm-Kolonne durchgeführt. Begonnen wurde mit Untersuchungen an einem wassergefüllten Behälter (geflutete Kolonne), wo die Absorberplatten anhand der in der Plattenumgebung sich ausbildenden, vom Absorber und dem streuenden Medium abhängigen Flußsenken erkannt werden können. Unter diesen Bedingungen kommt man zwar mit geringen Quellstärken ( $10^6$  -  $10^7$  Neutronen / sec) aus, aber die durch den Verlauf der Flußdepression gegebene Ortsauflösung ist gering und läßt einen sicheren Nachweis einzelner Platten nur für Plattenabstände von wenigstens 10 cm zu; außerdem ist der Effekt (maximal 30 % Signaländerung am Plattenort) wenig ausgeprägt(1).

Günstigere Verhältnisse lassen sich durch Messung in Abwesenheit des stark neutronenstreuenden Wassers (Fall der entleerten Kolonne) erreichen, wenn gleichzeitig eine möglichst gut thermalisierte Neutronenquelle mit kollimiertem Strahlaustritt wie in der Neutronenradiographie üblich verwendet wird. Optimierungsversuche der Neutronenquellenanordnung in Anlehnung an die in der Neutronenradiographie angewandten Kriterien (2) führten schließlich zu der in Abbildung 1 schematisch dargestellten Versuchsanordnung: An der Peripherie des leeren, mit den Hafniumplatten bestückten Meßbehälters befindet sich auf der einen Seite ein mit 10 mm hohem Kollimatorspalt versehener Moderatorblock aus Polyaethylen mit einer 50  $\mu\text{g}$ -Cf-252-Quelle (Quellstärke ca.  $10^8$  Neutronen / sec); gegenüber-

liegend sind 2 cadmiumabgeschirmte  $\text{BF}_3$ -Zählrohre mit 10 mm Spaltöffnung für die Transmissionsmessung in Höhe des Kollimatorspalts angeordnet. Durch Bewegen der Quellen-Zähler-Kombination wird - wie rechts in Abbildung 1 schematisch angedeutet - das Neutronenprofil längs der Behälterachse registriert, aus dem die Positionen der Hafniumplatten anhand der Transmissionsminima erkannt werden können.

Mit dieser Anordnung lassen sich einzelne Siebböden bei Plattenabständen bis herunter zu 15 mm noch gut nebeneinander auflösen und wegen des ausgeprägten Absorptionseffekts (Signaländerung über 50 % am Plattenort) auch sicher nachweisen - wie aus dem in Abbildung 2 wiedergegebenen Profilverlauf zu erkennen ist (3). Eine Unterscheidung unterschiedlich dicker Platten (untersucht zwischen 1 mm und 3 mm) oder die Erkennung von korrosionsbedingten Schäden an den Siebböden ist jedoch mit dieser einfachen Transmissionsmessung nicht mit genügender Sicherheit möglich. Hierfür wären in jedem Fall die - genauer abbildenden - Verfahren der Röntgen- oder Neutronenradiographie erforderlich.

### 3. Akkumulationsmonitor

Beim Betrieb von Pulskolonnen in einer Wiederaufarbeitungsanlage kann sich Plutonium (vermutlich als Phosphat) auf den Siebböden ablagern und so zu kritikalitätserhöhenden Spaltstoffakkumulationen führen. Beispielsweise bewirkt eine Ablagerung von 45 g Pu/Boden eine Zunahme von  $k_{\text{eff}}$  um ca. 5 %, wenn mit Hafniumsiebböden bestückte Kolonnen von 30 cm Durchmesser und Plutoniumkonzentrationen bis 100 g Pu/l zugrunde gelegt werden (4).

Zum Nachweis von Spaltstoffakkumulationen ist grundsätzlich eine einfache, auf der Registrierung der Spontanspalt- und  $\alpha, n$ -Neutronen der Plutonium-isotope beruhende passive Neutronenmessung geeignet, wenn andere starke Neutronenemitter wie z.B.  $\text{Cm-244}$  abwesend sind ( $\text{Cm}$ -freie Ablagerungen, entleerte HA-Kolonne). Da die geometrische Verteilung solcher Ablagerungen nicht bekannt ist, sollte die Meßanordnung so ausgelegt werden, daß Geometrieinflüsse auf das Neutronenmeßsignal möglichst gering sind und dadurch bedingte Unsicherheiten der Plutoniummengenabschätzung in Grenzen gehalten werden. Am günstigsten ist hierfür eine mehrere Neutronenzähler

enthaltende, die Kolonne umgebende Reflektoranordnung, die längs der Kolonne bewegt werden kann und dabei eventuelle Spaltstoffakkumulationen durch ihr ansteigendes Meßsignal anzeigt.

Zur Bestimmung der mit dieser Methode erreichbaren Genauigkeit und Empfindlichkeit des Plutoniumnachweises in derartigen Ablagerungen wurden im IRCH der KfK Laboruntersuchungen mit einer Meßanordnung durchgeführt, deren Aufbau in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Als "Kolonne" dient ein Edelstahlbehälter mit 30 cm Durchmesser, der mit einem 7 cm dicken Reflektoring aus Polyaethylen mit 3 symmetrisch angeordneten  $\text{BF}_3$ -Zählern umgeben ist. Zur Simulation von Plutoniumablagerungen wurde eine Cf-252-Neutronenquelle (Quellstärke ca.  $10^6$  Neutronen / sec) verwendet, die in etwa 50 verschiedenen Positionen auf Siebplatten aus Edelstahl und Hafnium angebracht und ausgemessen wurde. Diese Untersuchungen wurden sowohl mit leerem als auch mit wassergefülltem Behälter vorgenommen. Im folgenden werden nur die Messungen mit entleertem Behälter diskutiert, die für praktische Anwendungen (Abwesenheit von Cm-Isotopen) allein von Bedeutung sind.

Aus den mit der Cf-252-Quelle erhaltenen Einzelmeßwerten wurden die Meßsignale ermittelt, die für Plutoniumverteilungen beliebiger Geometrie (z.B. homogene oder punktuelle Verteilung) zu erwarten sind und daraus durch Vergleich mit der Neutronenquellstärke die - geometrieabhängigen - Wirkungsgrade der Meßanordnung berechnet. Wegen dieser Abhängigkeit weist die Bestimmung abgelagerter Plutoniummengen auf diesem Wege einen systematischen Fehler auf, dessen maximale Größe aus den Wirkungsgraden für extreme Geometrien (punktuelle Ablagerungen in der Plattenmitte bzw. an der Peripherie) abgeschätzt werden kann. Legt man als Standardfall einen gleichmäßig über den Siebboden verteilten, 1 g Plutonium enthaltenden Rückstand zugrunde, dann beträgt die Streubreite der Plutonium-Mengenabschätzung im Falle der entleerten Kolonne (5):

0.5 g Pu/Boden (periphere Verteilung) bis  
1.5 g Pu/Boden (zentrale Verteilung).

Somit wird in ausschließlich peripheren Ablagerungen der Plutoniumgehalt bis um den Faktor 2 überbewertet und in rein zentralen Ablagerungen bis um ca. 30 % unterbewertet. Alle übrigen möglichen Verteilungen ergeben Abweichungen zwischen diesen beiden Extremfällen.

Zur Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit dieser Methode wurde eine für Leichtwasserreaktor-Plutonium typische Neutronenemissionsrate von ca. 770 Neutronen / sec · g Pu (6) angenommen. Mit diesem Wert ergibt sich bei 1 min Meßzeit - unter Berücksichtigung der genannten Fehlergrenzen - eine Nachweisgrenze von ca. 1 g Pu/Boden, die erheblich unter dem aus Sicherheitsgründen zu detektierenden Mindestwert von 45 g Pu/Boden (entsprechend 5 % Kritikalitätszunahme) liegt.

#### 4. Spaltstoffmonitor

##### 4.1 Meßkonzepte

Die Verwendung geometrisch nicht sicherer Anlagenteile in einer Wiederaufarbeitungsanlage wie z.B. Pulskolonnen mit großem Durchmesser macht den Einbau einer In-Line-Instrumentierung erforderlich, mit der die Spaltstoffgehalte kontinuierlich überwacht und eventuelle Spaltstoffakkumulationen rasch erkannt werden können. Im hochaktiven Teil der Anlage sind hierfür aktive und passive Neutronenmeßverfahren grundsätzlich geeignet, da sich Neutronen auch in Gegenwart starker  $\gamma$ -Felder praktisch ungestört nachweisen lassen.

Ein auf einer aktiven Neutronenmessung beruhendes Monitorkonzept für die Überwachung der HA-Kolonne wurde im INR der KfK entworfen, das sich nicht nur als Sicherheitsinstrumentierung, sondern auch zur Prozeßkontrolle eignet (7). Der prinzipielle Aufbau dieses Monitors ist in Abbildung 4 dargestellt: Die Kolonne wird von einer externen Neutronenquelle ( $Cf-252$ ) durchstrahlt und die durch induzierte Spaltungen in der Spaltstofflösung hervorgerufene epithermische Flußmultiplikation  $M_{epi}$  mit einem Neutronenzähler in einem cadmiumabgeschirmten Polyaethylenring (Verbesserung des Nachweises der schnellen Neutronen) gemessen. Der Wert von  $M_{epi}$  hängt von der Spaltstoffkonzentration sowie von sonstigen noch anwesenden Neutronenabsorbern, insbesondere von den Vergiftungsverhältnissen in der Kolonne, ab. Diesen störenden Einfluß auf  $M_{epi}$  kann man bestimmen, wenn gleichzeitig mit dem in Abbildung 4 dargestellten Detektorpaar (nackter und mit Cadmiumhülle umgebener Detektor) das Verhältnis des thermischen zu epithermischen Flusses ( $\emptyset_{th}/\emptyset_{epi}$ ) gemessen wird, das eine Funktion des thermischen makroskopischen Absorptionsquerschnitts des durchstrahlten Kolonneninhalts ist und nach Eichung zur Korrektur von  $M_{epi}$  herangezogen werden kann (7).

Ebenfalls vom INR wurde ein auf einer passiven Neutronenmessung beruhender Spaltstoffmonitor vorgeschlagen, der in abgewandelter Form (Brennelementmonitor) auch in einer amerikanischen Arbeit (8) beschrieben wird und zwei Messungen in reflektierender und nicht reflektierender Anordnung beinhaltet. Der Meßaufbau ist in Abbildung 5 wiedergegeben: An der Behälterperipherie sind je zwei gegenüberliegende Zählrohre in reflektierender (Polyäthylenring) und nicht reflektierender Anordnung angebracht, deren Zählraten  $Z_a$  bzw.  $Z_b$  auf den Nachweis von  $\alpha, n$ -Neutronen, von Spontanspaltneutronen der Pu- und vor allem der Cm-Isotope sowie von Neutronen aus induzierten Spaltungen, d.h. von der Spaltstoffkonzentration abhängigen Multiplikationseffekten zurückzuführen sind. Bei der reflektierenden Anordnung fließen Neutronen, die aus der Kolonne austreten, zum Teil wieder in die Spaltstofflösung zurück und können dort zusätzliche Spaltungen auslösen, so daß sich die Multiplikationseffekte für beide Anordnungen voneinander unterscheiden, während die anderen Signalbeiträge davon unbeeinflußt bleiben. Durch Kombination der beiden Zählraten erhält man eine Beziehung, in der nur noch die konzentrationsabhängigen Multiplikationseffekte auftreten. Daraus läßt sich nach Eichung die Spaltstoffkonzentration ermitteln.

Ziel der im IRCH geplanten Untersuchungen ist es, die Eignung dieser beiden Monitorkonzepte durch entsprechende Eichmessungen an Spaltstofflösungen unterschiedlicher Konzentration und unter verschiedenen Vergiftungsbedingungen (heterogen: Hafniumsiebböden; homogen: Gadolinium) experimentell nachzuweisen, wobei - wie schon bei den zuvor diskutierten Monitoren - der Fall der 30 cm-Kolonne betrachtet werden soll. Als Spaltstoff wird angereichertes Uran eingesetzt, da die Handhabung ausreichender Mengen an Plutonium (kg-Maßstab) im IRCH aus Sicherheitsgründen nicht möglich ist und zudem die für Uran erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich auf Plutonium umgerechnet werden können. Das auf der passiven Messung beruhende Konzept kann jedoch mit Uran allein wegen seiner zu geringen spezifischen Neutronenemissionsrate nicht getestet werden. Eine Möglichkeit, die Anwesenheit der stärker neutronenemittierenden Plutoniumisotope zu simulieren, besteht in diesem Fall in der Verwendung einer zusätzlichen Neutronenquelle (z.B. Cf-252), die in geeigneter Weise in die Uranlösung eingebracht wird.

#### 4.2 Beschreibung der Versuchsanlage

Für die Laboruntersuchungen zum Spaltstoffmonitor (aktive und passive Messungen) sind Messungen an 1 M salpetersauren Lösungen angereicherten Urans (ca. 20 % U-235) mit Konzentrationen bis zu 200 g U/l bei einer Gesamtmenge von 18 kg Uran vorgesehen. Der Umgang mit diesen Uranlösungen macht das Arbeiten in einer  $\alpha$ -dichten Handschuhbox erforderlich, die ferner ausreichende Abschirmvorrichtungen für die bei den aktiven Messungen verwendete starke Cf-252-Quelle (Quellstärke ca.  $10^8$  Neutronen / sec) enthalten muß. Um diese Experimente durchführen zu können, wurde zunächst eine Versuchsanlage erstellt, die zum Nachweis der im Rahmen der behördlichen Umgangsgenehmigung geforderten Betriebssicherheit in allen ihren Teilen und Funktionen vom TÜV abgenommen werden mußte.

Wesentlicher Teil dieses in Abbildung 6 schematisch (Draufsicht) dargestellten, in (9) detailliert beschriebenen Versuchsstands ist eine ca.  $12 \text{ m}^3$  große, dreiteilige  $\alpha$ -Handschohuboxen Anlage, die in einem aktiven Labor des IRCH-Gebäudes aufgebaut ist. Der linke Boxenteil besitzt an seiner Stirnseite und in seinem (etwa 1 m hoch liegenden) Boden mehrere Schleusen unterschiedlicher Durchmesser zum Ein- und Ausschleusen von Boxenkomponenten aller Größen, falls erforderlich unter Verwendung eines vor der Boxenstirnseite installierten Laufkrans. An diese Beschriftungsbox schließt sich als größter Boxenteil die beidseitig mit zahlreichen Handschuhstutzen für Bedienungszwecke versehene Arbeitsbox an, in der alle zur Vorbereitung einer Messung erforderlichen Arbeitsvorgänge ablaufen und die funktionell in zwei Teile untergliedert ist: Auf der einen Seite (unterer Boxenteil in Abbildung 6) erfolgt die Herstellung und das Umfüllen der Uranlösungen unter Verwendung der dafür vorgesehenen, auf Drehstellern montierten Edelstahlbehälter; die andere Boxenhälfte ist für die Zerlegung des Meßbehälters und das Zusammenstellen der verschiedenen Siebplattenanordnungen vorgesehen. Rechts neben dieser Arbeitsboxenhälfte ist schließlich eine kleine Seitenbox (Meßbox) zur Aufnahme des Meßbehälters mit den Uranlösungen angeordnet.

Zur Handhabung der bis zu 150 kg schweren Edelstahlbehälter und anderer größerer Gegenstände in der Beschriftungs- und Arbeitsbox ist an der Boxendecke ein elektrisch betriebener Koordinatenlaufkran installiert. Arbeits- und Meßbox sind ferner mit einer auf Schienen motorgetrieben bewegten Fahr- und Kippvorrichtung verbunden, mit welcher der Meßbehälter entweder zur Messung in die Meßbox gefahren oder zur Zerlegung (in der Arbeitsbox) in die horizontale Lage überführt

werden kann. Zur Änderung der Siebplattenanordnung wird der zuvor entleerte und gekippte Meßbehälter nach Lösen der Deckelverschraubung zurückgefahren, bis die Behälterachse mit den zwischen Distanzstücken gehaltenen Siebplatten freiliegt. Danach kann eine neue Siebplattenkonfiguration (veränderter Plattenabstand bzw. Plattendicke) mit Hilfe einer automatischen Greifervorrichtung für Siebplatten und Distanzstücke zusammengestellt werden.

Zur Herstellung bzw. Messung der Uranlösungen sind verschiedene Behälter mit Magnetventilen an Deckeln und Böden zum Füllen bzw. Entleeren vorgesehen. Der zur Simulation einer Pulskolonne benutzte Edelstahlbehälter hat einen Innen-durchmesser von 30 cm und eine Höhe von ca. 80 cm. An einem abnehmbaren Flanschdeckel befindet sich eine zentrale Achse, auf der die Hafniumsiebböden in beliebiger Anordnung befestigt werden können. Die anderen Behälter (Misch- und Abfallbehälter) haben einen Durchmesser von 45 cm und können Volumina bis ca. 100 l aufnehmen.

Zum Aliquotieren und Umfüllen wird - unter Ausnutzung der Schwerkraft - jeweils der zu entleerende Behälter auf den zu füllenden Behälter gesetzt und die Magnetventile im Boden bzw. Deckel der beiden Gefäße werden mit Plastikschlauch über Schnellkupplungen miteinander verbunden. Der danach folgende Umfüllvorgang wird über Füllstandsanzeiger kontrolliert.

Während der Neutronenmessungen wird die Meßbox aus Strahlenschutzgründen an ihren drei Außenseiten mit wegfahrbaren Abschirmblöcken aus boriertem Poly-aethylen und auf der Arbeitsboxenseite mit einer ebenfalls fahrbaren Tür aus dem gleichen Material umgeben. Der hintere Polyaethylenblock (vgl. Abbildung 6) enthält in seinem unteren Teil einen Schieber, in dem die für die aktiven Messungen benötigte 50 µg-Cf-252-Quelle gelagert wird. Für den Meßbetrieb wird nach Schließen der Abschirmung der Schieber herausgefahren und die Quelle mit einer speziellen Transportvorrichtung in ihre Meßposition an der hinteren Außenwand der Meßbox gebracht. Die für die aktiven und passiven Messungen benötigten Neutronendetektoren ( $\text{BF}_3$ -Zählrohre) sind an der Peripherie des Meßbehälters angeordnet.

Um ein positionsgerechtes Arbeiten in der Arbeitsbox zu ermöglichen, befindet sich auf jeder Bedienungsseite eine Hebebühne, auf der gleichzeitig Konsolen mit den Bedienungselementen für Koordinatenlaufkran, Magnetventile, Füllstandsanzeigen und Drehteller (vordere Hebebühne) bzw. für die Fahr- und Kippvorrichtung

sowie den Siebplattenwechsler (hintere Hebebühne) montiert sind. Eine dritte Konsole für die Bedienung der Quellentransport- und Abschirmvorrichtungen, die auch die Meßelektronik enthält, befindet sich rechts neben der vorderen Hebebühne.

Um einen möglichst störungsfreien Versuchsbetrieb zu gewährleisten, sind an der Anlage eine Reihe von technischen Maßnahmen vorgesehen worden, durch die insbesondere sicherheitsgefährdende Fehlbedienungen verhindert werden sollen. Hierzu gehören z.B. die Wegbegrenzung motorgetriebener Anlagenteile (Kran, Fahr-/Kippvorrichtung usw.) in beiden Richtungen durch Endschalter, das Auslösen von Bewegungsabläufen mit Tastern anstelle von Schaltern oder die Zwangsfolge bestimmter Abläufe (z.B. Schließen der Abschirmung vor Ausfahren der Neutronenquelle) durch elektrische Sicherheitsverriegelungen. Außerdem können sämtliche Antriebsmotoren bei Ausfall zur Beseitigung betriebsstörender Zustände (z.B. ausgefahrene Quelle wieder in Lagerposition bringen) mit Handkurbeln betätigt werden. Neben diesen die technische Sicherheit der Anlage garantierenden Maßnahmen sind schließlich auch technische und administrative Vorkehrungen zur Sicherung und Überwachung des Versuchsraums getroffen worden, in dem auch das angereicherte Uran für diese Experimente gelagert wird.

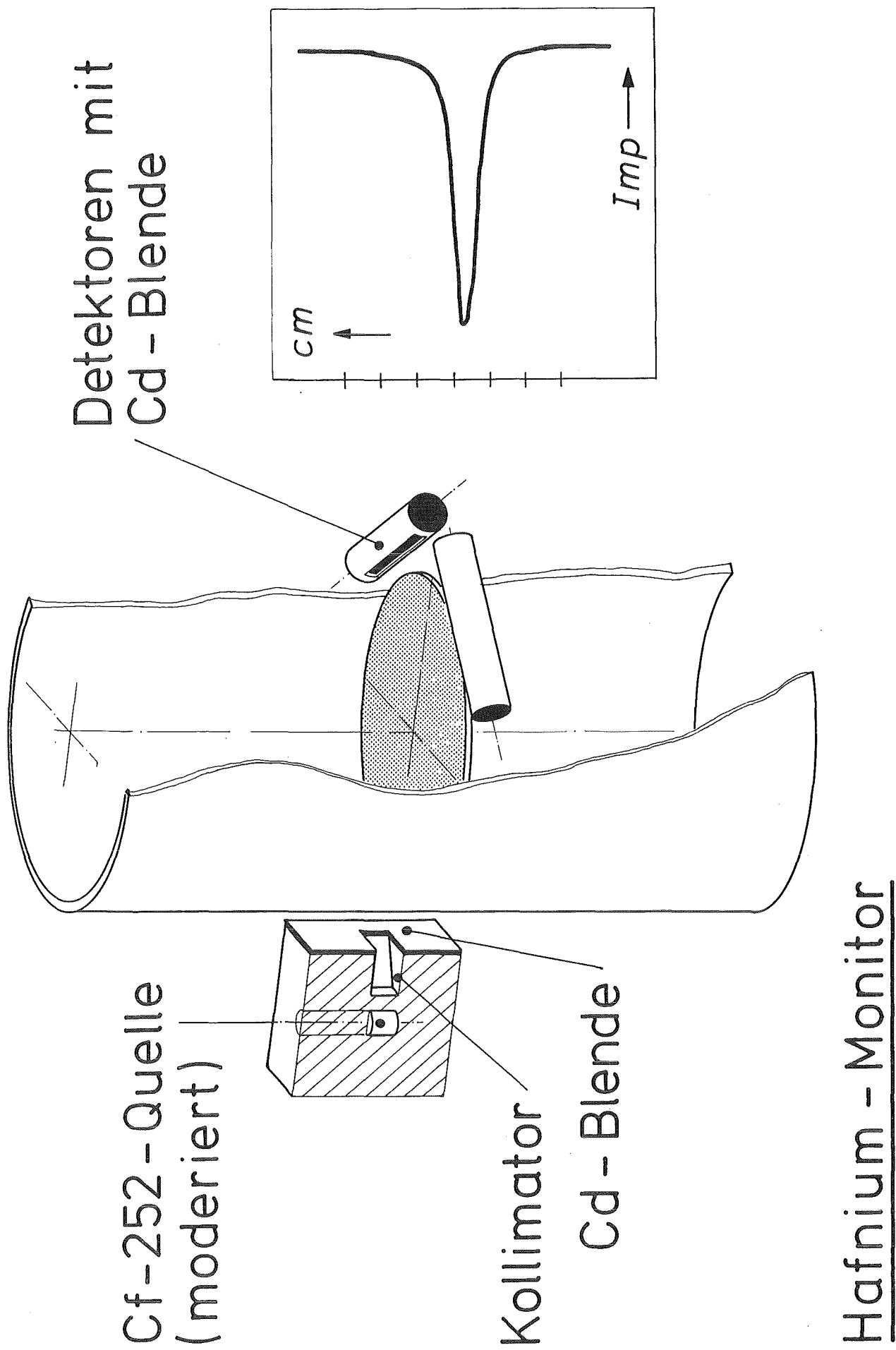
#### 4.3 Stand der Arbeiten

Die Versuchsanlage wurde nach Fertigstellung und erfolgter TÜV-Endabnahme (1. Quartal 1983) zunächst uranfrei getestet. Die während der Testphase aufgetretenen Fehler wurden beseitigt und sonstige erforderliche Verbesserungen an Anlagenkomponenten vorgenommen. Daneben wurden 1983 Untersuchungen zur Optimierung der Quellen- und Detektoranordnungen durchgeführt und die endgültigen Meßeinrichtungen in der Meßbox bzw. am Meßbehälter installiert. Mit den eigentlichen Uranversuchen, die sich voraussichtlich bis in die zweite Jahreshälfte 1985 erstrecken werden, wurde im April dieses Jahres begonnen.

Literatur

- (1) E. Gantner, U. Kuhnes, unveröffentlichter Bericht (1980)
- (2) M. R. Hawkesworth, Atomic Energy Review 15 (1977) 169
- (3) E. Gantner, U. Kuhnes, J. Reinhardt, unveröffentlichter Bericht (1982)
- (4) L. Buth, H. Würz, unveröffentlichter Bericht (1975)
- (5) E. Gantner, J. Reinhardt, unveröffentlichter Bericht (1983)
- (6) H. Würz, INR-KfK, private Mitteilung
- (7) G. Schulze, H. Würz, Nuclear Technology 35 (1977) 663
- (8) D. M. Lee, L. O. Lindquist, LA-9494-MS (Aug. 1982)
- (9) E. Gantner, U. Kuhnes, unveröffentlichter Bericht (1980)

Abbildung 1: Konzept eines Hafniummonitors



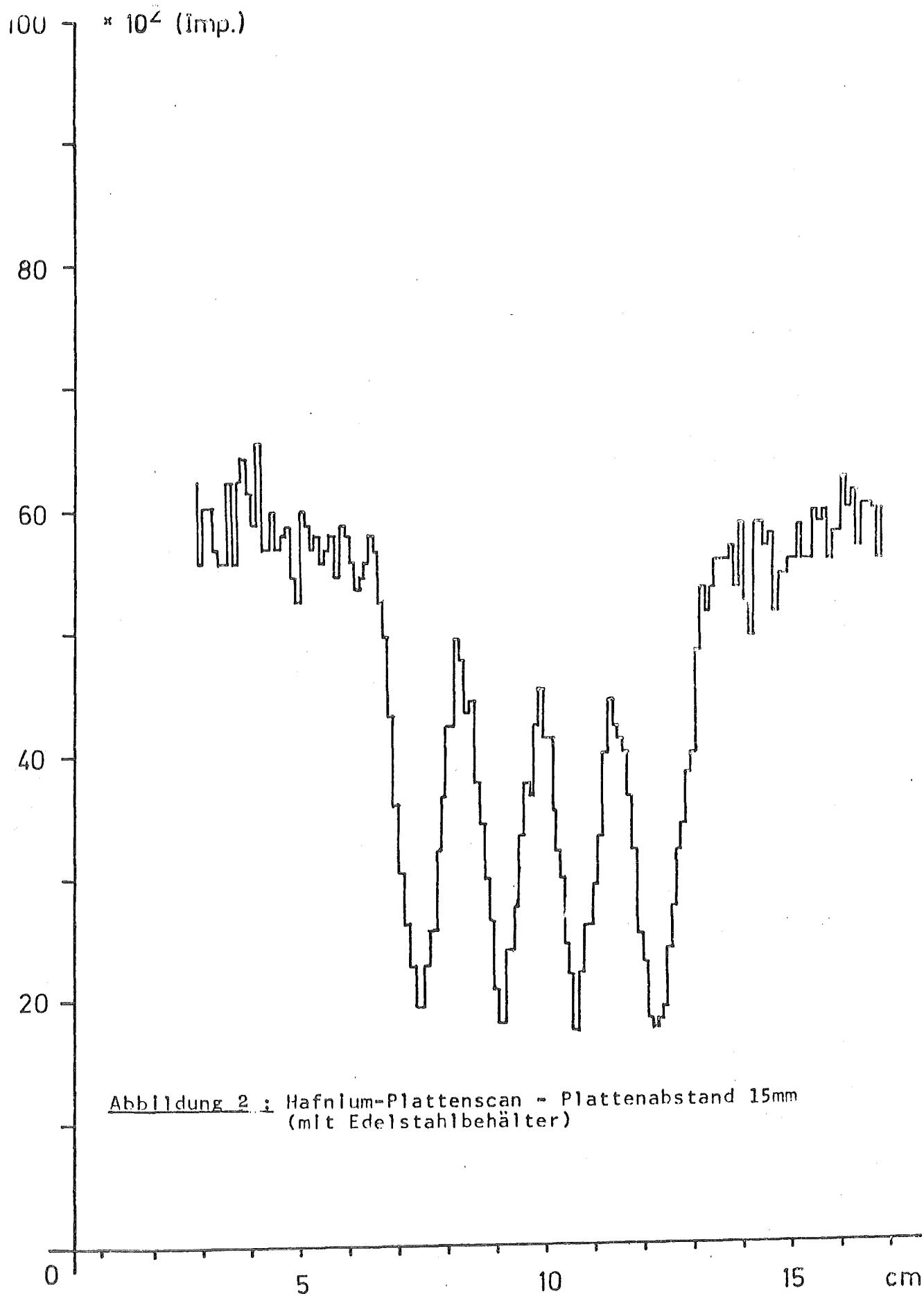


Abbildung 3 : Konzept eines Akkumulationsmonitors

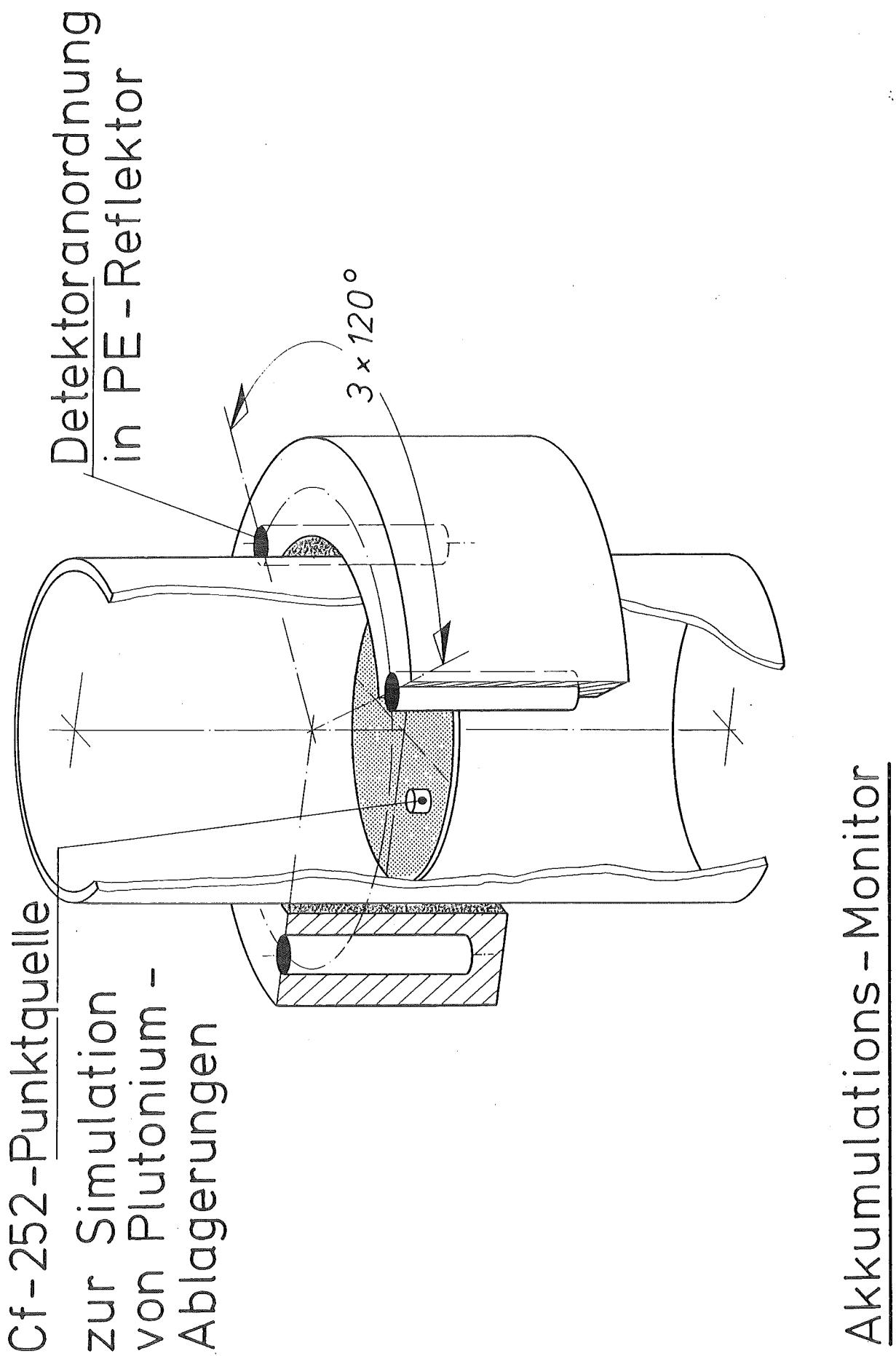


Abbildung 4 : Konzept eines Spaltstoffmonitors (aktive Messung)

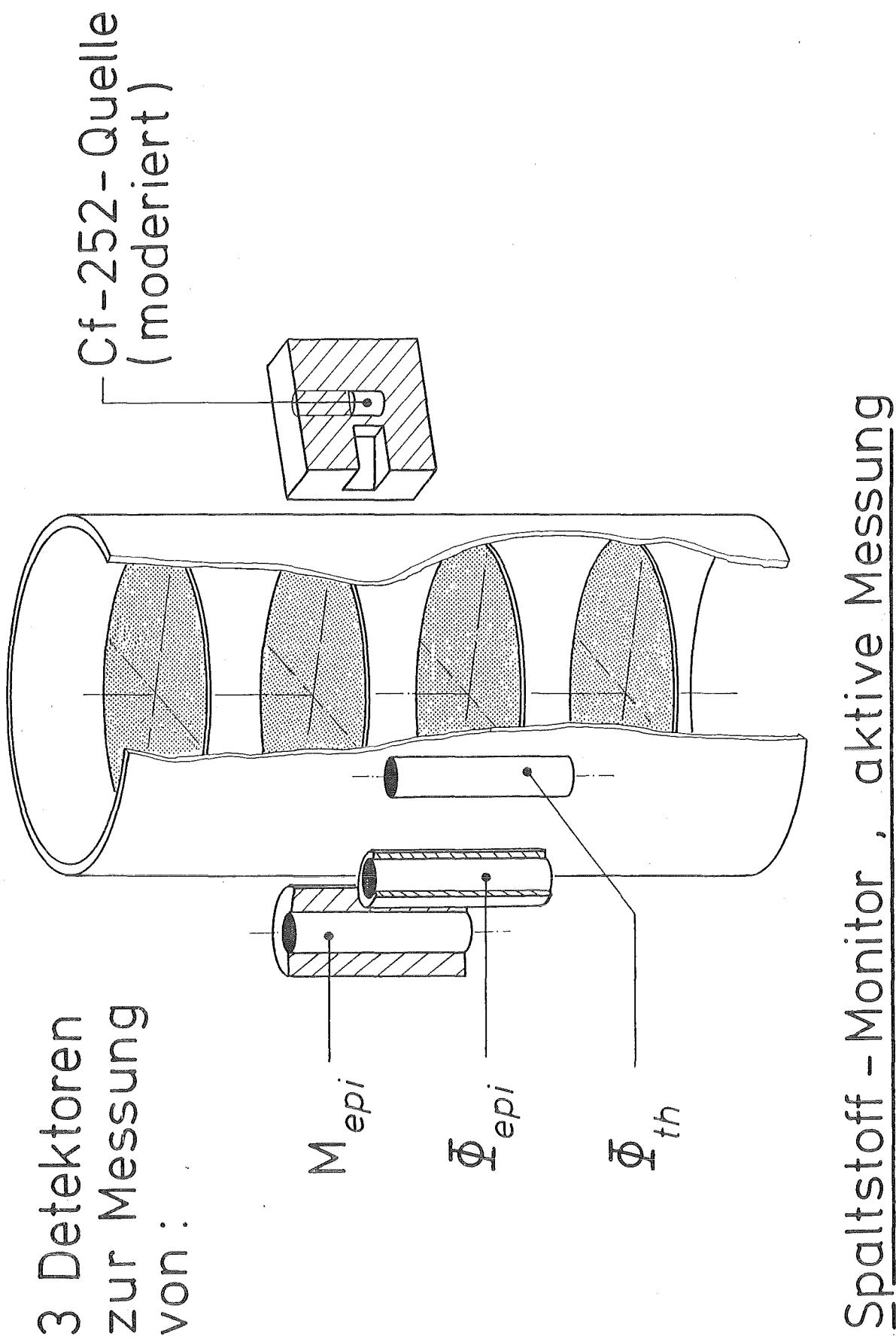
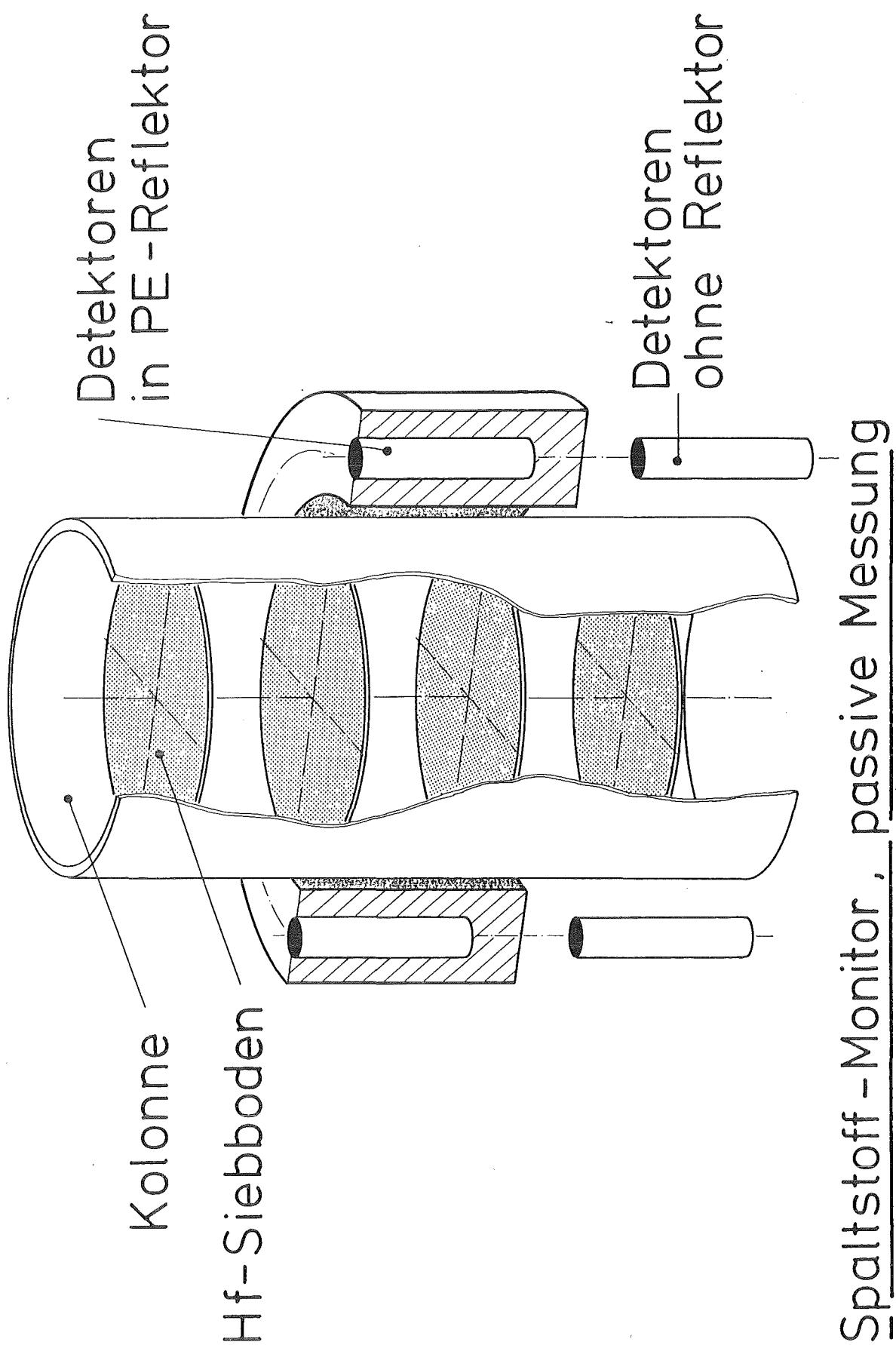
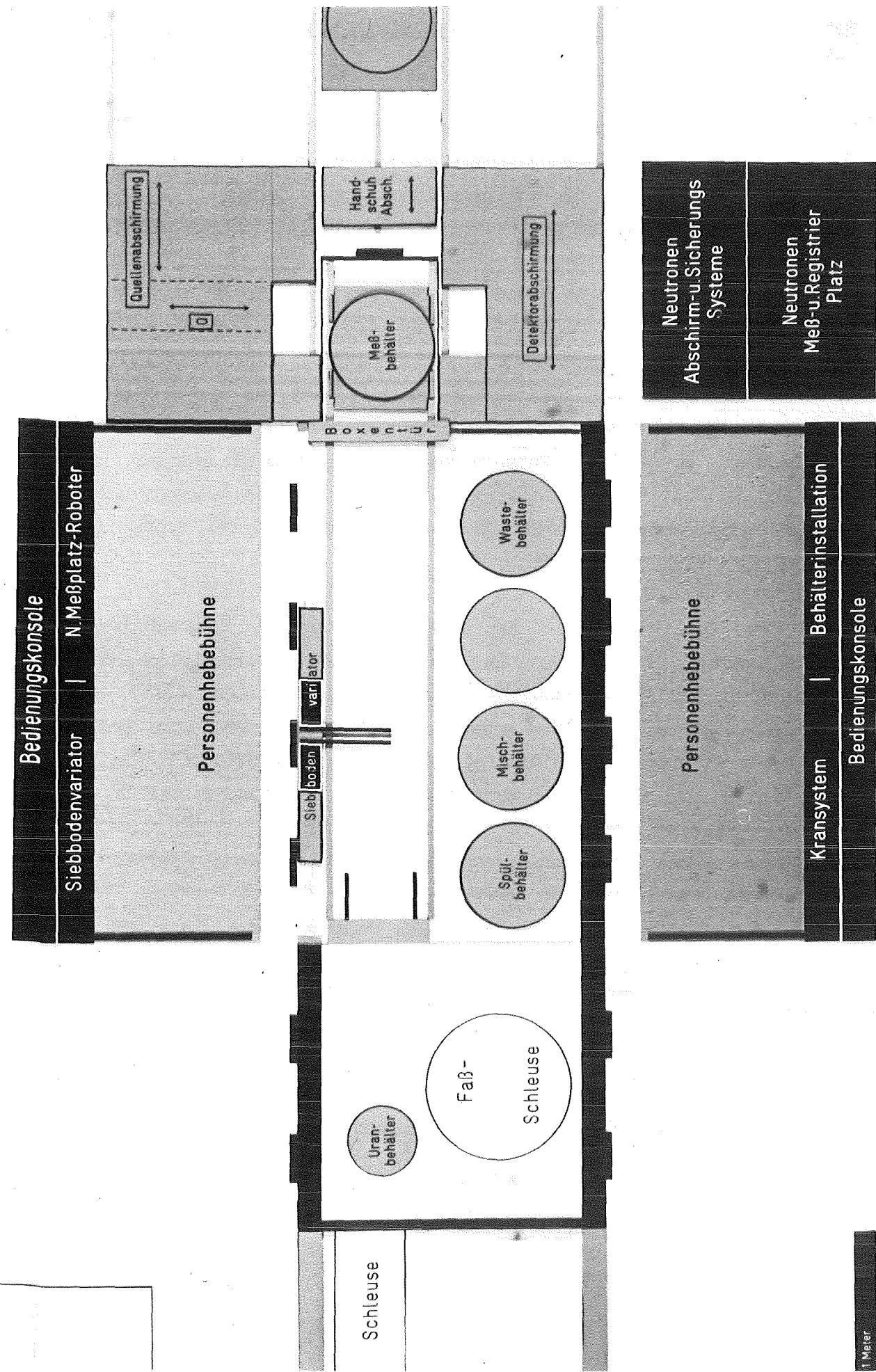


Abbildung 5 : Konzept eines Spaltstoffmonitors (passive Messung)





Betriebsergebnisse mit der fernbedienbaren prototypischen Verglasungsanlage VA-3

W. Grünewald, H. Koschorke, B. Luckscheiter, G. Roth, S. Weisenburger

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, 7500 Karlsruhe

1. Einleitung

Im März 1983 wurde nach zweijähriger Bauzeit eine für die aktive Demonstrationsanlage PAMELA prototypische Verglasungsanlage VA-3 im Technikum des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik in Betrieb genommen. Hauptziel des im Juli 83 abgeschlossenen Betriebs war die Demonstration des Verglasungsprozesses unter Fernbedienungsbedingungen. Der Prozeß ist in /1/ und /2/ näher beschrieben.

Der Aufbau der Anlage VA-3 ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Im Hauptanlagenbereich, der Verglasungszelle, sind der Schmelzofen, der Dosierbehälter für Spaltproduktlösung und der Naßentstauber als 1. Abgasreinigungskomponente für das Schmelzofenabgas angeordnet. Die Spaltproduktlösung wird über einen einstufigen Airlift vom Dosierbehälter kontinuierlich in den Schmelzofen gefördert. Die glasbildenden Stoffe werden in Form vorgeschmolzener Glasfritte über gasdichte Schleusen diskontinuierlich zugegeben. Die Verglasungszelle ist mit 4 Handmanipulatoren und einem Schwerlastmanipulator ausgerüstet. Das Schmelzofenabgas (Wasserdampf, NO<sub>x</sub>, feste und flüssige Aerosole, Verdampfungsprodukte und flüchtige Verbindungen) wird nach der ersten Vorreinigung im Naßentstauber aus der Verglasungszelle geleitet und in den Apparaten Kondensator, Strahlwäscher, NO<sub>x</sub>-Kolonne, Fasermattenfilter sowie zwei hintereinander geschalteten HEPA-Filtern weiter gereinigt. Die Glasschmelze wird in Edelstahlkokillen abgefüllt und in einer Abkühlstation mit wärmeisolierten Stellplätzen zu Blöcken erstarrten lassen.

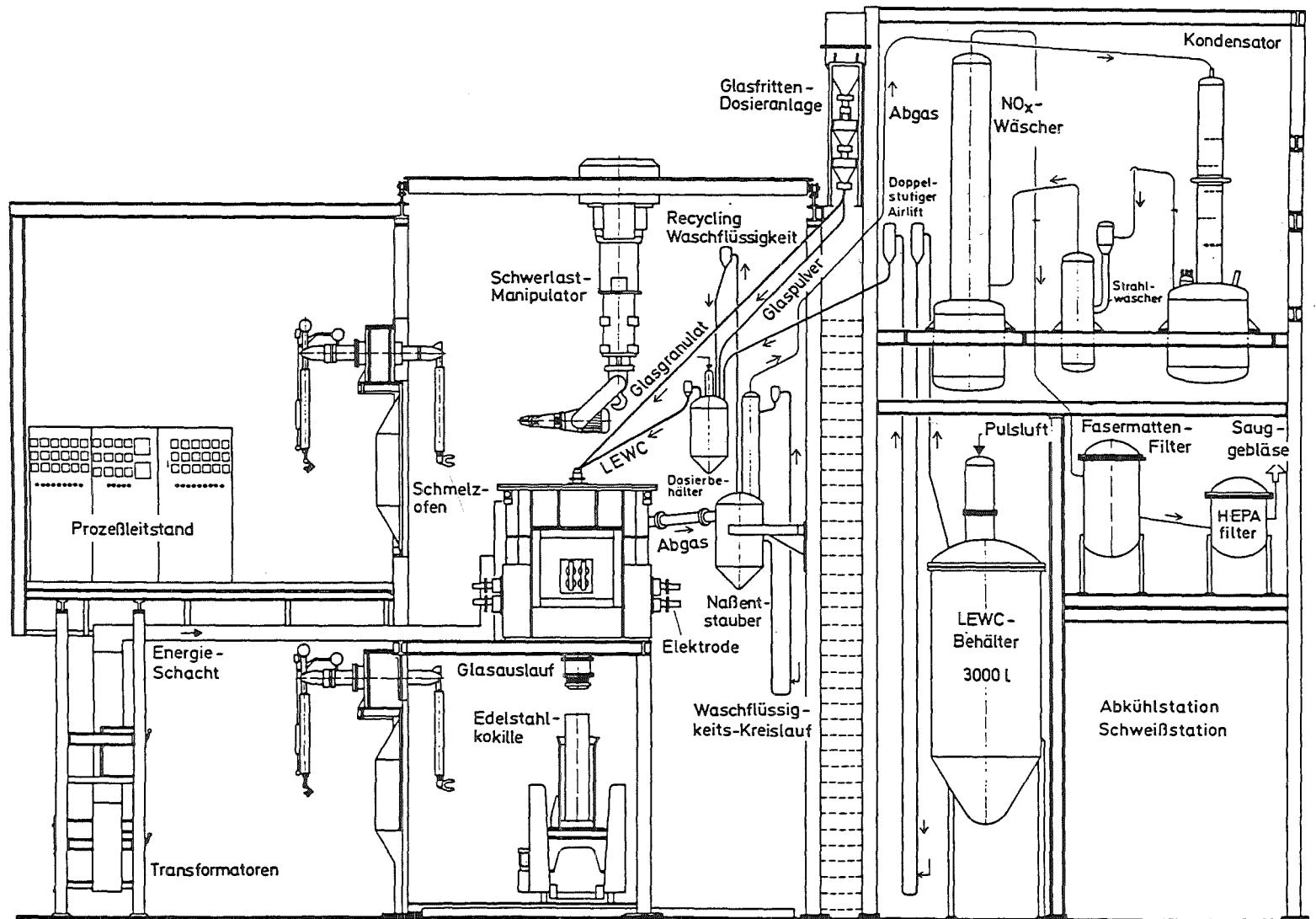


Abb. 1: Schema der inaktiven prototypischen Verglasungsanlage VA-3 im INE-Technikum

## 2. Betriebsergebnisse

### 2.1 Verglastes HAW-Simulat und verwendete Glasfritte

Die Spaltproduktlösung wurde entsprechend den in Tab. I angegebenen Analysendaten der in der PAMELA-Anlage in Mol/Belgien zu verglasenden aktiven LEWC-Lösung angesetzt (LEWC = Low Enriched Waste Concentrate). Die LEWC-Lösung ist gekennzeichnet durch hohe Na- und Fe-Gehalte. Sie enthält außerdem noch relativ viel S und F. Der hohe Na-Gehalt mußte bei der Glasfritte, die vom Hahn-Meitner-Institut/Berlin speziell für die LEWC-Verglasung entwickelt wurde, u.a. durch eine Abreicherung an Na berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung der verwendeten Glasfritte SM 513, zusammen mit der Viskositäts- und elektrischen Widerstandskurve des erschmolzenen LEWC-Glasproduktes, zeigt Abb. 2. Beim Betrieb der Anlage wurde das Mengenstromverhältnis LEWC-Lösung/Glasfritte in den Schmelzofen auf 30 l/h LEWC zu 27,5 kg/h Glasfritte eingestellt. Die Glasproduktionsrate betrug damit beim LEWC-Nenndurchsatz von 30 l/h etwa 31 kg/h und das Glasprodukt enthielt ca. 11 Gew.-% LEWC-Oxide. Die relativ niedrige Glasbeladung bietet einen Sicherheitsabstand zur Grenze der Aufnahmekapazität der Glasfritte für LEWC-Oxide. Bei höherer Glasbeladung im 15 Gew.-%-Bereich kann es während des Verglasungsbetriebes auf der Badoberfläche zu unerwünschter Akkumulation von separierter, dünnflüssiger gelber Phase kommen. Die gelbe Phase, die nach dem Erstarren in ihren Hauptphasen vor allem aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , daneben noch aus  $\text{LiNaSO}_4$ - $\text{LiNaCrO}_4$ -Mischkristallen und  $\text{CaMoO}_4$  besteht, weist bei den in der Prozeßzone herrschenden Temperaturen u.a. einen hohen Abdampfverlust ins Abgas und eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. Bei zu großer Akkumulation ist daher ein unnötig hoher kontinuierlicher Austrag an Bestandteilen gelber Phase ins Abgassystem gegeben und zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß der Heizstrom zwischen den oberen Schmelzbadelektroden zu einem Teil durch die gelbe Phase anstatt durch das Glasbad fließt.

Tabelle I

Zusammensetzung des verwendeten LEWC-Simulats für  
die Verglasungskampagnen in der VA-3 Anlage

LEWC-Analysendaten Eurochemic Tank- 253-1b		LEWC - Simulat				Ausgangssubstanz für Simulation	
Ele- ment	Konzen- tration 1) g/l	Ele- ment	Konzen- tration g/l	Oxid	Konzen- tration g/l	Verbindung	Konzen- tration g/l
Ag	0,04	-	-	-	-		
Al	5,00	Al	5,00	$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,44	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	69,38
Am	0,09	Nd*	0,06	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,06	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,06
Ba	0,89	Ba	0,89	$\text{BaO}$	0,99	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,69
Cd	0,05	Cd	-	-	-	-	-
Ce	1,47	Ce	1,47	$\text{CeO}_2$	1,80	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,55
Cm	0,002	Cm	-	-	-	-	-
Cr	1,92	Cr	1,92	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,81	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14,80
Cs	1,22	Cs	1,22	$\text{Cs}_2\text{O}_3$	1,29	$\text{CsNO}_3$	1,80
Eu	0,09	Nd*	0,08	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,09	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,09
Fe	12,10	Fe	12,10	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	17,10	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	86,49
Gd	0,07	Nd*	0,06	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,07	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,07
Hg	0,17	-	-	-	-	-	-
La	0,73	La	0,73	$\text{La}_2\text{O}_3$	0,85	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,27
Na	24,91	Na	24,91	$\text{Na}_2\text{O}$	33,58	$\text{NaNO}_3$	42,64
Nd	2,26	Nd	2,26	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2,64	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	2,64
Ni	3,40	Ni	3,40	$\text{NiO}_3$	4,32	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16,83
Mn	3,93	Mn	3,93	$\text{MnO}_2$	6,21	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17,94
Mo	1,89	Mo	1,89	$\text{MoO}_3$	2,84	$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,77
Pd	0,79	Ni*	0,48	$\text{NiO}$	0,56	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,16
Pr	0,68	Pr	0,68	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	0,79	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,00
Pu	0,04	-	-	-	-	-	-
Rb	0,19	Rb	0,19	$\text{Rb}_2\text{O}$	0,20	$\text{RbNO}_3$	0,32
Rh	0,22	Rh	-	-	-	-	-
Ru	1,16	Ru	1,16	$\text{RuO}_2$	1,53	$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$	3,64
Sb	0,01	Sb	-	-	-	-	-
Sm	0,52	Nd*	0,50	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,58	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,58
Sn	0,03	-	-	-	-	-	-
Sr	0,40	Sr	0,40	$\text{SrO}$	0,47	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,95
Tc	0,48	Mn*	0,19	$\text{MnO}_2$	0,30	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,87
Te	0,33	Te	0,33	$\text{TeO}_2$	0,41	$\text{TeO}_2$	0,47
U	0,89	Nd*	0,54	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,63	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,63
Y	0,35	Y	0,35	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,45	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,51
Zn	0,13	Zn	0,13	$\text{ZnO}_3$	0,16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,59
Zr	6,00	Zr	6,00	$\text{ZrO}_2$	8,08	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,17
P	0,03	P	0,03	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,06	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,31
S	2,20	S	2,20	$\text{SO}_3$	5,50	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	22,14
F	7,64	F	7,64	F	7,64	$\text{NaF}$	16,88
$\Sigma$	82,30		80,74		111,45		331,22

1) Verdünnung um Faktor 1,62 durch LEWC-Transfer berücksichtigt

\* als chemisch ähnliches Element simuliert

Glasfritte SM 513	
Oxid	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	58,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
Li <sub>2</sub> O	4,7
Na <sub>2</sub> O	6,5
MgO	2,3
CaO	5,1
TiO <sub>2</sub>	5,1

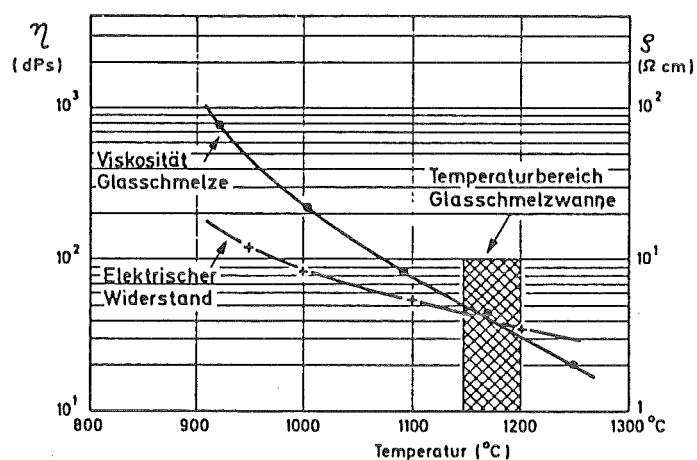


Abb. 2: Zusammensetzung der Glasfritte SM 513 und Temperaturverlauf der Viskosität und des elektrischen Widerstands des erschmolzenen Produkts (mit 11 Gew.% LEWC-Oxiden im Glas)

## 2.2 Betrieb

In 4 Dauerversuchskampagnen wurden in insgesamt 1154 h Verglasungsbetrieb 154 Glasblöcke 300 mm Ø x 1200 mm hergestellt. Dabei wurden 124 Glasblöcke über den Bodenauslauf der Schmelzwanne und 30 über den Überlauf abgefüllt. Die Glasabfüllung über den Bodenauslauf erfolgte mit einer Gasflußrate von ca. 100 kg/h in die Kokille. Die Abfüllzeit betrug ca. 1,5 h. Während des Abfüllvorganges wurde die abgefüllte Glasmenge in die Kokille kontinuierlich mittels im Kokillenwagen installierter Gewichtsmeßdosen registriert und im Prozeßleitstand in einem Abfülldiagramm in Abhängigkeit der Zeit angezeigt. Das Abfülldiagramm enthielt außerdem noch die Temperatur des auslaufenden Glassstrahles und die Heizleistung der Mittelfrequenz-Induktionsspule.

Bei der Glasblockabfüllung über den Überlauf des Schmelzofens läuft das Glas entsprechend der Glasproduktionsrate im Schmelzofen, bei Nenndurchsatz 31 kg/h, in die Kokille. Das Stoppen des Glasflusses für den Kokillenwechsel erfolgte durch einen mit Stickstoff betriebenen Glasschmelzen-Airlift, der im vertikalen Bereich des Überlaufkanals installiert ist. Mit dem Airlift wurde die Glasflußrate in die Kokille ca. 30 min lang auf 120–160 kg/h erhöht. In der Schmelzwanne ergab sich daher eine Niveauabsenkung des Glasspiegels unter das geometrische Überlaufniveau. Der Glasfluß war damit beim Abschalten des Airlifts für ca. 2 h unterbrochen. In dieser Zeit erfolgte der Kokillenwechsel.

Das Anfahren des Schmelzofens aus dem Haltezustand 950 °C in den Verglasungsbetrieb mit voller Nenndurchsatzleistung erfolgte nach dem in Abb. 3a angegebenen Ablauf. Vom Beginn einer Verglasungskampagne bis zum Erreichen des Nenndurchsatzes der Anlage werden ca. 90 h benötigt. Ein schnelleres Anfahren auf vollen Nenndurchsatz von 30 l/h LEWC kann zu unerwünschten Betriebszuständen auf der Badoberfläche führen. Die über die Schmelzbadelektroden in das Glasbad eingeführte Heizleistung muß mit der an der Glasbadoberfläche erforderlichen, durchsatzabhängigen Verdampfungs- und Einschmelzleistung so im Gleichgewicht stehen, daß bei kontinuierlicher Zudosierung von LEWC-Lösung ca. 10 – 15% der Glasbad-

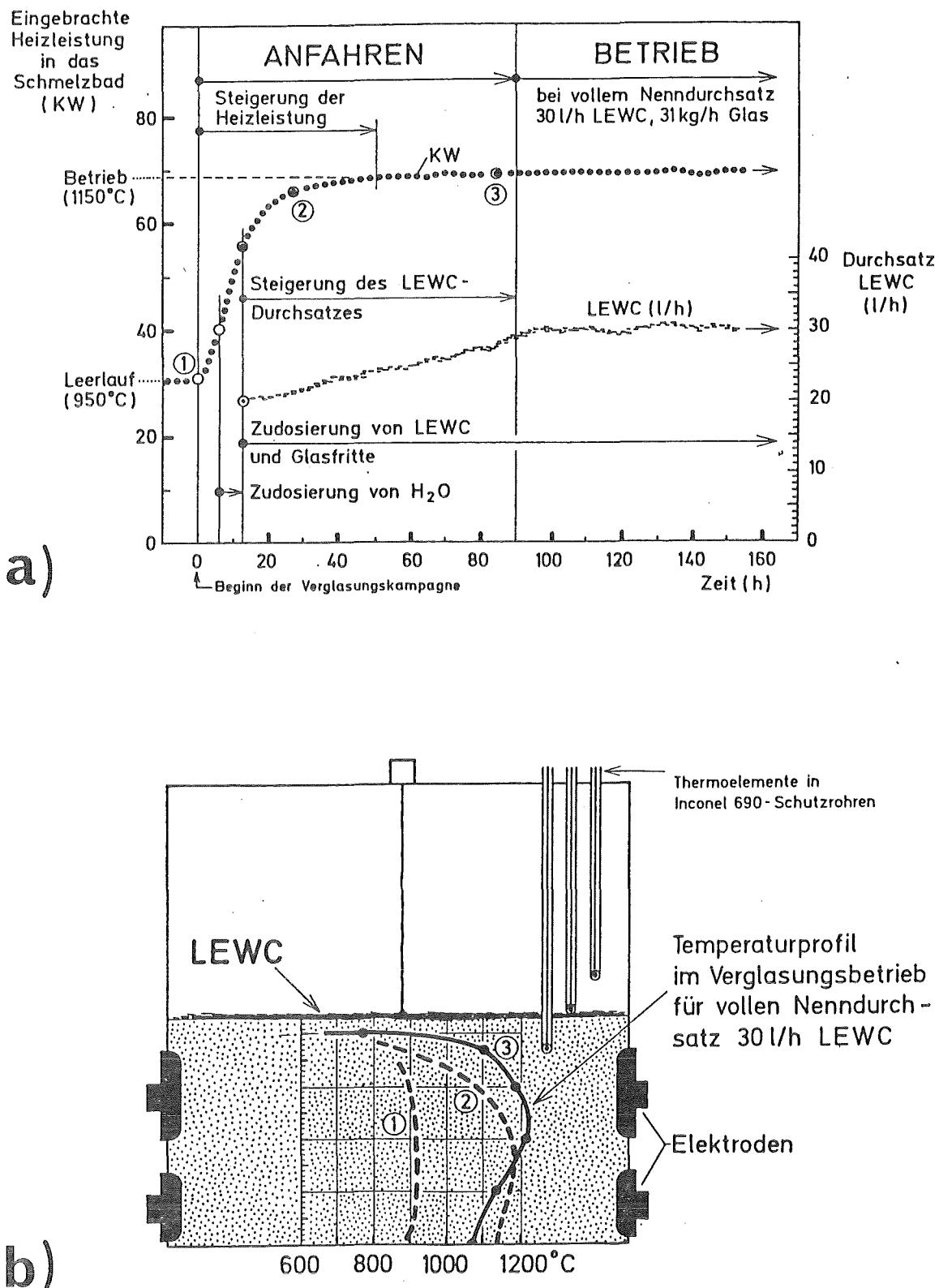


Abb. 3: Anfahren des Schmelzofens aus dem Haltezustand  $950^{\circ}\text{C}$  in den Verglasungsbetrieb  $1150\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  ( $30 \text{ l/h LEWC}$ ,  $31 \text{ kg/h Glasproduktion}$ )

- Ablaufdiagramm beim Anfahren
- Typische Temperaturprofile, die in der Anfahrrphase im Schmelzbad durchlaufen werden

oberfläche nicht mit LEWC bzw. Kalzinatkrusten bedeckt sind, um die Ausbildung einer geschlossenen Kalzinatkruste über die gesamte Badoberfläche zu vermeiden und die Glasschmelzen-Läuterung (Entgasung) zu erleichtern. Die zur Verfügung stehende Verdampfungs- und Einschmelzleistung auf der Badoberfläche wird hauptsächlich durch das vertikale Temperaturprofil im Glasschmelzbad bestimmt. Abb. 3b zeigt dieses Temperaturprofil bei Beginn einer Verglasungskampagne (Kurve 1), in einem Zwischenstadium im Anfahrintervall (Kurve 2) und voll ausgebildet beim Verglasungsbetrieb mit Nenndurchsatz (Kurve 3). Wird bei einem Temperaturprofil nach Kurve 2 mit vollem Nenndurchsatz von 30 l/h LEWC in den Schmelzofen dosiert, so reicht der Energietransport von der Glasschmelze zur Badoberfläche nicht aus, um die Verdampfungs- und Einschmelzleistung für 30 l/h LEWC zu erbringen: die Badoberfläche würde überflutet. Bei längerem Andauern dieses Zustandes wird die gesamte Badoberfläche mit einer zusammenhängenden Feststoffkruste überzogen, die das Schmelzbad gegenüber der Verdampfungszone oberhalb der Kruste noch zusätzlich wärmeisoliert.

Die Kontrolle für die Abstimmung der LEWC-Dosierrate mit der sich einstellenden Glasbadbedeckung im Anfahr- und Verglasungsbetrieb erfolgte über die Schmelzofenabgastemperatur und drei in Abb. 3b angedeuteten Temperaturmeßstellen im Oberofenraum. Zusätzlich wurde ein Periskop eingesetzt, das in der Oberofendecke installiert war. Mittels angeschlossener Fernsehkamera und Bildschirm im Prozeßleitstand konnte ca. die Hälfte der Badoberfläche laufend visuell überwacht und der Betriebszustand für Dokumentations- und Auswertungszwecke festgehalten werden.

### 2.3 Zusammensetzung des erschmolzenen Glasprodukts

Bei Einhaltung des richtigen Mengenstromverhältnisses, der erforderlichen Schmelzbadtemperatur von ca. 1150° - 1200°C im Schmelzofen, und wenn keine signifikanten Phasenseparationen oder Sedimentationen im Glasbad auftreten, sollte das abgefüllte Glas die erwartete Zusammensetzung und die sonstigen im Labor vorab ermittelten Eigenschaften besitzen (indirekte Betriebskontrolle). Zur Überprüfung dieser indirekten Betriebskontrolle für das erschmolzene Glasprodukt wurden während der Produktion

der 21 to Glas Glasproben aus dem in die Kokille auslaufenden Glasstrahl entnommen, insgesamt 308 Proben bei der Abfüllung der 154 Blöcke (zwei Proben pro Blockabfüllung, jeweils am Anfang und Ende des Abfüllvorganges). Die Analysenergebnisse der Proben mittels ICP-Methode (Inductively Coupled Plasma) sind in Tab. II auszugsweise für die Glasblöcke Nr. 61, 66, 71, 90 und 99 den erwarteten Sollwerten gegenübergestellt. Die Analysen wurden vom HMI/Berlin durchgeführt.

Man erkennt aus Tab. II, daß vorhandene Schwankungen im Dosierverhältnis LEWC/Glasfritte während des Betriebs zu Abweichungen von den Sollwerten führen, die tolerierbar erscheinen. Inwieweit Meßunsicherheiten der Analysenmethode zu den Schwankungen beitrugen, sei hier ausgeklammert. Bei der ICP-Analyse nicht erfaßt wurden die Oxide von Cs, Rb, Te, Pr, La, Y und Ru (letzteres Element wegen zu niedriger Konzentration im Glasprodukt) sowie Fluor, die in ihrer Summe jedoch theoretisch lediglich 1,53 Gew.-% des Glases ausmachen, wie in Tab. II ausgewiesen. Die Gleichmäßigkeit der Glasproduktion bezüglich ihrer Zusammensetzung wurde damit im Rahmen einer tolerierbaren Schwankungsbreite auch für längere Betriebszeiten nachgewiesen.

Die Frage des Verhaltens der Edelmetalle Pd und Rh des LEWC im Glasschmelzbad blieb offen. Pd und Rh wurden aus Kostengründen nicht im LEWC-Simulat berücksichtigt. Ihre gleichmäßige oder ungleichmäßige Verteilung im Glas und ihr Austragsverhalten mit der Glasströmung in die Kokille wird noch geklärt.

Nach Beendigung des Verglasungsbetriebs wurde der Schmelzofen vollständig entleert. Von der verbleibenden ca. 5-10 mm dicken Glasschicht auf dem Schmelzerboden wurde in verschiedenen Bodenbereichen Glasproben zur Analyse entnommen, um etwaige signifikante Akkumulationen von Einzeloxiden feststellen zu können. Die Proben wiesen erheblich erhöhte Konzentrationen an  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf. Der  $\text{RuO}_2$ -Gehalt in einer Glasprobe aus dem Bodenauslaufbereich des Schmelzerbodens war gegenüber dem Sollwert (0,07 Gew.-%) um den Faktor 88 am stärksten erhöht (Meßwert: 6.19 Gew.-%). Dies deutet darauf hin, daß  $\text{RuO}_2$  im Schmelzbad zumindest teil-

Tabelle II

ICP-Analysen von Glasproben, die während der Kokillenabfüllungen aus dem auslaufenden Glasstrahl entnommen wurden

Oxid	Kok. 61	Kok. 66	Kok. 71	Kok. 90	Kok. 99	Sollwerte
SiO <sub>2</sub>	50,71	51,17	50,74	50,62	51,26	52,21
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,28	13,48	13,60	13,76	13,57	13,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	4,06	4,12	4,15	4,07	3,51
Li <sub>2</sub> O	3,81	3,95	3,82	4,07	4,04	4,02
Na <sub>2</sub> O	9,09	8,81	8,81	8,89	8,70	8,98
MgO	2,03	2,12	2,11	2,17	2,15	2,14
CaO	4,57	4,57	4,76	4,70	4,63	4,64
TiO <sub>2</sub>	4,17	4,25	4,44	4,42	4,37	4,46
SrO	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05
BaO	0,11	0,12	0,12	0,13	0,12	0,10
CeO <sub>2</sub>	0,24	0,21	0,22	0,16	0,14	0,18
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,44	0,44	0,42	0,36	0,39
ZrO <sub>2</sub>	1,01	0,86	0,88	0,81	0,82	0,79
MoO <sub>3</sub>	0,29	0,27	0,27	0,25	0,28	0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,17	2,01	2,05	1,93	1,92	1,67
NiO	0,53	0,52	0,50	0,49	0,50	0,48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,31	0,31	0,28	0,30	0,27
MnO <sub>2</sub>	0,83	0,73	0,71	0,65	0,65	0,64
SO <sub>3</sub>	0,54	0,54	0,53	0,53	0,56	0,54
Rest	-	-	-	-	-	1,53 <sup>1)</sup>
Summe	-	-	-	-	-	100,00

1) Rest bestehend aus Cs-, Rb-, Te-, Pr-, La-, Ru-Oxiden und Fluor

weise zum Schmelzerboden sedimentiert. Mit der Glasströmung gelangt es beim Abfüllen von Kokillen in den Bodenauslauf. Akkumulationen von RuO<sub>2</sub> auf dem gesamten Schmelzerboden werden damit verhindert.

#### 2.4 Dekontaminationsfaktoren (DF) der Abgasstrecke

Aus dem Betrieb der VA-3 Anlage mit simulierter LEWC-Lösung liegen DF-Faktoren für den Schmelzofen, Naßentstauber, Kondensator, Strahlwäscher und die NOx-Kolonne vor. Die Ermittlung erfolgte durch Flüssigprobennahme im Zeitabstand von 12 Betriebsstunden mittels spezieller, festinstallierter Probenahmeairlifte und Analyse der enthaltenen Elemente in den Waschflüssigkeiten bzw. im Kondensat des Kondensators. Aus dem Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente in den Waschflüssigkeiten und im Kondensat über die Gesamtzeit einer Betriebskampagne können die zurückgehaltenen Mengen in den Einzelapparaten bestimmt werden. Über eine Prozeßbilanzierung auf Basis dieser zurückgehaltenen Mengen gehen die Dekontaminationsfaktoren hervor. Kennzeichnend für den Stoffaustausch mit dem Schmelzofenabgas sind folgende Befunde:

- Die Partikelgrößen in den Waschflüssigkeiten der Wässcher bzw. im Kondensat des Kondensators sind außerordentlich gering. Typische Partikelgrößenverteilungen sind in Abb. 4 gezeigt, wie sie in den Waschflüssigkeiten des Naßentstaubens und Strahlwäschers sowie im Kondensat gefunden wurden
- Hauptsächlich 5 Elemente sind bei der LEWC-Verglasung in der Waschflüssigkeit der 1. Abgasreinigungsstufe vertreten: Na, Fe, Ru, B und S. Abb. 5 zeigt die Verteilung dieser Elemente im LEWC-Simulat, in der Glasfritte und im zurückgehaltenen Feststoff der Naßentstauberwaschflüssigkeit. Ruthenium und Schwefel als Bestandteile des LEWC-Simulats werden überproportional ausgetragen. Der Schwefel stammt wahrscheinlich aus Verdampfungsprodukten einer dünnen Schicht gelber Phase auf der Badoberfläche. Das Bor stammt aus der Glasfritte und entweicht offensichtlich nach Reaktion mit dem Fluor im LEWC als

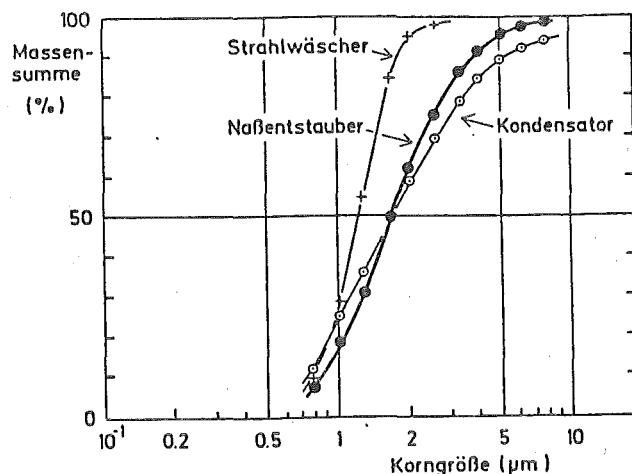


Abb. 4: Partikelgrößenspektrum in den Waschflüssigkeiten von Naßentstauber und Strahlwäscher sowie im Kondensat des Kondensators

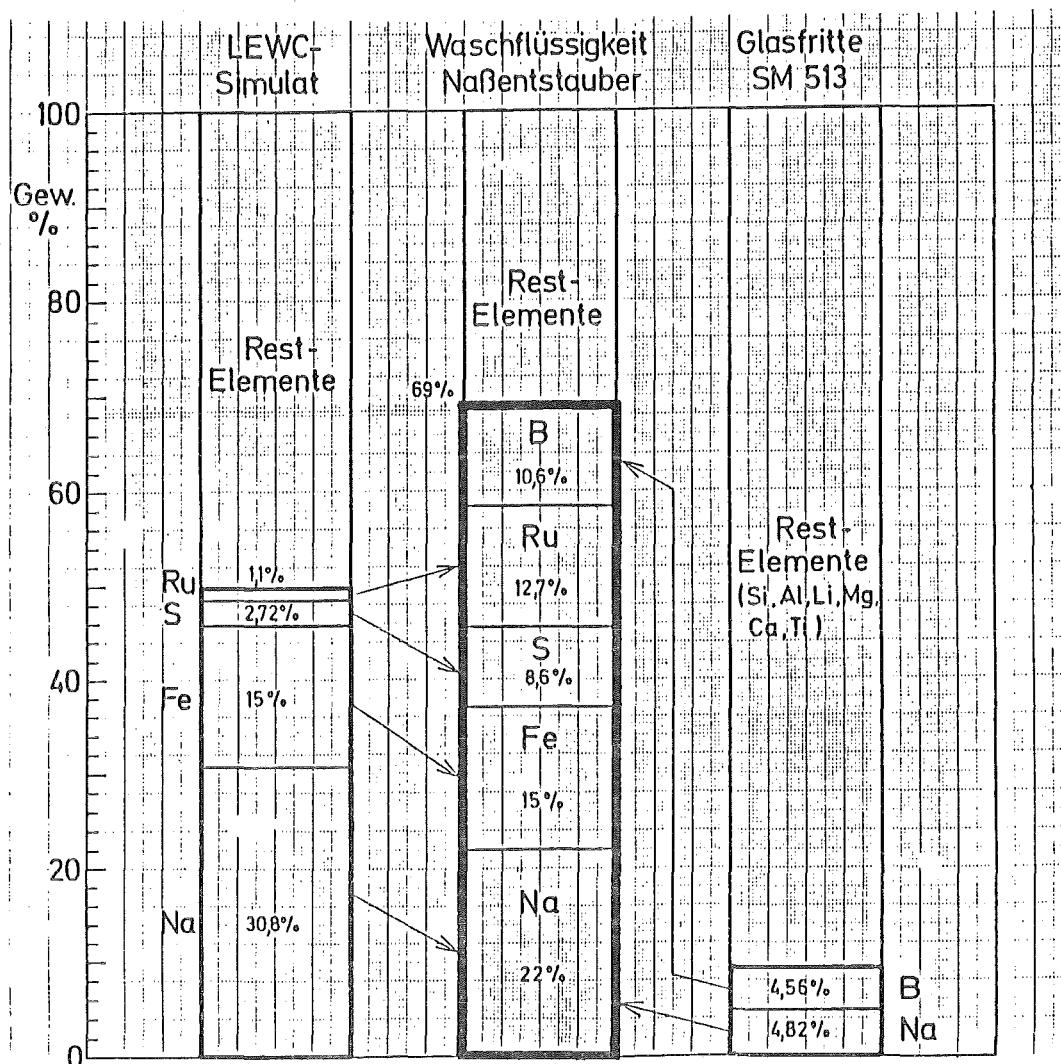


Abb. 5: Typische Elementverteilung der 5 hauptsächlich aus dem Schmelzofen ausgetragenen Elemente Na, Fe, Ru, B und S in der Waschflüssigkeit des Naßentstaubers  
(3. Dauerkampagne, 100 h)

flüchtiges  $\text{BF}_3$  /3/. Die Hauptaktivitätsträger im LEWC, Cs und Sr, sind in der Elementverteilung in der Naßentstauberwaschflüssigkeit nur mit 1,3 Gew.-% bzw. 0,3 Gew.-% vertreten. Die Elementverteilung in Abb. 5 in der Waschflüssigkeit des Naßentstaubers ist spezifisch für den LEWC.

- Der Stoffaustrag aus dem Schmelzofen hängt von der Glasbadbedeckung im Betrieb ab. Dies geht aus Abb. 6 hervor. In der Anfahrphase steigt die Stoffkonzentration in der Waschlösung des Naßentstaubers (und in den folgenden Apparatekomponenten) an, im Verglasungsbetrieb mit voller Nenndurchsatzleistung, bei der die Badoberfläche mit LEWC zu ca. 90% gut bedeckt ist, fällt die Konzentration ab. Der Stoffaustrag aus dem Schmelzofen ist verringert.

Typische Werte der DF-Bereiche für den Schmelzofen und die Abgasreinigungskomponenten, ermittelt aus den 4 Dauerbetriebskampagnen, sind auszugsweise für die Elemente Ru, Sr, Cs, Mo und Te in Tab. III angegeben. Die DF-Werte konnten bis zur NOx-Kolonne auf Basis der Analyse der Waschflüssigkeitsproben und der daraus folgenden Stoffbilanz experimentell bestimmt werden. Für den Fasermattenfilter und die HEPA-Filter I und II wurden DF-Werte von je  $10^2$  angenommen und daraus die Gesamt DF's (Feed to Stack) für die jeweiligen Einzelelemente ermittelt.

## 2.5 Abkühlverhalten der Glasblöcke und Dichtschweißen

Nach dem Abfüllen einer Kokille wurde diese in eine Abkühlstation eingesetzt, bevor der Kokillendeckel mit einem fernbedienbaren Schweißgerät (WIG-Verfahren) dichtgeschweißt wurde. Abb. 7 zeigt die Abkühlkurve eines Glasblocks nach dem Einsetzen in die Abkühlstation. Die einzelnen Stellplätze der Abkühlstation waren mit Kao-Wolle isoliert und wiesen Isolierstärken von 12,5 bis 50 mm auf. Aus Abb. 7 ist zu erkennen, daß bei 12,5 mm starker Isolierung des Stellplatzes das Zentrum des Glasblocks nach ca. 10 h den Transformationsbereich des Glases erreicht und nach ca. 50 h auf  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt ist. Das Aufschrumpfen des Stahlmantels auf den erstarrenden Block erfolgt ab ca.  $430^\circ\text{C}$  Außentemperatur des Stahlmantels.

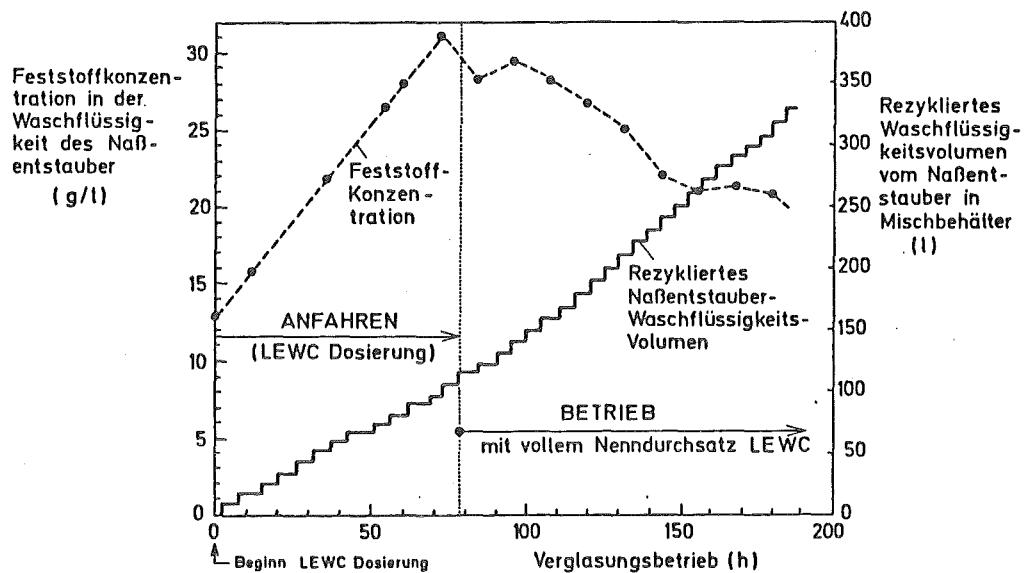


Abb. 6: Verlauf der Feststoffkonzentration in der Waschflüssigkeit des Naßentstaubers beim Verglasungsbetrieb  
(4. Dauerkampagne)

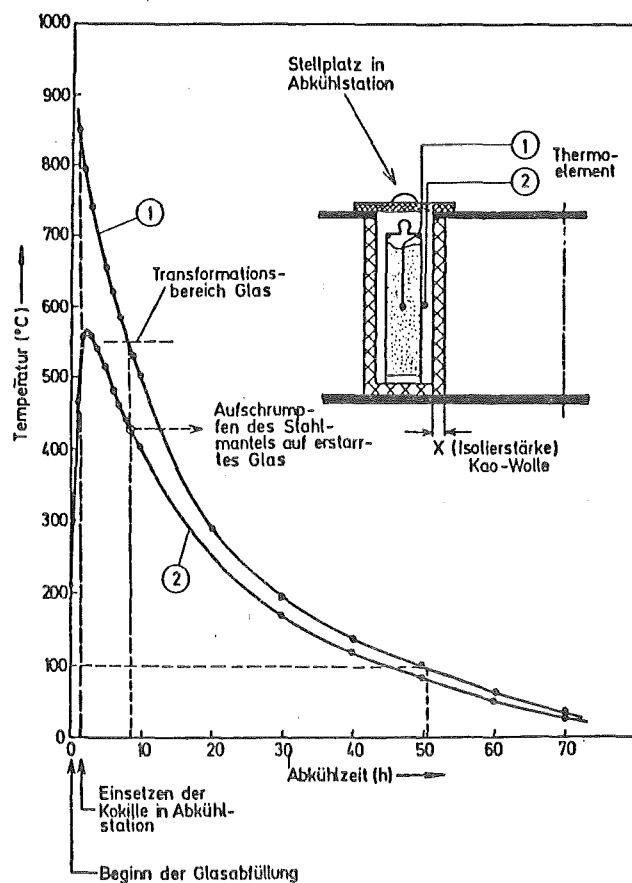


Abb. 7: Abkühlkurve eines Glasblocks in der Abkühlstation der VA-3 Anlage

Tabelle III

DF-Bereiche für Ru, Sr, Cs, Mo und Te, ermittelt bei der Verglasung von simuliertem LEWC für die einzelnen Apparatekomponenten der Verglasungsanlage VA-3. Die DF-Bereiche geben die DF-Schwankungen bei 4 Dauerbetriebskampagnen mit insgesamt 1154 h Verglasungsbetrieb wieder.

976

	Experimentelle Daten					Geschätzte Daten			Gesamt - DF (Feed to Stack)
	Schmelzofen	Naßentstauber	Kondensator	Strahlwäscher	NO <sub>x</sub> -Kolonne	Fasermattenfilter	HEPA I	HEPA II	
Ruthenium	4.5 - 9.5	8 - 12		96.6 - 294					$3.5 \cdot 10^9 - 3.4 \cdot 10^{10}$
Strontium	45 - 70	3.5 - 10		36 - 85		$10^2$ je Filter angenommen für Gesamt - DF			$5.7 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^{10}$
Cäsium	25 - 65	3 - 7.5		9.1 - 24.7					$6.8 \cdot 10^8 - 1.2 \cdot 10^{10}$
Molybdän	24 - 39	3 - 11		214.2					$1.5 \cdot 10^{10} - 9.2 \cdot 10^{10}$
Tellur	25	3.5		- <sup>1)</sup>					- <sup>1)</sup>

1) Konzentration in Probenahme-  
flüssigkeit unter Nachweigrenze

Zum Dichtschweißen des Kokillendeckels diente eine speziell ausgerüstete Schweißstation (Abb. 8). Die abgekühlte Kokille wurde mittels Kran und Kokillengreifer in die Schweißstation eingesetzt. Das Aufsetzen des Schweißgeräts auf den Deckel der Kokille erfolgt ebenfalls mit Kran. Die Dichtschweißung mit pulsierendem Schweißstrom dauert ca. 20 min. Ein Helium-Lecktest nach der Schweißung wurde nicht vorgesehen (aktive Glasblöcke werden vor derendlagerung trocken gelagert).

### 3. Haupt-Betriebsstörungen

Während der insgesamt 1154 Stunden Verglasungsbetrieb (LEWC-Dosierzeit ohne Zeiten für Betriebsunterbrechungen) traten die Haupt-Betriebsstörungen im wesentlichen im Glasfrittendosierbereich und in der Abgasstrecke auf. Die Betriebsverfügbarkeit lag bei den einzelnen Kampagnen zwischen 85 - 90 %.

#### 3.1 Hauptbetriebsstörung im Dosierbereich Glasfritte

Die Glasfrittenleitung zur Direktdosierung von Glasgranulat 0,5 - 1,5 mm Korngröße in den Schmelzofen (s. Abb. 1) war während des Betriebes insgesamt 13 mal blockiert. Häufigster Ausgangspunkt der Blockage war der wassergekühlte Mündungsbereich des Glasfrittenzulaufrohres im Oberofen, wo sich nach längeren Betriebszeiten feuchter Feinanteil von Glasfrittengranulat festsetzte und den ursprünglich 40 mm Ø lichten Rohrquerschnitt bis zur Blockage verengen konnte. Für zukünftige Tests und den aktiven Betrieb wird anstelle von Glasgranulat mit unvermeidbarem Feinanteil, der teilweise erst im Laufe des Transfers des Granulat durch die Dosier- und Schleusanlage entsteht, Glasperlen von ca. 1,5 mm Durchmesser verwendet. Diese haben neben guter Fließfähigkeit und fehlendem Feinanteil auch den Vorteil, daß sie sich auf der Glasbadoberfläche ziemlich gleichmäßig verteilen und keine Anhäufung im Zentrum der Glasbadoberfläche bilden, wo der LEWC auf die Badoberfläche auftrifft.

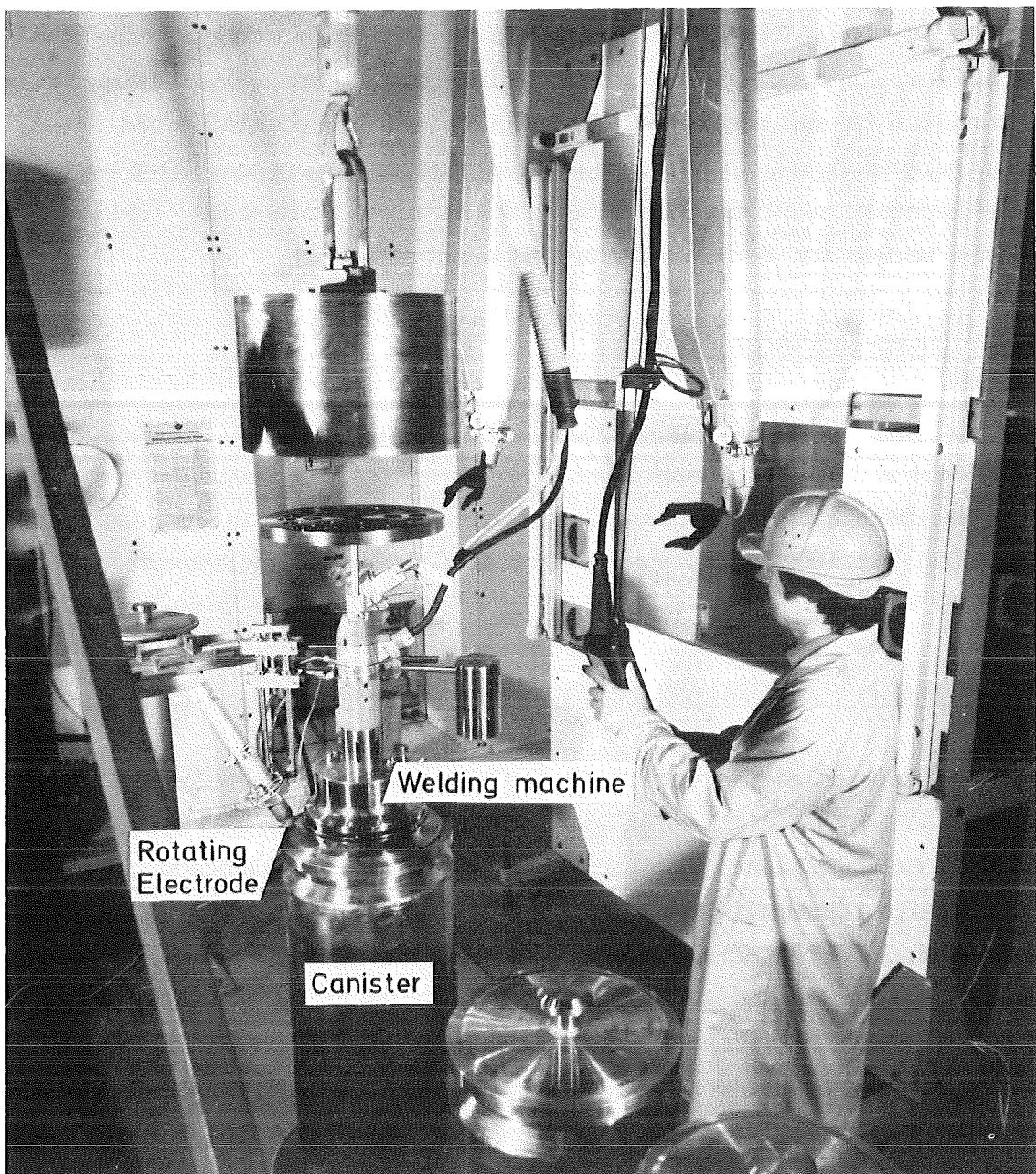


Abb. 8: Schweißstation der Verglasungsanlage VA-3

### 3.2 Hauptbetriebsstörung in der Abgasstrecke

Hauptbetriebsstörung in der Abgasstrecke war in den ersten 3 Dauerkampagnen das wiederholte Verengen der Abgasleitung vom Naßentstauber zum Kondensator durch Feststoffablagerungen. Dies wurde im Prozeßleitstand durch den allmählichen über 2 - 3 Betriebstage gehenden Anstieg des Differenzdrucks zwischen Naßentstauber und Kondensator deutlich angezeigt. Die Leitung konnte im laufenden Betrieb freigespült werden. Als blockagegefährdete Stelle wurde der Eingangsbereich der Abgasleitung in eine 2 m lange Heizstrecke kurz nach dem Naßentstauber ermittelt. Die Heizstrecke sollte vorzeitiges Auskondensieren des Wasserdampfes des Abgases verhindern. Die Heizung erwies sich als unnötig, da die Abgastemperatur am Naßentstauberausgang hoch genug ist, um das Abgas ohne vorzeitige Kondensation bis zum Kondensator zu leiten. Nach Abschalten der Heizung traten in der 4. Dauerkampagne keine Ablagerungen mehr auf und der Verglasungsbetrieb verlief in diesem Bereich störungsfrei.

### 3.3 Hauptbetriebsstörung im Schmelzofenbereich

Die Hauptbetriebsstörung im Schmelzofenbereich betraf das für die Badbeobachtung eingesetzte Ofenperiskop als Nebenkomponente des Schmelzofens. Der SpülLuftstrom konnte die 8 mm Ø große Linse des Periskops nicht kontinuierlich vom Beschlagen durch Ablagerungen, hauptsächlich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , freihalten. Das Periskop mußte mittels Kran alle ca. 2-3 Tage für kurze Zeit aus dem Oberofen herausgenommen und die Linse durch Abwischen der sehr dünnen Ablagerungsschicht gereinigt werden, um wieder ein scharfes Bild der Badoberfläche zu erhalten. Die SpülLuftführung muß hier optimiert werden, um die Reinigungszyklen erheblich zu verlängern. Angestrebt werden Reinigungsabstände von ca. 4 - 6 Wochen Betrieb.

## 4. Fernbedienung

Während des Betriebs waren in nur wenigen Anlagenbereichen der Verglasungszelle Fernbedienungsoperationen erforderlich. Diese betrafen vor allem das Herausziehen des im Oberofen installierten Einlaufrohres für LEWC und Glasfrittengranulat, um die in Kap. 3.1 erwähnten Blockagen zu

beseitigen, und das Herausziehen des Periskops zur Reinigung der Frontlinse. An den zahlreichen Kupplungsstellen am Mischbehälter, am Schmelzofen und am Naßentstauber waren keine Manipulationen erforderlich. Sie blieben über die ganzen Dauerkampagnen dicht. Ebenso fielen keine Wechsel der Thermoelemente im Schmelzofen- und Naßentstaubereich an.

Nach Abschluß des Verglasungsbetriebs wurde in Zusammenarbeit mit der Hauptabteilung Ingenieurtechnik (IT) des KfK und dem PAMELA-Projekt ein zweimonatiges Fernbedienungstraining in der Anlage durchgeführt, das neben den im Betrieb potentiell anfallenden Manipulationen auch den kompletten Austausch von Apparatekomponenten in der Verglasungszelle (Dosierbehälter, Naßentstauber) und von Nebenkomponenten am Schmelzofen (Abgasrohr, Thermoelemente) einschloß. Der Verlauf der Manipulationen wurden auf Videoband aufgezeichnet und die benötigten Zeiten festgehalten. Aufgrund der Erfahrungen beim Fernbedienungstraining konnten von IT, das die Fernbedienungskupplungen und Austauschteile für die Anlage VA-3 geliefert hatte, noch Optimierungen für die PAMELA-Anlage Mol durchgeführt werden.

##### 5. Zukünftige Arbeiten im INE

Der im Verglasungsbetrieb der VA-3 Anlage verwendete Schmelzofen K-3 wurde im November 1983, zusammen mit dem Strahlwäscher, der NO<sub>x</sub>-Kolonne, den Rohrleitungskupplungen sowie dem Schweißgerät nach Mol/Belgien transportiert und in der PAMELA-Anlage installiert. Mit dem Schmelzofen K-3 werden dort die Kalttests der Anlage durchgeführt. Für den aktiven Betrieb wird 1984 ein neuer Schmelzofen K-4 nach Konstruktionsunterlagen des K-3 gebaut werden.

Die im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik vorhandene VA-3 Verglasungsanlage wird mit einem neuen größeren Schmelzofen ausgerüstet, der den Durchsatzanforderungen einer zukünftig in einer WA-350 zu betreibenden Verglasungsanlage entspricht. In den Jahren 1985 - 87 ist der inaktive Verglasungsbetrieb mit HAWC-Simulat und einer dazu geeigneten Glasfritte vorgesehen. Im Rahmen dieses Testbetriebs soll eine Glasproduktion von 120 t/o durchgeführt werden (entspricht der jährlich anfallenden Glasmenge einer Verglasungsanlage in der WA-350).

5. Literatur

/1/ S. Weisenburger

High-Level Waste Vitrification Technique in a Full-Scale Pilot Plant, Proceed. of the American Nuclear Society Topical Meeting on the Treatment and Handling of Radioactive Waste, Richland, WA, (1982), S. 190-196

/2/ W. Grünwald, H. Koschorke, S. Weisenburger

High-Level Liquid Waste Solidification and Waste Glass Canister Handling at the Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, in "Radioactive Waste Management", Vol. 1/2, International Atomic Energy Agency, Wien, IAEA-CN-43/83, (1984), S. 367-382

/3/ H. Pentinghaus,

KfK/INE, in Vorbereitung

ZUR QUALITÄT TECHNISCHER GLASPRODUKTE AUS DER  
LEWC-SIMULATVERFESTIGUNG

H. Pentinghaus, L. Kahl und J. Saidl  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Für die technische Verglasung von HAWC (High Active Waste Concentrate) sind vielschichtige F+E-Arbeiten erforderlich, die man vereinfacht zu 2 Themenkreisen zusammenfassen kann:

- Die Entwicklung eines Verfahrens, das die Glasproduktqualität für eine gegebene Rezeptur allein über die Prozeßkontrolle garantiert, und
- die Entwicklung von Glasfritten, die den Erfordernissen des Verfahrens und der Endlagerung genügen.

Die technische Erprobung des Verfahrens und damit auch von Produkten beginnt notwendigerweise mit Hilfe von Simulaten der Abfallösungen. Die chemische Simulierung ist einfach, soweit für die Radionuklide im HAWC inaktive Isotope verfügbar sind, was für die meisten Radionuklide der Fall ist. Aus Kostengründen werden jedoch Rh, Pd, Ru und Eu oftmals nicht simuliert. Problematisch ist die Wahl von Ersatzelementen, wenn kein inaktives Isotop verfügbar ist, wie für Tc, U, Pu und Am.

Die Glasprodukte selbst sind zweckmäßigerweise vorher im Labormaßstab inaktiv simuliert, aber auch radioaktiv hergestellt und bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften umfassend gekennzeichnet worden. Im Verlaufe der Entwicklung von Glasfritten für die Verglasung von LEWC (Low Enriched Waste Concentrate) der EUROCHEMIC in Mol/Belgien war

dies in der verfügbaren Zeit nur bedingt möglich. Zur Erprobung des Verfahrens, das sich eines elektrisch direktbeheizten keramischen Schmelzofens mit Flüssigkeitsinspeisung bedient, und das im INE durch die Abteilung Verfahrenstechnik entwickelt wurde, ist im Rahmen des HAW-Technologieprogrammes LEWC-Simulat im Tonnenmaßstab mittels dreier durch das HMI erarbeiteter Glasfritten verfestigt worden.

Wir berichten über diese Produkte und über wichtige Erfahrungen, die zur Bewältigung der Verglasung von HAWC wesentlich beitragen.

## 2. Rezepturen des LEWC, des LEWC-Simulats und der erprobten Glasfritten sowie Produktionsübersicht

LEWC ist ein untypischer HAW, der hohe Gehalte an Prozeßchemikalien, neben Na und Fe besonders die Anionen  $F^-$  und  $SO_4^{2-}$ , aufweist. In Tab. 1 sind sowohl die Analyse des LEWC als auch die Zusammensetzung des Simulats aufgeführt. Die Wahl von Ersatzelementen im LEWC-Simulat, wie etwa Ni für Pd und Nd für U, soll hier nicht diskutiert werden. Für fortgeschrittene Erprobungen der HAWC-Verglasung müssen jedoch realistischere Simulante zur Anwendung gelangen, da dann die Wirkungen und Eigenschaftsänderungen des Produkts durch das spezielle Element im Abfall bezüglich Standzeit der Anlage und Stofffluß im System gefragt sein werden.

Der hohe Na-Gehalt des LEWC ist dafür verantwortlich, daß  $Li_2O$  als Netzwerkwandler in die Rezepturen aufgenommen wurde. Bei den 3 Fritten, die durch das HMI im Rahmen des HAW-Technologieprogramms für die LEWC-Verglasung entwickelt wurden, handelt es sich um Li-haltige Borosilikatgläser, wobei DC 16 hohe Gehalte an  $BaO$  und  $Al_2O_3$  aufweist. Die Rezepturen sind in der Tab. 2 aufgelistet, sie werden hier nicht weiter diskutiert. Chronologisch wurden zuerst DC 16, dann SM 58 und zuletzt SM 513 verarbeitet, wie man der Tab. 3 entnehmen kann. Gleichzeitig werden dazu auch die Produktmengen genannt. Über die darüber hinaus verwendeten Fritten VG 98/2 und VG 98/12 wird in diesem Zusammenhang nicht berichtet.

**Tabelle 1:**  
**Zusammensetzung von LEWC und LEWC-Simulat**

LEWC-Analysendaten Eurochemic Tank- 253-1b		LEWC - Simulat			
Ele- ment	Konzen- tration <sup>1)</sup> g/l	Ele- ment	Konzen- tration g/l	Oxid	Konzen- tration g/l
Ag	0,04	—	—	—	—
Al	5,00	Al	5,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,44
Am	0,09	Nd <sup>+</sup>	0,06	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
Ba	0,89	Ba	0,89	BaO	0,99
Cd	0,05	Cd	—	—	—
Ce	1,47	Ce	1,10	CeO <sub>2</sub>	1,36
Cm	0,002	Cm	—	—	—
Cr	1,92	Cr	1,92	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
Cs	1,22	Cs	1,22	Cs <sub>2</sub> O	1,29
Eu	0,09	Nd <sup>+</sup>	0,08	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09
Fe	12,10	Fe	12,10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,28
Gd	0,07	Nd <sup>+</sup>	0,06	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
Hg	0,17	—	—	—	—
La	0,73	La	0,73	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85
Na	24,91	Na	24,91	Na <sub>2</sub> O	33,58
Nd	2,26	Nd	2,26	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64
Ni	3,40	Ni	3,40	NiO	4,32
Mn	3,93	Mn	3,93	MnO <sub>2</sub>	6,21
Mo	1,89	Mo	1,89	MoO <sub>3</sub>	2,84
Pd	0,79	Ni <sup>+</sup>	0,48	NiO	0,56
Pr	0,68	Pr	0,68	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79
Pu	0,04	—	—	—	—
Rb	0,19	Rb	0,19	Rb <sub>2</sub> O	0,20
Rh	0,22	Rh	—	—	—
Ru	1,16	Ru	0,90	RuO <sub>2</sub>	1,19
Sb	0,01	Sb	—	—	—
Sm	0,52	Nd <sup>+</sup>	0,50	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58
Sn	0,03	—	—	—	—
Sr	0,40	Sr	0,40	SrO	0,47
Tc	0,48	Mn <sup>+</sup>	0,19	MnO <sub>2</sub>	0,30
Te	0,33	Te	0,33	TeO <sub>2</sub>	0,47
U	0,89	Nd <sup>+</sup>	0,54	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63
Y	0,35	Y	0,35	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45
Zn	0,13	Zn	0,13	ZnO	0,16
Zr	6,00	Zr	6,00	ZrO <sub>2</sub>	8,08
P	0,03	P	0,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06
S	2,20	S	2,20	SO <sub>3</sub>	5,50
F	7,64	F	7,64	F	7,64
$\Sigma$	82,30		80,10		110,91

**Tabelle 2: Zusammensetzung (in Gew.-%) der Borosilikatglasfritten, die im Keramischen Schmelzer zur LEWC-Verfestigung erprobt wurden**

Oxide	DC 16,17	SM 58	SM 513	VG 98/12
Na <sub>2</sub> O	2,00	5,2	6,50	17,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,01	13,8	14,70	10,1
SiO <sub>2</sub>	44,02	63,9	58,60	56,7
Li <sub>2</sub> O	2,03	4,2	4,70	—
CaO	7,95	4,3	5,10	4,1
BaO	17,11	—	—	—
MgO	—	2,3	2,30	2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,22	1,3	3,00	2,6
TiO <sub>2</sub>	3,66	5,0	5,10	4,6

Die Glasprodukte enthielten in allen Serien 11 Gew.-% LEWC-Simulat

**Tabelle 3:**  
**LEWC-Simulatmengen, die im Keramischen Schmelzer im INE verglast wurden**

Zeitraum	Serie	Simulatmenge (l)	Fritte	Glasprodukt (kg)
10/80	V 25-29	2.560	VG 98/2*)	2.960
bis	V 30-33	6.680	DC 16	7.260
4/83	V 34	2.000	VG 98/12*)	1.500
	V 35	5.500	SM 58	5.100
4/83	P-1			
bis	bis	19.090	SM 513	20.994
7/83	P-4 ..			
				Σ37.814
		Σ35.830		

\*) Diese Glasprodukte werden in dieser Übersicht nicht näher berücksichtigt

### 3. Optimierungsgrößen für die Glasfrittenentwicklung und -auswahl

Die Glasfrittenentwicklung für den keramischen Schmelzer konnte sich zunächst nur an einfachen Kriterien orientieren. Diese sind in der Abb. 1 zusammengefaßt. Für das Verfahren (VT) mit einem keramischen Schmelzer sind 2 Eigenschaften von höchster Bedeutung:

- die Viskosität mit ihrer Temperaturabhängigkeit und
- die elektrische Leitfähigkeit, ebenfalls mit ihrer Temperaturabhängigkeit

Die Vorgabewerte hierfür konnten verständlicherweise nur die Größenordnung bezeichnen. Sie betrugen für die Viskosität bei  $1150^{\circ}\text{C}$  30–50 dPa.s und bei  $1050^{\circ}\text{C}$   $\leq 100$  dPa.s. Eine Verfeinerung mußte mit der Entwicklung und Erprobung des technischen Systems parallel gehen.

#### OPTIMIERUNGSGRÖSSEN IN DER GLASFITTENENTWICKLUNG FÜR DEN KERAMISCHEN SCHMELZER

EL

HYDROLYTISCHE BESTÄNDIGKEIT

$$R_L: 1 - 5 \cdot 10^{-4} \\ (\text{G CM}^{-2} \text{ D}^{-1})$$

VT

VISKOSITÄT  $F(\tau)$

ELEKTR.  
LEITFÄHIGKEIT  $F(\tau)$

---

DIE BILDUNG SOG. GELBER PHASE SOLL UNTERDRÜCKT WERDEN

Abb. 1: Optimierungsgrößen in der Glasfrittenentwicklung für den keramischen Schmelzer

Für die Beständigkeit des Produkts in einem Endlager (EL) unter Störfallbedingungen können lediglich Auslaugraten als vorläufiges Qualitätsmaß

gelten, wobei es das Ziel der Produktentwicklung war, im Bereich zwischen  $90^\circ$  und  $200^\circ\text{C}$  (Endlagertemperaturen) Auslaugraten kleiner als  $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}$  zu erreichen. Weiterhin wurde verlangt, daß die Bildung der sogenannten Gelben Phase beim Verglasungsprozeß verhindert wird.

Bei solch einem Katalog von z.T. noch nicht genau festgelegter Optimierungsgrößen ist es selbstverständlich, daß ein auf diese Weise optimiertes Produkt eine verfeinerte Anpassung an Forderungen aus der technischen Erprobung zulassen muß. Die höchste Priorität in der Entwicklungsphase hat zunächst die Schaffung eines stabilen technischen Verfahrens.

#### 4. Ergebnisse

In dieser kurzen Übersicht können die Ergebnisse wegen der Vielfalt nicht über alle Teilvergaben dargelegt werden. Hinzu kommt, daß der Kenntnisstand partiell sehr unterschiedlich ist. So wird auf eine Darstellung der elektrischen Eigenschaften der Produktschmelzen ebenso verzichtet wie auf die Darstellung der elektrischen Verhältnisse im Schmelzversystem und ihre Beeinflussung durch Produkteigenschaften. Ebenso unterbleibt die Darstellung der durch den Fluorid-Gehalt im LEWC bedingten vermehrten Austragung von B, Si und Zr in das Abgassystem. Die wichtigsten Aussagen werden in vereinfachter Form dargeboten.

##### 4.1 Die Viskosität der Glasschmelzen als Funktion der Temperatur

In der Abb. 2 sind die Temperaturabhängigkeiten der Viskositäten der drei hergestellten Produkte aufgeführt.

Die Funktion des Schmelzersystems ist am besten gewährleistet, wenn die Viskosität der Schmelzen dem in Abb. 2 gekennzeichneten Viskositätsbereich folgt. Damit ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität im Temperaturbereich zwischen  $950^\circ$  und  $1200^\circ\text{C}$  für das Verfahren optimiert bezüglich der Einschmelzgeschwindigkeit, der Auslaufgeschwindigkeit und der Korrosionsraten, soweit man das beim vorgegebenen Teilsimulat bewerten kann.

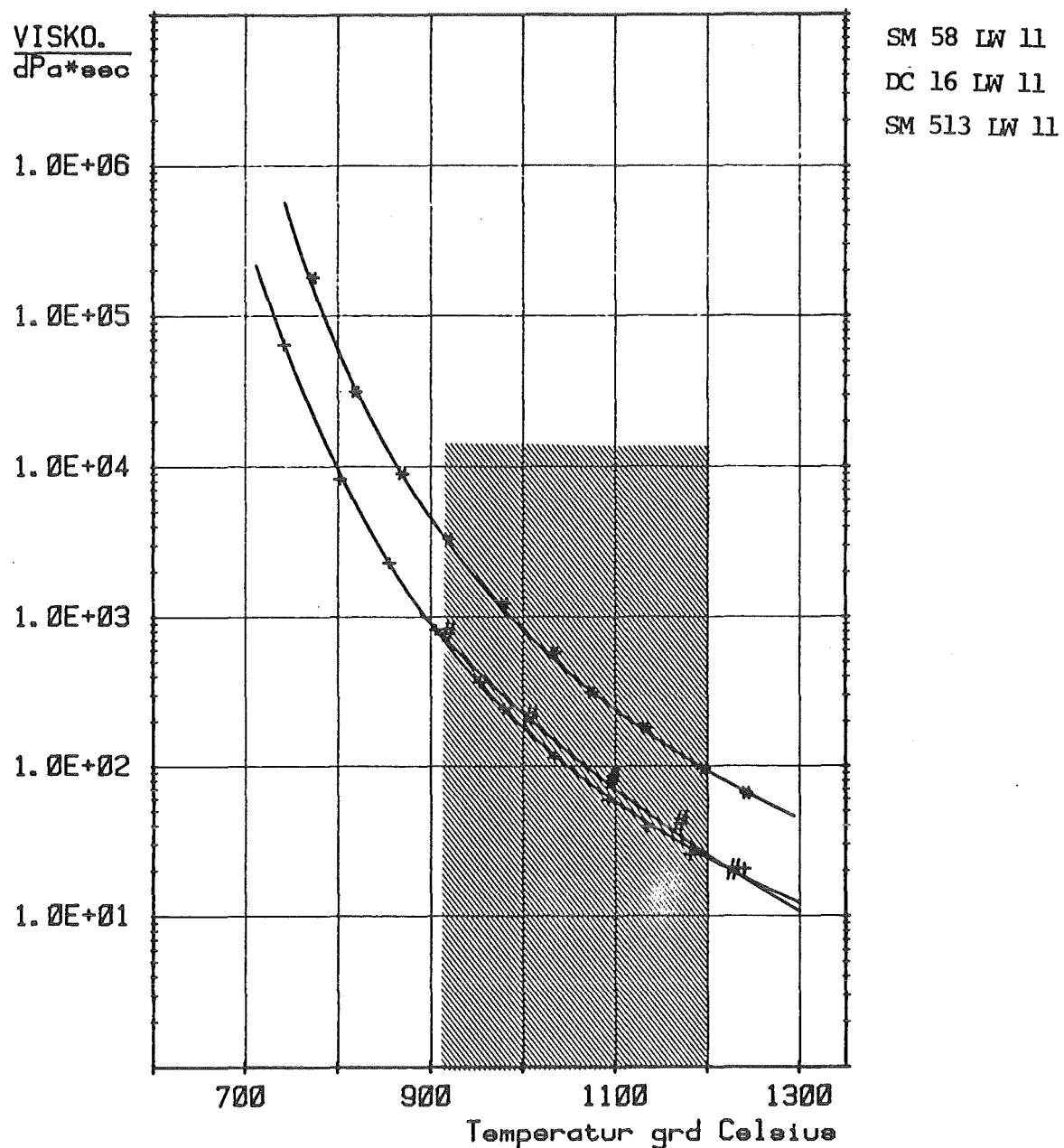


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der Viskositäten von technischen Glasprodukten aus der LEWC-Simulatverglasung. Der gestrichelt gekennzeichnete Bereich ist für das Verfahren optimal. Man erkennt, daß dieser Bereich durch unterschiedliche Produkte abgedeckt werden kann.

Es ist klar erkennbar, daß zahlreiche Produkte mit z.B. sehr unterschiedlichem Entglasungsverhalten und/oder hydrolytischer Stabilität dieser optimalen Viskositätsbeziehung genügen können. Die Erfüllung der Viskositätsanforderungen ermöglicht lediglich das Erschmelzen, Abgießen und Auffüllen der Produkte.

Weiterhin ist zu fordern, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bis unterhalb der Transformationstemperatur bekannt ist (siehe Kap. 4.3).

#### 4.2 Die Gelbe Phase

Im LEWC und entsprechend im Simulat ist Sulfat mit 5 g SO<sub>3</sub>/l enthalten. Die Sulfataufnahmefähigkeit der Glasprodukte ist gering und auf etwa 1 Gew.-% begrenzt. So entsteht auch bei integraler Unterdosierung während der Verglasung in der Kalzinierungszone - Zone 3 der Abb. 3 - zunächst Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welches bei 885°C schmilzt. Diese Sulfatschmelze ist den Glasherstellern unter dem Namen Galle bekannt und sie stellt im festen Zustand eine Gelbe Phase dar. Diese Schmelze existiert immer, und zwar aus kinetischen Gründen. Sie mischt sich nicht mit der Schmelze, so daß 2 nicht-mischbare Flüssigkeiten dauernd im Kontakt und Stoffaustausch stehen, in dessen Verlauf besonders Li aus der Glasfritte in die Sulfatschmelze eintritt. Dabei sinkt der Erstarrungspunkt dieser Phase auf etwa 500°C, siehe dazu Abb. 4. Weiterhin wird Cr als Chromat aus dem LEWC aufgenommen, woraus die gelbe Farbe und auch der Name resultieren. Die Sulfatschmelzen sind bei höheren Temperaturen spezifisch leichter als die Glasschmelzen. Sie bleiben deswegen auf der Oberfläche in der Zone 3 der Abb. 3. Die Gallebildung lässt sich nicht verhindern, wenn Sulfat vorhanden ist. Sie wird auch im Falle der HAWC-Verglasung auftreten, in diesem Falle jedoch durch MoO<sub>3</sub> bedingt sein und andere Eigenschaften aufweisen.

Sehr aufschlußreich ist die Analyse des Phasenbestands der Gallen im festen Zustand. Diese Untersuchung von Sulfatgallen hat bei der LEWC-Verglasung die komplexen Austauschverhältnisse aufgedeckt und aufgeklärt. Bei der Verglasung dieses untypischen Abfalls erschien in unverhältnismäßig hoher Konzentration Li im Waschwasser des Naßentstaubers. Da Li nur in der Fritte vorhanden war und Feinstaub der Fritte nicht allein die Ur-

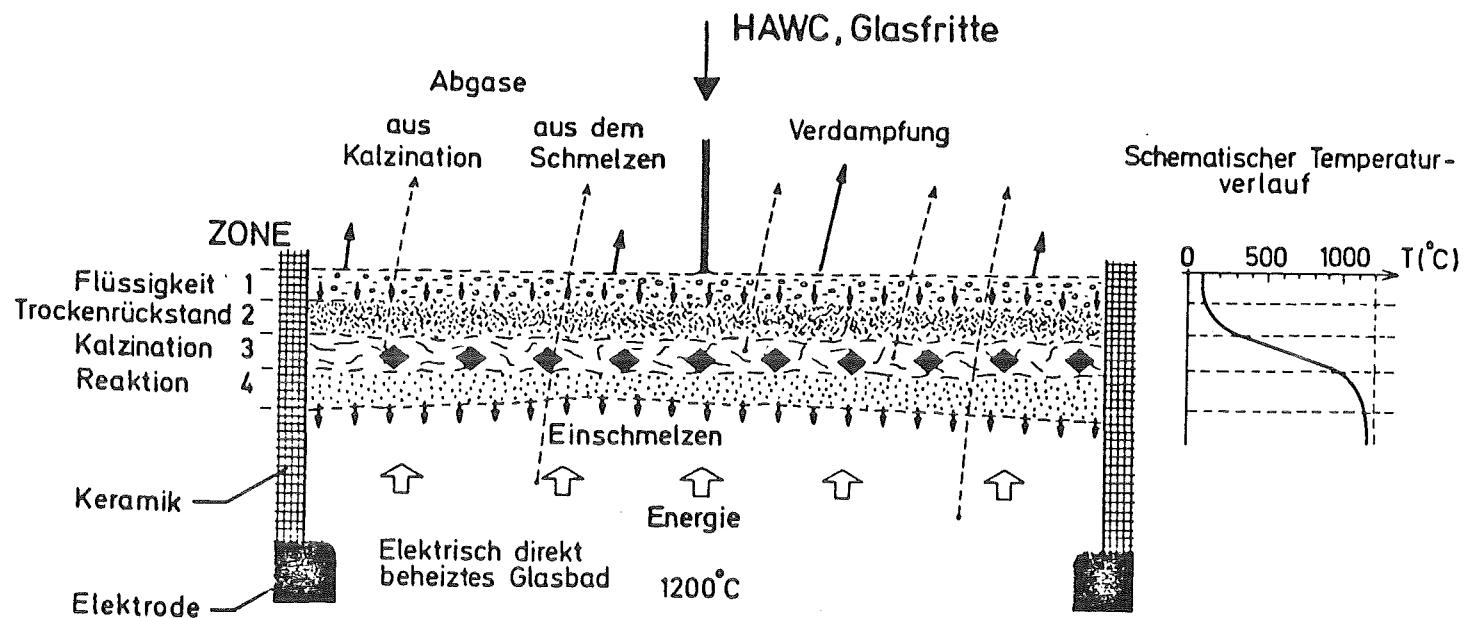
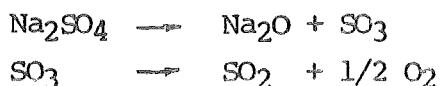


Abb. 3: Schematische Darstellung der Verhältnisse auf der Badoberfläche im Keramischen Schmelzer während der Verglasung. Die Rauten in der Zone 3 kennzeichnen die Orte der Gallenbildung.

sache für diesen Austrag sein konnte, mußte der Mechanismus ein anderer sein. Die Analyse der Sulfatgalle aus diesem Prozeß gab die Lösung. Das Li befand sich in der Galle und im festen Zustand war  $\text{LiNaSO}_4$  ihr Hauptbestandteil, siehe Abb. 5. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß auch Cs und Sr in der Galle angereichert werden.

Das hohe Extraktionsvermögen der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Schmelze für Li ist der Motor für den Li-Transport. Dieser Austausch erfolgt für alle Li-haltigen Fritten, wie man der Abb. 5 entnehmen kann. In ihr sind Röntgendiffraktogramme von Gelben Phasen aus der LEWC-Verfestigung mit 4 unterschiedlichen Fritten aufgeführt. Bis auf die Fritte VG 98/12 enthalten die Gläser Li, so daß als wesentliche Phase  $\text{LiNaSO}_4$  auftritt. Im Falle des DC 16, in dem hohe  $\text{BaO}$ -Konzentrationen vorliegen, wird außerdem  $\text{BaSO}_4$  in erheblichem Umfang gebildet.

Auf die Frage nach der Bedeutung dieser Erscheinung muß zunächst die thermische Stabilität der Natriumsulfatgalle betrachtet werden.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist thermisch stabil und besitzt erst bei Temperaturen oberhalb 1100°C einen merklichen Dampfdruck, wobei das Sulfat nach folgender Gleichung zerfällt:



Diese Zerfallsreaktion gewinnt an Ausmaß, wenn  $\text{Li}_2\text{O}$  in das System eintritt. Dann sinken die Zersetzungstemperaturen und damit steigt die Flüchtigkeit unter Prozeßbedingungen erheblich, wie man aus der Abb. 4 entnehmen kann, in der die thermische Analyse einer technischen gelben Phase aus der LEWC-Verfestigung mit DC 16 wiedergegeben ist. Neben der drastischen Erniedrigung der Erstarrungstemperaturen, die unterhalb 500°C liegen, ist hier bereits eine meßbare Zersetzung ( $\text{TG}_2$ ) oberhalb 800°C zu registrieren.

Aus den angeführten Gründen ist allein schon die Vermeidung von Sulfatgallen bei der Verglasung von großer Bedeutung, da mit ihrer thermischen Zersetzung auch die ebenfalls extrahierten Radionuklide Cs und Sr in das Abgassystem ausgetragen werden.

Weiterhin spielen auch die anderen physikalischen Eigenschaften der Galle eine Rolle bezüglich der Beeinflussung des elektrischen Haushalts eines keramischen Schmelzers. Dabei sind die Daten der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität von Bedeutung.

Da die Sulfatgalle erst durch Konvektion laufend von der heißen Glas schmelze aufgenommen wird, entsteht ein stationärer Zustand, der den Verfahrensprozeß selbst nicht behindert. Sollte durch Störung in der Verfahrensführung eine Anreicherung an Sulfatgalle im Schmelzofen erfolgen, dann kann sie durch Verdünnen über Glasfrittendosierung abgebaut werden.

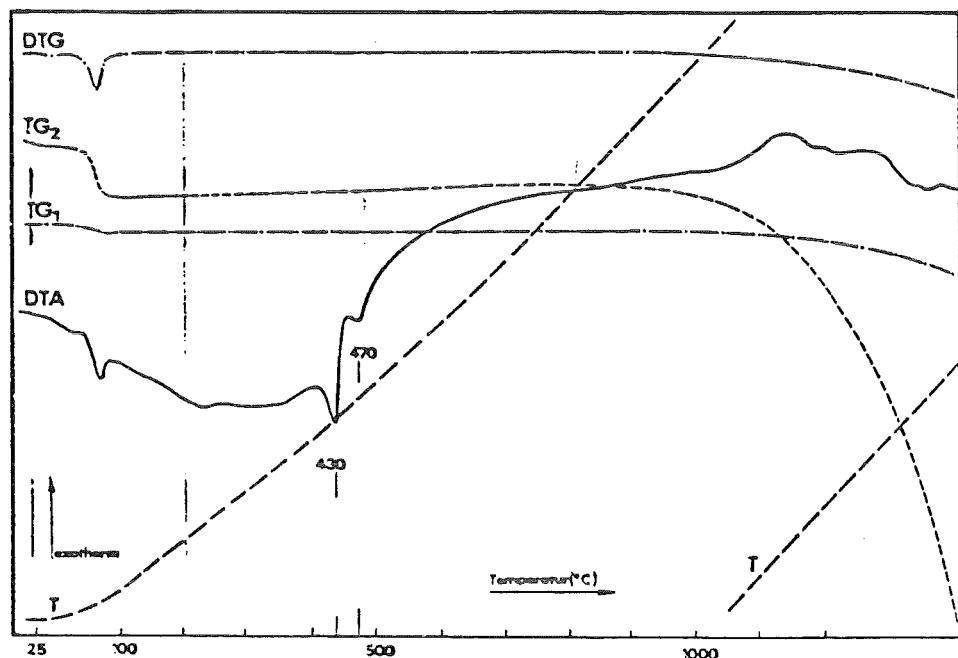


Abb. 4: Thermogravimetrische Analyse (DTA, DTG) einer Gelben Phase aus der LEWC-Simulatverglasung mit der Glasfritte DC 16. Die Heizrate beträgt 8 °C/min. Die Probe ist hygroskopisch und das anhaftende Wasser wird unterhalb 100 °C abgegeben. Sie schmilzt unterhalb von 500 °C und zeigt einen Massenverlust durch Zersetzung oberhalb von 800 °C. Die Einwaage betrug 101 mg, der Meßbereich für TG<sub>2</sub> 10 mg.

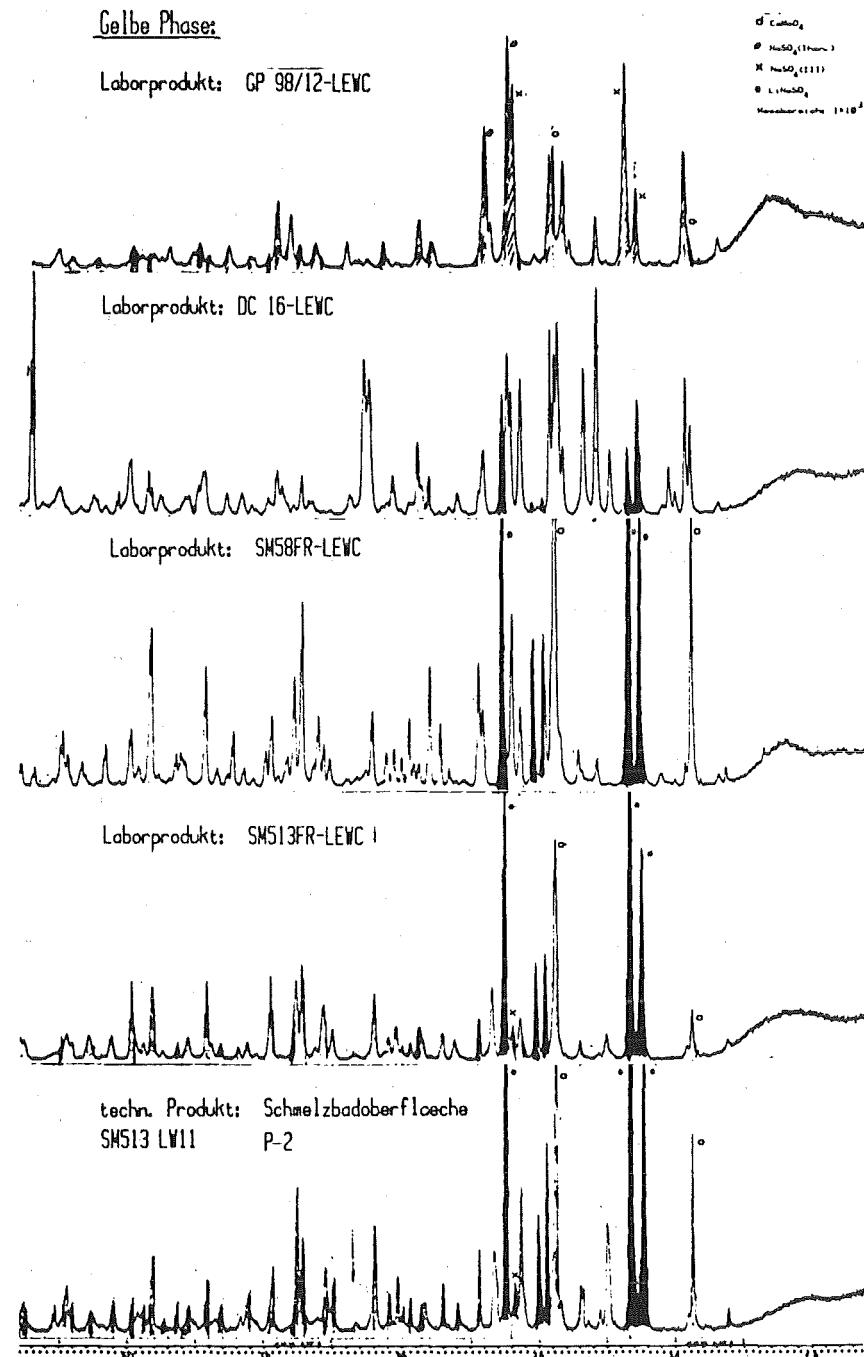


Abb. 5: Röntgendiffraktogramme unterschiedlicher Gelber Phasen aus der LEWC-Simulatverglasung. Bei allen Li-haltigen Glasfritten bilden sich durch Extraktion der Schmelzen Li-haltige Gallen, aus denen  $\text{LiNaSO}_4$  kristallisiert. Die Hauptreflexe dieser Kristallart sind durch Schwärzung hervorgehoben. In allen Proben ist außerdem  $\text{CaMoO}_4$  enthalten.

#### 4.3 Entglasung

Alle drei untersuchten technischen Produkte, die auf den Fritten DC 16, SM 58 und SM 513 basieren, entglasen leicht. Entglasung bedeutet immer Keimbildung und Keimwachstum. Leichte Entglasung betrifft die Kinetik der Vorgänge und bedeutet, daß die Vorgänge rasch erfolgen. Im DC 16 bilden sich, bedingt durch den hohen Gehalt an BaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunächst die hochschmelzenden polymorphen Formen des BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - Hexacelsian und Celsian - und danach Titanate.

Zwar ist im Falle der Entglasung Keimbildung und Kristallwachstum die zwingende Abfolge, jedoch geht im Falle des SM 58 diesen Ereignissen eine flüssig/flüssig-Entmischung voraus, die zunächst SiO<sub>2</sub>-reiche Tröpfchen in der Glasschmelze erzeugt. Aus diesen wächst dann mit großer Geschwindigkeit bei Temperatursenkung Cristobalit, eine Kristallart des SiO<sub>2</sub>. In der Abb. 6 ist eine Bruchfläche aus dem opaken Bereich der technischen Glasfritte SM 58 abgebildet, auf der SiO<sub>2</sub>-reiche Tröpfchen von etwa 0,1 µm Ø morphologisch zu erkennen sind. In technischen Produkten organisieren sich solche Tröpfchen während der Abkühlung. Die aus den Tröpfchen wachsenden Cristobalite dekorieren charakteristische Fließstrukturen, wie sie in der Abb. 7 zu erkennen sind.

Cristobalit erleidet beim Abkühlen unterhalb 200 °C eine umkehrbare Phasenumwandlung mit einem begleitenden Volumensprung von etwa 15%. Da die Kristalle mit der Glasmatrix verwachsen sind, wird dem Glasprodukt ebenfalls eine Volumenverringerung aufgezwungen. Daraus resultieren Spannungen, die sich auf das Glasprodukt übertragen und die bei hydrolytischer Korrosion durch Lochfraß abgebaut werden, siehe Abb. 10.

Die auf das Glasprodukt übertragenen Spannungen zeigen sich in der thermischen Ausdehnung, die in der Abb. 8 gezeigt wird. Die die Phasentransformation des Cristobalitanteils (etwa 12 Vol.%) begleitende Volumenänderung überträgt sich auf das ganze Produkt.

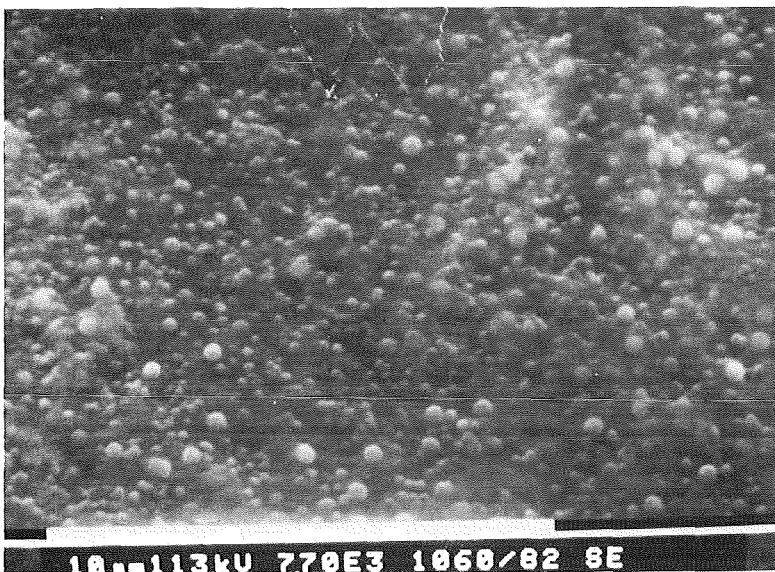


Abb. 6: SEM-Aufnahmen einer Bruchfläche von technischer Glasfritte SM 58 im opaken Bereich. Die SiO<sub>2</sub>-reichen Tröpfchen haben mittlere Durchmesser von 0,1 µm.

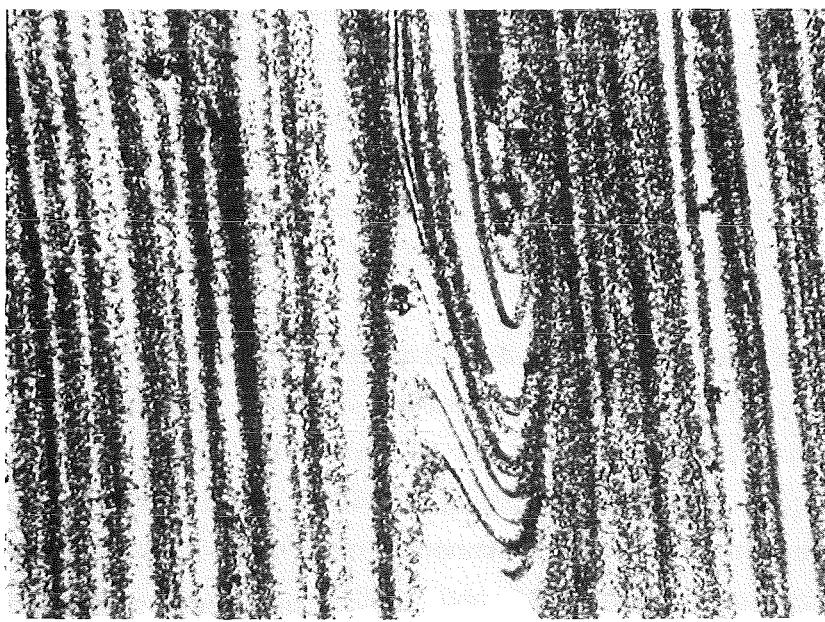


Abb. 7: Lichtmikroskopisches Dünnschliffbild einer Probe des technischen Produkts SM 58 LW 11 (Kokille 13). Die Bildlänge beträgt etwa 2 mm. Jeder Punkt ist ein Cristobalitkristall.

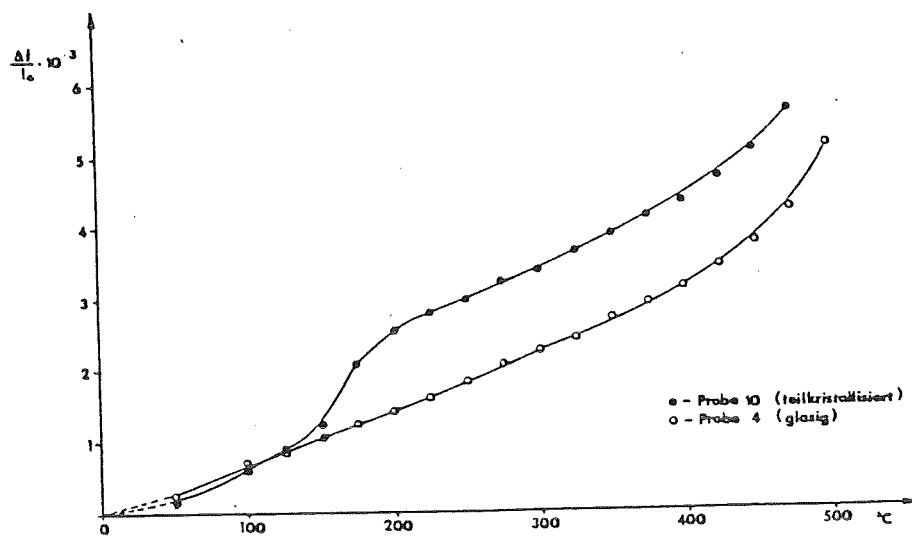


Abb. 8: Thermische Ausdehnung einer glasigen und einer teilkristallisierten Probe von SM 58 LW 11. Die mit der Glasmatrix verwachsenen Cristobalitkristalle übertragen ihre Volumendehnung im Verlaufe der Transformation zwischen 150° und 180°C auf den ganzen Probenkörper.

Die Eigenschaft der flüssig/flüssig-Entmischung ist grundsätzlich auch noch der Fritte SM 513 zu eigen, jedoch im Produkt SM 513 LW 11 nicht mehr ausgeprägt. Dieses Produkt entglast partiell in Pyroxene und Titanate. Als Beispiel ist in Abb. 11 ein Bruchstück von getempertem technischen SM 513 LW 11 (750°C, 7 Tage) abgebildet. Aus Abb. 11 kann der Volumanteil der Kristallarten abgeschätzt werden.

Als Indiz für das Verhalten der Glasfritte SM 513 kann die Änderung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität dienen, wie in der Abb. 9 gezeigt wird. Wie im Falle der Fritte SM 58 unterhalb 880°C erfolgt bei Temperaturerniedrigung für SM 513 unterhalb 740°C ein starker Anstieg der Viskosität. Da während der Glasfrittenentwicklung im Labormaßstab die Viskositäten nur zwischen etwa 900° und 1200°C gemessen wurden, blieb die Erscheinung zunächst verborgen. Sie wirkt sich außerdem erst besonders in größeren Volumina aus. Die Änderung im Fließverhalten wird durch flüssig/flüssig-Entmischung und Entglasung verursacht.

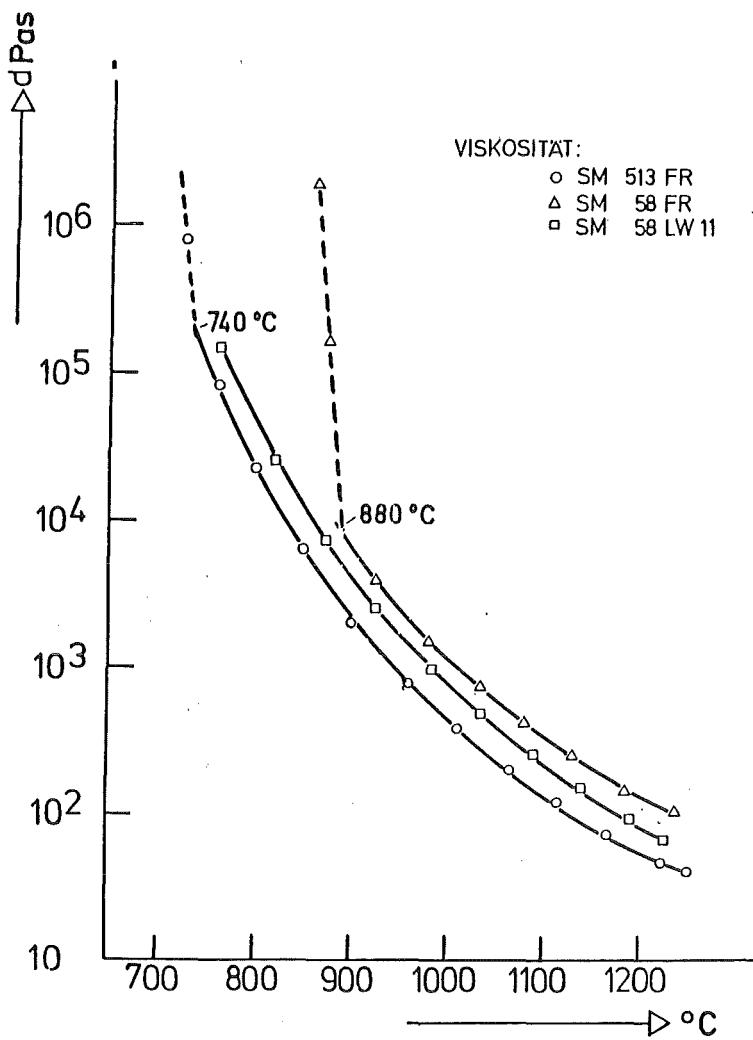


Abb. 9:  
Temperaturabhängigkeit der Viskosität für die Fritten SM 58, SM 513, und das Produkt SM 58 LW 11. Die beiden Fritten ändern ihr Fließverhalten durch flüssig/flüssig-Entmischung und Entglasung drastisch unterhalb bestimmter Temperaturen.

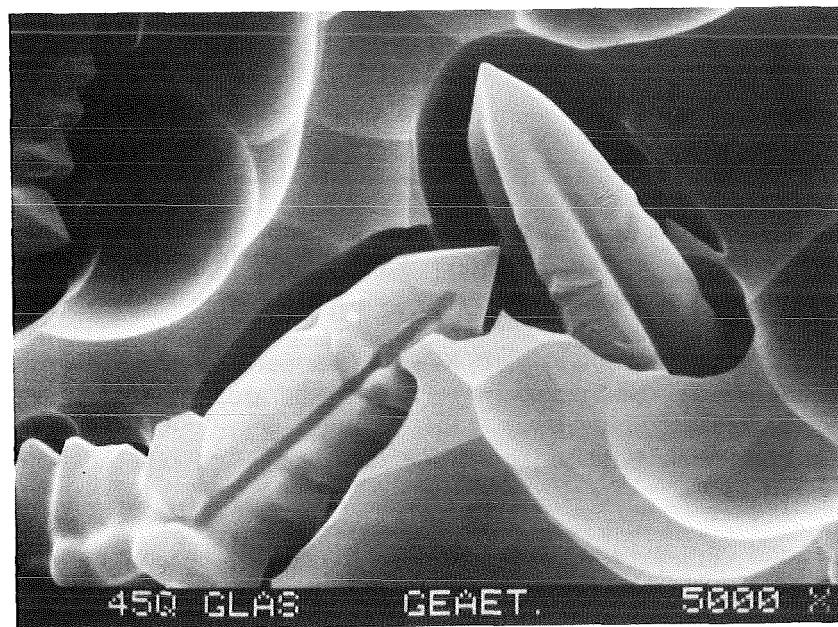


Abb. 10: Angeätzte Probe von teilentglastem SM 58 LW 11. Durch hydrolytische Spannungskorrosion freigelegte Cristobalitkristalle.

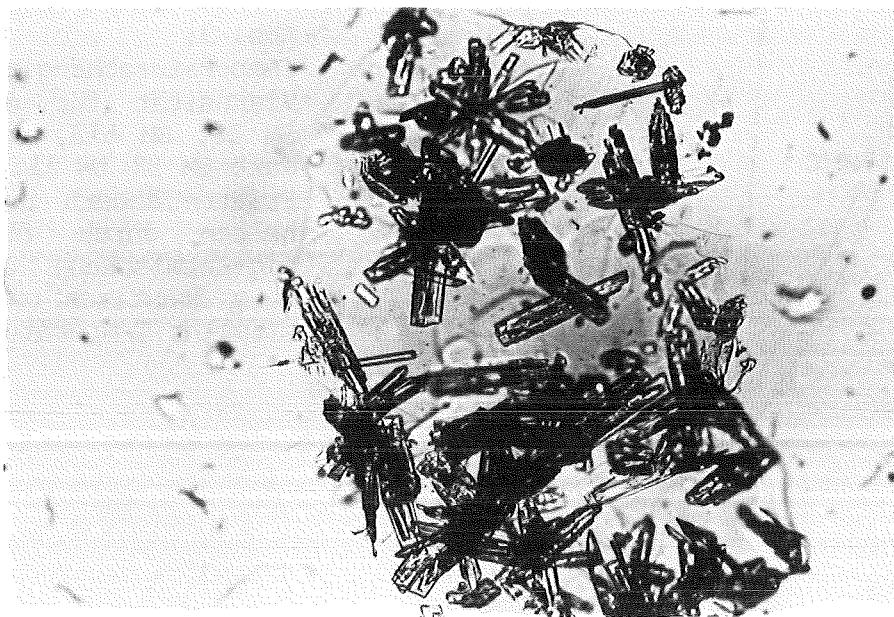


Abb. 11: Bruchstück einer teilentglosten Probe SM 513 LW 11. Die weitgehend idiomorphe Ausbildung der Kristallarten ist auf die thermische Geschichte der Probe zurückzuführen ( $750^{\circ}\text{C}$  für 7 Tage). Lichtmikroskopische Durchlichtaufnahme eines etwa 1 mm langen, plattigen Bruchstücks in einer optischen Flüssigkeit.

Aus den vielfältigen Erfahrungen können bereits konkrete Aussagen bezüglich der Bedeutung der Entglasung für eine Verwahrform gemacht werden:

1. Es resultiert eine inhomogene Verteilung der Abfallelemente, da nur wenige oder keine Radionuklide in die Kristallarten eingebaut werden.
2. Aus der inhomogenen Verteilung kann eine Überladung des Restglases resultieren und dadurch weitere Ausscheidungsvorgänge verursachen.
3. Aus der Metamiktisierung der Kristallarten könnte längerfristig eine Beeinflussung der mechanischen Integrität des Glaskörpers entstehen.
4. Die hydrolytische Beständigkeit wird durch Art und Ausmaß der Entglasung beeinflußt.

Die wesentliche Erfahrung aus diesen Produktuntersuchungen zeigt, daß für die HAWC-Verglasung eine erhebliche Entglasung der Verwahrform nicht zugelassen werden kann, da dadurch die Produktqualität negativ beeinflußt wird.

#### 4.4 Monolithbildung

Kompakte Glasproduktkörper weisen die kleinsten Oberflächen auf und sind im Falle einer hydrolytischen Korrosion von besonderem Vorteil. Rasche Abkühlung hat zur Folge, daß keine Monolithbildung möglich ist.

In Abhängigkeit vom Kokillendurchmesser erfordert die freie Abkühlung unterschiedlich lange Zeiten, wie aus der Abb. 12 entnommen werden kann. Das Abkühlverhalten von Kokillen mit 20 bzw. 30 cm Durchmesser wurde bisher näher untersucht.

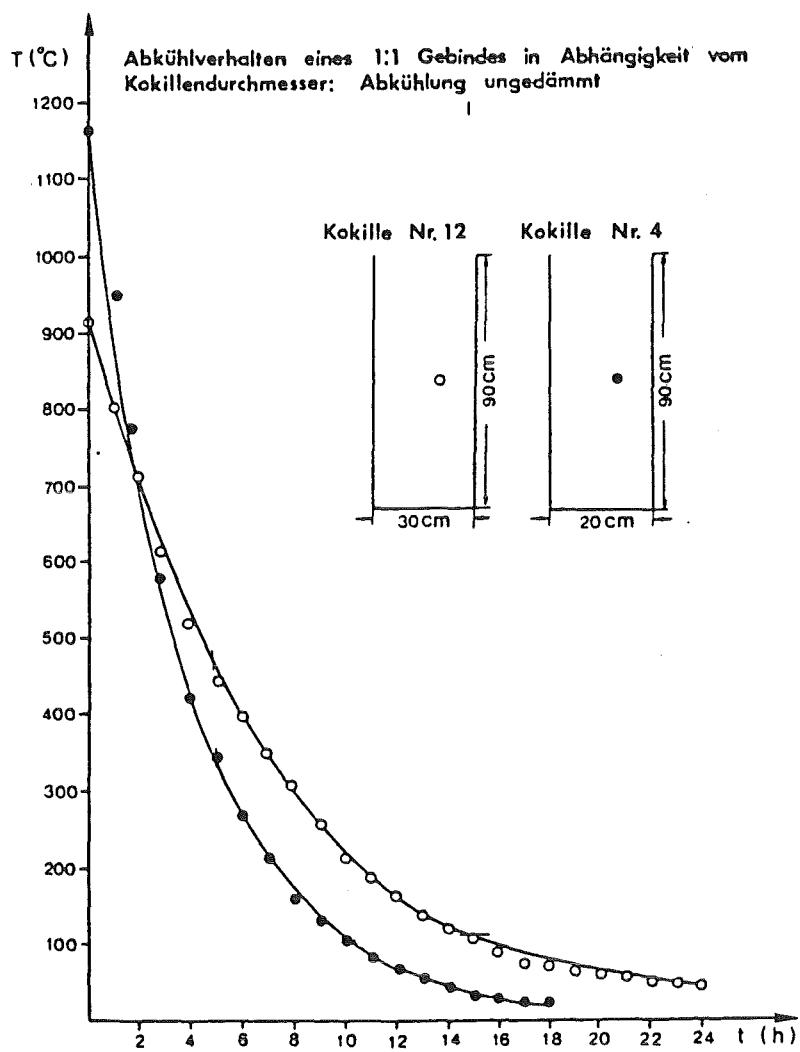


Abb. 12: Abkühlverhalten eines 1:1-Gebindes in Abhängigkeit vom Kokillendurchmesser, ungedämmte Abkühlung.

Bei freier Abkühlung erfolgt durch Rißbildung eine Oberflächenvergrößerung bis auf das 20-fache. Zwei Faktoren spielen hierbei eine Rolle:

- Das Überschreiten einer kritischen Temperaturdifferenz in einem Glaskörper, das zur Rißbildung führt - ein Formalismus, der aus der Beschreibung der Temperaturwechselbeständigkeit von Gläsern bekannt ist - sowie
- das Aufschrumpfen des Metallbehälters auf den Glaskörper unterhalb der Transformationstemperatur (die thermische Ausdehnung der verwendeten Metalle und damit auch die Kontraktion ist größer als die des Glasproduktes). Hierbei wirkt sich eine Benetzung der Metallbehälter durch die Schmelze komplizierend aus.

Will man eine Oberflächenvergrößerung durch Rißbildung verhindern, dann sind die Maßnahmen leicht zu definieren:

- Es muß unterhalb des Transformationsbereichs hinreichend langsam abgekühlt werden und
- der Aufschrumpfvorgang muß unterbunden werden.

Das Aufschrumpfen des Behälters auf den Glaskörper kann dadurch unterdrückt werden, daß man Behältermetalle auswählt, die in ihrem Ausdehnungsverhalten dem Glasprodukt entsprechen, oder indem man zwischen Metallbehälter und der Schmelze eine Auskleidung einfügt. Hierfür sind verschiedene Materialien erprobt worden, wobei keramische Fliese beste Erfahrungen lieferten, z.B. Fiberfrax. Aber auch Graphitpappe ist geeignet.

Monolithe von 30 cm Durchmesser ließen sich z.B. dadurch erzeugen, daß man geringfügig oberhalb der Transformationstemperatur 24 h lang temperierte und dann innerhalb von 7 Tagen auf Raumtemperatur abkühlte. Sowohl die Temperzeit als auch die Abkühlungsgeschwindigkeit stellen noch keine optimierten Größen dar. Ob allerdings Monolithe mit größeren Durchmes-

sern als hier untersucht in der gleichen Zeit erzeugt werden können, muß noch geklärt werden.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die wesentlichen Ergebnisse der bisherigen technischen LEWC-Simulatverglasung können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Das Verfahren zur Verglasung funktioniert kontinuierlich mit LEWC-Simulat und liefert homogene Produkte.
- Für eine optimale Betriebsführung ist die optimale Temperaturabhängigkeit der Produktviskosität bekannt und erprobt.
- Alle für LEWC erprobten Rezepturen lassen sich verglasen, jedoch genügt nur SM 513 LW 11 bedingt den Anforderungen, wenn das Entglasungsverhalten berücksichtigt wird.
- Die Gelbe Phase ist aus kinetischen Gründen in geringer Menge immer im oberen Schmelzbad vorhanden. Sie behindert den Einschmelzprozeß nicht, bedingt jedoch einen zusätzlichen Austrag von Cs und Sr über den Dampfdruck des Produkts hinaus.
- Für die Produktqualität in der HAWC-Verglasung sind weitere Eigenschaften von größter Bedeutung,
  1. es darf keine flüssig/flüssig-Entmischung bei der Abkühlung auftreten und
  2. es darf keine wesentliche Entglasung während des Gieß- und Abkühlvorgangs erfolgen.
- Monolithische Glasblöcke (30 cm Durchmesser) lassen sich innerhalb der Taktzeiten einer WA-350 herstellen, wenn die Kokillen mit einer keramischen Auskleidung versehen werden.

Bisher sind einfache LEWC-Simulate mit speziellen Fritten verglast worden. Für die angestrebte HAWC-Verglasung folgt daraus eine Erprobung verfeinerter HAWC-Simulate mit einer optimierten Glasfritte. Die Simulate müssen alle verfügbaren Elemente enthalten, wie z.B. die Edelmetalle. Eine Simulation etwa von Tc durch Mn ist für das Studium des Verhaltens von Tc unbrauchbar. Die Einbeziehung von Elementen, die in geringer Konzentration im HAWC enthalten sind, ist ebenfalls wichtig, da möglicherweise in der angestrebten Standzeit des Schmelzofens von 3 Jahren im Abgassystem erhebliche Stoffanreicherungen möglich erscheinen, die zu Störungen des Betriebsystems führen könnten. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß Produktentwicklung und -anpassung in direktem Kontakt mit der Verfahrenstechnik erfolgen muß, da nur so unmittelbare Korrespondenz möglich ist. Für die HAWC-Verfestigung verfügt das INE in der Glasfritte VG 98/12x über ein auf die HAWC-Zusammensetzung optimiertes Glas. Der erhebliche Aufwand zur weiteren Verfahrenserprobung und der technischen Produktbewertung mit vollständigen Simulaten steht noch bevor. Eines der wesentlichen Ziele dieser Aufgaben besteht in der Sicherstellung der angestrebten Standzeit des Systems.

#### Danksagung

Wir bedanken uns für die SEM-Aufnahmen Abb. 6 und Abb. 10 bei Herrn Prof. Dr. R. Blaschke, Universität Münster bzw. bei Herrn Dr. Pejsa, KTB/HZ. Die Abb. 3 wurde in unserer Abteilung Verfahrenstechnik angefertigt.

Naßveraschung plutoniumhaltiger Abfälle \*)Stand der Verfahrensentwicklung

B. Oser und H. Wieczorek

### 1. Einleitung

Bei der Herstellung plutoniumhaltiger Brennelemente bzw. im trockenen Tail-end einer Wiederaufarbeitungsanlage fallen u.a. feste, brennbare plutoniumhaltige Abfälle an. Diese Abfälle enthalten bis ca. 1% des verarbeiteten Plutoniums. Das Plutonium liegt meistens in der oxidischen Form vor, rein oder als Mischung mit Uran. Es fallen ca. 0,5 - 0,8 m<sup>3</sup> Abfall pro t aufgearbeiteten Kernbrennstoff an.

Für die Konditionierung dieser Abfälle sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden bzw. befinden sich in der Entwicklung 1) 2).

Die Zielsetzung dieser Verfahren ist unterschiedlich. Meistens wird der Volumenreduktion und Überführung in inerte Stoffe die erste Priorität eingeräumt. Einige Verfahren schließen die Abtrennung des Plutoniums ein 3). Beim Verfahren der Naßveraschung wird eine Volumenreduktion und Überführung des Abfalls in inerte Stoffe erreicht. Gleichzeitig wird unlösliches Plutoniumoxid in lösliches Plutoniumsulfat umgesetzt, welches einfach abzutrennen ist 4) 5).

Die Grundlagen dieses Verfahrens sind von Hanford Engineering Development Laboratory, Richland/USA (HEDL) erarbeitet worden 6). Ziel der HEDL-Entwicklung war die Volumenreduktion des Abfalls und dessen Überführung in inerte Stoffe. Im KfK wird seit 1975 an der Entwicklung dieses Verfahrens gearbeitet. Im Gegensatz zu HEDL wird als zusätzliches Ziel die Überführung des Plutoniumoxids in Plutoniumsulfat angestrebt. Das erlaubt eine weitgehende Abtrennung des Plutoniums.

---

\*) Das Vorhaben wird im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Kommission der Europäischen Gemeinschaft durchgeführt.

Das Verfahren wurde inaktiv in einer im KfK betriebenen Anlage getestet (1979). Auf der Basis der dabei gewonnenen Daten und Erfahrungen wurde im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprogramms mit der Eurochemic in Mol/Belgien eine Demonstrationsanlage aufgebaut. Zweck dieses Programms ist die aktive Demonstration des Verfahrens, einschließlich der Abtrennung des Plutoniums vom Veraschungsrückstand. Hierbei werden 4 m<sup>3</sup> Abfall, der bei Eurochemic lagert und ca. 7 kg Plutonium enthält, naßverascht. Die Anlage ist seit 1983 im aktiven Betrieb.

## 2. Qualität des Abfalls und Verteilung des Plutoniums

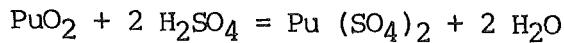
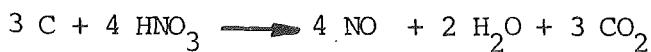
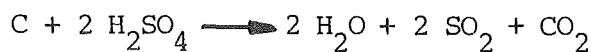
Die Herstellung von Plutoniumoxid nach dem Oxalat-Fällverfahren sowie die Herstellung von plutoniumhaltigen Brennelementen erfolgt in Handschuhkästen. Bei dieser Handhabungstechnologie fallen u.a. brennbare Abfälle an, wie z.B. verbrauchte Boxenhandschuhe oder PVC-Sackfolien, die für das Ein- und Ausschleusen von Hilfsstoffen in bzw. aus den Handschuhkästen benutzt werden. Sie bilden die Hauptmenge des Abfalls (PVC 50 - 60 Gew.-%, Neopren-Gummi 20 - 25 Gew.-%, Rest Polyäthylen und Zellstoff). Der Abfall enthält ca. 25 - 30 Gew.-% Chlor.

Die Verteilung des Plutoniums im Abfall ist sehr unterschiedlich. In 20% des Abfalls befinden sich etwa 80% des Plutoniums. Es werden zum Beispiel in Abfallgebinden von ca. 3 kg Gewicht Plutoniummengen von 0,5 bis zu 100 g gefunden 7).

## 3. Grundlagen des Prozesse

Der Prozeß der Naßveraschung beruht auf der oxidativen Zersetzung der Abfallmatrix mittels konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure bei einer Temperatur von 250 °C. Dabei werden die Materialien durch die Schwefelsäure zuerst karbonisiert und anschließend durch die Salpetersäure oxidiert.

Unter diesen Bedingungen wird Plutoniumoxid relativ schnell ohne Zugabe weiterer Hilfsstoffe in das relativ leicht lösliche Plutoniumsulfat umgesetzt. Die chemischen Reaktionen, die dabei ablaufen, sind vielfältig und komplex <sup>7)</sup>. Sie lassen sich vereinfacht durch die folgende Beziehung bzw. Gleichung beschreiben:



Bei diesem Prozeß entstehen gasförmige und feste Produkte. Die gasförmigen Produkte  $SO_2$  und  $NO$  werden zusammen mit den Oxidationsprodukten aus dem Reaktor ausgetragen, aufgearbeitet und als Schwefel- und Salpetersäure in den Prozeß zurückgeführt.

Die festen Produkte sammeln sich in der Reaktionssäure an. Sie bestehen aus den anorganischen Füllmaterialien des Abfalls, die teilweise zu Sulfaten umgesetzt wurden und Plutonium. Da die Löslichkeit des Plutoniumsulfats in der Reaktionssäure (91-%ige Schwefelsäure) bei 0,1 g/l liegt <sup>8)</sup>, sammelt sich das Plutonium nach Überschreitung des Löslichkeitsprodukts in dem festen Rückstand an.

Die Feststoffe werden nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung des Reaktorinhalts zusammen mit der Reaktionssäure aus dem Reaktor ausgeschleust und durch Filtration von der Säure getrennt. Die Säure wird ohne weitere Vorbehandlung in den Prozeß zurückgeführt. Aus dem Filterkuchen kann das Plutonium durch geeignete Verfahren abgetrennt werden <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> <sup>9)</sup>.

#### 4. Aktive Demonstrationsanlage

##### 4.1 Aufbau

Auf der Abbildung 1 ist das vereinfachte Apparatefließbild der Anlage dargestellt. Die Anlage besteht aus den folgenden Funktionseinheiten:

- Herstellung einer Schlämme aus Abfall und kalter konzentrierter Schwefelsäure
- Naßveraschung des Abfalls im Ringreaktor
- Abscheidung von Schwefelsäuretröpfchen
- Oxidation von NO und SO<sub>2</sub> und Abscheidung der Säuren HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl (Zwei Stufen)
- Abscheidung von evtl. Säuregasen im Alkaliwäscher
- destillative Aufbereitung von Kondensat aus dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Tröpfchenabscheider und der Waschlösungen der zwei Waschkolonnen zur wiederverwendbarer Schwefel- und Salpetersäure
- Trennung des plutoniumhaltigen Rückstands von der Reaktionssäure durch Druckfiltration.

Die Anlage hat eine Kapazität von 10 kg Abfall pro Tag.

##### 4.2 Konstruktionsmaterial

Da der Abfall Chlor enthält (PVC und Neoprengummi), ist in der Anlage mit der gleichzeitigen Präsenz von Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, zum Teil im Temperaturbereich bis 250°C, zu rechnen.

Chloridionen und die hohe Temperatur schränken die Auswahl des Konstruktionsmaterials stark ein. Praktisch kommen z.B. für den Bau des Reaktors nur die Materialien: Tantal 10), technisches Glas bzw. emaillierter Stahl in Frage.

Um visuell das Sedimentationsverhalten von Plutonium im Reaktor beobachten zu können, wurde für die aktive Demonstrationsanlage in Mol/Belgien für diese Komponente technisches Glas gewählt. Auch die anderen Komponenten und Leitungen wurden aus Glas gefertigt. Als Dichtung wurde Teflon verwendet.

## 5. Ergebnisse des aktiven Betriebes

### 5.1 Abfalldurchsatz

Die Anlage wurde nach 18 Monaten inaktiven Betriebs, welcher der Komponentenerprobung und dem Training des Betriebspersonals diente, im März 1983 in den aktiven Betrieb übergeführt. Bis Ende 1983 wurden 200 kg Abfall mit ca. 1000 g Plutonium naßverascht.

Abbildung 2 veranschaulicht den Verlauf dieses Betriebes. In der ersten Betriebsphase wurde - bedingt durch die eingeschränkte Betriebserlaubnis - ein Abfall mit relativ wenig Plutonium naßverascht (bis 2 g/kg Abfall), wie der flache Anstieg der Kurve für die eingesetzte Plutoniummenge andeutet. Es folgten Phasen mit 7 (bis Satz 50) und dann mit 10 - 20 g Pu pro kg Abfall.

Der Tagesdurchsatz an Abfall war unterschiedlich und variierte zwischen 1,5 und 7 kg pro Tag. Er betrug durchschnittlich (bei Abzug der Betriebsunterbrechungen wegen Reinigung des Reaktors von Plutonium) ca. 5 kg/d. Der reduzierte Durchsatz ergab sich, weil zur Vermeidung von Verstopfungen in der Feedleitung eine relativ verdünnte Abfallschlämme hergestellt wurde, die bald zur vollständigen Füllung des Reaktors führte.

Nach dem Betriebssatz Nr. 68, dem eine visuell kontrollierte Dekontamination des Reaktors von Plutonium vorausgegangen war, wurde eine Korrektur der in der Anlage eingeführten Menge an Plutonium durchgeführt. Es handelt sich um die Menge von 188 g. Diese Differenz ergab sich aus der Bestimmung des Plutoniums im Abfallgebinde und im Rückstand der Naßveraschung. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Meßgenauigkeit der in beiden Fällen angewandten Gamma-Zählmethode.

## 5.2 Prozeßbedingungen

Bei dem Prozeß soll zweierlei erreicht werden: die Oxidation des Abfalls und die Konversion des Plutoniumoxids in das Plutoniumsulfat. Beide Umsetzungen stellen chemische Abläufe zwischen fester und flüssiger Phase (Säure) dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit derartiger Prozesse hängt u.a. von der Temperatur und von der Verweilzeit ab.

### 5.2.1 Temperatur

Beim aktiven Betrieb wurde die Betriebstemperatur der Reaktionssäure auf 250 °C eingestellt und kontrolliert. Diese Temperatur wurde aufgrund folgender Faktoren ermittelt:

- Oxidationsgeschwindigkeit

Die Oxidationsgeschwindigkeit des Abfalls ist bei 230 °C im Vergleich zu 250 °C um den Faktor 6 kleiner [3]). Das ist nicht nur durch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, sondern hängt auch mit der dehydratisierenden Wirkung der Schwefelsäure zusammen. Sie ist am größten bis zur Assoziation eines Wassermoleküls an die Säure [1]). Das entspricht einer Schwefelsäurekonzentration von 84,3 Gew.-%. Die dieser Säurekonzentration entsprechende Siedetemperatur der Schwefelsäurelösung ist bei 1 bar 238 °C.

- Stofftransport im Reaktor

Infolge vollständiger Rückführung der Schwefelsäure in den Prozeß reichert sich im Filtrat Zinksulfat bis zu einer Konzentration von ca.

30 g/l an. (Zink als Zinkstearat ist ein Bestandteil des Neoprenummi). Dieses Zinksulfat bildet bei einer Temperatur höher als 250 °C (278 °C) das Adduktprodukt  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  12), welches als kristalliner Niederschlag ausfällt, wenn der Reaktorinhalt zwecks Ausschleusung unterhalb von 220 °C abgekühlt wird. Dieser Niederschlag würde die Prozedur der Entleerung behindern.

- Schwefelsäure-Aerosolbildung

Oberhalb von 250 °C steigt die Menge der gebildeten Schwefelsäureaerosole stark an (von 250 bis 270 °C um den Faktor 1,7 11).

- Kontruktionsmaterial

Oberhalb von 250 °C steigt die Korrosionsrate von Tantal stark an 10) und das als Dichtungsmaterial verwendete Teflon verformt sich durch Erweichung.

#### 5.2.2 Verweilzeit

Die Verweilzeit des Abfalls bzw. Plutoniumoxids im Reaktor bis zur vollständigen Oxidation bzw. Umsetzung zu Plutoniumsulfat ist sehr verschieden. Bei einer Temperatur von 250 °C und optimaler Umlöhlung der Stoffe in der Reaktorsäure benötigt Abfall einer Partikelgröße von 3 mm ca. 5 min und das Plutoniumoxid, thermisch vorbehandelt bis 450 °C und von einer Partikelgröße von 30 - 100 µm, ca. 8 h (für PuO<sub>2</sub>, gesintert bei 1700 °C, erhöht sich die Verweilzeit auf 20 h 7)). Diese Daten beeinflussen die Prozeßführung. Der aktive Betrieb wird deshalb im Satzbetrieb in zwei Phasen durchgeführt. In der ersten Phase (ca. 8 h) wird der Abfall oxidiert und das Plutoniumoxid zusammen mit dem Abfallrückstand akkumuliert sich im Reaktor. Danach wird der Reaktorinhalt ohne Zugabe von Salpetersäure für weitere 10 h bei 250 °C umgewälzt, um das Plutoniumoxid vollständig in das Plutoniumsulfat zu überführen.

### 5.3 Dekontaminationsfaktor der Anlage

Das Abgas passiert nach Verlassen des Reaktors nacheinander eine Reihe von Wäschern verschiedener Art und Betriebsweise, um die säurehaltigen Abgasbestandteile  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  und  $HCl$  als  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  und  $HCl$  abzuscheiden.

Im ersten Wäschere, dem sog. Tropfenabscheider, sollen evtl. Schwefelsäuretröpfchen abgeschieden werden. Für diesen Zweck wird das Abgas zuerst von  $250^\circ$  auf ca.  $80^\circ C$  abgekühlt und passiert dann im Gleichstrom mit der auskondensierten Säure eine Raschigringpackung.

Danach wird es in zwei nacheinander geschalteten Waschtürmen, die eine Waschsäurelösung bis max.  $H^+$  von 8 M/l im ersten bzw. 4 M/l im zweiten Waschturm enthalten, mit  $H_2O_2$ -Lösung oxidiert und  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  und  $HCl$  ausgewaschen.

Es folgt ein Alkaliwäschere, in dem evtl. ins Abgas durchgeschlagene Säuregase zurückgehalten werden und danach ein Brinck-Filter. Nach Passage einer Absolutfilterbatterie wird das Abgas in die Atmosphäre entlassen.

Das Kondensat und die Waschlösungen der Abgaswäschere werden mit einem zeitlichen Versatz destillativ aufgearbeitet. Die Lösung des Alkaliwäschers wird von Zeit zu Zeit gänzlich erneuert.

Abbildung 3 zeigt die Änderung der Alpha-Aktivität des Kondensats (demister) und der Waschlösungen der einzelnen Wäschere im Verlaufe von 60 zusammenhängenden Betriebssätzen.

Im Tropfenabscheider (demister) beträgt die durchschnittliche Aktivität des Kondensats 1500 mCi/l. Sie ist um den Faktor von ca. 2000 niedriger als im Reaktor.

Die Waschlösungen in den drei nachgeschalteten Anlageneinheiten haben eine Alphaaktivität, die um den Faktor 100 - 1000 niedriger liegt im Vergleich zum Kondensat.

Im Verlaufe eines Betriebssatzes (25 h) werden je nach der Menge des naßveraschten Abfalls zwischen 75 und 80 Nm<sup>3</sup> nichtkondensierbarer Abgase erzeugt, die in die Atmosphäre entlassen werden. Daran sind ca. 70 Nm<sup>3</sup> Spül Luft, die in die Anlage eingeführt werden, um den Betriebszustand verschiedener Systeme aufrecht zu erhalten.

Die Alphaaktivität dieses Abgases, gemessen vor der Passage des Absolutfilters, beträgt  $10^{-13}$  Ci pro m<sup>3</sup> Abgas. Der hieraus berechnete Dekontaminationsfaktor beträgt  $DF_{\alpha_{ges}} = 7 \cdot 10^{10}$ .

#### 5.4 Daten zur Materialbilanz

In Tabelle 1 ist der spezifische Medienverbrauch und Anfall an Sekundärabfall zusammengestellt.

Für die Naßveraschung von 1 kg Eurochemic-Abfall werden 6,1 l HNO<sub>3</sub> (55%), 3,6 l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (85%) und 4,1 l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) benötigt.

Von diesen Medien wird die Schwefelsäure vollständig und die Salpetersäure zu 40% recycelt.

Verfahrensbedingter Sekundärabfall fällt an zwei Stellen der Anlage an: bei der Säurerecyclierung als Kopfprodukt der Salpetersäureanreicherung und als verbrauchte Waschlösung des Alkaliwäschers. Der spezifische Anfall liegt bei ca. 11 l per kg naßveraschten Abfalls. Davon fallen 9 l bei der Säurerecyclierung an. Die Salzfracht beider Ströme beträgt nach Neutralisation mit Calcium ca. 0,9 kg per kg Abfall. Beide Ströme sind gemäß den Eurochemic-Bedingungen ein Nicht-Alpha-Abfall.

#### 5.5 Bemerkungen zum Betrieb

Die Aufnahme des aktiven Betriebes erfolgte nach einer störungsfreien Betriebskampagne, in der ca. 500 kg Abfallsimulat naßverascht wurden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine zufriedenstellende Leistung, was das Verfahren anbelangt. Dafür sprechen folgende Ergebnisse:

- Die Konversion des Plutoniumoxids zu Plutoniumsulfat beträgt 99,9%.
- Die für das Zubereiten der Abfallschlämme und für die Konstanthaltung des Füllstandes an Reaktionssäure im Reaktor benötigte Schwefelsäure wird vollständig rezykliert.
- Der Dekontaminationsfaktor der Abgasreinigungsanlage beträgt  $DF^{\alpha_{ges.}} = 7 \cdot 10^{10}$ .
- Der bei der Säurerückführung und im Alkaliwäscher anfallende Sekundärabfall ist nach den Eurochemic-Bedingungen ein Nicht-Alpha-Abfall.

Darüber hinaus wurden in der Anlage zu keiner Zeit gefährliche Betriebszustände notiert.

Die Anlagenkomponenten zeigen bis auf die Leitung zur Einspeisung von Abfallschlämme in den Reaktor (temporär) eine hohe Verfügbarkeit.

Die Betriebsprobleme mit der Feedleitung waren konstruktiver Art und hingen mit dem hohen Plutoniumgehalt des Abfalls zusammen. Da die Dichte des Plutoniums höher ist als die Dichte der Schwefelsäure, sedimentierte das Plutonium, nachdem die Abfallzugabe beendet war, in das Endstück der Feedleitung, die in den untersten Bereich des Reaktors einmündet. Das führte zur Verstopfung der Leitung. Dieser unerwünschte Effekt konnte durch den Einbau eines Airliftes in die Feedleitung kurz vor der Mündung in den Reaktor ausgeschlossen werden.

6. Literatur

- /1/ "Management of Alpha-Contaminated Wastes", IAEA, Wien 1981
- /2/ B.L. Perkins, Incineration Facilities for Treatment of Radioactive Wastes: A Review, LA-6252 (1976)
- /3/ Management of Plutonium Contaminated Wastes, G. Groover, editor; Harwood Academic Publishers, 1981 (EUR 7325)
- /4/ R. Swennen, H. Cuyvers; J. van Geel;  
The acid Digestion Process for Radioactive Waste; L. Cecille,  
R. Simon, editors, Harwood Academic Publishers, 1983  
(EUR 8609), S, 47 ff
- /5/ K.H. Lieser, H.D. Greiling (persönliche Mitteilung)
- /6/ R.E. Lerch, Acid digestion of combustible Wastes: A status Report,  
HEDL-TME 75-5 (Mai 1975)
- /7/ W. Stoll, V. Schneider, F. Ledeburk: Alpha waste araisings in fuel fabrication. The acid digestion process for radioactive waste. Radioacitve Waste Management, Vol. 11, Harwood Academic Publishers, 1983
- /8/ B. Stojanik, K.H. Lieser  
Über die Auflösung von Plutoniumoxid bei der Naßveraschung von MAW,  
Schriftenreihe Nukleare Entsorgung, 1, 1981, S.295.ff, Verlag Chemie

- /9/ K. Heckmann, J. Spurny; Verfahren zur selektiven Trennung des Plutoniums von Uran und anderen Metallen, Patentanmeldung DE 3224803 A 1 (1982)
- /10/ J. Vehlow; Korrosionsprüfung mit Hilfe von Radionukliden - Tantal als Werkstoff bei der Naßveraschung, KfK-Nachrichten, Jahrgang 15, 1/83, S. 31 ff
- /11/ A.E. Dunstan, R.W.Wilson; J.chem.Soc. 91 (1907). 83/91
- /12/ M. Matignon; C.r. 156, (1913), 788
- /13/ H. Wieczorek, G. Kemmler, G. Muhr, J. Plessing, Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle, KfK 3152, S. 16 ff (1981)

Tabelle I

Anlage ALONA : Spezifischer Medienverbrauch und Anfall an Sekundärabfall  
per kg naßveraschten Eurochemic-Abfalls  
(Betriebsergebnisse 1983)

Medienverbrauch

- $\text{HNO}_3$  (55 Gew.-%): 3,6 1,  
2,5 l (40%) aus Säurerecyclierung
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (85 Gew.-%): wird vollständig recycelt  
1,3 l (30%) von der Säurerecyclierung  
2,3 l (70%) als recyceltes Filtrat
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 Gew.-%): 4.1 1

415

Sekundärabfall

a) Säurerecyclierung

- Menge : 9.0 1
- Qualität :  $\text{H}^+$  1,5 M/l,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  je 0.75 M/l,  
 $\alpha$  gesamt  $< 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>

b) Alkaliwäscher

- Menge : 2.0 1
- Qualität :  $\text{Na}^+$  0.8 M/l,  $\alpha$  gesamt  $< 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>

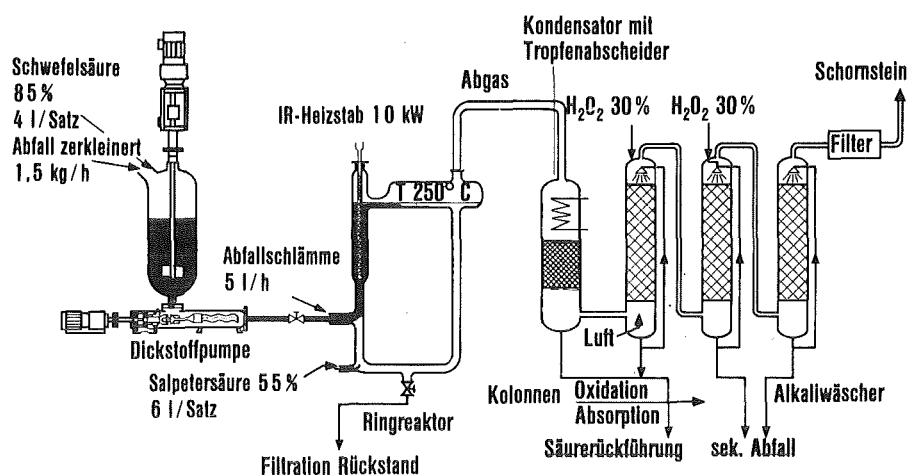
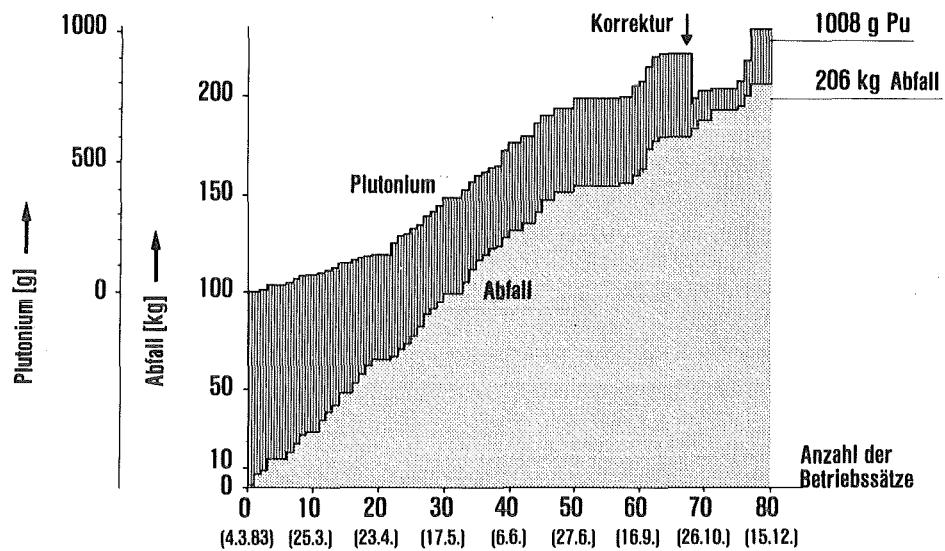
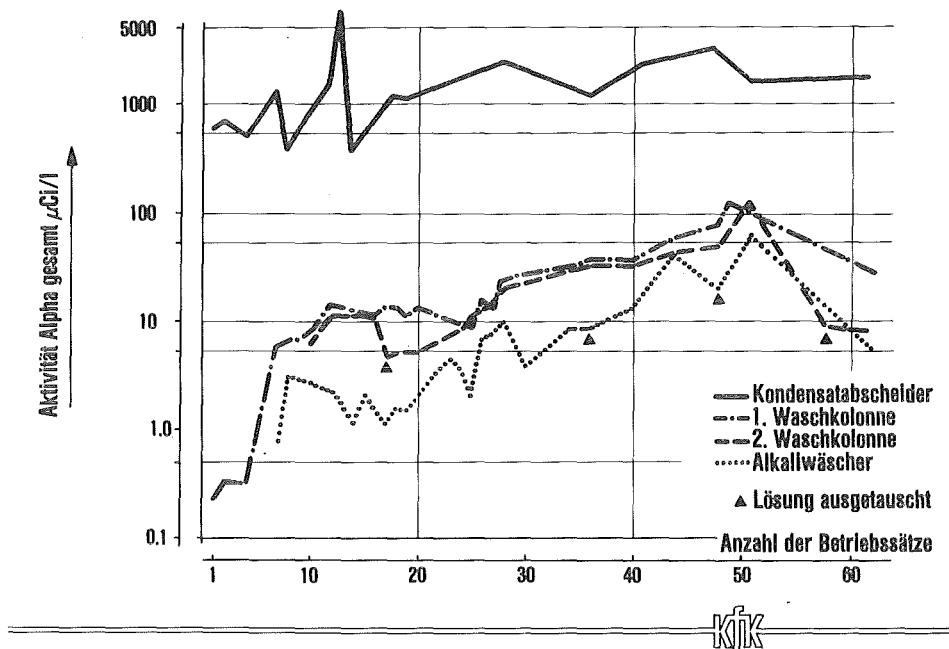


Abb. 1: Apparatefließschema der aktiven Demonstrationsanlage ALONA bei Eurochemic in Mol/Belgien



Anlage ALONA Abfall- und Plutoniummenge naßverascht 1983

Abb. 2: Anlage ALONA; durchgesetzte Mengen an Abfall und Plutonium in 1983



Anlage ALONA Alpha Aktivität der Waschlösungen der Abgasreinigungs - einrichtungen

Abb. 3: Anlage ALONA; Alpha-Aktivität der Waschlösungen der Abgasreinigungs - einrichtungen

Entsorgung gasförmiger radioaktiver Abfälle aus der Wiederaufarbeitung  
mit Zeolithen

---

R.-D. Penzhorn  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Mit dem wachsenden Einsatz der Kernenergie wird es notwendig werden, das bei der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung freigesetzte  $^{85}\text{Kr}$  zurückzuhalten, um sowohl die lokale Strahlenbelastung, als auch die weltweite Untergrundstrahlung zu begrenzen. Bei der in Planung befindlichen ersten deutschen Wiederaufarbeitungsanlage ist zur Einhaltung der Grenzwerte des § 45 StrlSchV eine Rückhaltung von  $^{85}\text{Kr}$  noch nicht erforderlich. Vorgeschlagen wird jedoch die Entwicklung eines technisch reifen Verfahrens zur Krypton-85-Rückhaltung, -Konditionierung und -Endlagerung, um zukünftig für den Fall einer großtechnischen Wiederaufarbeitung entsprechende Technologien zur Verfügung zu haben.

Zwar könnte radioaktives Krypton in Druckgasflaschen langfristig gelagert werden, aus Gründen der inhärenten Sicherheit gegen Freisetzung wäre jedoch eine drucklose Lagerung, beispielsweise durch Gaseinschluß in eine feste Matrix, von großem Vorteil. Von vielen in der Vergangenheit für diese Zwecke untersuchten Trägermaterialien kommen nur zwei in die enge Wahl: Zum einen das in Idaho früher favorisierte Sodalith und zum anderen das erstmals in Karlsruhe vorgeschlagene Zeolith 5A. Wegen der geringen Porenweite des Sodaliths ( $\sim 0,24 \text{ nm}$ ) sind zur Gaspermeation dieses Feldspatoids sehr hohe Drücke und Temperaturen erforderlich (aktivierte Diffusion). Der Einschluß geschieht durch Kühlen (Porenverengung) unter Beibehaltung des hohen Druckes.

Zur Fixierung von Krypton in Zeolith 5A wird zunächst das Gas in den  $\alpha$ -Hohlräumen adsorbiert (s. Abb. 1). Die Porenöffnungen der Hohlräume sind derart ( $\sim 0,44 \text{ nm}$ ), daß die Kryptonatome leicht in das Hohlraumsystem gelangen können. Der Einschluß findet statt, wenn durch Erhitzen eine Umwandlung der ursprünglichen Kristallstruktur herbeigeführt wird, die

mit einem Verlust der Fernordnung verbunden ist. Diese Einschlußvarian-  
te führt zu zwei wesentlichen Verbesserungen: Erstens ist die thermische  
Stabilität des Einschlusses in Zeolith 5A bedeutend höher als in Sodalith  
und zweitens ist es möglich, hohe Beladungen ( etwa 25 Norm  $\text{cm}^3 \text{ Kr/g}$  )  
bei viel niedrigerem Druck ( etwa 300 bar ) und geringerer Temperatur zu  
erzielen ( zum Vergleich, um 25 Norm  $\text{cm}^3/\text{g}$  in Sodalith zu verfestigen  
sind 1700 bar Kr bei 575 °C erforderlich ). Dieser Befund war der Aus-  
gangspunkt für ein umfangreiches Versuchsprogramm, über das in der vor-  
liegenden Arbeit berichtet werden soll.

## 2. Mechanismus der Fixierung

Systematische Untersuchungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß bei ge-  
eigneter Vorbehandlung des Typ A Zeoliths die Fixierung der Edelgase Ar,  
Kr und Xe im Temperaturbereich 340 - 650 °C möglich ist. Dabei hat der  
Druck - wenn überhaupt - nur einen geringen Einfluß auf die Verglasung  
der Kristallstruktur (1,2,3). Die erzielbare Beladung hingegen folgt dem  
anliegenden Druck mit einer Langmuir'schen Gesetzmäßigkeit. In ähnlicher  
Weise, aber mit geringerer Ausbeute, ist es möglich, Edelgase in anderen  
Zeolithen, wie beispielsweise Zeolon H, Zeolon Na, Zeolith 10A u.a., zu  
verfestigen.

Um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Zeoliths auf die Bela-  
dung zu ermitteln, wurden Reihen von Zeolithen unterschiedlicher Katio-  
nen-Zusammensetzung, beispielsweise Kalium-Natrium, Calcium-Natrium,  
Calcium-Kalium, Strontium-Natrium, Cäsium-Natrium, usw. hergestellt. Die-  
se wurden unter vergleichbaren Bedingungen beladen. Die Ergebnisse zei-  
gen, daß durch gezielte Variation der Kationenzusammensetzung milder  
Beladungsbedingungen bei gleichzeitig hoher thermischer Stabilität er-  
zielbar sind. In diesem Zusammenhang wird gegenwärtig das Typ 3A Zeolith  
näher untersucht.

Eine Abhängigkeit der Beladung mit Krypton von der Aggregationsform des  
Typ 5A Zeoliths ( Pulver mit Schüttdichte 0,7 g/ml, Pellet mit Schüttdich-  
te 0,7 oder 0,9 g/ml bzw. Tablette mit Dichte 1,5 g/ml ) wurde nicht be-  
obachtet. Daraus ist zu schließen, daß der diffusionsbestimmende Schritt  
die Diffusion in den Kristalliten und nicht die in den interkristallinen

Räumen ist.

Verunreinigungen, beispielsweise  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Xe$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , u.a., stören bei der Immobilisierung von Krypton nicht. Sie werden, allerdings mit recht unterschiedlicher Ausbeute, zusammen mit Krypton in der amorphen Phase eingeschlossen.

Zur Charakterisierung der das Gas einschließenden Matrix und zur Deutung des Fixierungsmechanismus sind eine Vielzahl moderner analytischer Methoden eingesetzt worden. Beispielsweise ergab die nach BET durchgeföhrte Bestimmung der spezifischen Oberfläche, daß diese von ursprünglich etwa  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  nach der Fixierung eines Edelgases auf nur  $3-4 \text{ m}^2/\text{g}$  abnimmt. Offensichtlich bewirkt der hydrothermale Porenverschluß, daß die maßgeblich zur Gesamtoberfläche beitragenden  $\alpha$ -Hohlräume nicht mehr zur Verfügung stehen. Darüberhinaus verlieren mit Edelgas beladene Zeolithe die Fähigkeit,  $H_2O$  oder andere Gase zu adsorbieren.

Die Verglasung der ursprünglichen Kristallstruktur wurde durch Raster-Elektronen-Mikroskopie, Röntgenspektroskopie sowie Elektronen- und Neutronenbeugung nachgewiesen (1,2). Weitere aufschlußreiche Erkenntnisse lieferte die hochauflösende Durchstrahlungselektronen-Mikroskopie. Hierzu wurde zunächst, bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV, ein 5A Kriställchen anhand des Beugungsdiagramms so orientiert, daß der Elektronenstrahl parallel zu einer der kristallographischen Achsen des kubischen Kristallgitters auf die Probe fiel. Mit dieser Blickrichtung ( $\langle 100 \rangle$ ) wurde die in Abb. 2 oben dargestellte Aufnahme gemacht, auf der die einzelnen  $\alpha$ -Hohlräume deutlich zu erkennen sind. Wegen der bei zu hoher Intensität von vielen Punkten inselartig ausgehenden Strukturzerstörung ist es sehr schwierig, gute Aufnahmen zu erhalten. Abb. 2b ist eine hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Kr beladenen 5A-Zeolith-Kristalls, der sich offensichtlich in die amorphe Form umgewandelt hat. Dieser Befund befindet sich im Einklang mit den roentgenographischen Beobachtungen und den Elektronen- sowie Neutronenbeugungsdaten (3).

Durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse konnte erstmals nachgewiesen werden, daß jedes der Edelgase Ar, Kr, und Xe spezifisch in Anwesenheit der beiden anderen festgestellt werden kann (4). Die Mikroanalyse zeigt ferner, daß die Edelgase nicht in Form makroskopischer Bläschen im Pellet einge-

lagert werden, sondern in den Zeolithkristalliten, möglicherweise in Einheiten mit der Dimension eines Hohlraums ( vgl. Abb. 3 ).

In Abb. 4a ist die Abhängigkeit der Kr-Beladung in Zeolith 5A-Pellets von der Temperatur im Bereich 300 - 500 °C bei konstantem Kryptondruck von 1000 bar wiedergegeben. Die Daten zeigen, daß bei Temperaturen zwischen 330 und 430 °C Höchstbeladungen erreicht werden. Wird die Temperatur von 430 °C erheblich überschritten, dann findet eine Rekristallisation zu Anorthit statt. Dabei scheint auch ein wenig Nephelin gebildet zu werden ( Abb. 4c, Probe 11 ). Proben, die eine hohe Beladung aufweisen, sind amorph ( vgl. Abb. 4c ). Wird eine amorphe Probe auf hohe Temperatur erhitzt, so stellt man fest, daß bei etwa 850 - 900 °C das eingeschlossenen Gas rasch entweicht ( Abb. 4b ). Dieser Befund, der eindeutig durch eine Heiz-Guinier-Untersuchung bestätigt wird ( s. Abb. 4c, Probe 10 ), zeigt, daß zwei Leckage-Mechanismen in Betracht zu ziehen sind: Einerseits, bei Temperaturen unter 850 °C, ein langsamer Gasaustritt aus dem amorphen Produkt und andererseits, bei Temperaturen über 850 °C, eine rasche Gasfreisetzung, wenn der verglaste Zeolith rekristallisiert.

Weitere analytische Methoden, wie etwa die Aktivierungsanalyse, die NMR-Bestimmung, die XPS-Spektroskopie, die IR-Analyse, die Thermogravimetrie, Auger-Spectroskopie, usw., die ebenfalls zum Einsatz kamen, lieferten ergänzende Befunde, auf die jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann.

### 3. Beständigkeit des Edelgaseinschlusses

#### Thermische Beständigkeit

Die in regelmäßigen Zeitabständen bestimmte Beladung von Proben, die bei 200, 400 und 450 °C über die Dauer von bis zu 1,5 Jahren ausgelagert wurden, blieb innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Dagegen zeigt das in Sodalith eingelagerte Kr ein weitaus ungünstigeres Verhalten: Bereits nach 15 h bei 400 °C ist ein Verlust von 95 % des eingeschlossenen Gases zu verzeichnen.

Über die oben aufgeführten Versuche hinaus wird gegenwärtig in Zeiträffernexperimenten die Migrationsgeschwindigkeit der Gase Argon,

Kr und Xe aus amorphen 5A Zeolithen, die als zweiwertiges Kation Mg, Ca oder Sr enthalten, im Temperaturbereich 500 bis 750 °C vermessen. Die ersten noch vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß mit steigendem kinetischen Durchmesser des Edelgases bzw. steigendem Radius des Kations die Aktivierungsenergie zunimmt. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kr aus Zeolith 5A in der Ca/Na-Form beträgt  $210 \pm 22$  kJ/mol. Aus Abb.5 ist ersichtlich, daß die Kr-Leckage dem  $\sqrt{t}$ -Gesetz folgt. Extrapoliert man die Leckage bei 450 °C auf 100 Jahre Lagerungsdauer, so ergibt sich ein Gesamtverlust von nur 0,17 % Kr aus dem verglasten CaA Zeolith. Diese geringe Gasfreisetzung ist von anderen Laboratorien ( Uni. Antwerpen, ICC Idaho ) bestätigt worden.

#### Chemische Beständigkeit

Auf die Untersuchung der chemischen Beständigkeit wurde großer Wert gelegt. Die Auslagerung beladener Zeolithproben in einer Rubidium-Schmelze bei 150 °C führte auch nach 266 Tagen zu keiner nennenswerten Freigabe des eingeschlossenen Gases. Amorphe Zeolithe, die eingelagertes Gas enthalten, gehen praktisch keinen Kationenaustausch mehr ein. Hinreichende Beständigkeit in Wasser und gewissen Salzlösungen ist ebenfalls gegeben.

#### Stabilität im Strahlenfeld

Viele Zeolithe sind äußerst Strahlenbeständig (5). Sie haben daher bei der Entsorgung von hochradioaktivem Abfall Verwendung gefunden (6,7). Um zu ermitteln, ob radioaktive Strahlung die Kr-Freisetzungsraten beeinflußt, wurden amorphe Zeolithproben, die Ar oder Kr enthielten, im Lagerbecken des FR2 mit der  $\gamma$ -Strahlung 6 abgebrannter Brennelemente über einen Zeitraum von 3 Monaten bei Zimmertemperatur bestrahlt. Das Ergebnis dieser Untersuchung mit einer gesamten Dosis von  $\sim 3 \cdot 10^8$  rad war, daß die Gasfreisetzung nicht höher ausfällt als die der unbestrahlten Referenzproben.

In jüngster Zeit ist es auch gelungen, Proben herzustellen, die  $^{85}\text{Kr}$  enthalten. Hierzu wurde eine Minidruckanlage konzipiert und erstellt, welche aus einer kombinierten Heiz- und Kühleinheit mit zwei Öfen, einer zerlegbaren Autoklaveneinheit sowie der entsprechenden Regelungs- und Überwachungselektronik besteht. Zum sicheren Betreiben der Versuchsanordnung ist eine Anzahl peripherer Einrichtungen vorhanden, z.B. eine fl.  $\text{N}_2$  Ver-

sorgung, eine Gasversorgung, die Möglichkeit zur Aktivitätsmessung und schließlich Schutzeinrichtungen gegen Strahlung. Nach anfänglichen Kühl- und Heizversuchen ohne Zeolith und ohne Kr wurden 15 inaktive Einpressungen durchgeführt. Den erhaltenen Daten ist zu entnehmen, daß die optimale Vorbehandlungstemperatur bei 150 - 170 °C liegt, ein Druck von etwa 220 bar genügt, um eine Beladung von 20 - 22 Norm cm<sup>3</sup>/g Zeolith zu erhalten, und daß bereits 2 h Fixierungszeit für die Immobilisierung ausreichen. Nach Abschluß der kalten Erprobung und Kalibrierung der Apparatur wurden zunächst 5 heiße Versuche mit <sup>85</sup>Kr durchgeführt, die zu Proben mit spezifischer Aktivität zwischen 0,2 und 28,3 mCi/g geführt haben (s. Tab. I).

Tabelle I Fixierung von <sup>85</sup>Kr in Zeolith Bayer K154 (5A).

Fixierungsdruck bar	spez. Aktivität Ci/l	Beladung Norm cm <sup>3</sup> /g	Fixierte Aktivität mCi/g
216	0,0009	19,6	0,02
249	1,37	20,6	28,3
216	1,25	19,4	24,3
239	1,03	22,2	29,1
218	1,01	21,0	21,3
300	19,51	?	~500

Danach wurde die Minidruckanlage umgebaut und durch weitere periphere Einrichtungen für die Immobilisierung von hochradioaktivem <sup>85</sup>Kr ergänzt ( s. Abb. 6 ). Dazu wurde in der eigenen Werkstatt ein Autoklav gebaut und mit einer heliumdichten Verschraubung versehen, so daß auch die hochradioaktiven Versuche in einer zerlegbaren und damit wiederverwendbaren Einheit gefahren werden können. Der erste Versuch mit etwa 40 Ci <sup>85</sup>Kr verlief problemlos. Der bei 520 °C Fixierungstemperatur erreichte Enddruck betrug 300 bar. Bemerkenswert ist, daß trotz der hohen Aktivität ( ca. 30 Ci <sup>85</sup>Kr ) während des gesamten Einpreßvorganges ( Falle bei 350 °C, Autoklav bei 520 °C und Verschraubung bei etwa 150 °C ), auch über mehrere Stunden keinerlei Radioaktivität in der Abluft festgestellt werden konnte. Die verwendete VCR-Verschraubung mit Edelstahldichtung hat damit ihre Bewährungsprobe bestanden und könnte verwendet werden, um den Einwegautoklaven der Wiederaufarbeitung mit der Fixierungsanlage zu verbinden.

Bei der Wiederaufarbeitung rechnet man mit einer spezifischen Aktivität des zu entsorgenden Kryptons von 100 Ci/l. Fixiert in Zeolith 5A ergäbe dies ein Endprodukt mit einer spezifischen Aktivität von 2,5 Ci/g. Mit der Anlage im IRCh werden also bereits 20 % dieses Wertes erreicht. Die Strahlung des erzeugten Produktes ist derart, daß sie direkt am unabschirmten Boden des Glasbehälters, in dem sie aufbewahrt wird, ca. 900 mrem/h beträgt. Während der erreichten Standzeit der radioaktiven Proben ( die schwachaktiven bis zu 22 Monaten und die hochaktive etwa 3,5 Monate ) konnten zumindest qualitativ weder Änderungen an der Probe noch Gasleckagen festgestellt werden. Zur Charakterisierung der radioaktiven Proben werden mehrere Gaskreisläufe mit Ofen, Umwälzpumpe und Edelstahl-ausgleichsbehälter aufgebaut. Über ein Eichvolumen und einen Rezipienten soll in einem Massenspektrometer das Gas untersucht werden, das von den vorhandenen bzw. noch herzustellenden Proben in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur freigesetzt wird. Als Trägergas ist Ne mit 9,22 %  $^{22}\text{Ne}$  als interner Standard vorgesehen.

Die chemische Fixierung von Kr im Zeolith 5A hat sich auch als geeignet erwiesen, um mit der Aktivierungsmethode die Einfangquerschnitte der Reaktionen  $^{84}\text{Kr}(n,\gamma)^{85}\text{Kr}^m$  und  $^{86}\text{Kr}(n,\gamma)^{87}\text{Kr}$  mit 25 keV Neutronen zu bestimmen (8).

#### Einwegautoklav-Verfahren

Das Einwegautoklav-Konzept sieht eine Fixierung ohne Verwendung eines Hochdruckkompressors vor. Es unterscheidet sich somit entscheidend von dem in Idaho entwickelten HIP (hot isostatic pressing) -Verfahren (9). Gemäß dem IRCh-Verfahren wird der Zeolith zunächst unter erhöhten Temperaturen und Vakuum aktiviert ( Wasserentzug ). Die Beschickung des Einwegautoklaven mit Krypton geschieht durch Sorption am Zeolith, beispielsweise bei Zimmertemperatur und überatmosphärischem Druck ( $> 10$  bar). Zur Fixierung wird der Autoklav verschlossen und die Temperatur bis auf die Fixierungstemperatur ( $\sim 520^\circ\text{C}$ ) erhöht. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Desorption des Kryptons, wodurch der Druck im Autoklaven steigt und das Gleichgewicht in Richtung Adsorber verlagert wird. Das zu dem Zeitpunkt der Matrixverglasung noch im Zeolith zurückbleibende radioaktive Gas wird eingeschlossen. Danach wird entspannt und, eventuell unter Beibehaltung der hohen Temperatur, abgepumpt. Schließlich wird der Autoklav durch Quetschen und Schweißen abgedichtet und nach eingehender Inspektion

zwischengelagert.

Um die Sorboeinpressung in einem Einwegautoklaven realistisch und betriebsnah zu demonstrieren, ist eine halbtechnische Anlage konzipiert und erstellt worden. Ein vereinfachtes Fließschema der Anlage ist in Abb. 7 dargestellt. Einer der zur Verfügung stehenden 5 l Autoklaven ist in einem aufklappbaren, speziell konstruierten Ofen in Abb. 8a zu sehen. Zu den Sicherheitseinrichtungen zählen Überdruckventile, die bei Drucküberschreitungen das Gas in einen Behälter entspannen, und Temperaturfühler, die bei Temperaturüberschreitungen die Heizung abschalten. Bei den Beladungsversuchen spielt die reproduzierbare Vorbehandlung großer Zeolithchargen eine wichtige Rolle. Die gegenwärtig für diese Zwecke in Erprobung befindliche Versuchsanordnung wird in Abb. 8b gezeigt. Günstige Ergebnisse werden bei einem Luftdurchsatz von  $4 - 5 \text{ m}^3/\text{h}$  erzielt, wenn mit Hilfe eines Heizstabes ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) Luft erhitzt wird und dabei der von heißer Luft umspülte Zeolith eine Temperatur von  $330 - 340^\circ\text{C}$  erreicht.

Insgesamt sind mit der halbtechnischen Anlage 12 Fixierungen mit Ar, Kr und  $\text{CO}_2$  vorgenommen worden, welche die im Labor gewonnenen Ergebnisse weitestgehend bestätigt haben. Beispielsweise konnten bei  $420^\circ\text{C}$  und einem Druck von 175 bar ca. 70 Norm Liter Krypton in 3,5 kg Zeolith 5A immobilisiert werden.

Das Einwegautoklav-Verfahren beruht auf konventioneller Technologie. Das Verfahren ist einfach und überschaubar; es führt zu einem sicheren Kr-Einschluß bei hoher Beladung. Aufgrund des gasförmigen Aggregationszustandes des Kryptons ist nach Druckentlastung und Spülen die heiße Zelle zur Störfallbeseitigung begehbar. Ein Ausfall der gesamten Fixierungsanlage hat keinen Einfluß auf die Abgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage, da funktionelle Entkopplung gegeben ist. Alle empfindlichen Komponenten der Anlage, beispielsweise Ofen, Verdichter, Vakuumpumpen, Ventile, usw. sind billig und können komplett ausgetauscht werden. Die Beheizung des Autoklaven wird durch geeignete Redundanzen derart ausgelegt, daß bei Ausfall einzelner Heizelemente die Fixierung einer Charge sicher zu Ende geführt werden kann. Zu den notwendigen Nebeneinrichtungen zählen Steuerluft, Strom und evtl. ein Ofen für die Aktivierung des Zeoliths. Darüberhinaus ist ein Zwischenlager begrenzter Kapazität vorzusehen. Flexibili-

tät hinsichtlich Behälterauslegung, Betriebsschwankungen, usw. sind gegeben. Das Umfüllen beladener, radioaktiver Pellets enfällt. Auf einen Zusatzbehälter zwecksendlagerung könnte verzichtet werden. Materialermüdungserscheinungen am Einwegautoklaven sind auszuschließen, da, abgesehen von der Prüfung, jeder Behälter nur einmal zum Einsatz kommt.

Bei Transport und Lagerung bietet der dickwandige Einwegautoklav hohe Sicherheit sowohl gegen mechanische Belastung als auch gegen Korrosion von innen und außen. Eine wiederkehrende Prüfung des Behälters ist aufgrund der drucklos erfolgenden Lagerung nicht erforderlich.

Das in einem Endlagerbehälter zu erwartende Temperaturprofil wurde mit zwei nur im Durchmesser verschiedenen Versuchsanordnungen ermittelt, welche aus einem Rohr bestehen, in dem sich mehrere konzentrisch angeordnete Heizwendeln und axial sowie radial angeordnete Thermoelemente befinden. Mit den Heizwendeln konnte die Zerfallswärme simuliert werden. Die Kühlung erfolgte durch natürlichen Luftzug. Die sich in Abhängigkeit von der Wärmeleistung einstellenden Temperaturprofile stimmen gut mit berechneten Profilen überein. Beispielsweise konnte gezeigt werden, daß bei einer Zeolithbeladung von 25 Norm  $\text{cm}^3$  ( $\text{Kr}^{+85}\text{Kr}$ )/g in einem durch natürliche Konvektion gekühlten Behälter mit 90 mm Durchmesser die max. Temperatur  $50^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Diese Temperatur liegt eine Größenordnung unter der, die zu einer signifikanten Leckage führen könnte (vgl. Abb. 8c).

#### Mitfixierung von $^{14}\text{CO}_2$ der Wiederaufarbeitung

In neueren Versuchen konnte gezeigt werden, daß sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{CH}_4$  in den Zeolithen 4A und 5A dauerhaft verfestigt werden können, wenn im Temperaturbereich  $480 - 650^\circ\text{C}$  die Kristallstruktur in Anwesenheit des verdichteten Gases in eine verglaste Form überführt wird. Der Einschluß erwies sich chemisch und thermisch ebenso stabil wie der des Kryptons. Es liegt deshalb der Vorschlag nahe, die bei der Wiederaufarbeitung anfallenden schwachaktiven Gase  $^{14}\text{CO}_2$  und  $^{14}\text{CH}_4$  zusammen mit  $^{85}\text{Kr}$  zu entsorgen. Aufgrund des hohen Sorptionsvermögen der Typ A Zeolithe für  $\text{CO}_2$  können sehr günstige Beladungsbedingungen erzielt werden.

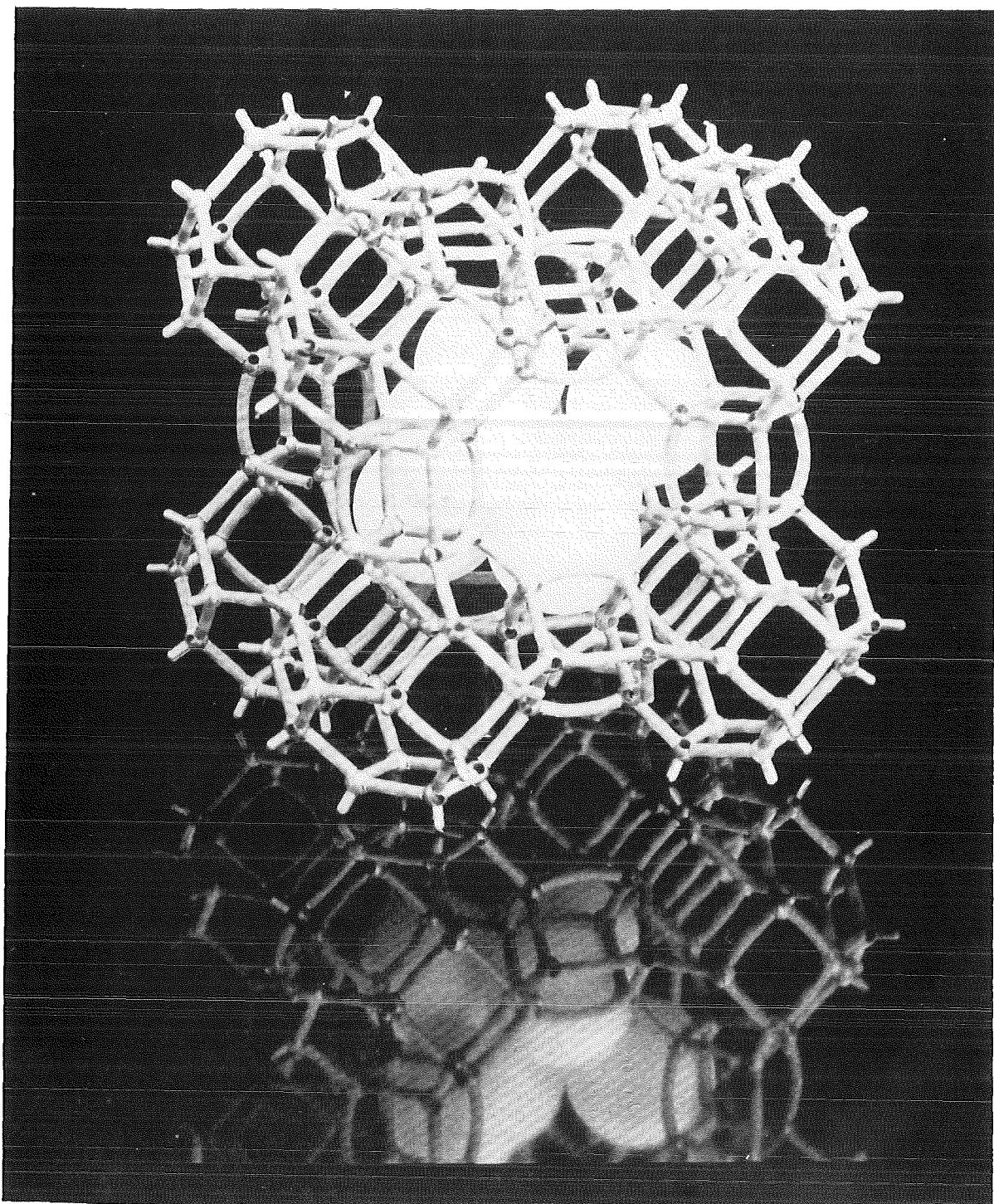


Abb. 1 Elementarzelle von Zeolith A. Dargestellt sind 8 aus vier- und sechs-gliedrigen Ringen zusammengesetzte abgeflachte Oktaeder, auch Sodalith- oder  $\beta$ -Einheiten genannt, die ihrerseits über Brückensauerstoffatome viergliedriger Ringe zu einem großen Hohlraum, auch  $\alpha$ -Einheit genannt, verknüpft sind. In dem  $\alpha$ -Hohlraum, der durch 6 achtgliedrige Ringe mit einem freien Durchmesser von 0,44 nm zugänglich ist, findet der Gas-einschluß statt. Bis zu 11 Kryptonatome können in einem  $\alpha$ -Hohlraum eingelagert werden.

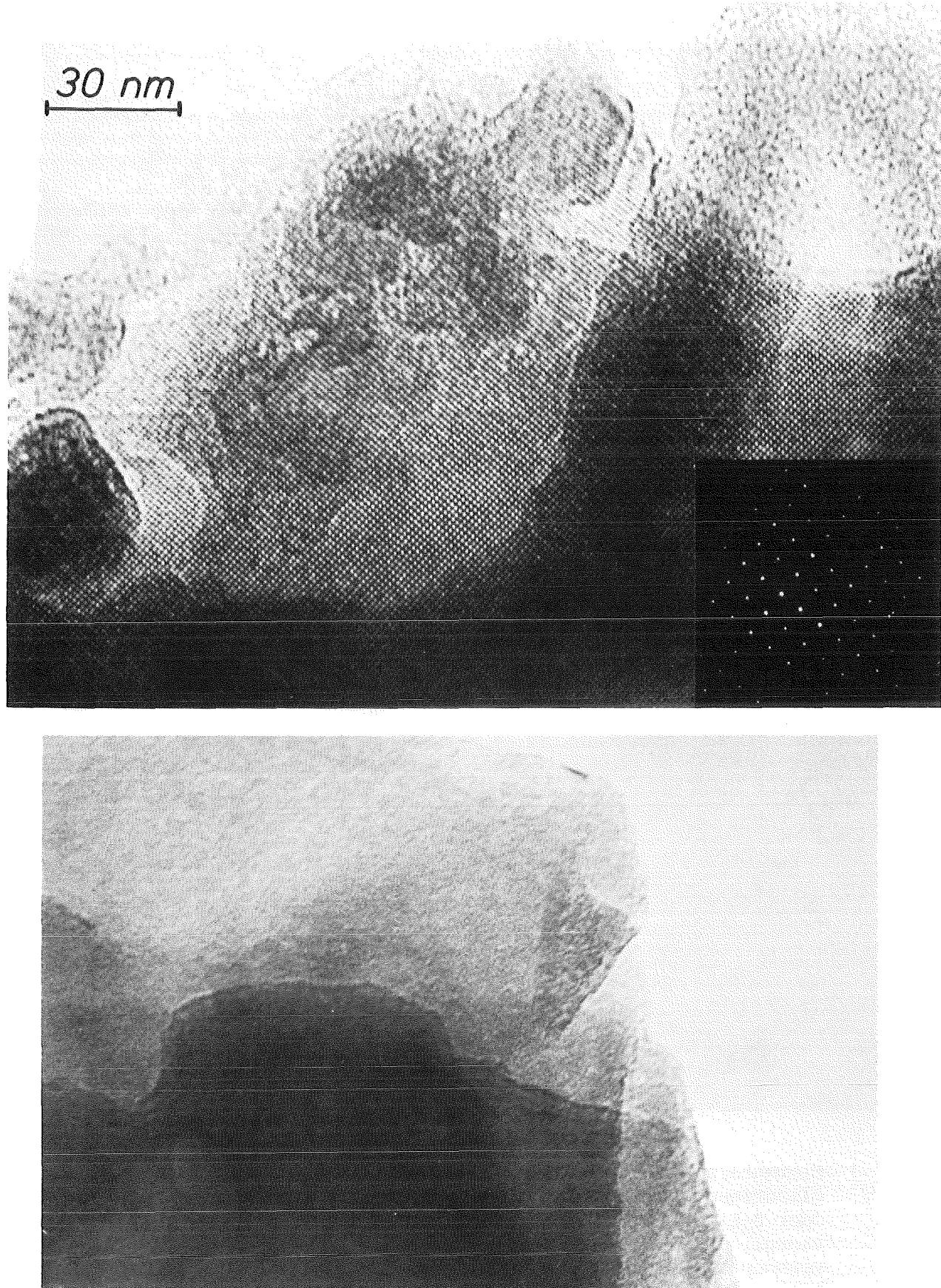
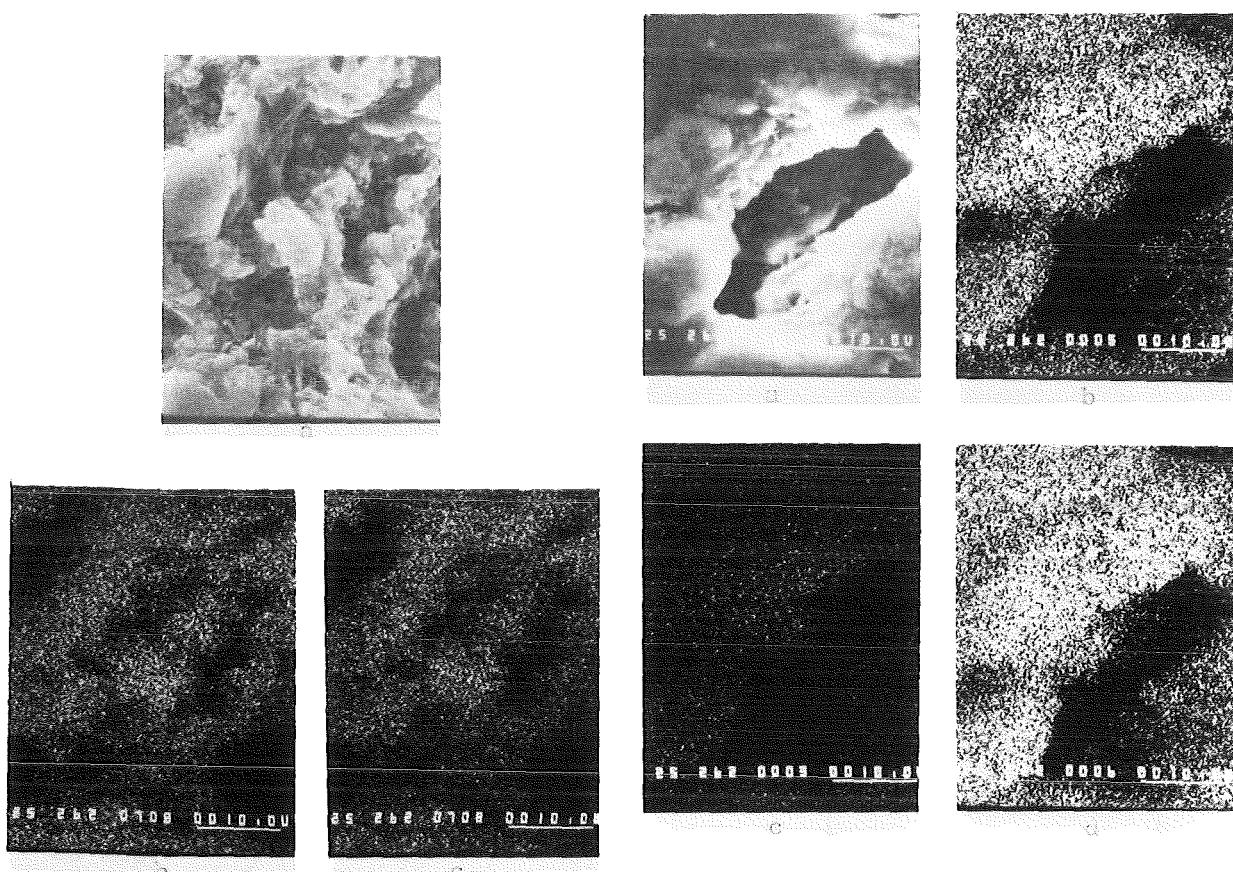


Abb. 2 a) Hochauflösende durchstrahlungselektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith 5A in der <100> Blickrichtung. Rechts unten das entsprechende Elektronenbeugungsdiagramm.  
b) Hochauflösende durchstrahlungselektronenmikroskopische Aufnahme des beladenen Produktes.

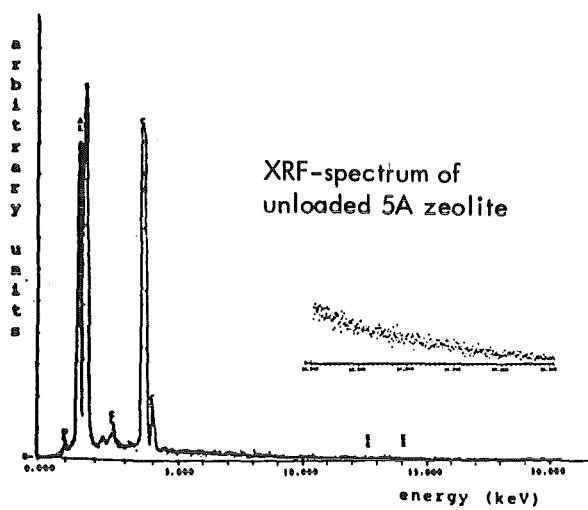


Microprobe analysis of  
unloaded 5A zeolite

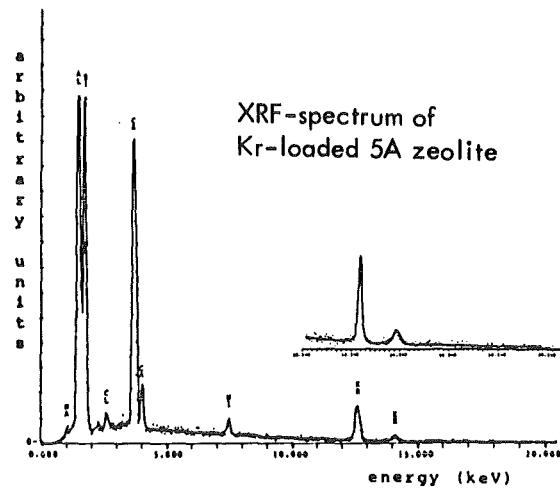
- a : SEI picture
- b : X-ray image of  $K_{\alpha}$   
of silicon
- c : X-ray image of  $K_{\alpha}$   
of aluminum

Microprobe analysis of  
Kr-loaded 5A zeolite

- a : SEI picture
- b : X-ray image of  $K_{\alpha}$   
of silicon
- c : X-ray image of  $K_{\alpha}$   
of aluminum
- d : X-ray image of  $L_{\alpha}$   
of krypton



XRF-spectrum of  
unloaded 5A zeolite



XRF-spectrum of  
Kr-loaded 5A zeolite

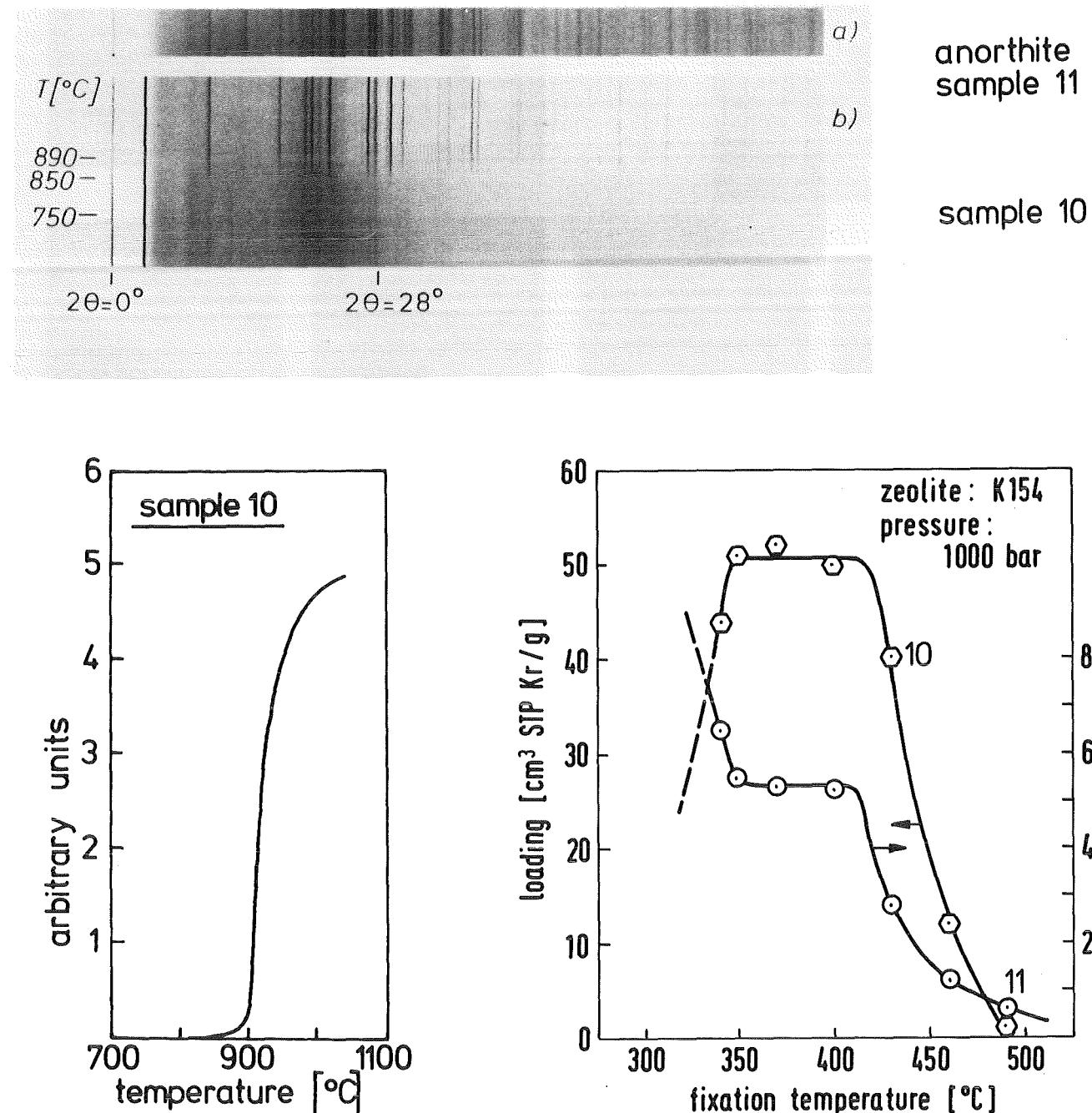


Abb. 4

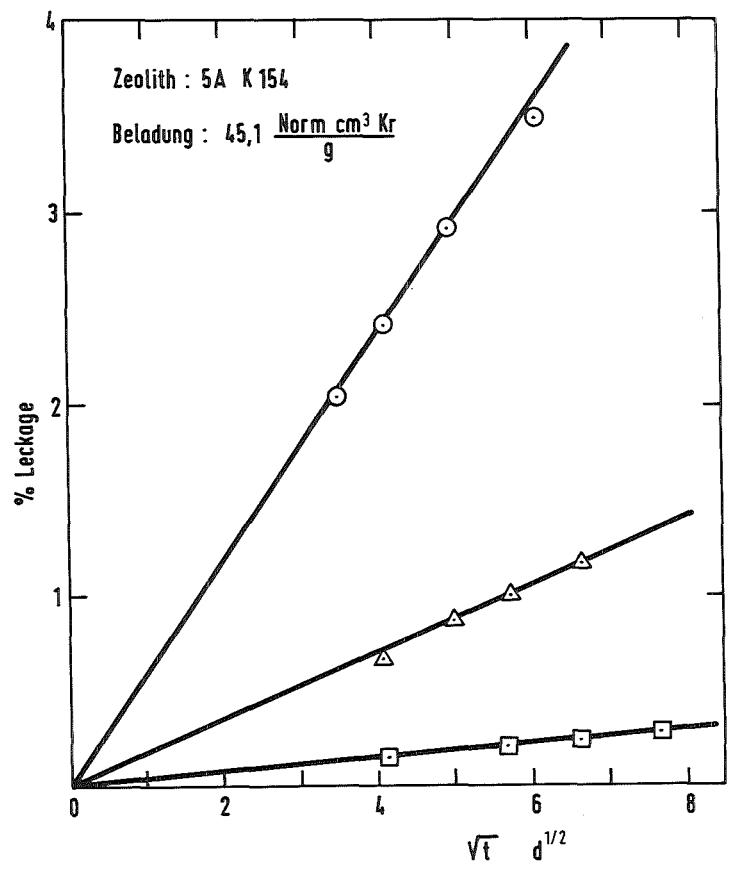
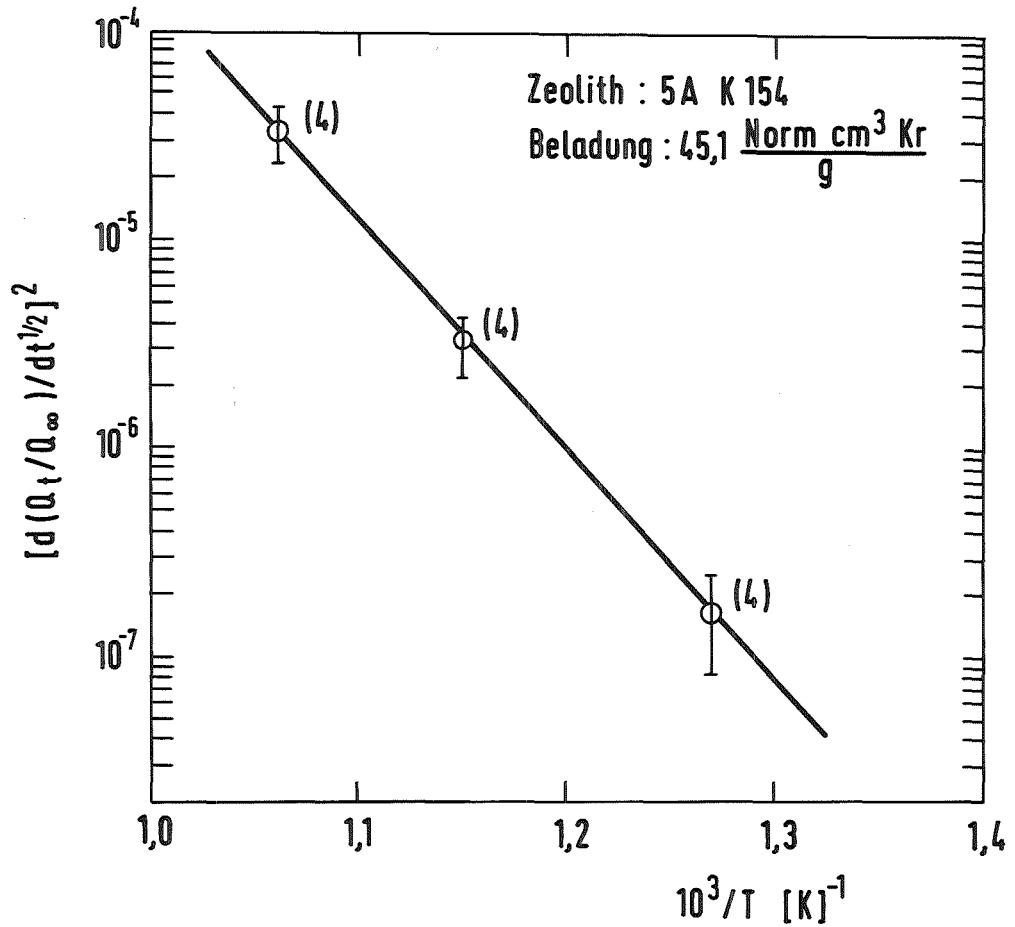
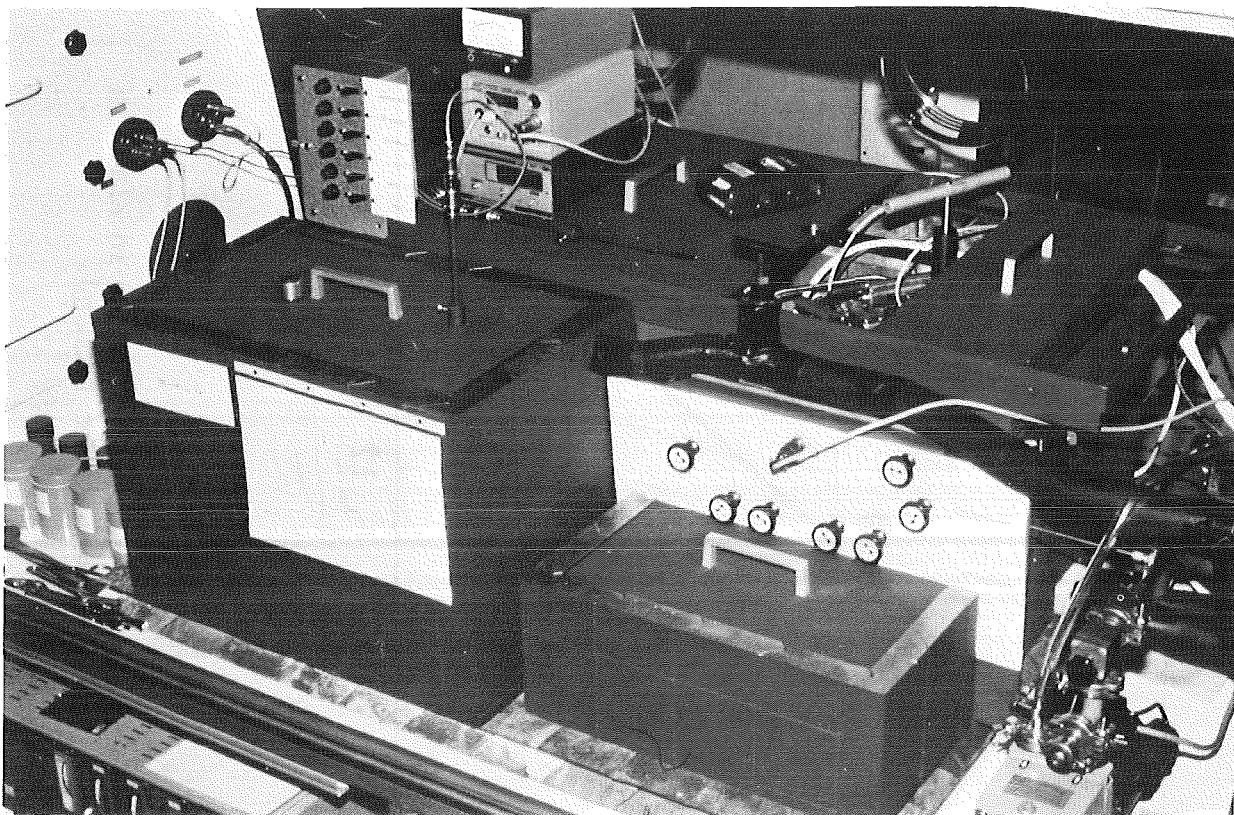


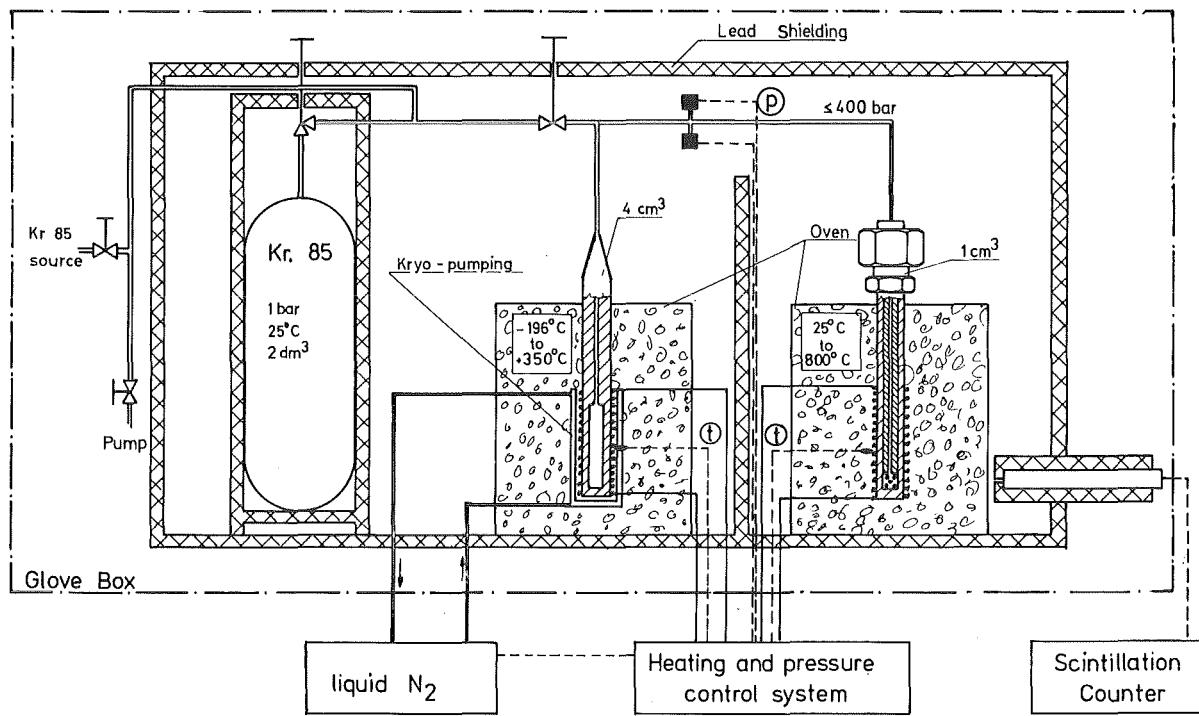
Abb. 5 Kr-Leckage aus amorphem Zeolith 5A.



Bestimmung der Aktivierungsenergie ( Werte in Klammern bedeuten die Zahl der untersuchten Proben ).



a



b

Abb.6 a) Versuchsanordnung für die Fixierung von radioaktivem Krypton  
 b) Schematische Darstellung der Apparatur

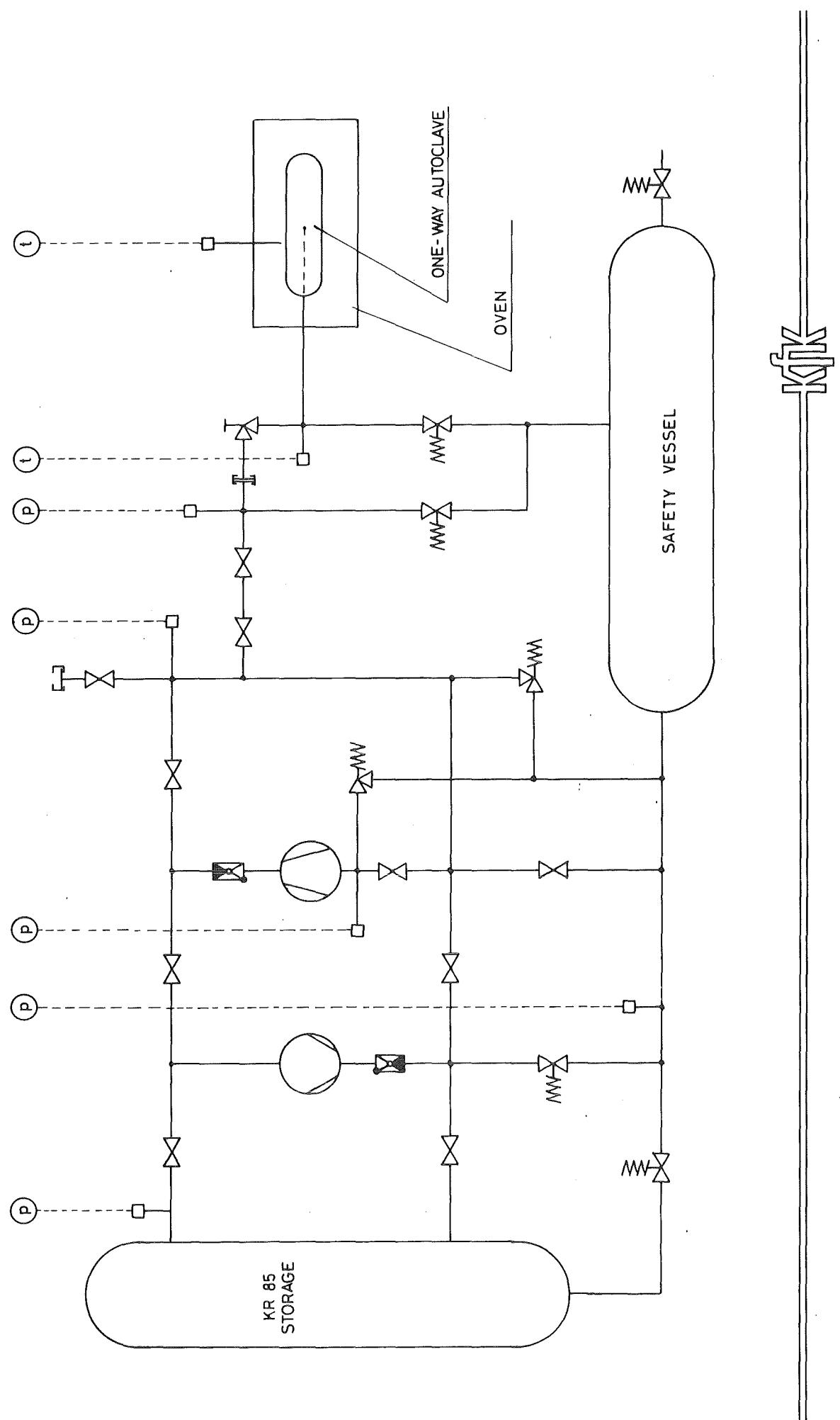


Abb. 7 Schema der Versuchsanordnung

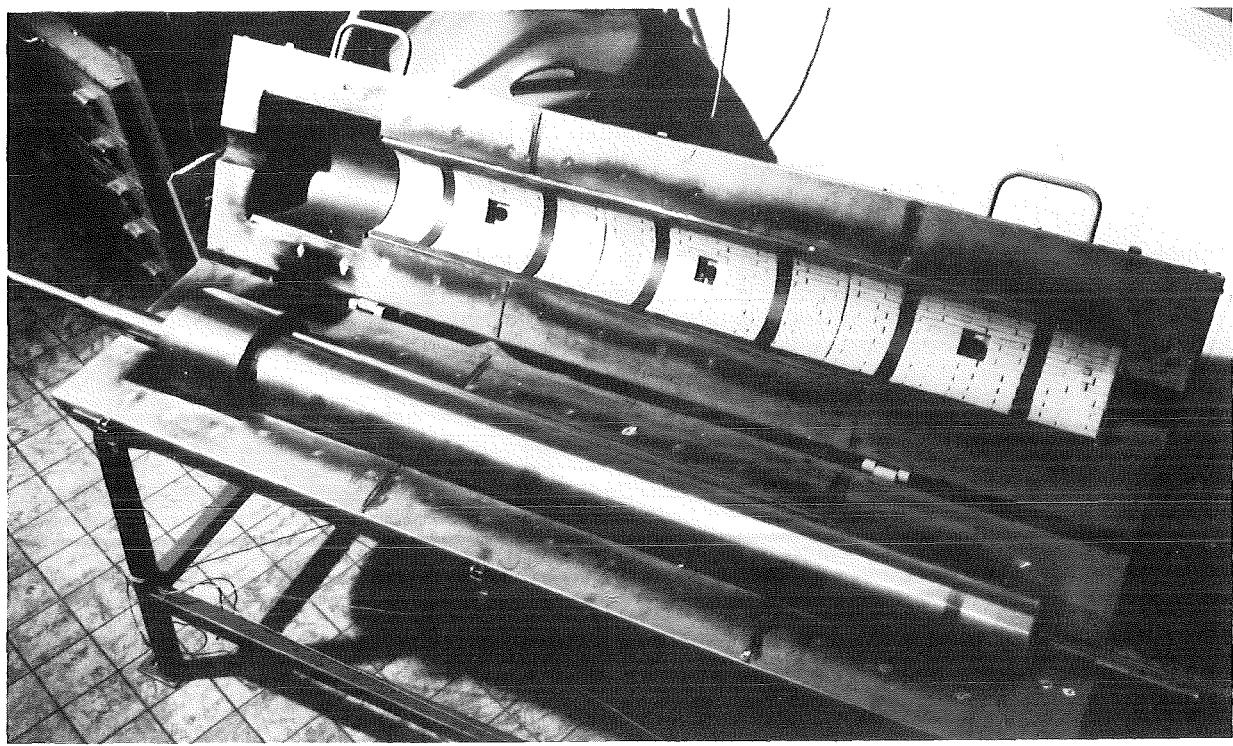


Abb. 8a Einwegautoklav in aufklappbarem Ofen

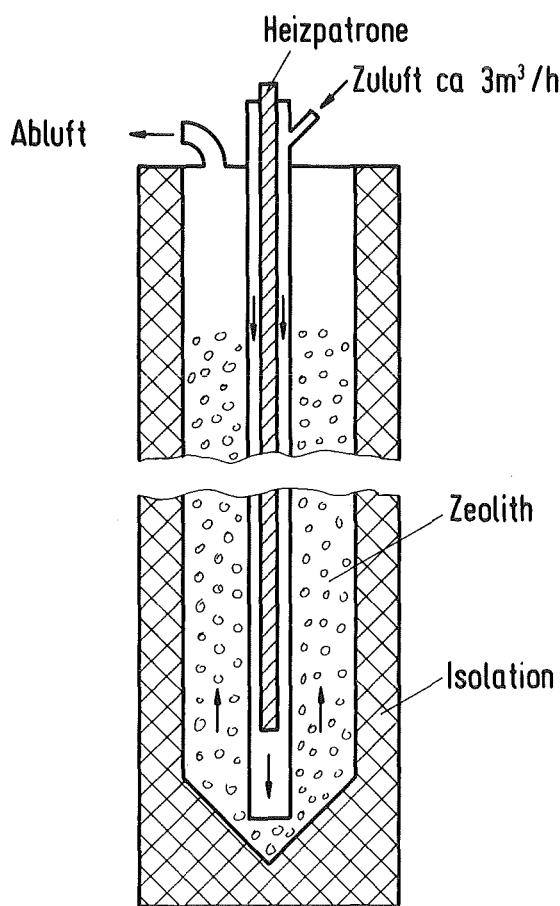


Abb. 8b Versuchsaufbau zur Trocknung von Zeolithen

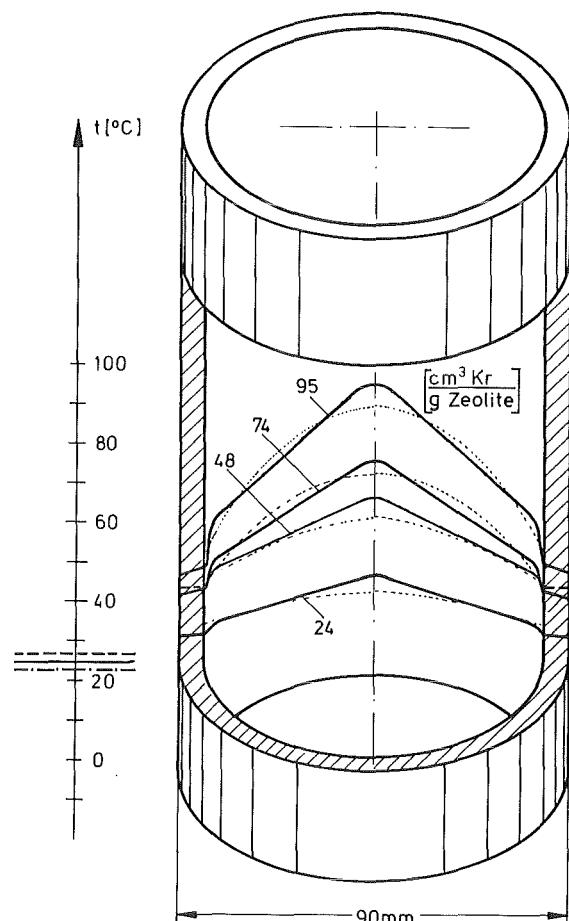


Abb. 8c Temperaturprofil während der Endlagerung (--- berechnet, —— gemessen)

Schrifttum

- (1) R.-D. Penzhorn, P. Schuster, H.E. Noppel, L.M. Hellwig  
Int. Symp. on Management of Gaseous Waste from Nuclear Facilities  
Wien, Feb. 18-22, (1980)
- (2) R.-D. Penzhorn, P. Schuster, H. Leitzig, H.E. Noppel  
Ber. Bunsengesellschaft für Phys. Chem. 86, 1077 (1982)
- (3) R.-D. Penzhorn, W. Martin  
in Vorbereitung
- (4) E.F. Vansant, A. Thijs, G. Peeters, P. De Biévre, R.-D. Penzhorn, A. Doreau,  
P. Schuster  
Zeolites 4, 35 (1984)
- (5) D.W. Breck  
Zeolite-Molecular Sieves, John Wiley & Sons (1974)
- (6) J.D. Sherman  
Ion Exch. Pollut. Control 2, 227 (1979)
- (7) L. Bray, H.T. Fullam  
Am. Chem. Soc. 450, (1971)
- (8) R.-D. Penzhorn, G. Walter, H. Beer  
Z. Naturforsch. 38a, 712 (1983)
- (9) A.B. Christensen, J.A. Del Debbio, D.A. Knecht, J.E. Tanner  
Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., Denver, Col. Aug. 2-5 (1982)  
CONF-820833 (Febr. 1983)

KADABRA:  
Informationssystem für die Abfallbehandlung in der HDB

R. Weidemann, F.J. Polster  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Institut für Datenverarbeitung in der Technik  
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe  
Bundesrepublik Deutschland

## 1. Ziel und Aufgabenstellung

Das Kernforschungszentrum Karlsruhe verfügt in der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB) über Anlagen verschiedenen Typs zur

- Verarbeitung von Reststoffen zu endlagerfähigen Abfallgebinden und
- Dekontamination von Anlagenteilen.

Reststoffe werden je nach Art in einer Anlage oder nacheinander in mehreren Anlagen zu endlagerfähigen Abfallgebinden verarbeitet. Die HDB-Anlagen selbst sind ebenfalls Verursacher von Reststoffen, die gleichermaßen verarbeitet werden müssen. Die erzeugten Abfallgebinde werden bis zum Abtransport in ein Endlager in der HDB zwischengelagert.

Dekontaminierte Anlagenteile gehen an die Abgeber zurück.

Wie in /1/ detailliert dargelegt ist, ergibt sich aus

- der Strahlenschutzverordnung,
  - der Gefahrgutverordnung Straße,
  - der Verordnung über Kosten für die Benutzung von Landessammelstellen,
  - den Endlagerbedingungen
- für HDB die Verpflichtung, über Gewinnung, Erzeugung, Erwerb, Abgabe und sonstigen Verbleib dieser radioaktiven Stoffe Betriebsaufzeichnungen zu erstellen.

Insbesondere sind

- die Verursacher der radioaktiven Abfälle nachzuweisen
- die Reststoffe zu beschreiben
- die Verarbeitungsprozesse zu dokumentieren
- die endlagerfähigen Abfälle zu beschreiben.

Um der Meldepflicht gegenüber Behörden und der Verpflichtung zur Information KfK-interner und KfK-externer Stellen nachzukommen, sind eine Vielzahl von Informationen zusammenzustellen, die sich jeweils auf die gleichen Datenbestände beziehen, jedoch wegen der jeweils speziellen Fragestellung und Verwertung der Information gesondert aufbereitet werden müssen. Hierzu gehören insbesondere:

- a) Meldungen an das Bundesministerium des Innern  
Jährlich zum Jahreswechsel sind für eine Übersicht über radioaktive Reststoffe, kontaminierte Anlagenteile und radioaktive Abfälle zu melden:
  - Eingang und Bestand radioaktiver Reststoffe oder Rohabfälle unter Angabe von Abgebern, Reststoffsarten, Gebindeart, Abfallgruppen
  - Kapazität für die Zwischenlagerung radioaktiver Abfälle

- b) Meldungen an das Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung  
 Monatlich sind entsprechend der atomrechtlichen Umgangsgenehmigung der Eingang an Reststoffen zu melden unter Angabe von Reststoffarten, Abgebern, Transporteuren, Verpackungen, Daten der Anlieferung, Verarbeitungsmethoden.
- c) Informationen an die Hauptabteilung Sicherheit (HS) der KfK  
 Das Technische Sicherheitsbüro der HS ist zweimal jährlich über den Zugang und Bestand an Abfällen unter Angabe der Ablieferer, Art der Abfälle, der enthaltenen Aktivität und Dosisleistung zu informieren.
- d) Informationen an den Vorstand der KfK  
 Der Vorstand ist zweimal jährlich über Eingang und Verarbeitung an Reststoffen im Berichtszeitraum und Bestände an Reststoffen zum Beginn und Ende des Berichtszeitraums, jeweils sortiert nach HDB-Anlagen, zu informieren.
- e) Informationen an die Hauptabteilung Einkauf und Materialwirtschaft (EKM) der KfK  
 EKM ist monatlich zu informieren über Eingang und Verarbeitung an Reststoffen, Abgänge an Abfällen und Leistungen von HDB, jeweils sortiert nach Aufträgen und Abgebern.
- f) Informationen an die Hauptabteilung Finanz- und Rechnungswesen (HF) der KfK  
 Für die Berechnung der von HDB erbrachten Leistungen ist HF monatlich zu informieren über
  - Eingang von Reststoffen, deren Bearbeitung vergütet wird, unter Angabe von Abgeber, Menge, Reststoffart, verarbeitende Anlage
  - Eingang von Abfällen unter Angabe von Abgeber, Menge, Gebindequalität
  - Aufwand der HDB sortiert nach Abgeber, Auftrag und Anlage
  - Bestand an Abfällen, sortiert nach Kostenstellen
- g) Informationen an Ablieferer  
 Die Abgeber radioaktiver Reststoffe benötigen von HDB für die Abwicklung ihrer Obliegenheiten Informationen u.a. über
  - Bestände an Reststoffen, die noch zu Aufwand führen und den voraussichtlichen Aufwand für die Verarbeitung dieser Reststoffe
  - Bestand an Abfällen unter Angabe von Gebindeart, Aktivitätsklasse, Kennzeichnung des Auftraggebers
  - Einengungsfaktoren

Diese Auflagen und Vorgaben bedingen ein aufwendiges Buchführungssystem. Der hierzu erforderliche Datenbestand ist bereits so umfassend, daß nur wenige zusätzliche Angaben erforderlich sind, um diese Buchführung auch für HDB-interne betriebliche Fragestellungen zu nutzen. Es sind dies

h) Informationen für die Leitung der HDB

Zur Verfolgung der langfristigen Entwicklung der Betriebsaufgaben der HDB und als Entscheidungshilfe zur Anpassung der Verarbeitungskapazität an künftige Erfordernisse werden Informationen benötigt z. B. über

- die Entwicklung der Reststoffeingänge, der Reststoffbestände, der Verarbeitung über mehrere Jahre unter Angabe von Reststoffart, verarbeitender Anlage, Abgeber, Mengen, Aktivitäten
- den Einsatz von Konditionierungsverfahren über mehrere Jahre
- die Entwicklung der Bestände an endlagerfähigen Abfällen über mehrere Jahre unter Angabe von Gebindeart, Aktivitäten, Mengen, Ablieferpflichtige

i) Informationen für die Betriebe der HDB

Zur Verfolgung und Steuerung der Arbeiten in den Anlagen und des Materialflusses sowie der Abwicklung von Aufträgen externer Auftraggeber werden Informationen benötigt z.B. über

- Reststoffeingänge
- Reststoffbestände
- Verarbeitung
- Zwischenprodukte
- Aufträge von Externen
- Bestände an endlagerfähigen Abfällen
- Behälter-, Chargen-, Anlageninventare
- Abgeber und Aufträge

j) Aus den Daten des Buchführungssystems kann ebenfalls der Jahresbericht der HDB (über durchgeföhrte Arbeiten und Untersuchungen, eingegangene bearbeitete und zwischengelagerte Mengen an radioaktiven Reststoffen, kontaminierte Anlagenteile, radioaktive Abfälle) erstellt werden.

Für die Anlagen der HDB sind jährlich ca. 25000 Einzelbuchungen, jede mit etwa 40 Daten, durchzuführen. Nach einer Kosten/Nutzen-Rechnung von HDB ist die Verarbeitung und Auswertung dieser Information nur mittels EDV ökonomisch möglich /1/.

Es wurde daher beschlossen, für HDB das Informationssystem KADABRA (KARlsruher DATenBank für Radioaktive Abfälle) auf der Grundlage moderner DV-Technologie zu erstellen.

## 2. Architektur und Arbeitsweise von KADABRA

### 2.1 Modellierung der HDB

Die HDB besteht aus einer Anzahl von Anlagen, die untereinander und mit externen Stellen Stoffe austauschen und verschiedenartige Ver- oder Bearbeitungsmaßnahmen an diesen Stoffen vornehmen. Durch Bau und Stilllegung von Anlagen ändert sich das Bild der HDB. Zur Zeit verfügt HDB über:

- Anlage A - LAW-Eindampfung
- Anlage B - MAW-Eindampfung
- Anlage Z - Zementierung 1
- Anlage C - Zementierung 2 (im Bau)
- Anlage K - Kerosinreinigung
- Anlage VL - Lösemittelverbrennung
- Anlage VK - TBP-Pyrolyse (in Planung)
- Anlage VF - Feststoffverbrennung
- Anlage G - Gerätedekontamination
- Anlage S - LAW-Verschrottung
- Anlage M - MAW-Verschrottung
- Anlage L - LAW/MAW-Lager
- Anlage P - Paketierung (wird stillgelegt)

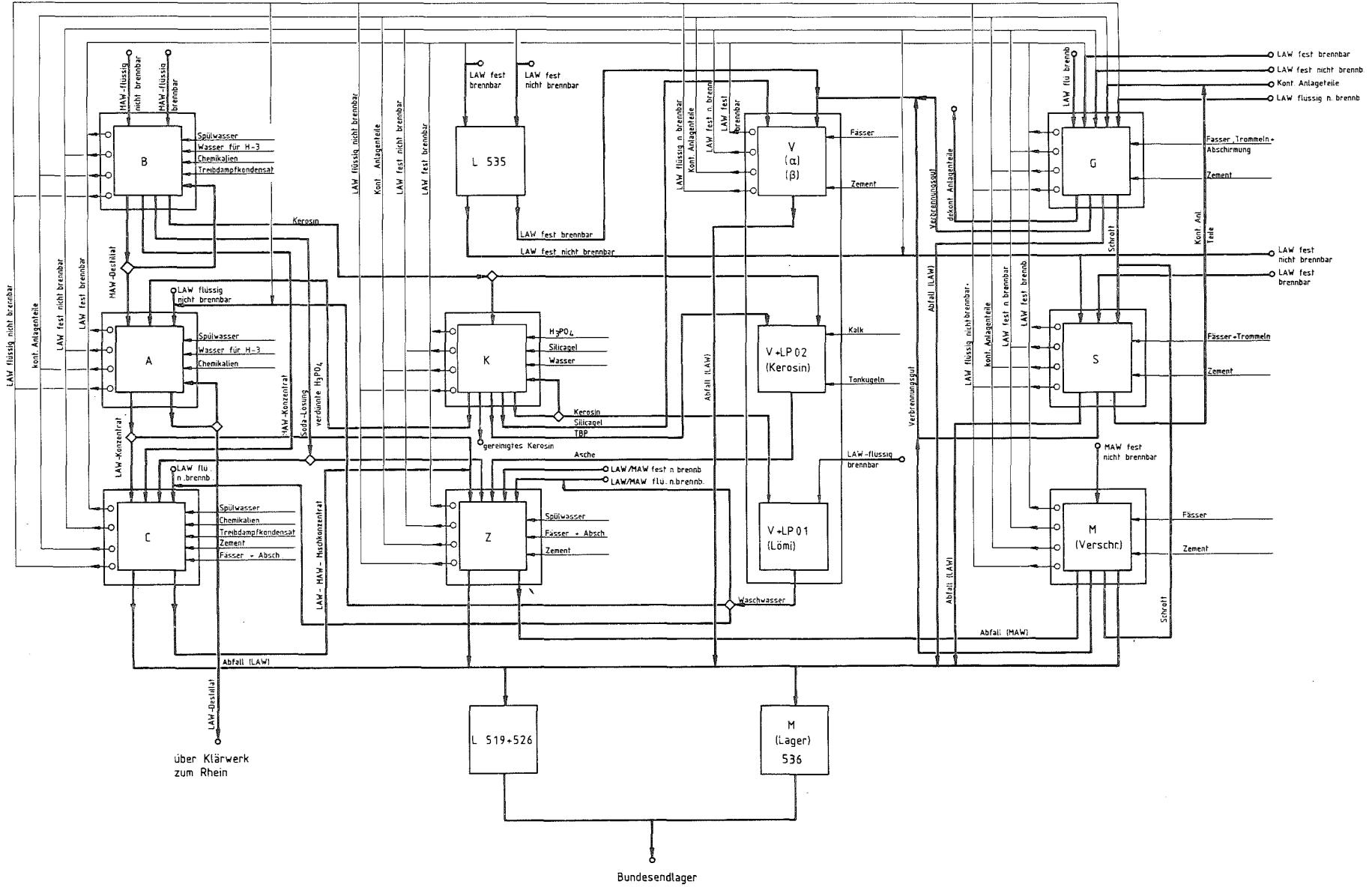
Die Aufgaben und Verarbeitungsmethoden der verschiedenen HDB-Anlagen sind sehr unterschiedlich:

Anlage A nimmt beispielsweise leicht radioaktive Wässer an und trennt diese durch Verdampfen in nichtaktives Destillat und höher aktives Konzentrat. Das entstandene Destillat wird aus der HDB abgegeben, das Konzentrat von einer anderen HDB-Anlage weiterverarbeitet.

Anlage G nimmt kontaminierte Anlagenteile an, dekontaminiert was davon wiederverwendbar ist und gibt nicht wiederverwendbare Teile zur Verschrottung (Anlage S) ab oder verarbeitet sie direkt zu endlagerfähigen Gebinden.

Abb. 1 bringt die Aufgabenvielfalt und Komplexität der Stoffströme der HDB zum Ausdruck.

Abb. 1: Stoffströme der HDB



Für die Realisierung des DV-Buchführungssystems muß eine modellmäßige Beschreibung der HDB entwickelt werden. Der wichtigste Gesichtspunkt hierbei ist, ein möglichst einfaches und einheitliches Modell zu finden, das gewährleistet, daß nicht eine Unzahl von Speziallösungen den Überblick über das System erschweren und im Laufe der Zeit erforderlich werdende Änderungen im Aufbau oder Betriebsablauf der HDB nahezu unmöglich machen.

Das von uns entwickelte Modell setzt die HDB als Ganzes aus einheitlich beschriebenen Anlagen zusammen und verbindet diese durch einheitlich definierte Stoffströme.

#### a) Die Stoffströme der HDB

Alle für das Buchführungssystem relevanten, zu- und abgehenden Materialien der HDB und ihrer Anlagen lassen sich in 4 verschiedene Stoffarten gliedern (Abb. 2):

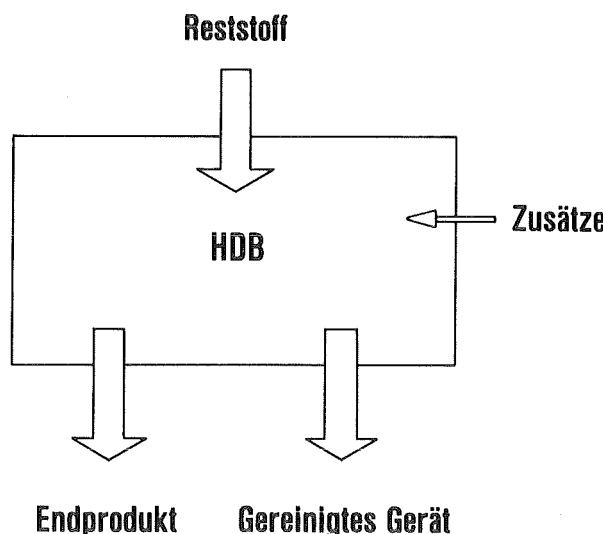


Abb. 2: Zu- und Abgänge der HDB

- Reststoffe  
sind alle zu be- oder verarbeitenden radioaktiven Stoffe, die von der HDB angenommen werden.  
Beispiele: Aktive Wässer, brennbare Feststoffe, kontaminierte Anlagenteile.
- Endprodukte  
sind endlagerfähige Gebinde.  
Beispiel: 200 l Faß in Schwerbetonabschirmung.

- Zwischenprodukte  
sind Stoffe, die aus einem Verarbeitungsprozeß der HDB entstehen und entweder weiterverarbeitet werden oder wiederverwendbar sind.  
Beispiele: Konzentrat, Asche, gereinigtes Gerät.  
Von den Zwischenprodukten gibt HDB nur die gereinigten Stoffe wieder nach außen ab.
- Zusätze  
sind nichtaktive Stoffe, die zur Be- oder Verarbeitung von radioaktiven Stoffen benötigt werden.  
Beispiele: Zement, Fässer, Natronlauge.

### b) Aufbau der HDB

Eine HDB-Anlage (Abb. 3) kann über je einen Ein- und einen Ausgang für Reststoff, Zwischenprodukt und Endprodukt und einen Eingang für Zusätze verfügen. Eine konkrete HDB-Anlage wird in der Regel nur eine Teilmenge der möglichen Ein- und Ausgänge tatsächlich benutzen.

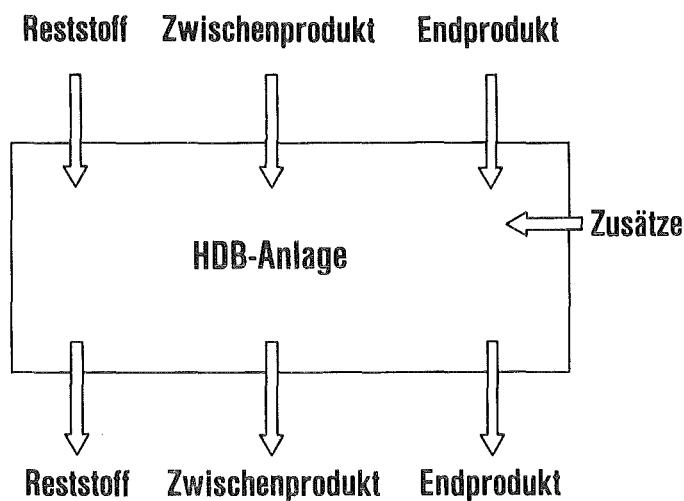


Abb. 3: Mögliche Zu- und Abgänge einer HDB-Anlage

Die Vereinheitlichung der Begriffe durch Einführung der 4 Stoffsorten ermöglicht es, die HDB nach dem Bausteinprinzip zu modellieren. Ein Modell der HDB wird aufgebaut, indem man die Stoffströme zwischen

- den einzelnen Anlagen und
- den externen Ein- und Ausgängen der HDB und den Anlagen definiert. Ein Beispiel hierzu (das nichts mit der realen HDB zu tun hat) zeigt Abb. 4.

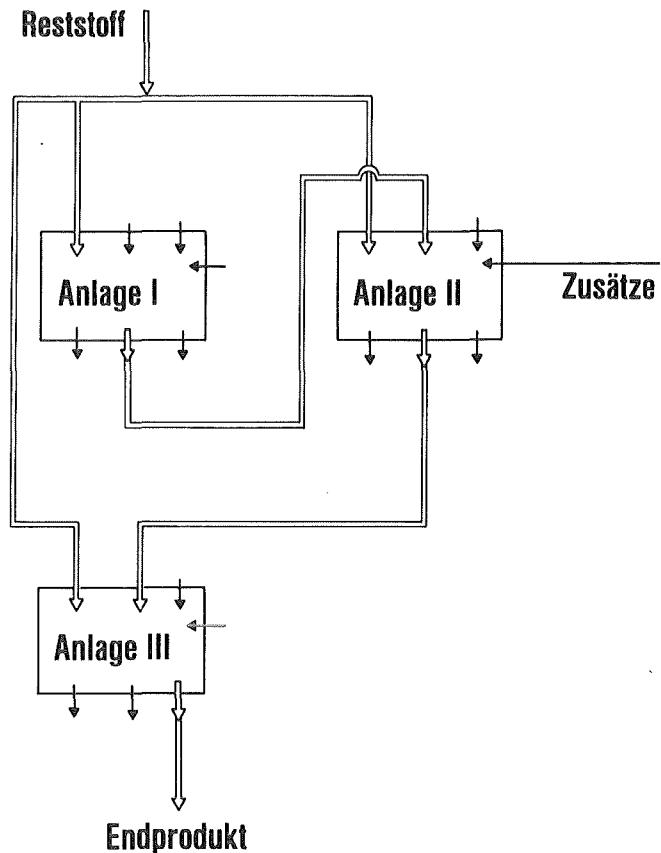


Abb. 4: Modellierung der HDB

Das Bausteinprinzip erlaubt es, KADABRA leicht an strukturelle Änderungen der HDB anzupassen. Ohne Neuprogrammierung (während des Betriebs) lassen sich neue HDB-Anlagen in KADABRA aufnehmen oder umgekehrt Anlagen ausgliedern. Somit ist auch eine schrittweise Inbetriebnahme des DV-Systems in einzelnen Anlagen möglich (vgl. Abschnitt 3).

Abb. 4a zeigt, wie eine neue Anlage in ein bestehendes Modell (Abb. 4) integriert wird. Es genügt, die neue Anlage und deren Stoffströme zu spezifizieren.

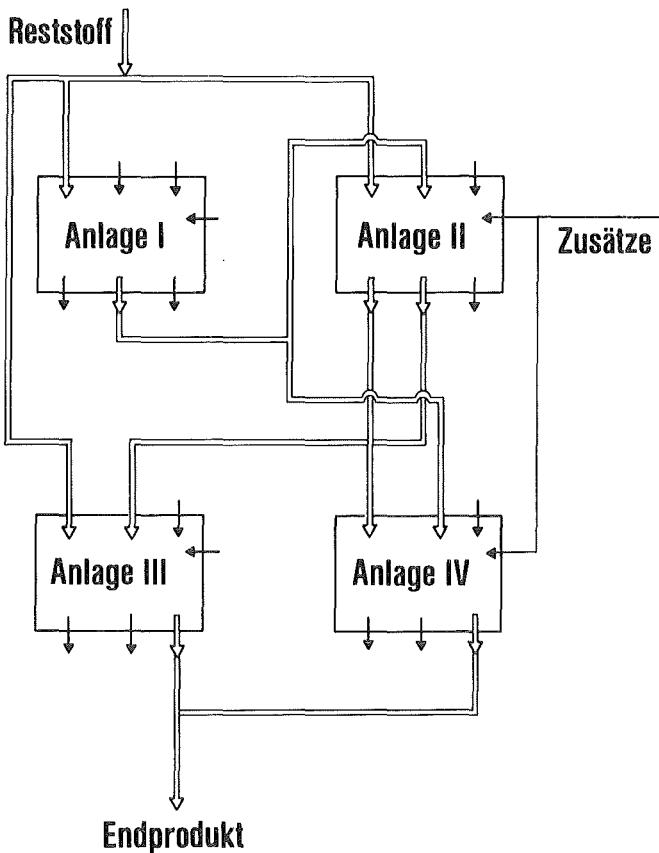


Abb. 4a: Modellierung der HDB - Bausteinprinzip

### c) Bausteine einer Anlage

Eine detaillierte Untersuchung der verschiedenartigen Arbeitsvorgänge in den diversen HDB-Anlagen hat ergeben, daß sich Aufbau und Stoffströme der Anlagen einheitlich mit einer begrenzten Anzahl von Bausteinen beschreiben lassen. Es sind dies (Abb.5):

- Lagerposition  
Reststoff, Zwischenprodukt oder Endprodukt kann an einer Lagerposition abgelegt und zu einem späteren Zeitpunkt unverändert wieder weggenommen werden.
- Behälter  
Der Behälter hat mehrere Eingänge für verschiedenartige flüssige Stoffe, wie Reststoff, Zwischenprodukt und Zusätze oder eine Mischung dieser Stoffe (Behälterinhalt). In einem Behälter sind alle Eingänge homogen gemischt. Durch den einzigen Ausgang des Behälters wird die Mischung als Behälterinhalt entnommen.

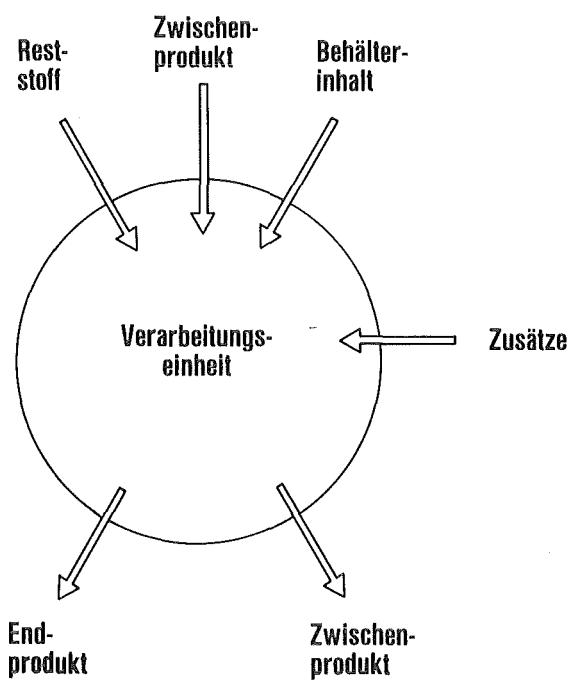
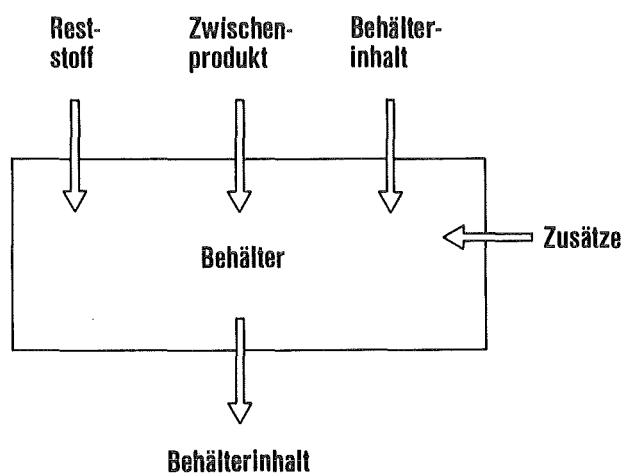
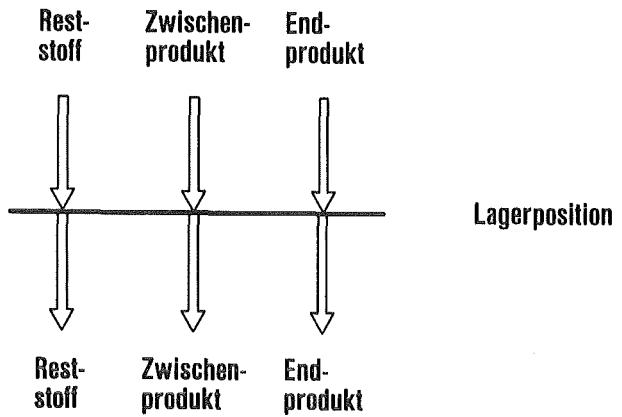


Abb. 5: Bausteine einer Anlage

- Verarbeitungseinheit

Die Verarbeitungseinheit ist das Modell für alle Komponenten der verschiedenen HDB-Anlagen, in denen Stoffe be- oder verarbeitet werden (z.B. Verdampfer, Verbrennungsofen, Zementierung, Presse). Die Verarbeitungseinheit besitzt Eingänge für Reststoff, Zwischenprodukt, Behälterinhalt und Zusätze. Die Zwischen- und Endprodukte, welche die Verarbeitungseinheit verlassen, unterscheiden sich in der Regel in Form und Art vollständig von den Eingangsstoffen.

d) Aufbau einer Anlage aus Bausteinen

Jede HDB-Anlage lässt sich aus einer Anzahl dieser drei Bausteine aufbauen. Abb. 6 zeigt als Beispiel das stark vereinfachte Modell der HDB-Anlage A (LAW-Eindampfung).

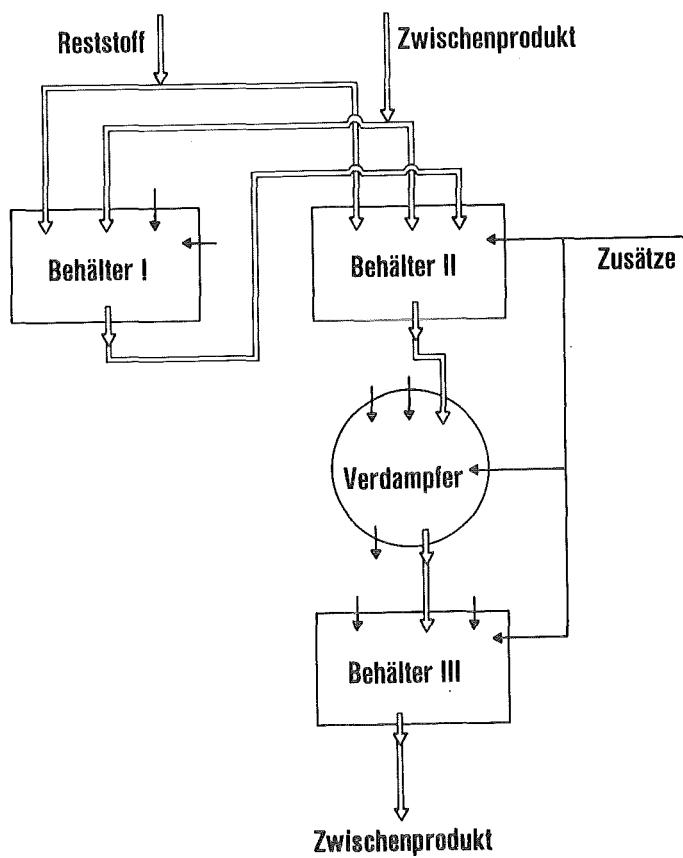


Abb. 6: Aufbau der HDB-Anlage A (stark vereinfacht)

Die Anlage verfügt über Eingangsbehälter, in denen flüssige Zwischenprodukte und Reststoffe gemischt werden, über eine Verarbeitungseinheit (Verdampfer) und über einen Behälter zur Aufnahme von Zwischenprodukt. Das Zwischenprodukt wird aus der Anlage abgegeben (in Form von Behälterinhalt).

Auch hier ermöglicht es das Bausteinprinzip, daß das Modell einer Anlage in KADABRA jederzeit änderbar ist. Der Aus- oder Umbau einer HDB-Anlage kann durch Einfügen und Entfernen von Bausteinen im DV-System nachgebildet werden. Ebenso leicht lassen sich die Stoffströme einer Anlage neu definieren.

## 2.2 Das Buchführungssystem KADABRA

Dem Buchführungssystem für die HDB liegt das oben beschriebene Modell zugrunde. Aus den Anforderungen ergab sich die Notwendigkeit, KADABRA als ein interaktives Informationssystem zu gestalten, d.h.:

KADABRA verfügt über eine Datenbank, auf die jederzeit zur Erfassung, Speicherung, Auswertung und Bereitstellung von Informationen zugegriffen werden kann.

Dies geschieht manuell über Sichtgeräte mit Tastaturen vorort in den Betrieben, die Ausgabe der Informationen über Sichtgeräte oder Drucker ebenfalls direkt in den Betriebswarten.

Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die KADABRA-Datenbank für Anfragen und Auswertungen stets den aktuellen Stand wiederspiegelt.

### a) Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgt synchron zum Datenanfall, dies geschieht mittels rechnergeführter, benutzerfreundlicher "Dialoge" an Datensichtstationen. Dialoge werden in Realzeit, zeitlich parallel zu den Prozessen ausgeführt. Es besteht (bisher) keine direkte Kopplung zu technischen Prozessen in der HDB (Meßwerterfassung, Steuerung). Auf längere Sicht besteht die Möglichkeit, auf diese Weise einen Teil der Datenerfassung zu automatisieren.

Beim Entwurf der Dialoge wurde, wo immer möglich, versucht, die vom manuellen System her vertrauten Tätigkeiten, wie z.B. das Ausfüllen eines Reststoffscheins, auf dem Bildschirm exakt nachzubilden. Weiterhin wurde darauf geachtet, daß ein Datum höchstens einmal eingegeben werden muß.

Das bei der Modellierung der HDB benutzte Bausteinprinzip ermöglicht, daß die vielfältigen unterschiedlichen technischen Vorgänge durch wenige, anlagen-unabhängige Dialoge abgewickelt werden können.

Jeder Dialog ist entweder einem Baustein einer HDB-Anlage (Lagerposition, Behälter, Verarbeitungseinheit; vgl. 2.1c) oder einem Stoffstrom zugeordnet. Die Dialoge werden bei der Modellierung einer Anlage durch die verwendeten Bausteine und Stoffströme implizit mitausgewählt.

Tab. 1 zeigt einen Ausschnitt der Zuordnungsmatrix zwischen den HDB-Anlagen und den Dialogen.

		HDB-Anlagen					
		A	B	C	Z	G	S
Dialoge	RST.1	x	x	x	x	x	x
	RST.2					x	
	RST.3	x	x	x	x	x	x
	TRF.1	x	x	x	x		
	TRF.2	x	x	x	x		
	TRF.3			x			
	TRF.4				x		
	TRF.5				x	x	
	VRB.1	x	x	x	x		
	VRB.2	x	x	x			
	CHR.1	x	x	x	x	x	x

Tab. 1: Zuordnung von Dialogen zu Anlagen der HDB

### b) Datenhaltung

Zum Zwecke der Datenhaltung verfügt KADABRA über eine Datenbank. Diese enthält Daten über:

- die radioaktiven Stoffe  
(Reststoff, Zwischenprodukt, Endprodukt), die sich in der HDB befinden oder befunden haben, z.B.: Materialbeschreibung, Aktivitäten, Herkunft, Verpackung, Transporteur).
- die Chargen  
(z.B.: verarbeitete Stoffe, erzeugte Produkte, erbrachter Aufwand). Eine Charge ist ein zeitlich abgeschlossener Be- oder Verarbeitungsvorgang in einer Verarbeitungseinheit.

An statischen (doch leicht änderbaren) Daten sind gespeichert:

- das aktuelle Modell der HDB  
Dazu gehören Tabellen, welche z.B. die Namen der Anlagen, die Beschreibung der Behälter, die vorhandenen Läger und die möglichen Stoffströme enthalten.
- Prüftabellen  
Die in den Prüftabellen enthaltenen Werte dienen z.B. dazu, die Zugriffsberechtigung zu überprüfen oder den Systembenutzer auf das Überschreiten von Grenzwerten und nicht zulässige Eingaben (etwa: falsche Nuklidbezeichnung) aufmerksam zu machen.

Für die Wartung der statischen Daten ist der Systemverwalter zuständig. Alle übrigen Daten werden durch Dialoge in den Betrieben der HDB erfaßt.

### c) Auswertungen

Eine wichtige Anforderung an KADABRA ist, daß jederzeit Auskunft über den Verbleib von radioaktiven Stoffen und die Verursacher von radioaktiven Abfällen (Verfolgung des Materialflusses) gegeben werden kann.

Eine häufige Fragestellung gilt dem Verbleib eines ganz bestimmten Reststoffs. Die von KADABRA gespeicherten Daten ermöglichen es (Abb. 7), den Weg des Reststoffs ausgehend von den Reststoffdaten über die Verarbeitungsschritte (Chargen) und Zwischenprodukte bis zu den Endprodukten zu verfolgen. Dabei ist es unerheblich, ob das Material während der Verarbeitung verteilt wurde und/oder in wievielen Stufen die Verarbeitung erfolgte.

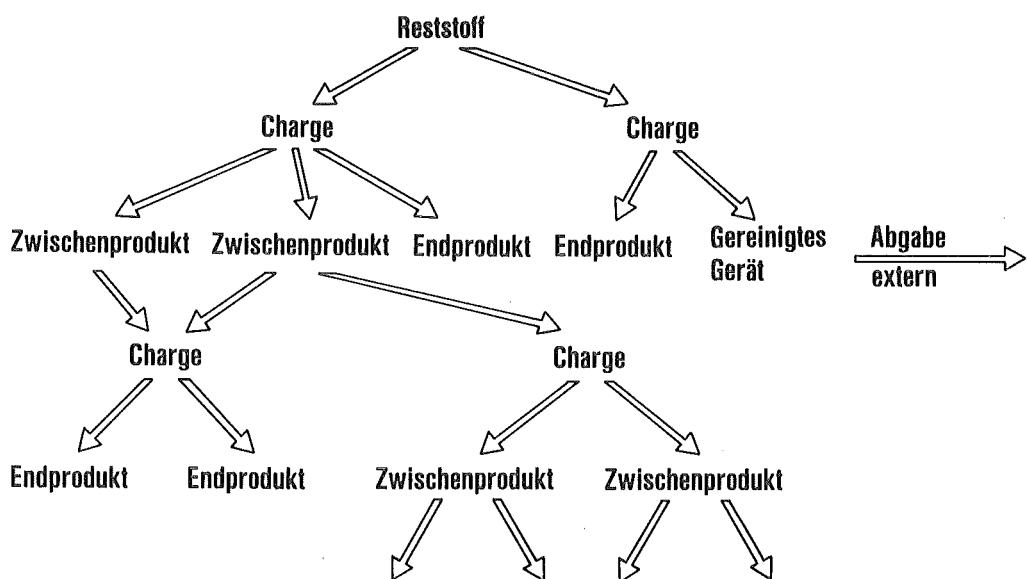


Abb. 7: Verbleib von Reststoff

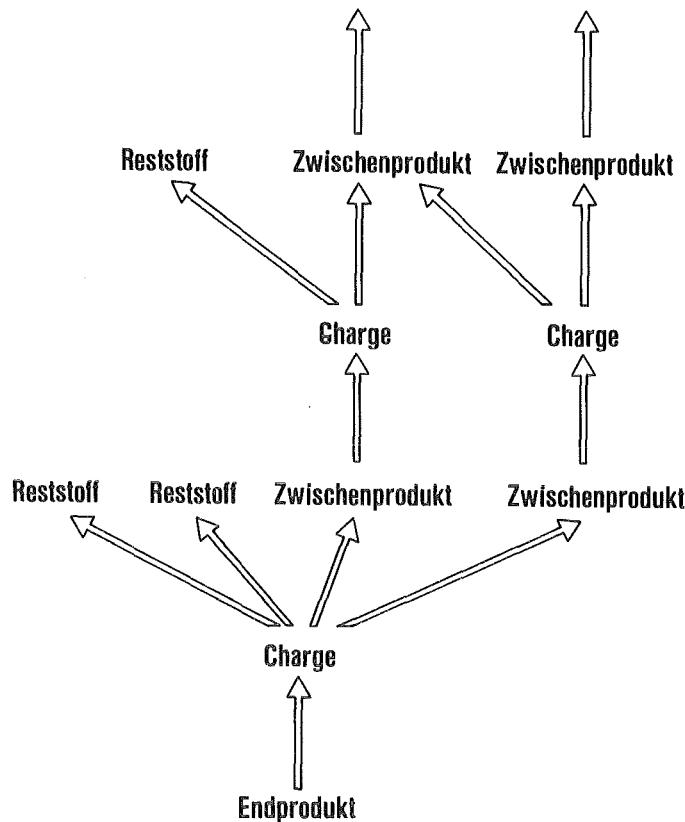


Abb. 8: Rückverfolgung

Ebenso kann umgekehrt zur Beantwortung der Frage (Abb. 8), wer die Verursacher der in einem Edgebinde enthaltenen Stoffe sind, der Pfad vom Endprodukt über die Chargen und Zwischenprodukte zu den Reststoffen zurückverfolgt werden.

KADABRA stellt einen Satz von Standard-Anfragen zur Unterstützung des Betriebs zur Verfügung. Es ist beispielsweise jederzeit möglich, sich über

- den aktuellen Bestand an noch zu verarbeitenden Stoffen
- aktuelle Behälterinventare
- ausstehende Analysen oder
- den momentanen Bearbeitungsstand eines Reststoffs zu informieren.

Schließlich dient KADABRA zur Entlastung der Mitarbeiter des HDB-Betriebsbüros und der einzelnen Betriebe, indem Berichte, Meldungen an Behörden, Rechnungen, als auch die zur Abgabe oder Weitergabe von radioaktiven Stoffen erforderlichen Begleitscheine vom DV-System erstellt werden.

Auswertungen, die sehr rechenintensiv sind und/oder nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit betrieblichen Abläufen der HDB stehen, werden nicht in der Realzeit-Umgebung von KADABRA ausgeführt: Abbrandrechnungen, die Erstellung von Jahresberichten sowie die Langzeitarchivierung werden auf den Rechnern des KfK-Rechenzentrums vorgenommen. Das HDB-System (vgl. Abschnitt 3) ist dazu an die Zentralrechner gekoppelt. In regelmäßigen Abständen werden die Daten auf dem Zentralrechner durch Datentransfer vom HDB-System aktualisiert.

### 3. Technische Realisierung, Stand der Arbeiten, Ausblick

Die Arbeiten zur Systemanalyse und Anforderungsdefinition begannen im Januar 1982. Die Systemspezifikation, das sogenannte "Pflichtenheft", für KADABRA lag Ende 1982 in vier Primärberichten /2-5/ vor, so daß noch in diesem Jahr die Ausschreibungen für Rechner-Hardware und Programmierung vorgenommen werden konnten.

Um eine aus der Sicht des Operating und der Wartung in das DV-Konzept des KfK eingebettete Lösung zu schaffen, ist die Hardware und Systemsoftware für KADABRA im wesentlichen vorgegeben, vgl. /6/:

Es wird ein IBM-Rechner des Typs 4331 mit 2MB Hauptspeicher eingesetzt. Es stehen 2 Plattengeräte 3370 mit je 570 MB zur Speicherung der Datenbank zur Verfügung.

Zum Zweck der Datenerfassung mittels Dialogen und zur Beantwortung von Anfragen bzw. Berichtserstellung kann über 6 Bildschirmeinheiten mit dem System kommuniziert werden. Weiterhin ist dieser "HDB-Rechner" wie oben erwähnt mit den Großrechenanlagen in der HDI gekoppelt. Das Rechnersystem ist seit August 1983 in Betrieb.

Zur Implementierung des Programmsystems wird als Standardsoftware das Datenbanksystem ADABAS eingesetzt, die Programmierung erfolgt weitestgehend mittels der ADABAS Datenbanksprache NATURAL.

Die Programmerstellung auf der Grundlage des Pflichtenheftes durch das Software-Haus SCS, Stuttgart, begann im zweiten Quartal 1983. Übergabe und Abnahme des KADABRA Programmsystems ist für das erste Quartal 1984 vorgesehen.

KADABRA wird in die HDB in mehreren Schritten eingeführt.

- Im Februar 1984 erfolgt im Rahmen eines 6-wöchigen Probebetriebs die Inbetriebnahme des "Basissystems" zunächst in den HDB-Anlagen A, B und Z. Mit diesen Anlagen wird bereits ein vollständiger Stoffstrom von der Annahme von Reststoffen über die Erzeugung von Zwischenprodukten bis zur Produktion von Endgebinden mit KADABRA erfaßt.

- In den restlichen Anlagen wird KADABRA bis Mitte 1984 eingeführt werden.

Die hierbei gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse sind auszuwerten und gehen in die Spezifikation für das endgültige, vollständige System ein.

- Während des Probebetriebs wird das jetzige manuelle Buchführungssystem der HDB parallel zu KADABRA weitergeführt. Ab Januar 1985 wird dieses durch KADABRA vollständig abgelöst.

## 4. Literaturverzeichnis

- /1/ Stegmaier, W.: persönliche Mitteilung, 1982
- /2-5/ Polster, F.J.; Weidemann, R.; Jaeschke, A.: unveröffentlichte Berichte, 1983
- /6/ Kupsch, R.; Enzmann; Wilhelmi: persönliche Mitteilung, 1982
- /7/ ADABAS, Adaptable Data Base Management System - Introduction. Software AG, Darmstadt, ADA-321-051, March 1976.

Rechnergestützte Prozeßführung in der WAK

A. Alberti, K. Gremminger, R. Hütter, W. Reh, A. Volz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Institut für Datenverarbeitung in der Technik  
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe  
Bundesrepublik Deutschland

## 0. Einführung

Im Rahmen dieses Vortrages wird das Prozeßinformationssystem PRODES vorgestellt. Es unterstützt ausgewählte Anlagenbereiche der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK). Der Einsatz von Prozeßrechnern zur Unterstützung des Bedienpersonals im Zentralen Kontrollraum der WAK dient dem Ziel, eine umfassende und zuverlässige Prozeßkontrolle zu ermöglichen und geeignete, betriebsnahe Konzepte für die Prozeßführung in einer großen Wiederaufarbeitungsanlage zu entwickeln und zu erproben. Dabei liegen Schwerpunkte bei einer auf den Wiederaufarbeitungsprozeß abgestimmten Wartentechnik und Modellbildung. Verknüpfungen zum Betriebslabor und eventuelle Anforderungen der Spaltstoffflußkontrolle sind in die Prozeßüberwachung einzubeziehen. Das PRODES-System wird in seiner derzeitigen Ausbaustufe für die Prozeßüberwachung des 1. Extraktionszyklus und des 2. Uranzyklus der WAK entwickelt.

Der Einsatz von EDV für leittechnische Aufgabenstellungen ist heute Stand der Technik. Im Zusammenhang mit dem Wiederaufarbeitungsprozeß sind (vgl. Abb. 1) folgende Punkte hervorzuheben:

- Aussagen können auch dort gemacht werden, wo keine direkte Meßmöglichkeit vorgesehen ist. Dies trifft beispielsweise für diverse Prozeßgrößen der Verdampferkreisläufe zu.
- Meßwerte bzw. Meßwertkombinationen können durch Glättung, Plausibilitätsprüfungen, Sollbereichsüberwachung, Trendprüfungen und Profilüberwachung mit höherem Informationsgehalt versehen werden.
- Der Flüssigkeits- und Spaltstofftransport durch die Anlage kann im Rechner nachgebildet werden durch Verknüpfung von in-line-Messungen mit Laboranalysen und Schaltzuständen von Airliften, Jets und Ventilen.
- Die Prozeßinformationen werden durch Datenreduktion und durch fließschemaorientierte Ausgaben ergonomisch günstig aufbereitet. Die Prozeßbilder können sich an den PUREX-Verfahrensschritten orientieren.

- Meßwerte und weiterführende Rechnungen sind aufgrund von langfristigen Archivierungsmöglichkeiten auch für nachträgliche Auswertungen und Verifikationen zugänglich.
- Die über das Prozeßverhalten gewonnenen Erkenntnisse stehen im Rechner ständig zur Verfügung. Dies ist für Betriebsphasen wie Anfahren/Abfahren oder für Zeiten, wo Betriebstörungen auftreten, von Bedeutung.

### 1. Direkte Prozeßinformationen

Die PRODES-Meßstellenkonfiguration für den vergleichsweise weniger komplexen 2. Uran-Zyklus ist Abb. 2 zu entnehmen. Zu den dort aufgeführten Meßstellentypen kommen im 1. Extraktionszyklus die Neutronenzählraten hinzu.

Prodes übernimmt als Eingangsdaten Meßwerte der Typen

- . Schalterstellungen (Airlifte, Jets und Ventile)
- . Füllstände
- . Dichten
- . Flüsse/Luftdurchsätze
- . Temperaturen
- . Neutronenzählraten
- . Trennschichtlagen
- . Laboranalysen

Bei der Auswahl der Meßstellen wurde das Ziel verfolgt, dem Operateur eine möglichst komplettete Übersicht über die Flüsse und deren Beladung mit Säure, Uran und Plutonium anbieten zu können. Zu berücksichtigen sind dabei sowohl die direkt gemessenen Werte als auch solche Größen, die nur indirekt mittels einfacher Verfahrensmodelle in weiteren Auswerteschritten gewonnen werden. Die an erster Stelle unter den Eingangsdaten aufgeführten Schalterstellungen von Airliften, Jets und Ventilen sind von großer Bedeutung, um die Prozeßflüssigkeitsförderung durch die Anlagenteile im Rechner nachbilden zu können.

Für die Eingabe von Laboranalysen gemäß Analysenplan steht eine Dialogschnittstelle zur Verfügung. Die anderen Eingangsdaten werden entweder direkt (PRODES-Prozeßinterface) oder mittels Rechner-Rechnerkopplung von WAK-Teilsystemen übernommen.

Die Erfassungszyklen für die direkt gemessenen Prozeßgrößen sind in der Regel meßstellentypabhängig. Die angelieferten Rohdaten werden nach einer vorgeschalteten Glättung und Großprüfung mittels Polynomfunktionen oder Stützstellentabellen in physikalische Werte umgerechnet und danach der weiteren Auswertung und Modellbildung zugeführt.

## 2. Höhere Auswertungen und Aspekte der Prozeßüberwachung

Die Aufgaben der Verfahrensüberwachung im Wiederaufarbeitungsprozeß haben ein breites Spektrum. Sie beziehen sich auf die einander voraussetzenden Bereiche

- Berechnung, Filterung und Kontrolle von einzelnen Meßgrößen
- Nachbildung und Kontrolle des Anlagenschaltzustandes
- Berechnung nicht direkt meßbarer Größen als Verfahrensindikatoren
- Korrelierung und Bewertung von Ergebniswertgruppen
- Zurverfügungstellung übergreifender Prozeßaussagen.

Eine zentrale PRODES-Systemfunktion koordiniert den Aufruf der einzelnen Algorithmen zu diesen Aufgabenbereichen. Es sind dabei eine Reihe von Aktivierungsbedingungen hinsichtlich des Vorhandenseins der zugehörigen Eingangsparameter zu prüfen.

Exemplarisch möchten wir die folgenden von PRODES bereitgestellten komplexeren Funktionen nennen (s. Abb. 3):

- Die Betriebsweisen der Behälter werden im Hinblick auf Umschaltungen zwischen Doppelbehältern, auf Einspeisungsvorgänge, auf Abpumpvorgänge, etc. untersucht. Umschaltvorgänge werden in Beziehung zum Analysenplan gesetzt.
- Auf der Basis der so ermittelten Behälterbetriebsarten werden Fluss- und Bilanzberechnungen durchgeführt. Bilanzfunktionale stehen zur Verfügung für organische und wässrige Flüsse, Uran, Säure sowie eine Plutoniumbilanz für den 1. Extraktionszyklus. Die Bilanzzonen orientieren sich an den einzelnen Verfahrensschritten.
- Die Verdampferkreisläufe werden im Hinblick auf Flüsse und Uran-Konzentrationen vollständig durchgerechnet. Spezielle Urankonzentrationen werden indirekt ermittelt.
- Das Profil der Neutronenzählraten wird im Bereich der 1BX- und 1BS-Batterien aufgestellt und geprüft, um Hinweise auf unerwünschte Plutonium-Akkumulationen zu erhalten.
- Es stehen on-line Auswertungen für Durchsätze zur Verfügung. Die Berechnung von Deko- und Trennfaktoren erfolgt auf der Basis von Analysenpaaren, deren Zuordnung der Rechner automatisch vornimmt mittels Fließgeschwindigkeitstabellen.

Die so gewonnenen und auf Bereichsgrenzen und Trends überprüften Informationen werden an das Prozeßgrafiksystem übergeben. Dort werden sie aufbereitet in Fließschemata, Zeitdiagrammen, Tabellen und Meldungen und den Prozeßoperatoren auf Sichtgeräten zur Anzeige gebracht.

Direkte Prozeßeingriffe werden von PRODES nicht vorgenommen.

### 3. System-Konfiguration

In der System-Konfiguration - vgl. Abb. 4 - spiegelt sich eine strikte funktionale Trennung in Aufgaben der Datenerfassung, der prozeßspezifischen Auswertung und Archivierung, sowie der Präsentation und Bedienerinteraktion:

Im Zentrum des PRODES-Systems steht der Leitrechner (VAX 11/750 der Fa. DEC). Hier werden die von den Meßwerterfassungskomponenten gelieferten Rohdaten sowie die am Prozeßgrafiksystem eingegebenen Analysenwerte aufbereitet, ausgewertet und archiviert. Das Grafiksystem erhält fortlaufend Informationen über den aktuellen Prozeßzustand. Die Systemparameter für sämtliche Algorithmen werden am Hauptrechner verwaltet.

Das auf dem Grafikrechner implementierte eigenständige Prozeßgrafiksystem betreibt die Grafiksichtgeräte und Meldungsbildschirme. Über das Prozeßgrafiksystem erfolgt die Kommunikation mit den Operateuren im Zentralen Kontrollraum. Für die beiden unterstützten WAK-Zyklen ist je ein Farbgrafiksichtgerät für Fließbilder, Zeitdiagramme, etc. sowie ein Bildschirm für Meldungstexte vorgesehen. Der Grafikrechner kann die Prozeßinformationen für einen begrenzten Berichtszeitraum lokal halten.

Die Ankopplung der Prozeßsignale erfolgt über mehrere Erfassungsrechner bzw. über Teilsysteme der WAK. Von dem BBC/Kent Regelsystem für den 1B-EMMA ist die Übernahme der dort ermittelten Neutronenzählraten vorgesehen.

Die Kommunikation der Rechner untereinander erfolgt auf der Basis eines einheitlichen Softwareprotokolls, das die zu übermittelnden Nutzdaten in einzelne zu quittierende Telegramme mit zusätzlicher Kontrollinformation zerlegt und eine hohe Übertragungssicherheit bietet.

#### 4. Operateur-Kommunikation

##### 4.1 Bedienung

Die Interaktion des Prozeßgrafiksystems mit dem Operateur läuft im wesentlichen über die angeschlossenen Farbsichtgeräte und deren Eingabefunktionen. Grundsätzlich steht mehr Information bereit, als zu einem Zeitpunkt auf den Monitoren dargestellt werden kann. Für die beiden Farbsichtgeräte wurde eine Aufteilung des Bildschirmes in Regionen gewählt, die es erlaubt, zu einem angezeigten Prozeßfließbild zusätzliche Informationen wie etwa Zeitdiagramme oder Tabellen in einem weiteren Bereich des Bildschirmes einzublenden, so daß die Suche nach Störungsursachen in einer zweiten Detallierungsstufe unterstützt wird. Eine dieser Regionen ist für die Eingabe mittels Menues fest reserviert.

Für beide unterstützte WAK-Zyklen wurde je eine spezielle Funktions-tastatur zur Kommunikation mit dem Prozeßgrafiksystem entwickelt, s. Abb. 5 für die Tastatur des 1. Extraktionszyklus.

Die Tastaturen sind gegliedert in die Funktionsgruppen

- Bildanwahl
- Tabellenausdruck
- numerische Eingabe
- Meldungsbedienung
- Lösch- und Selektionstasten

Übersichts- und Detailbilder sowie Tabellenausdrucke können über Einzel-tasten unmittelbar angewählt bzw. angestoßen werden. Bei Zeitdiagrammen und Tabellen sind meist Auswahl-Menues zwischengeschaltet. Die Positionie- rung der Markierung in Menüs erfolgt mit einer Rollkugel, die Selektion der ausgewählten Menuezzeile mit Hilfe einer gesonderten Taste.

Die numerische Tastengruppe dient in erster Linie zur Eingabe von Analy-senergebnissen. Auf die Eingabe von Texten wurde aus Gründen des Bedie-nungskomforts und der Datensicherheit vollständig verzichtet.

Zur Auswahl aufgelaufender Meldungen auf dem Meldungsbildschirm stehen zwei Steuertasten zur Verfügung, die Quittierung von Meldungen auf Meldungsbildschirm und Farbgrafiksichtgerät erfolgt über zugeordnete Funktionstasten.

Die Löschtasten betreffen den Vorgang des Eingebens selbst. Es können Korrekturen in Eingabefeldern vorgenommen werden, die Eingabe kann abgebrochen werden, etc.

#### 4.2 Prozeßbilder

Abb. 6 zeigt ein Beispiel für die Ausgabe auf einem Farbgrafiksichtgerät. In der oberen Region, die für Prozeßbilder von höherem Informationsgehalt vorgesehen wird, ist ein Übersichtsbild für die aktuellen Werte der Flüsse des 1. Extraktionszyklus aufgeschaltet mit Soll- und Istzuständen. In der Bildschirmregion unten rechts können parallel dazu Analysenergebnisse ein-/ausgegeben werden. Die Analysenauswahl wird durch ein dort angezeigtes Menue getroffen. Übersichtsbilder gibt es des weiteren für die Prozeßgrößen Temperatur, Säurekonzentration und Urankonzentration.

Ebenfalls in der oberen Region können die sogenannten Detailbilder angewählt werden, vgl. Abb. 7, wo darüberhinaus der Zeitverlauf einer einzelnen Prozeßgröße eingeblendet ist. Detailbilder sind im Gegensatz zu den meßstellentyporientierten Übersichtsbildern an den Verfahrensschritten des Prozesses ausgerichtet worden. So gibt es Detailbilder für die Extraktionen, die Rückextraktionen, die Verdampferkreisläufe und die Trennung von Uran und Plutonium im Bereich der Batterien 1BX und 1BS. Die Detailbilder beinhalten für den jeweiligen Prozeßbereich sämtliche bei PRODES verfügbaren Prozeßinformationen und eignen sich daher vor allem für die Fehlersuche bei Prozeßstörungen.

## 5. Stand der Arbeiten

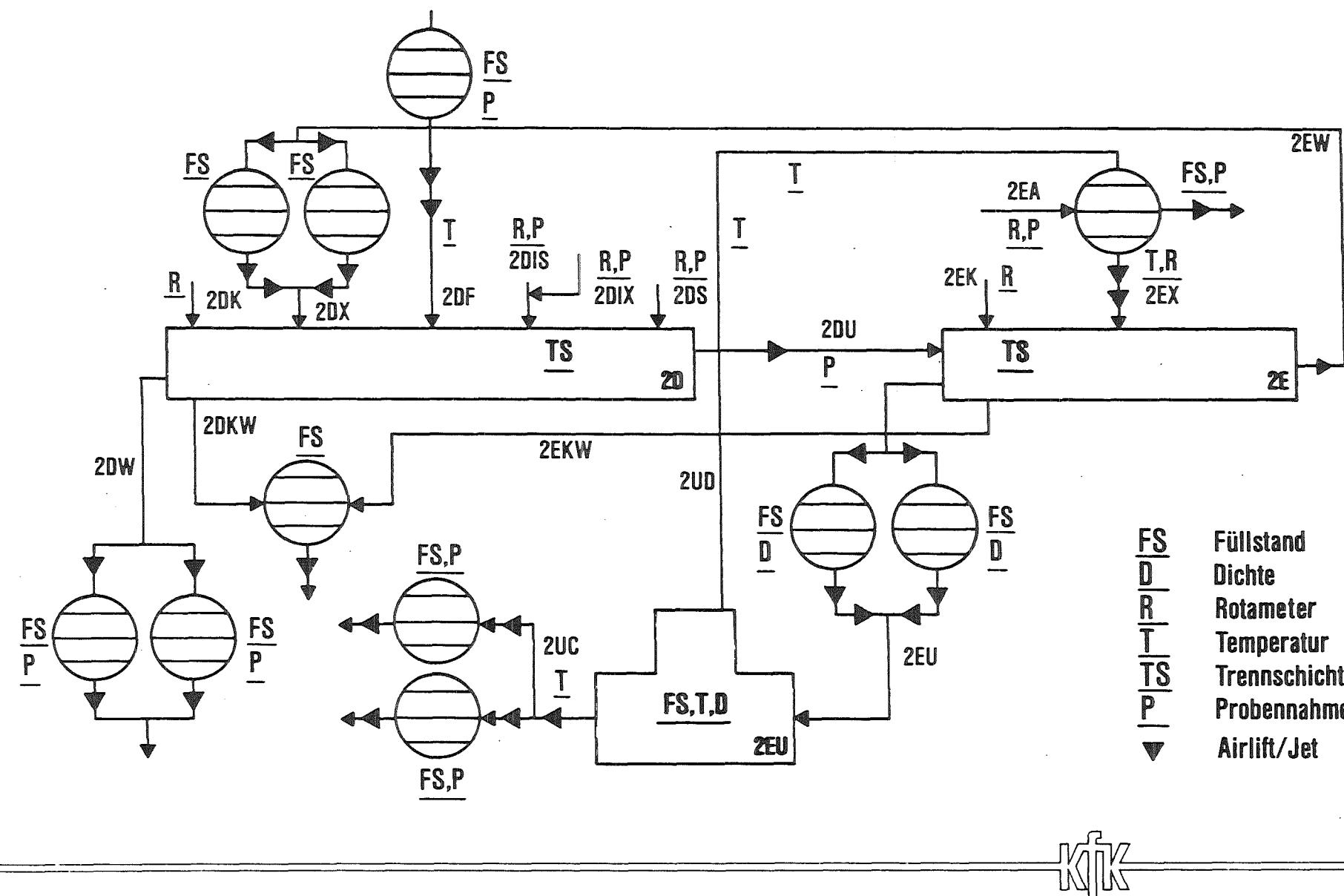
Die Implementierung des PRODES-Systems ist im wesentlichen abgeschlossen.  
Integrationstest im IDT und Installation in der WAK stehen bevor.

# Vorzüge rechnergestützter Leittechnik beim Wiederaufarbeitungsprozeß

- Fehlende Meßmöglichkeiten ersetzbar durch Modellrechnungen
- Informationsqualität verbesserbar durch Signalanalysen
- Direkte Verknüpfungen von in line-Messungen mit Laboranalysen und Schaltzuständen der Anlage
- Fließschemaorientierte Informationsaufbereitung und -darstellung
- Langfristige Archivierungsmöglichkeit
- Verfügbarkeit der Kenntnisse zum Prozeß- und Anlagenverhalten

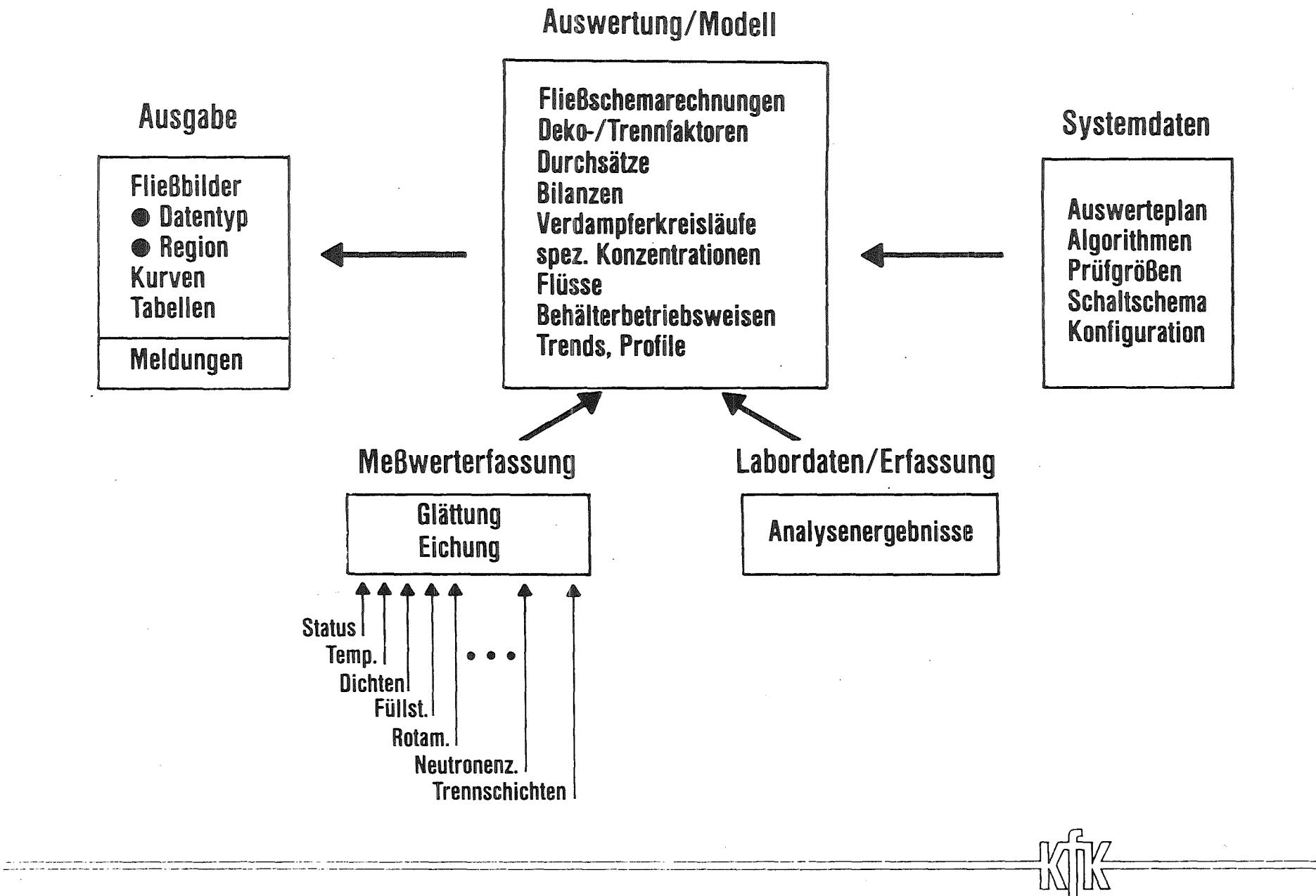


## Prozeßinformationssystem PRODES



## PRODES-Meßstellen des 2. Uranzyklus

ABB. 2

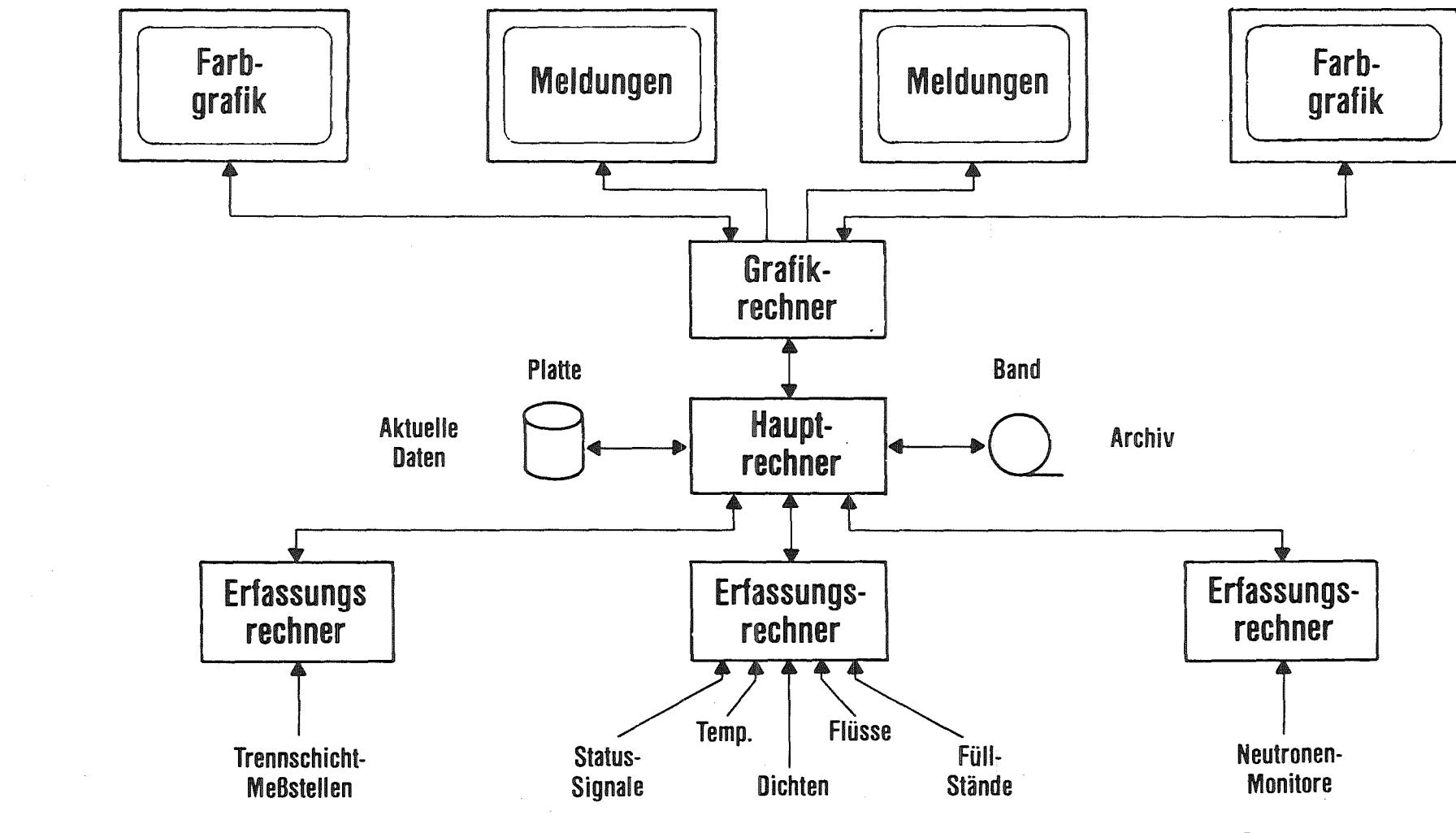


## Rechnerunterstützte Prozeßführung mit PRODES

# Sichtgeräte

## 1. Extraktionszyklus

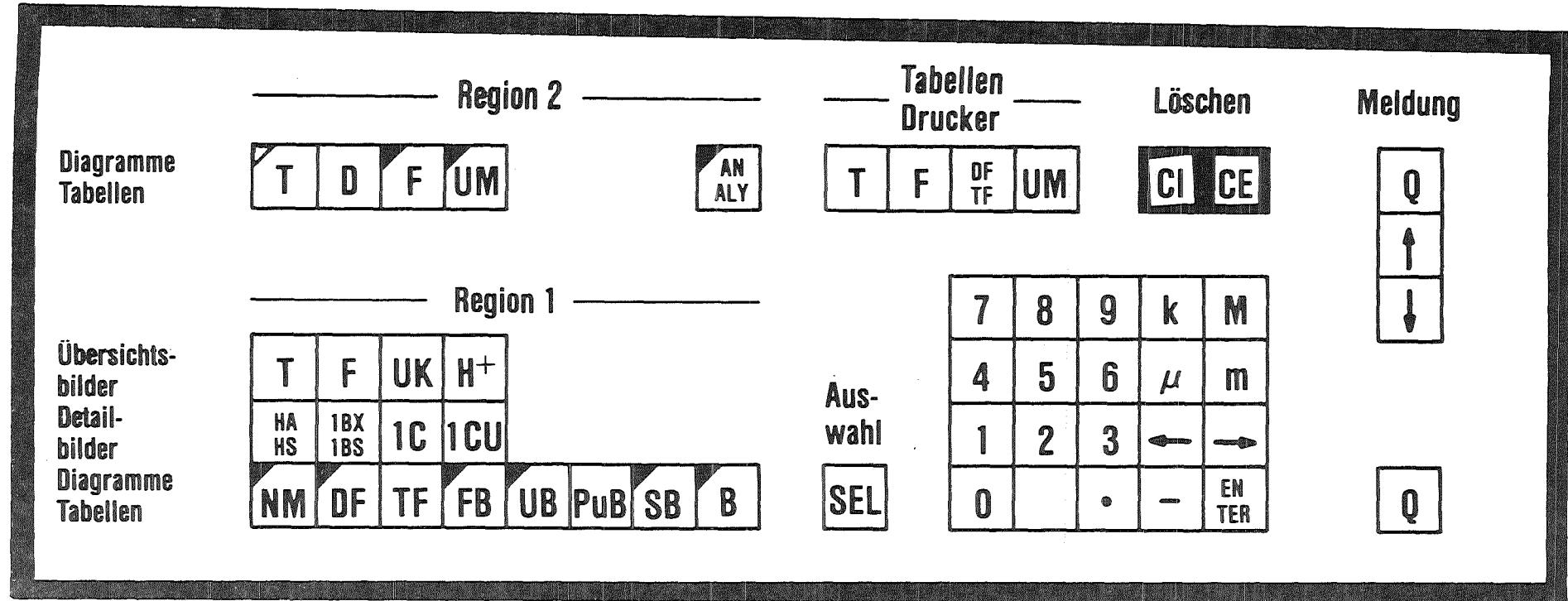
## 2. Uranzyklus



KfK

# PRODES Systemkonfiguration

ABB. 4

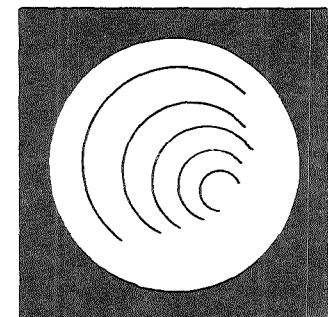


Auswahl über Menü



Tabelle

Rollkugel



KfK

Tastatur

1. Extraktionszyklus

ABB. 5

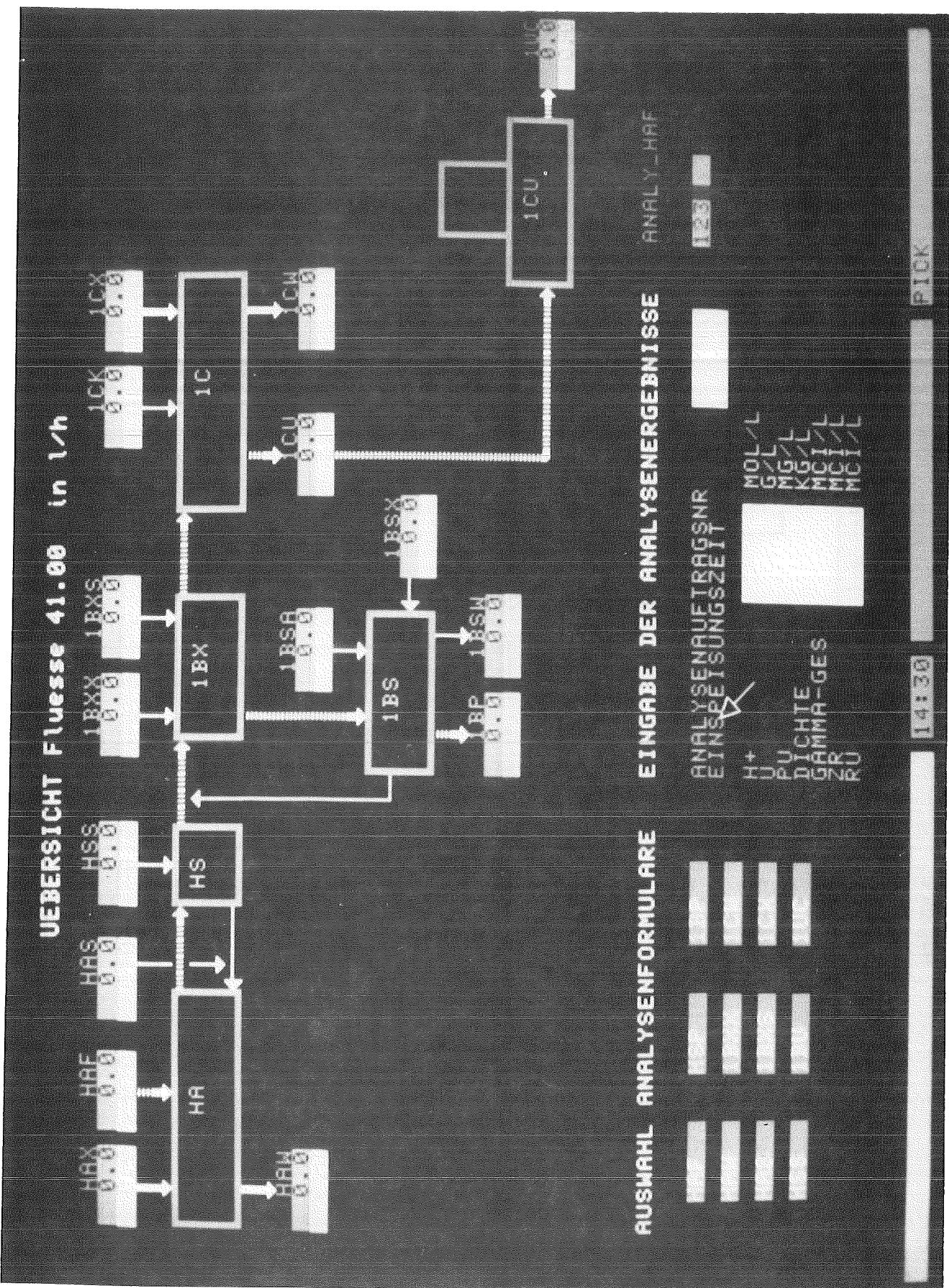


ABB. 6

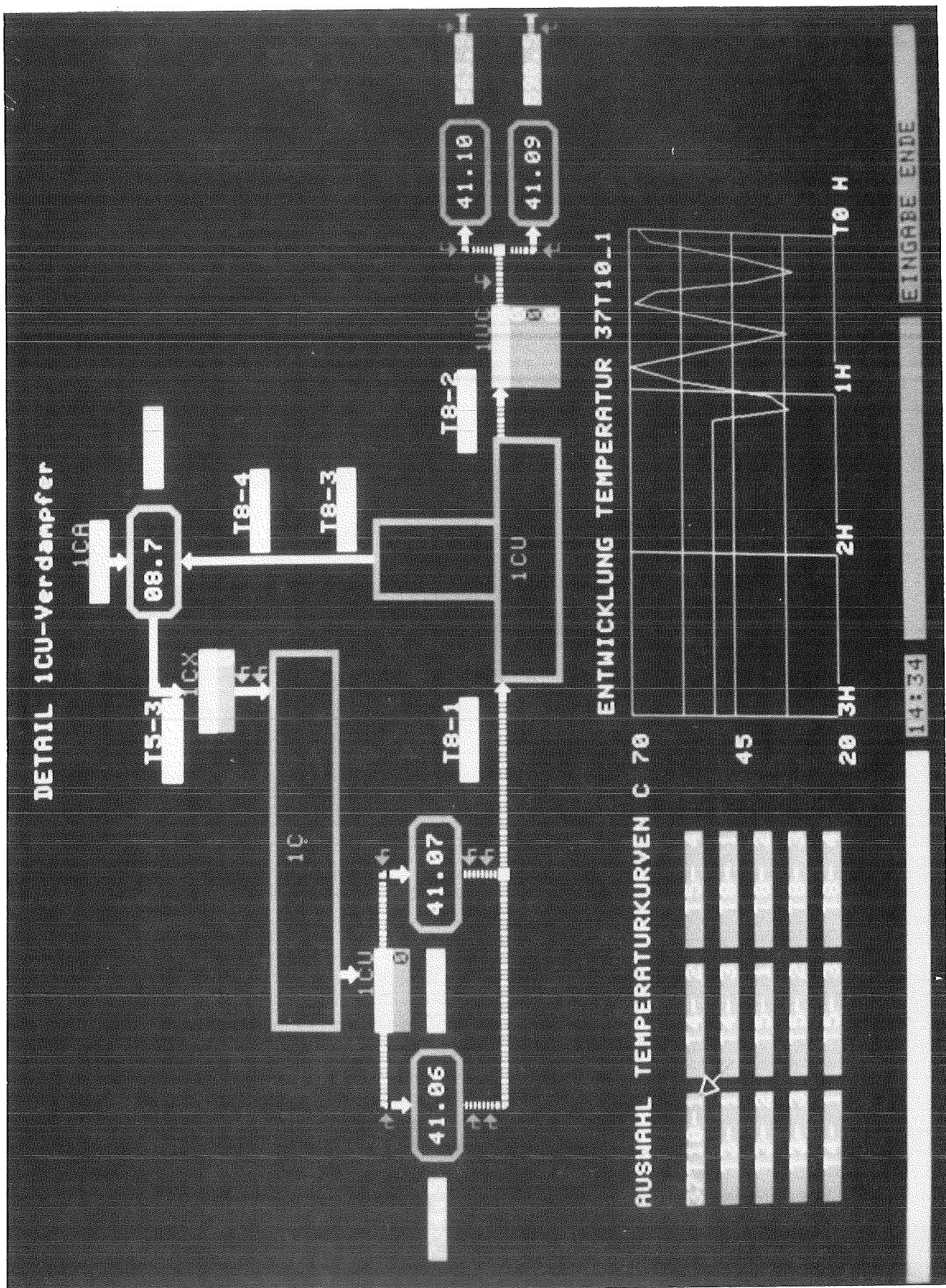


ABB. 7

Die Werkstoffauswahl für den Einsatz in der Wiederaufarbeitung  
durch Anwendung chemischer und elektrochemischer Methoden  
der Korrosionsprüfung

S. Leistikow, R. Kraft, R. Simon

Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Auswahl korrosionsbeständiger Werkstoffe für den Einsatz in Wiederaufarbeitungsanlagen von Kernbrennstoffen wird indirekt durch die materialkundlichen Entwicklungen der salpetersäure-herstellenden und -verarbeitenden chemischen Industrie und direkt durch die Erfahrungen der Wiederaufarbeitungsanlagen des In- und Auslandes beeinflusst. Jedoch zwingt die beschränkte Übertragbarkeit und Zugänglichkeit dieses Erfahrungsschatzes sich für die Auslegung neuer Anlagen, aber auch bei Reparaturen, Ersatz oder Ergänzungen bestehender Einrichtungen immer wieder mit dem Problem der Werkstoffauswahl und Qualitätssicherung auseinander zu setzen. Das gilt mit dem Ziel optimaler Wahl bei der Verwendung marktgängiger Materialien, besonders aber auch bei der Anwendung modifizierter oder neuartiger Werkstoffe in Bereichen, wo Schwachstellen oder sogar Schäden aufgetreten sind.

Die Auswahl korrosionsbeständigen Materials für die Anwendung im salpetersauren Milieu ist – wie bekannt – keine einfache Sache. Beginnen wir mit der Salpetersäure. Diese ist je nach Konzentration als einfache Säure im verdünnten Zustand, als oxidierende Säure bei mittlerer Konzentration, als nitrierende und oxidierende Säure in der hochkonzentrierten Form anzusehen. Konzentrationstransiente Prozesse können demnach unterschiedliche Reaktionsweisen zur Folge haben. Salpetersaure Lösungen oxidierender Metallionen haben oft ein höheres Oxidationspotential als die reine Säure. Somit bestimmten Konzentration, Temperatur und Ionengehalt, aber auch die Konzentration von Reduktionsprodukten der Salpetersäure selbst und der Gehalt an löslichen Korrosionsprodukten die Aggressivität der Säure und damit das Ausmass korrosiver Einwirkung auf das sie umschliessende metallische Rohr- und Behältermaterial. Dieses ist im Normalfall aus austenitischem CrNi-Stahl niedrigen Kohlenstoff-Gehalts hergestellt.

An ihm erweist sich die Salpetersäure und salpetersaure Lösungen der hier interessierenden Art als empfindliches Reagenz auf die Güte des Materials

hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Homogenität des Gefügezustandes. Normalerweise sind die beobachteten Korrosionserscheinungen technisch gesehen von gleichmäßig oberflächenabtragendem Charakter. Jedoch begünstigen gelegentlich heterogene Gefügeanteile wie artfremde Phasen, Ausscheidungen oder Seigerungen die Form einer tiefer in das Gefüge eindringenden selektiven, vor allem interkristallinen Korrosion (Abb. 1). Diese kann der ebenmäßig abtragenden Korrosion vorausseilen und folglich eine Auslegungsberechnung des langzeitigen Metallabtrags erschweren.

Interessanterweise unterscheiden sich die in der Salpetersäure-Industrie beobachteten Korrosionserscheinungen in ihrer Art nicht von denen in chemisch und thermisch höher belasteten Anlageteilen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen. Das ermöglicht, die Werkstoffprüfung auf Korrosionsbeständigkeit im Labormassstab in reiner Salpetersäure zu beginnen, und erst, wenn es um eine Vorhersage des Ausmaßes des Korrosionsangriffs für Auslegungszwecke geht, Werkstoffexpositionen in Simulaten oder echten Lösungen des Wiederaufarbeitungsprozesses für notwendig zu erachten.

## 2. Die Prüfpraxis auf Korrosionsbeständigkeit der austenitischen CrNi - Stähle

### 2.1 Chemische Verfahren (Abb. 2)

#### 2.1.1 Qualitative Eignungstest-Kurzzeitversuche

Orientierende Untersuchungen dieser Art sind prinzipiell möglich, wenn man den zu prüfenden Werkstoff im anzuwendenden Medium unter Bedingungen korrodiert, die zum Zweck eines Schnelltests, z.B. hinsichtlich der Temperatur, Säurekonzentration und Metallionen-Gehalt, bewusst überzogen werden. Sie erbringen ein qualitativ verwertbares Ergebnis. Nur langjährige Erfahrung

ermöglicht es, die hierzu anwendbaren Bedingungen für die in Frage kommende Werkstoffgruppe festzulegen und das Ergebnis zu deuten. Entsprechend selten werden diese Methoden angewandt und deshalb hier nicht empfohlen.

### 2.1.2 Quantitative Abtragsprüfung – Vergleichsversuche

Diese Tests sind im allgemeinen genormter Art (DIN, ASTM, Euronorm) (1) und werden chemipotentiostatisch vorgenommen. Sie sind in der Lage, bei Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise ein vergleichbares Prüfergebnis zu liefern. Der Werkstoffprüfung für den Zweck der Wiederaufarbeitung kommt zugute, dass der nach ASTM und Euronorm genormte Huey-Test das Angriffsmedium Salpetersäure bei Siedetemperatur auf der Schwelle zum transpassiven Potentialbereich (900–1100 mV) (Abb. 3) vorsieht, und dass sowohl die genormte Prüfpraxis wie auch die verschärften und gemilderten Varianten dieser Methode in der chemischen Industrie routinemässig angewendet werden. Andere Normtests im vorgelagerten Passivbereich und nachgelagerten Transpassivbereich (nach Streicher) vervollständigen die Palette möglicher Prüfverfahren. Geprüft wird durch den Huey- Test weniger die Tauglichkeit des Werkstoffes für eine spezielle Verwendung (unter Angabe eines genauen Abtragswerts für Auslegungszwecke), sondern geprüft wird die allgemeine Gebrauchstauglichkeit von austenitischen CrNi-Stählen in Salpetersäure im Übergang vom passiven zum transpassiven Zustand durch ein empfindliches Reagenz, dessen chemische Zusammensetzung mehr zufällig der der kernbrennstoffauflösenden Säure und dessen elektrochemisches Potential in etwa dem der entstehenden Brennstofflösung in der Wiederaufarbeitung entspricht. Bei interkristalliner Anfälligkeit ist in gewissen Grenzen eine Übertragbarkeit der Prüfergebnisse des aktiven auf die Verhaltensweise im transpassiven Potentialbereich gegeben.

### 2.1.3 Quantitative Abtragsprüfung – Anwendungsversuche

Die speziellen Parameter dieser anwendungsspezifischen Korrosionsversuche können sowohl die Prüfung der Werkstoffverarbeitung (wie Schweißen) und des Werkstoffeinsatzes (unter Wärmeübergang, Spannung, Strömung, Bestrahlung) wie auch der Beschaffenheit des chemischen Milieus (unter konstanten oder transienten Bedingungen) zum Inhalt haben. Als Ziel gilt es, unter weitgehend simulierten Anwendungsbedingungen in übersichtlicher Versuchsanordnung quantitativ verwertbare Ergebnisse zu erzielen.

#### 2.1.4 Ingenieurtechnischer Auslegungsversuch

Die Prüfung unter realistischen Anwendungsbedingungen wird überall dort praktiziert, wo Korrosionsproben in ein technisches System direkt Eingang finden oder in einem Bypass "mitgefahren" werden können. Die Ergebnisse dieser auf diese Weise gut kontrollierten Korrosionsreaktionen können im Vergleich zu vorlaufenden Normtests und simulierten Anwendungsversuchen bewertet und zur Anlagenauslegung herangezogen werden.

### 2.2 Elektrochemische Verfahren (Abb. 4)

#### 2.2.1 Qualitative Eignungstests – Kurzzeitversuche

Die hierfür angewandten Schnelltests dienen einer metallographisch vorbereiteten Routineätzung, die sich als Gesamtprozedur in weniger als 30 Minuten ausführen und durch vorlaufende sensibilisierende Wärmebehandlung noch präzisieren lässt. Die Methode nach Streicher dient der Auswahl guten Materials, über die Qualität des nicht als gut befundenen Materials müssen die chemischen Normversuche entscheiden.

#### 2.2.2 Orientierende Messungen – Vergleichsversuche

Das an einer inerten Pt-Elektrode gemessene Redox-Potential der Prüflösung charakterisiert das chemische Milieu und gibt Auskunft über sein Oxidationspotential als Funktion von Temperatur, Konzentration und Ionengehalt. Das stromlos gemessene Korrosionspotential des Werkstoffs ist eine gleichermassen von Temperatur, Konzentration und Fremdionen-Gehalt abhängige Grösse, die für den zu prüfenden Werkstoff im gewählten Milieu typisch ist. Durch die potentiodynamische Messung der Stromdichte/Potential-Kurve, z.B. in Schwefelsäure ohne konkurrierende Redox-Paare, erhält man schnell einen Gesamteindruck vom Werkstoffverhalten im aktiven, passiven und transpassiven Potentialbereich, der, z.B. in Abhängigkeit vom Chrom-Gehalt und Sensibilisierungszustand der Stähle, starke Unterschiedlichkeit der entsprechenden Korrosionsstromdichte zeigen kann. Auch unter diesen experimentellen Bedingungen ist bereits eine Aktualisierung in Richtung auf die zu lösenden technischen Probleme möglich. Sie wird entweder durch Aufnahme von Stromdichte/Potentialkurven in Schwefelsäure mit entsprechenden Zusätzen z.B. dem Redox-Paar  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ , oder direkt in Salpetersäure vorgenommen.

### 2.2.3 Quantitative Abtragsprüfung

Ist durch eine vorlaufende Prüfung der in simulierten oder realistischen Lösungen zu erwartende, über längere Versuchszeiten sich einstellende elektrochemische Potentialbereich hinlänglich bekannt, können potentiostatische Halteversuche am zu untersuchenden Werkstoff im zu prüfenden Milieu zunehmender Komplexizität durchgeführt werden. Sie müssen unterstützt werden durch Gravimetrie, Metallographie und chemische Analytik (3). Die Zwänge zum intermethodischen Vorgehen lassen erkennen, weshalb es den elektrochemischen Methoden gegenwärtig noch nicht gelungen ist, die langwierigen chemischen Methoden zu verdrängen. Doch nach wie vor besteht der wissenschaftliche Anreiz und die prüftechnische Nachfrage nach schnellen elektrochemischen Methoden, die mindestens die Frage nach der Matrixbeständigkeit und Gefügehomogenität

beantworten und anwendbare Abtragsergebnisse liefern.

### 3. Gegenwärtiges Arbeitsprogramm

#### 3.1 Allgemeines

Das hier wiedergegebene Arbeitsprogramm zur Auswahl korrosionsbeständiger Werkstoffe (Abb. 5) gliedert sich in technische Auslegungsversuche (Industrie), Normversuche und methodische Entwicklung (KfK) sowie Untersuchungen zu grundsätzlichen Fragen der Werkstoffeignung (Universitäten). Es trägt die grundsätzlichen Züge der im 2. Abschnitt erläuterten Vorgehensweise.

#### 3.2 KfK - Programm

Das gegenwärtig bei KfK/IMF laufende Arbeitsprogramm ist einerseits auf die Durchführung des genormten Huey-Tests (1) in 65 % Salpetersäure bei Siedetemperatur mit alle 2 Tage vorgenommenem Säurewechsel ausgerichtet. Diese Untersuchungen dienen dem Qualitätsvergleich zwischen verschiedenen Werkstoffen und Werkstoffgruppen (Abb. 6) und ermöglichen, die Werkstoffeignung für die Verwendung in Salpetersäure sowie – unterstützt durch metallographische Untersuchungen im Querschliff – die zu erwartenden Schädigungstiefen zu beurteilen. Als Beispiel für viele Ergebnisse wurden die der Qualitätsprüfung des Werkstoffs Nr. 1.4306 in den Varianten: Normalqualität (n), Salpetersäure-Sonderqualität (s) und Salpetersäure-Sonderqualität mit Elektroschlacke-Umschmelzung (s-ESU) (Abb. 7) einer Gruppe unterschiedlich legierter austenitischer CrNi-Stähle hier wiedergegeben (Abb. 8). In Einzeldarstellungen wird auf die zugehörigen metallographischen Befunde eingegangen (2).

Andererseits werden Untersuchungen in elektrochemischen Messzellen (Abb. 9) mit

zugehörigem Peripherie-Instrumentarium (Abb. 10) durchgeführt. Sie beinhalten bislang Redox- Potentialmessungen in Salpetersäure von Raum- bis Siedetemperatur (Abb. 11) und Ruhepotentialmessungen am Werkstoff Nr. 1.4306 s (ESU) bei allen gängigen Säurekonzentrationen und den o.g. Temperaturen (Abb. 12).

Summenstromdichte / Potential-Kurven in Schwefel - und Salpetersäure werden am selben Werkstoff in einem breiten Temperatur-/Konzentrationsbereich gemessen. Die hier angeführten Untersuchungen werden nunmehr auf Cr-Ionenzusätze enthaltende salpetersaure Lösungen ausgedehnt mit dem Ziel, schrittweise auch komplizierter zusammengesetzte Lösung (Simulate) elektrochemisch zu untersuchen. Danach erst werden potentiostatische Halteversuche zum Zweck der quantitativen Messung der Metallauflösung durchgeführt werden, die uns hoffentlich einen guten Schritt voranbringen, die Werkstoffauswahl - schneller, jedoch gleich sicher, wie bisher - treffen zu können.

#### 4. Danksagung

Die Autoren danken Herrn E. Pott für die Durchführung der Huey-Tests und die gravimetrische Auswertung.

#### 5. Literatur

- (1) EURONORM 121-72 (1972)  
ASTM-Standards A262-77a (1977)  
Stahl-Eisen-Prüfblatt 1870, Juni 1979
- (2) R. Kraft, S. Leistikow, E. Pott  
KfK 3609 (1983)
- (3) W. Schwenk  
Schweizer Archiv 35 (1969) 387-402

Korrosionsart	Schema	Zugspannung	Beispiel v. möglichen Kombinationen
ebenmäßig			
Lochfraß		nicht notwendig	
interkristallin			
selektiv			
Spannungsrißkorrosion	a) interkristallin		
	b) transkristallin		notwendig
	c) gemischt		

Abb.1

Die wichtigsten Korrosionsarten (nach I. CLASS)

## Prüfmethoden für austenitische CrNi-Stähle

auf gleichmäßig abtragende und interkristalline Korrosion im passiven und transpassiven Potentialbereich.

### A Chemische Verfahren

#### 1. Qualitativer Eignungstest -Kurzeitversuche

Orientierende Untersuchungen bei einer – gegenüber der Anwendung – überhöhten Temperatur, Säurekonzentration oder Zugabe oxidierender Metallionen.

#### 2. Quantitative Abtragsprüfung -Vergleichsvers.

Standard- respektive Normtests nach DIN, Euronorm, ASTM

- in verschärfter
- in normgerechter  $\geq$  Vorgehensweise,
- in gemilderter

#### 3. Quantitative Abtragsprüfung -Anwendungsvers.

Prüfung unter simulierten Anwendungsbedingungen.

#### 4. Ingenieurtechnische Auslegungsversuche

Prüfung unter realistischen Anwendungsbedingungen.

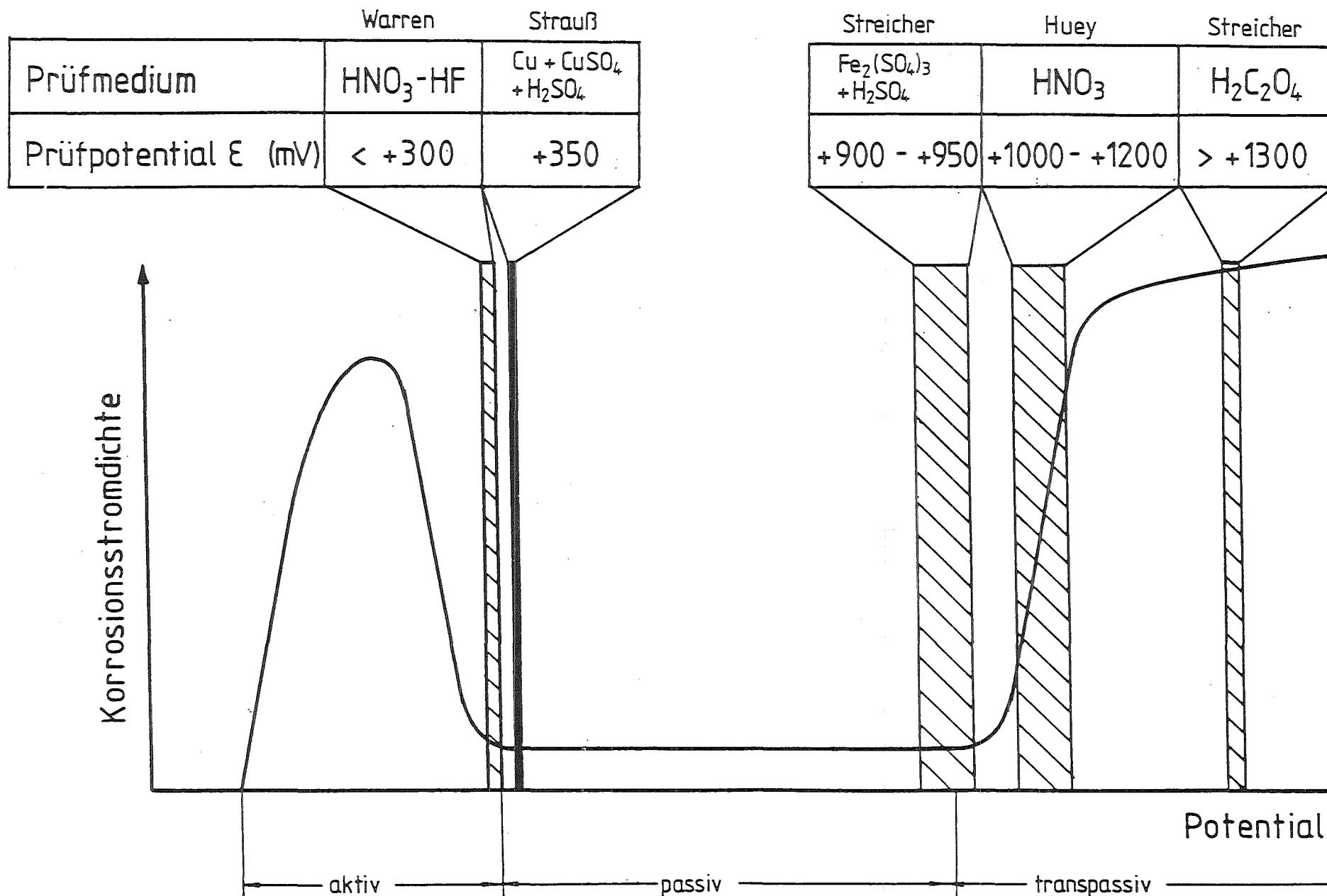


Abb. 3 Potentialbereiche (Prüfpotentiale) verschiedener IK-Prüfmethoden

## Prüfmethoden für austenitische CrNi-Stähle

auf gleichmäßig abtragende und interkristalline Korrosion im passiven und transpassiven Potentialbereich.

### B Elektrochemische Verfahren

#### 1. Qualitative Eignungstests-Kurzzeitversuche

- Galvanostatischer ASTM-Normtest nach Streicher
- Potentiostatisches Ätzen

#### 2. Orientierende Messungen-Vergleichsversuche

Messung des/der

- Redoxpotentials des Mediums
- Korrosionspotentials des Werkstoffs
- Stromdichte/Potential-Kurve des Werkstoffs (potentiokinetische Methode) in Säure, ggf. unter Zusatz oxidierender Metallionen

#### 3. Quantitative Abtragsprüfung

- Potentiostatischer Halteversuch im vereinfachten, simulierten oder aktuellen Milieu im Bereich des zu erwartenden Korrosionspotentials. Korrelation von geflossener Ladungsmenge mit Massenverlustmessungen durch Wägung und Metallographie der Werkstoffprobe sowie chemischer Analyse des Mediums

## FIRMEN/UNIVERSITÄTEN/INSTITUTE

## KORROSIONSPROGRAMME

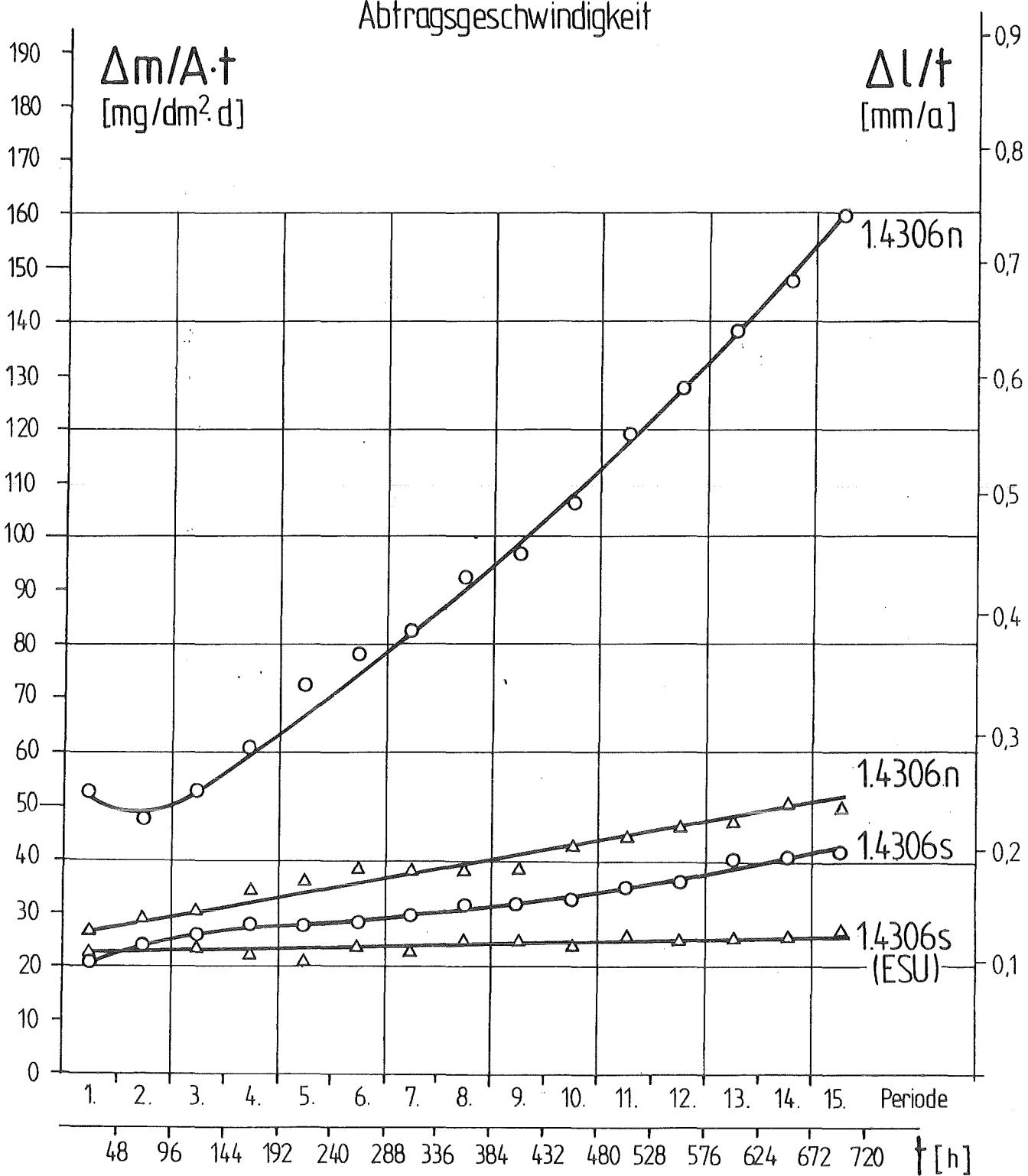
DWK	WAK Bayer Hoechst Dechema	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Hängeproben im WAK-Auflöser</li> <li>▶ 9 Werkstoffe in inaktiver salpetersaurer Lösung mit verschied. Metallionenzusätzen (Simulat), geschweißte Kleinbehälter, Komponenten</li> </ul>
KfK PWA	IMF  LIT Uni Erlangen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Verschied. CrNi-Stähle in Standard-Tests sowie in Prüfung unter Wärmeübergang und elektrochemischen Bedingungen. Beanspruchungs- und Schadensaufklärung KfK</li> <li>▶ Radiochemisch kontrollierte Korrosion</li> <li>▶ H<sub>2</sub>-Aufnahme des Ti als Elektrodenwerkstoff</li> </ul>
KfK PtUB	FU Berlin  Uni Düsseldorf  TH Darmstadt	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Stahl und Sonderwerkstoffe (Ti, Zr, Hf) in Pu-Lösungen, Kontakt- und Spaltkorrosion</li> <li>▶ Sonderwerkstoffe (Ti, Zr, Hf, Ta) in Salpetersäure: Grenzen des Passivzustands, Oberflächenanalytik, Strahlenschäden</li> <li>▶ Einfluß der Bestrahlung auf chemisches Milieu und Passivschicht verschiedener Metalle (in Vorbereitung)</li> </ul>

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten austenitischen CrNi-Stähle

Werkstoff-Nr.	Chem. Analyse [Gew. %]								
	Handelsname	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1.4306 n		0.020-0.025	0.29-0.63	1.38-1.59	0.024-0.033	0.003-0.017	17.9-18.8	0.17-0.37	10.2-11.43
1.4306 s		0.006-0.017	0.02-0.20	0.72-1.8	0.008-0.022	0.002-0.01	18.47-19.7	0.006-0.05	10.87-12.5
1.4306 s (ESU)		0.007-0.019	0.01-0.02	1.59-1.70	0.017-0.022	0.002-0.005	19.13-20.2	0.05-0.09	12.27-12.6
Uranus S1		0.009	3.72	1.7	< 0.035	< 0.025	17.45		13.96
Uranus 65		0.009-0.017	0.19-0.30	0.47-0.68	0.02-0.035	0.006-0.025	24.74-25.7	0.21-0.24	19.8-20.0
UHB 25 L		0.01-0.016	0.30-0.45	1.51-1.8	0.011-0.017	0.008-0.01	24.3-24.9	-	20.0-20.8
2 RE 10		0.020	0.16	1.72	0.009	0.003	24.2	-	20.3

Abb.6

## Abtragsgeschwindigkeit



KfK

Abb. 7

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial verschiedener Werkstoffe im technisch lösungsgeglühten Zustand.  
 $(\text{HNO}_3 \text{ 65\%}, 120^\circ\text{C})$

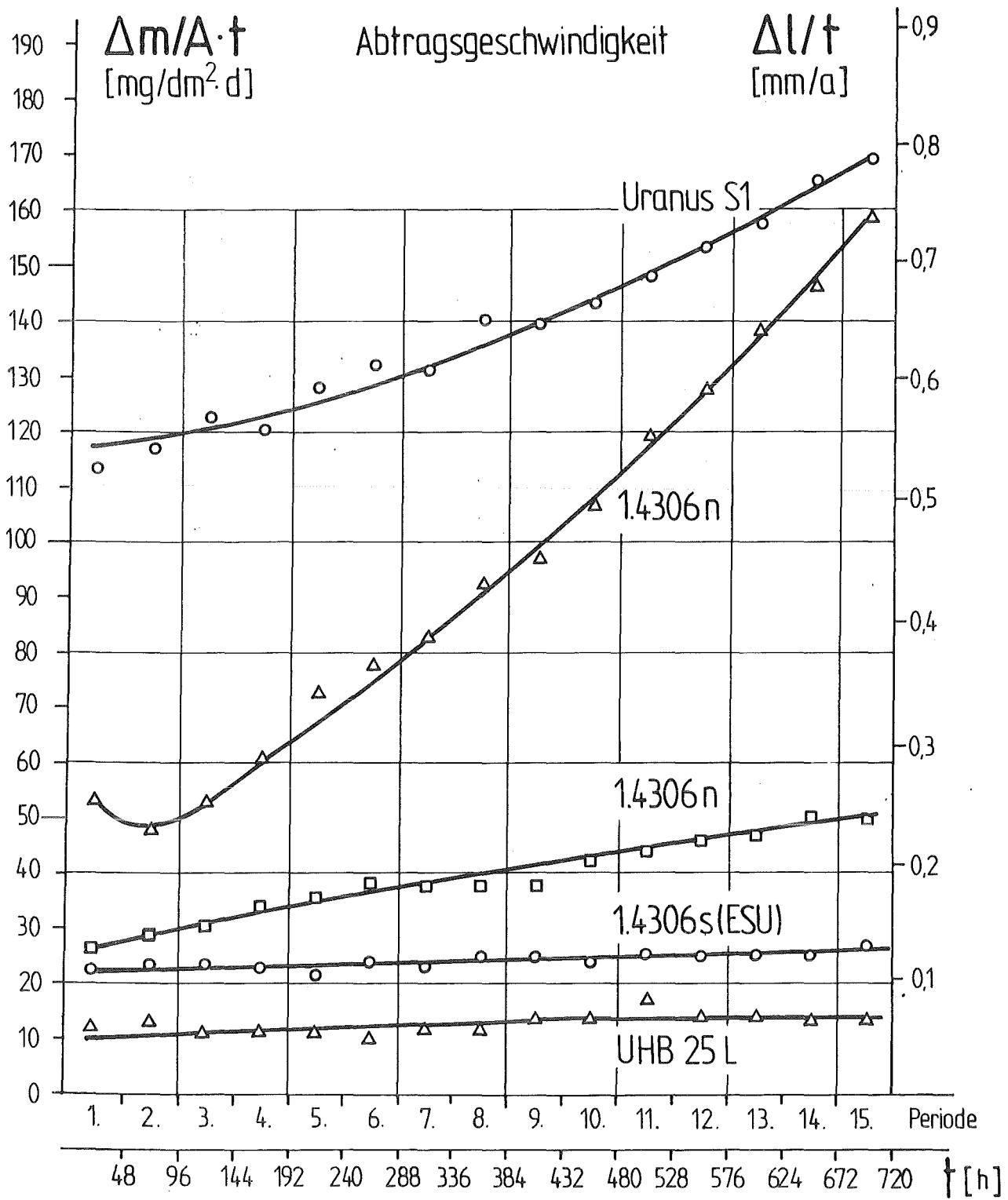


Abb. 8

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial verschiedener Werkstoffe im technisch lösungsgeglühten Zustand.  
( $HNO_3$  65%, 120°C)

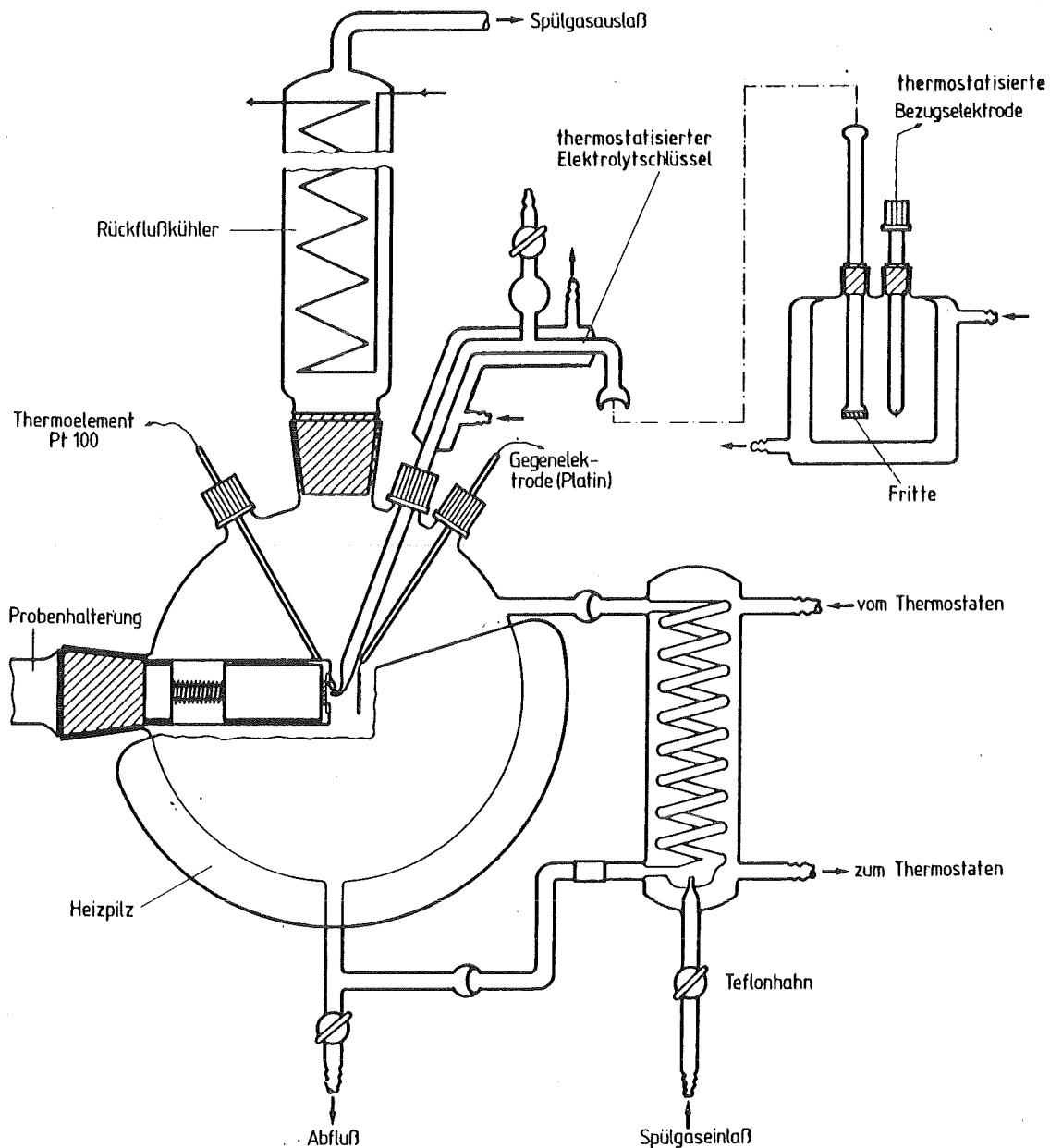


Abb. 9 Elektrochemische Meßzelle / Probenhalterung  
(Schematische Darstellung)

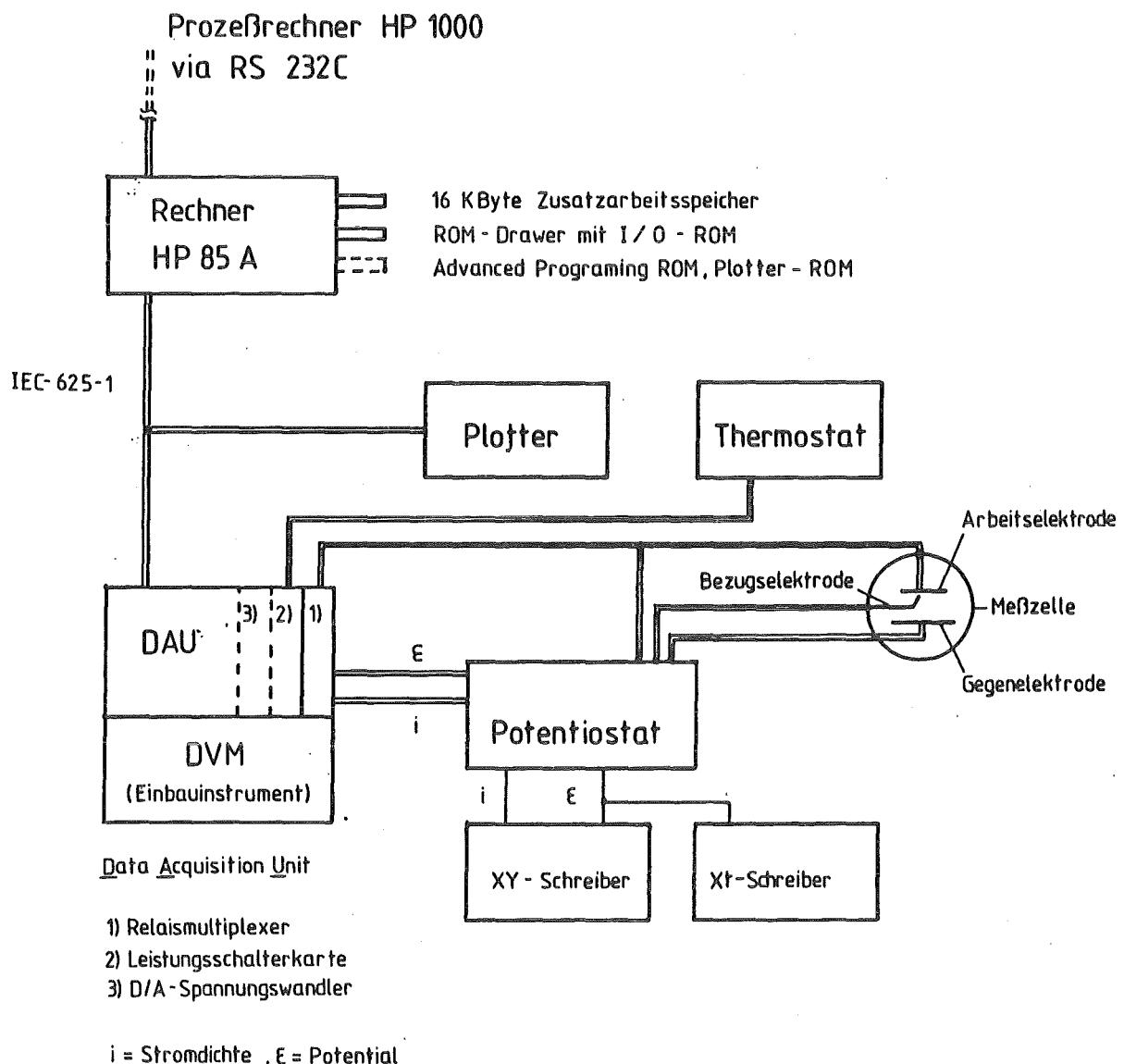


Abb. 10

**KfK**

Blockschaltbild des elektrochem. Meßstandes mit Datenerfassungsanlage

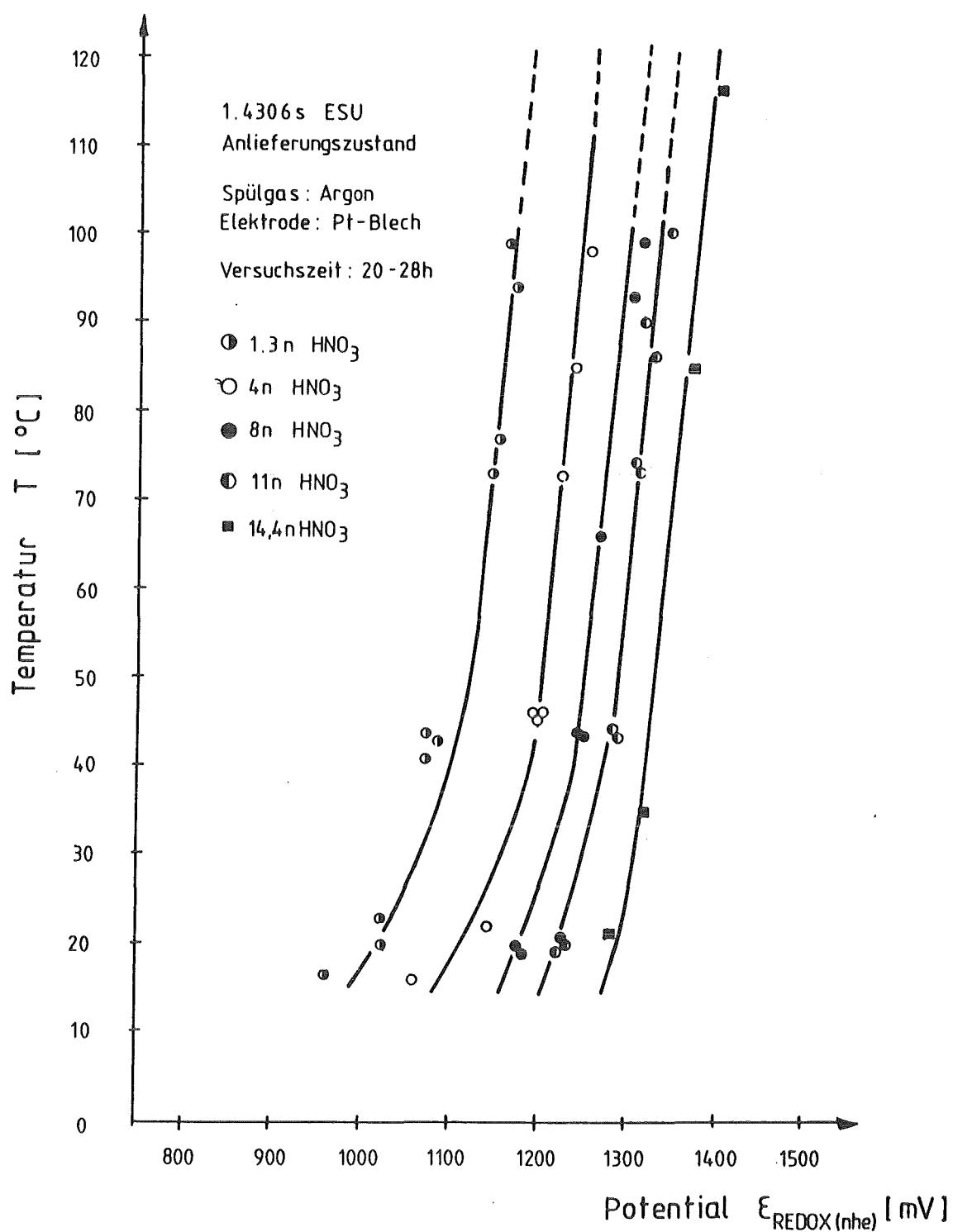


Abb. 11

Redoxpotential  $E_{\text{REDOX}}$  in Abhängigkeit von Temperatur und  $\text{HNO}_3$ -Konzentration

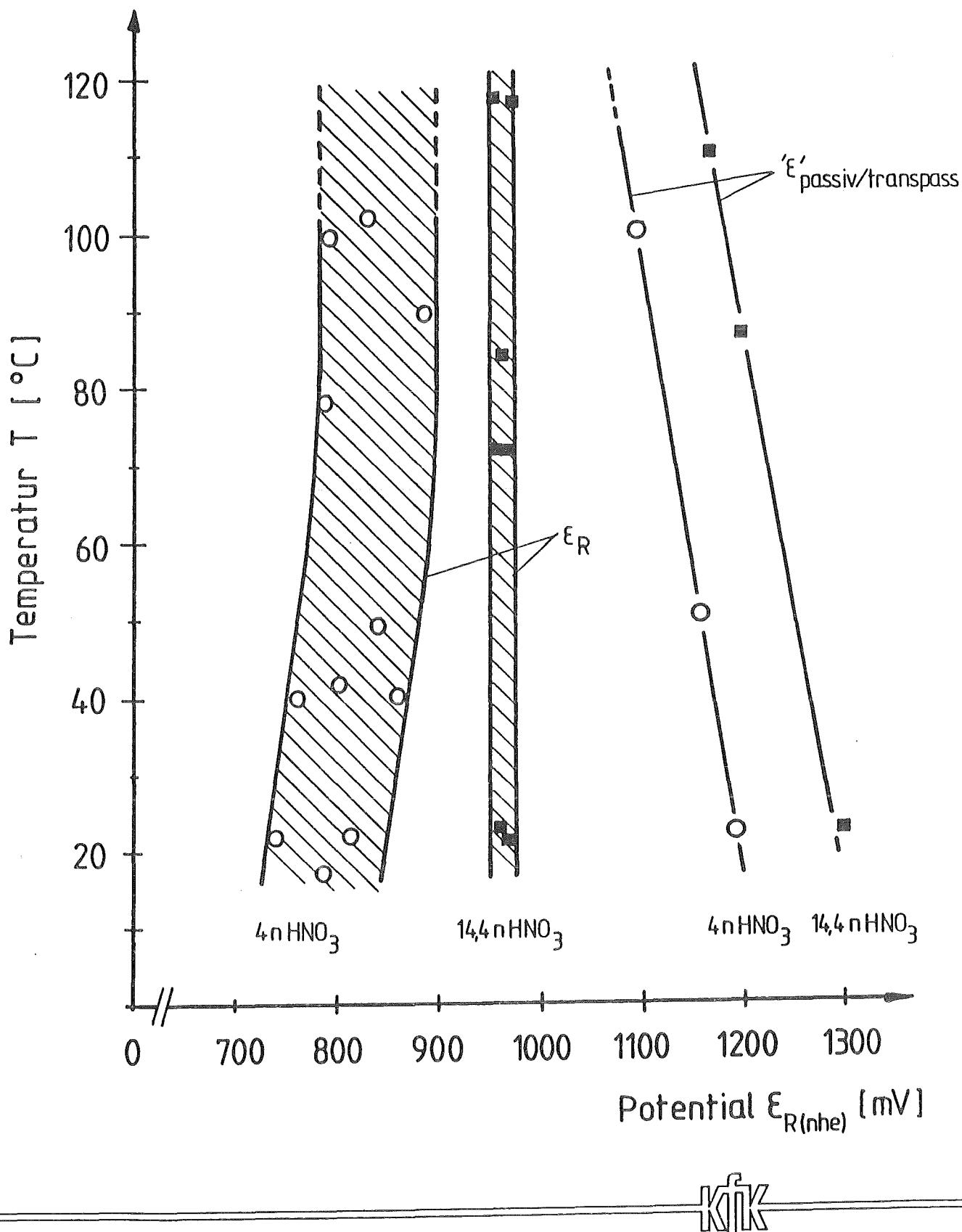


Abb.12

Ruhepotential  $E_R$  und Übergang passiv/transpassiv in Abhängigkeit von Temperatur und  $\text{HNO}_3$ -Konzentration  
(1.4306s ESU, Anlieferungszustand // Argonspülung, Meßdauer: 20 - 28 h)