KfK 4177
April 1987

Sammlung der Vorträge anläßlich des 6. Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am 13./14. März 1986

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4177

PWA 89/86

Sammlung der Vorträge anläßlich des 6. Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am 13./14. März 1986

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003
ISSN 0173-7988

INHALTSVERZEICHNIS

		Seiten
1.	Begrüßung H. Böhm, Vorsitzender des Vorstandes der Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	1 - 4
2.	Zum Stand des deutschen Entsorgungskonzeptes G. Lehr, Ministerialdirigent im Bundesministerium für Forschung und Technologie	5 - 13
3.	Technisch erprobte Entwicklungen der KfK für den Einsatz in der WAW R. Kroebel, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	14 - 38
4.	Bericht über die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf H. Müller von Blumencron, Mitglied des Vorstandes der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Hannover	39 - 51
5.	Verfahrenstechnische Perspektiven der Wiederaufarbeitung K. Ebert, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	52 - 67
6.	Neuere Ergebnisse aus den F+E-Arbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik H. Krause, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	68 - 80
7.	Wiederaufarbeitungs- und abfallbehandlungsrelevante Entwicklungen und Teststände im IRCh H.J. Ache, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	81 - 97
8.	Elektrolyseverfahren in der Wiederaufarbeitung: Vom Labortest bis zum technischen Einsatz in der WAK H. Hausberger, M. Weishaupt, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH H. Schmieder, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	98 - 113

9. Bisherige Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb der Plutoniumtestanlage (PUTE) 115 - 134
U. Galla, H. Schmieder, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

10. Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen in einem direkt beheizten keramischen Schmelzer 135 - 147
G. Höhlein, S. Weisenburger, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
H. Wiese, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Hannover

11. Zur Chemie der Verglasung von HAWC 148 - 185
H. Pentinghaus, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

12. Entwicklung und aktive Demonstration des Verfahrens der Naßveraschung brennbarer plutoniumhaltiger Festabfälle 186 - 208
H. Wieczorek, B. Oser, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

13. Ergebnisse aus dem Betrieb der Bündelschere 209 - 231
P. Kunze, W. Kirsch, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

14. Messungen zur Aerosolentwicklung beim Durchmischen und Fördern von Lösungen der Wiederaufarbeitungsanlage 232 - 256
J. Furrer, R. Krissel, H. Leibrecht, A. Linek, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
F.-J. Herrmann, B. Nemes, B. Stojanik Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

15. Fixierung und Lagerung des Spaltkryptons in Metallen 257 - 292
T. Fritsch, E. Henrich, J. Römer Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

16. Thermische Spaltgasfreisetzung aus abgebrannten LWR-Mischoxidbrennstoffen 293 - 305
S.A. Ali, U. Berndt, W. Mödritscher Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

17. Ziele der MILLI-Modernisierung 306 - 312
H. Goldacker, H.-J. Bleyl, H. Schmieder
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

18. Tritium-Scrub in Pulskolonnen 313 - 325
E. Eggert, P. Feucht, E.-M. Lessle,
H. Schmidt, Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

19. Radiotracertechnische Diagnose der Zweiphasenströmung in industriellen Extraktionsapparaten 326 - 342
A. Merz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

20. Verhalten von Technetium und Ammonium in der WAK 343 - 362
N. Boukis, D. Ertel, B. Kanellakopulos
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
H. Schaarschmidt, A.H. Stollenwerk,
M. Weishaupt, Wiederaufarbeitungsanlage
Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

21. Anwendung eines elektrochemischen Verfahrens zur Korrosionsprüfung verschiedener Qualitäten des Werkstoffes Nr. 1.4306 in Salpetersäure 363 - 386
R. Simon, M. Schneider, S. Leistikow
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

22. Charakterisierung zementierter/bituminierter LAW- und MAW-Abfallgebinde 387 - 399
P. Vejmelka, P. Johnson, W. Kluger, R. Köster
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

23. Arbeiten zur Waste-Charakterisierung 400 - 411
E. Mainka, W. Coerdt, F. Geyer, W. König,
H.G. Müller, M. Unger, H. Wertenbach
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

24. Weiterentwicklung der Methoden zur Berechnung des nuklearen Inventars abgebrannter Kernbrennstoffe im KfK 412 - 441
C. Broeders, H.W. Wiese, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

25. Prozeßüberwachungssystem für die Verglasungsanlage V-W1 — 442 - 448
R. Fromm, Informatikbüro Fetsch-Glahn
E. Holler, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

26. Methoden der Inventarbestimmung bei laufender Wiederaufarbeitungsanlage — 449 - 463
A. Alberti, J. Lausch, R. Weh
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

27. Entwicklung eines ICP-Simultan-Emissionsspektrometers für die Analyse heißer Proben — 464 - 492
E. Mainka, H.G. Müller, J. Neuber, R. Braun
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

28. Erprobung von im IHCh entwickelten Inline-Instrumenten — 493 - 504
J. Römer, P. Groll, M. Persohn, L. Röder, B.Schlosser,
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

29. Neutronenmonitore zur Überwachung von Prozeß- und Abfallströmen in einer Wiederaufarbeitungsanlage — 505 - 530
K. Wagner, H. Würz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
H.J. Becker, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

30. Neutronenprofilmessungen an Pulskolonnen — 531 - 539
H.J. Becker, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH
H. Würz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Prof. Dr. H. Böhm

Begrüßung anläßlich des Statusberichtes PWA, 13./14. März 1986

Meine sehr verehrten Damen und Herren,

im Namen des KfK begrüße ich Sie sehr herzlich zum sechsten Statusbericht unseres Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung. Mein besonderer Gruß gilt unserem Aufsichtsratsvorsitzenden, Herrn Dr. Lehr, der im Anschluß an meine Begrüßung zum Stand des deutschen Entsorgungskonzeptes sprechen wird.

Die große Zahl der Teilnehmer zeigt, wie ungebrochen das Interesse an der nuklearen Entsorgung und den entsprechenden KfK-Arbeiten ist.

Dem diesjährigen Statusbericht kommt zweifellos eine besondere Rolle zu, da in den zwei Jahren seit dem letzten Statusbericht eine Reihe wichtiger Entscheidungen getroffen worden sind bzw. Ereignisse eingetreten sind, die für die nukleare Entsorgung in der Bundesrepublik und damit auch für die Arbeiten des Kernforschungszentrums von maßgeblicher Bedeutung sind.

Bei meiner Begrüßung zum Statusbericht 1984 habe ich die Hoffnung ausgedrückt, daß die so wörtlich "Phase noch bestehender Unklarkeiten über das Ob, Wann und Wo einer deutschen Wiederaufarbeitungsanlage abgelöst wird von einer klaren zielgerichteten, durch den Bau der Anlage und die Weiterentwicklung der Wiederaufarbeitungstechnologie bestimmten Phase" (Ende des Zitats). Heute können wir konstatieren, daß diese Phase in der Zwischenzeit erreicht ist.

Die Bundesregierung hat ihr klares Ja zur Wiederaufarbeitung bekräftigt. Die DWK hat die Bau- und die Standortentscheidung für die Wiederaufarbeitungsanlage getroffen. Die zuständigen Genehmigungsbehörden haben die erste Teilerrichtungsgenehmigung erteilt, und das Errichtungskonsortium zum Bau der Wiederaufarbeitungsanlage hat sich etabliert. Bei diesem Stand, der den

Beginn der Errichtung der ersten deutschen kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlage kennzeichnet, ist es naheliegend, daß sich dieser Statusbericht auf die Arbeiten zur Leichtwasserreaktorwiederaufarbeitung konzentriert.

Für die Arbeiten des KfK ergibt sich aufgrund der oben geschilderten Entwicklung die für jede technologisch orientierte Forschung erstrebenswerte Situation der technischen Realisierung ihrer Entwicklungen. Sicher ermöglicht nicht erst der Bau der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf die Umsetzung unserer Entwicklungen in die industrielle Anwendung, die WAK und die Eurochemic sind Anlagen, in denen mehrere Entwicklungen des Kernforschungszentrums im Berichtszeitraum ihre erfolgreiche technische Realisierung gefunden haben.

Zu nennen ist hier der Einbau eines elektrolytischen Mischabsetzers im ersten Zyklus der WAK, der Betrieb der Naßver aschungsanlage ALONA in Mol, mit deren Hilfe etwa 6 Kilogramm Plutonium aus Abfällen rückgewonnen wurden und nicht zuletzt der erfolgreiche Betrieb der von der DWK errichteten Verglasungsanlage PAMELA.

Diese erfolgreichen Umsetzungen von KfK-Entwicklungen in die Technik sind nicht nur ein Zeichen der seit Jahren guten Zusammenarbeit zwischen DWK und KfK, sondern sie sind auch Beispiele für den ausgezeichneten Transfer von Entwicklungen des Forschungszentrums in die Industrie.

Diese Beispiele dürfen damit zugleich das Errichtungskonsortium in seinem Vertrauen bestärken, daß das Kernforschungszentrum auch zukünftig alles tun wird, seine FuE-Ergebnisse umfassend dem Bauherrn und dem Errichtungskonsortium zur Verfügung zu stellen und mit allen Kräften zur Umsetzung der Ergebnisse in die Anwendung beizutragen.

Nicht nur bezüglich der nationalen Situation gibt es vom Standpunkt des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung Positives zu berichten. Auch im internationalen Rahmen zeichnen sich seit dem letzten Statusbericht erfreuliche Entwicklungen ab. So laufen seit einiger Zeit Verhandlungen über die bilaterale CEA/KfK- bzw. trilaterale KfK/CEA/UKAEA-Kooperation auf dem Gebiet der Schnellbrüterwiederaufarbeitung mit dem Ziel der Abstimmung und gemeinsamen Ausrichtung der entsprechenden FuE-Aktivitäten. Das Bestreben zu dieser Kooperation basiert auf der Überzeugung, daß die als langfristig

anzusehende Realisierung eines Schnellbrüterbrennstoffkreislaufs mit der ersten Stufe einer ca. 50 Jahrestonnen großen Schnellbrüterwiederaufarbeitungsanlage nur im internationalen Rahmen erfolgversprechend ist. Es ist deshalb naheliegend und von der Sache her zwingend, daß Voraussetzung für eine erfolgreiche FuE-Zusammenarbeit auch eine Kooperation der entsprechenden Industriepartner ist. Wir hoffen, daß die noch bestehenden Hindernisse bald überwunden werden können und wir die Kooperation, die auch eine Beteiligung des KfK an der französischen TOR/SAP-Anlage vorsieht, beginnen können.

Unverändert gut läuft seit nunmehr fünf Jahren die Zusammenarbeit mit der japanischen PNC (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation).

Aus dem Geschilderten wird verständlich, daß die FuE-Arbeiten zur nuklearen Entsorgung einschließlich der Arbeit zur Endlagerung auch weiterhin hohe Priorität genießen.

In unserer Programmplanung im KfK tragen wir dieser Situation dadurch Rechnung, daß wir den Gesamtumfang unserer entsprechenden FuE-Arbeiten für die nächsten Jahre etwa konstant halten bei allerdings nennenswerten thematischen Verschiebungen, wobei die Verstärkung der Arbeiten zur Schnellbrüterwiederaufarbeitung eine der wichtigsten Änderungen ist. Wir freuen uns, daß sich der BMFT wie auch der Aufsichtsrat unseren Vorstellungen bezüglich Umfang und Ausrichtung unserer entsprechenden Arbeiten angeschlossen und unsere entsprechenden Planungen gebilligt hat und hoffen, daß sich dies auch in der Bereitstellung der notwendigen Mittel niederschlägt.

Um auch zukünftig über eine für diese Arbeiten leistungsfähige Infrastruktur zu verfügen, planen wir den Bau heißer Chemiezellen, die uns - in Ergänzung zu einer in England oder Frankreich zu errichtenden Prototyp-Wiederaufarbeitungsanlage für Schnellbrüterbrennstoff - in die Lage versetzen soll, Ent wicklungen unter realistischen Bedingungen im heißen Betrieb zu testen.

Meine Damen und Herren, nach dem Gesagten können wir bei diesem Statusbericht nicht nur auf einen durchaus erfolgreichen Berichtszeitraum zurückblicken, wir dürfen auch optimistisch in die Zukunft schauen.

Wir freuen uns über die gemachten Fortschritte auf dem Gebiet der nuklearen Entsorgung und hoffen, daß diese positive Entwicklung weiter anhält und damit

die Vorteile, die die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente bietet, zukünftig auch voll genutzt werden können.

Von unserem Standpunkt der durch jahrelange intensive Beschäftigung mit Fragen der nuklearen Entsorgung, d.h. durch nachgewiesene fachliche Kompetenz gekennzeichnet ist, haben wir keinen Zweifel an dem sicheren Betrieb der künftigen Wiederaufarbeitungsanlage.

Gestatten Sie mir abschließend noch ein paar Worte des Dankes an unsere Mitarbeiter für ihre Arbeit, an unseren Aufsichtsrat und das BMFT für die ideelle und materielle Unterstützung und an unsere Partner für die gute Zusammenarbeit.

Ihnen allen, meine Damen und Herren, wünsche ich eine interessante Veranstaltung.

Zum Stand des deutschen Entsorgungskonzeptes

Ansprache Dr. Günter Lehr
Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn
anläßlich des 6. Statusberichts des Projekts
"Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung"
des Kernforschungszentrums Karlsruhe am 13.03.1986 in Karlsruhe

Seit dem letzten Statusbericht des Projekts "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" des Kernforschungszentrums Karlsruhe sind nun wieder turnusgemäß zwei Jahre vergangen. Bei der damals anstehenden Bilanz zu dem 10-jährigen Bestehen des Projektes konnte auf die langjährige erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen der Industrie und dem Kernforschungszentrum hingewiesen werden. Dank dieser Zusammenarbeit konnten die politischen Vorgaben des Entsorgungskonzepts für Leichtwasserreaktoren, wie sie im Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern zur Entsorgung der Kernkraftwerke vom 28.09.1979 festgelegt sind, im Rahmen der bestehenden Terminpläne umgesetzt werden. Dieser Weg wurde auch in den vergangenen zwei Jahren erfolgreich weiter beschritten.

Inzwischen konnten die experimentellen Arbeiten und sicherheitstechnischen Überlegungen zur Untersuchung anderer Entsorgungstechniken abgeschlossen werden. Sie ermöglichen eine sicherheitsmässige Bewertung der unterschiedlichen Entsorgungstechniken, wie sie in dem Beschluß der Regierungschefs von 1979 vorgesehen war. Damit konnte am 25. Januar 1985 eine Bilanz des Standes der Technik und eine Perspektive für die weitere Realisierung der Entsorgung durchgeführt werden. Als Ergebnis hat die Bundesregierung festgestellt, daß weiterhin die zügige Verwirklichung einer deutschen Wiederaufarbeitungsanlage aus entsorgungspolitischen Gründen notwendig ist. Die Bundesregierung hält an dem im Atomgesetz festgelegten Entsorgungskonzept fest, das vom Gebot der Reststoffverwertung und damit vom Grundsatz der Wiederaufarbeitung abgebrannter

...

Brennelemente ausgeht. Aus der direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente aus Leichtwasserreaktoren ergeben sich gegenüber der Entsorgung mit Wiederaufarbeitung keine entscheidenden sicherheitsmäßigen Vorteile. Für den Nachweis der Entsorgungsvorsorge für Leichtwasserreaktoren kann gegenwärtig die direkte Endlagerung nicht in Anspruch genommen werden. Die Bundesregierung hält es jedoch für zweckmäßig, in Ergänzung der Entsorgung mit Wiederaufarbeitung auch die direkte Endlagerung von Brennelementen weiterzuentwickeln. Die direkte Endlagerung soll zunächst für solche Brennelemente erschlossen werden, für die die Entwicklung einer eigenen Wiederaufarbeitungstechnik wirtschaftlich nicht vertretbar ist. Darüber hinaus könnte die direkte Endlagerung in Zukunft auch als ergänzende Lösung für die Entsorgung von Leichtwasserreaktor-Kernkraftwerken in Betracht gezogen werden.

Im Sinne dieses Beschlusses der Bundesregierung wird es in der zukünftigen Entsorgungspolitik kein Gegeneinander zweier sich ausschließender Alternativen geben, sondern es wird ein Miteinander zweier sich ergänzender technischer Möglichkeiten angestrebt. Die zügige Errichtung einer Wiederaufarbeitungsanlage behält weiterhin ihre Schlüsselfunktion im Entsorgungssystem.

Am 04. Februar 1985 hat der Aufsichtsrat der Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen eine wichtige Standortentscheidung für die erste kommerzielle Wiederaufarbeitungsanlage zugunsten des bayerischen Standorts Wackersdorf getroffen. Umfangreiche Diskussionen der Genehmigungsunterlagen mit der zuständigen bayerischen Genehmigungsbehörde und den eingeschalteten Gutachtern sowie in der Reaktorsicherheits- und Strahlenschutzkommission haben dann am 24. September 1985 zur ersten Teilgenehmigung der WA Wackersdorf geführt.

...

diese Teilgenehmigung ist - wie leider heute bei uns üblich - beklagt worden. In den ersten beiden Verfahren hat jedoch im Rahmen der anstehenden Entscheidungen der bayerische Verwaltungsgerichtshof die Klagen zurückgewiesen. Zwei Sätze aus der Urteilsbegründung erscheinen mir erwähnenswert, nämlich

(1) "Ohne der in dem Normenkontrollverfahren zu treffenden Hauptsacheentscheidung vorzugreifen, ermöglicht der gegenwärtige Sach- und Streitstand dieser Verfahren schon jetzt die Aussage, daß die Hauptsacheanträge der Antragsteller wahrscheinlich ohne Erfolg bleiben werden" und

(2) "die prinzipielle rechtspolitische Weichenstellung zugunsten einer Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen hat der Bundesgesetzgeber bereits im Jahre 1976 in Gestalt des § 9 a Abs. 1 des Atomgesetzes getroffen."

Seit Dezember 1985 laufen nun die Rodungsarbeiten in Wackersdorf.

Das Errichtungskonsortium für die Wiederaufarbeitungsanlage für Wackersdorf unter der Federführung der Kraftwerk-Union ist bereits im letzten Jahre gebildet worden. Nach meinen Informationen kann in den nächsten Wochen mit der Erteilung des Generalunternehmer-Auftrages an das Konsortium gerechnet werden. Damit erscheint der vorgelegte Zeitplan für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf realisierbar, nach dem Mitte der 90er Jahre die industrielle Wiederaufarbeitung in der Bundesrepublik Deutschland begonnen werden kann.

Ich möchte in diesem Zusammenhang noch auf eine Entwicklung hinweisen, die Besorgnis auslösen muß. Der Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern aus dem Jahre 1979 zur Entsorgung der Kernkraftwerke wurde noch von allen Regierungen in Bund und Ländern und den sie tragenden Parteien unterstützt. Leider ist dieser Grundkonsens nunmehr von einzelnen

...

Landesregierungen in Frage gestellt worden. Die Entsorgung mit Wiederaufarbeitung ist in der parteipolitischen Debatte umstritten. Die Bundesregierung sieht aber keinen Anlaß, von der durch langjährige Erfahrungen abgesicherten Entsorgungsstrategie abzugehen.

Gestatten Sie mir hier bitte noch eine Zwischenbemerkung. Manche Gegnerschaft gegen die Wiederaufarbeitung scheint sich vornehmlich aus der Gegnerschaft gegen die Brütertechnologie herzuleiten; denn ohne Wiederaufarbeitung gibt es natürlich keine langfristige Energieversorgung aus Brutreaktoren.

Brutreaktoren sind aber zur Zeit die einzige realistische Option - vielleicht wird auch die Fusion einmal eine weitere vergleichbare Option eröffnen -, die eine nichtfossile Energieversorgung für sehr lange Zeiträume eröffnet; Zeiträume, die nach Jahrhunderten zu messen sind. Und da muß es doch etwas verwundern, wenn die gleichen Leute

- einerseits die notwendige Sicherung für Jahrzehnte und auch Jahrhunderte bei der Endlagerung als Erblast für künftige Generationen beklagen,
- andererseits aber das in Jahrtausenden angesammelte Erbgut für diese Generationen - nämlich die fossilen Brennstoffe - bedenkenlos verheizen und gleichzeitig die langfristige Vorsorge für eine wirklich alternative - nämlich nichtfossile - Energiegewinnung mit aller Kraft blockieren!

Doch nun zurück zur Entsorgung selbst.
Ein weiterer Meilenstein der Verwirklichung der Entsorgung ist die überaus erfolgreiche Inbetriebnahme der Verglasungsanlage Pamela im Herbst letzten Jahres. Mit der Verglasung der hochradioaktiven Abfälle von Eurochemic wurde die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen der Industrie und dem Kernforschungszentrum Karlsruhe bei der Verfestigung flüssiger radioaktiver Abfälle zu endlagerfähigen Produkten technisch überzeugend demonstriert. Dies hat dazu geführt, daß nun auch

...

die große Menge der radioaktiven Abfälle der Eurochemic, die ursprünglich nach dem AVM-Verfahren verfestigt werden sollten, mit der Pamela verarbeitet werden. Darüber hinaus ist beabsichtigt, auch die hochaktiven Abfälle der WAK in Mol zu verfestigen.

Ein anderer Bereich des Entsorgungskonzepts bereitet uns jedoch zunehmend Sorge. Es ist die weiterhin ungeklärte Situation um die anstehende § 7-Genehmigung für die Plutonium-Verarbeitung in der Firma Alkem. Im April letzten Jahres hat nach umfangreichen Prüfungen durch Genehmigungsbehörde und Gutachter der Bundesminister des Innern eine bundesfachliche Stellungnahme an die hessischen Genehmigungsbehörden abgegeben. Danach steht aus sicherheitstechnischer Sicht einer Genehmigung für Alkem nichts im Wege; dennoch ist diese Genehmigung bis heute noch nicht erteilt worden. Diese ausstehende Genehmigung und anhängige Gerichtsverfahren über die Zulässigkeit des Alkem-Betriebs in der Übergangsphase zwischen der rechtmäßig erteilten Genehmigung zum Betrieb der Anlage nach § 9 und der aufgrund der 3. Novelle anstehenden Genehmigung nach § 7 schafft vermeidbare Probleme für die Firma Alkem und die dort Beschäftigten. Nachdem alle rechtlichen Voraussetzungen gegeben sind, sollte diese Lage bald durch eine zügige Bearbeitung und Erteilung der Genehmigung bereinigt werden. Dies ist auch deshalb geboten, weil alle Anstrengungen im Rahmen des Genehmigungsverfahrens darauf gerichtet sind, die sicherheitstechnische Lage in Hanau weiter zu verbessern.

Das Schlußglied der Entsorgungskette ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle. Sie wissen, daß wir bereits vor über 20 Jahren begannen, Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur geologischen Endlagerung in Salzformationen in der Asse aufzunehmen. Diese Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gehen

...

weiter. Zwei davon möchte ich besonders erwähnen, die beide gemeinsam mit dem amerikanischen Department of Energy durchgeführt wurden oder werden:

- der im letzten Jahr abgeschlossene sogenannte "Brine-Migration-Test" und
- der im letzten Jahr verabredete Versuch zur Demonstration der Einlagerung hochaktiver Glasblöcke. Hierbei werden speziell hergestellte Endlagerquellen mit Cäsium und Strontium eingelagert, um in einem gemeinsamen Test die Wirkung von Strahlung und Temperatur auf das umgebende Endlagermedium im Maßstab 1:1 zu untersuchen.

Für die Endlagerprojekte Konrad und Gorleben ist der gegenwärtige Stand folgender:
Die Untersuchung des Erzbergwerks Konrad auf seine Eignung zur Endlagerung nichtwärmeproduzierender radioaktiver Abfälle ist abgeschlossen. Das Planfeststellungsverfahren ist eingeleitet. Die Antragsunterlagen werden gegenwärtig fertiggestellt und die bisher vorliegenden Daten mit der Genehmigungsbehörde und den Gutachtern diskutiert. Nach dem Planfeststellungsbeschluß und der darauf folgenden Umrüstung der Anlage kann etwa ab Anfang der 90er Jahre mit dem Beginn des Einlagerungsbetriebs gerechnet werden.

Für den Bau eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle wurde in der Bundesrepublik Deutschland bereits 1979 der Standort Gorleben ausgewählt. Seitdem wird dort ein Erkundungsverfahren durchgeführt. Nach den bergtechnischen Untersuchungen wird jetzt mit der Errichtung eines Erkundungsbergwerks die entscheidende Phase begonnen. Wenn - wie nach den bisherigen Ergebnissen zu erwarten - die Eignung des Salzstocks für die geologische Endlagerung hochradioaktiver Abfälle durch die

...

bergtechnischen Untersuchungen bestätigt wird, soll 1992/93 das atomrechtliche Genehmigungsverfahren eingeleitet werden. Bei planmäßigem Verlauf dieses Genehmigungsverfahrens und der sich dann anschließenden Errichtung des Endlagerbergwerkes könnte mit dem Einlagerungsbetrieb in Gorleben noch vor dem Jahr 2000 begonnen werden.

Ein weiterer Schritt im Entsorgungskonzept für Leichtwasserreaktor-Brennelemente ist gerade vor einem Monat getan worden. Der Aufsichtsrat der DWK hat beschlossen, in Niedersachsen ein Genehmigungsverfahren für den Bau einer Pilotanlage zur Konditionierung von Brennelementen für die direkte Endlagerung einzuleiten. Diese Anlage soll ebenfalls in Gorleben errichtet werden. Bei zügigem Verlauf des Genehmigungsverfahrens und der sich anschließenden Experimente könnte so Mitte der 90er Jahre auch die direkte Endlagerung als Ergänzung zur Entsorgung mit Wiederaufarbeitung hinsichtlich der Brennelement-Konditionierung technisch abgesichert sein. Ein Forschungs- und Entwicklungsprogramm für die notwendigen Untersuchungen zur Endlagerung dieser Gebinde ist inzwischen im wesentlichen erstellt und wird unter der Federführung des Kernforschungszentrums Karlsruhe in den nächsten Jahren zu bearbeiten sein. Somit wären auch auf diesem Gebiet bis zur Jahrtausendwende alle Voraussetzungen erarbeitet, die eine industrielle Realisierung dieses Entsorgungsweges ermöglichen.

Lassen Sie mich zum Schluß noch mit einigen Worten auf die Zukunft des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung eingehen. Durch den Bau von Wackersdorf und die erfolgreiche Inbetriebnahme der Pamela wird die Verantwortung - wie angestrebt - weiter in den Bereich der Industrie übergehen. Dies beeinflußt natürlich auch das zukünftige Forschungs- und Entwicklungsprogramm des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung. Bei der Entsorgung von LWR-Brennelementen

...

werden sich die Arbeiten künftig auf staatliche Aufgaben wie Risikovorsorge und grundsätzliche sicherheitstechnische Fragestellungen konzentrieren. Hinzu kommen zukunftsorientierte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des Brennstoffkreislaufs für neue Reaktorlinien. Im vergangenen Jahr sind in umfangreichen Diskussionen mit dem Kernforschungszentrum Karlsruhe und der Industrie die entscheidenden Fragestellungen zur Entsorgung von Schnellbrutreaktoren definiert worden, die in diesem Jahr in Angriff genommen werden können. Ziel unserer Anstrengungen ist es, auch im Bereich des Brüterbrennstoffkreislaufs die notwendigen Entwicklungen durchzuführen, um gemeinsam mit unseren europäischen Partnern in der Schnellbrüter-Zusammenarbeit die notwendigen Erkenntnisse verfügbar zu machen, die eine europäische Demonstrationsanlage zur Wiederaufarbeitung von Schnellbrutreaktor-Brennelementen ermöglichen.

Meine Damen und Herren!
Dieser Versuch einer kurzen Bilanz des deutschen Entsorgungskonzepts zeigt ein Profil, das durch Licht und Schatten Konturen gewinnt. Von der wissenschaftlich-technischen Seite her sind erfreuliche Ergebnisse zu verzeichnen. Dazu hat das Projekt "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" wichtige Beiträge geleistet.

Auch die Umsetzung in den wirtschaftlich-industriellen Bereich hat beachtliche Fortschritte gemacht. Neue Aufgaben liegen noch vor uns. Hier ist vor allem die Wirtschaft gefordert, die aus ihrer eigenen Sicht und Zielsetzung notwendigen Schritte zu tun. Die Bundesregierung wird die weitere Ausgestaltung des Entsorgungskonzepts durch geeignete Maßnahmen begleiten im Einklang mit den Zielen, die durch die staatlichen Aufgaben im Atomgesetz und in der Forschungsförderung geprägt sind.

...

Nicht nachlassen dürfen wir in unseren Bemühungen, eine noch breitere Akzeptanz der Kernenergie durch Überzeugungsarbeit und vertrauensbildende Maßnahmen sicherzustellen. Davon dürfen wir uns auch durch die Aktionen einer Minderheit grundsätzlicher Neinsager nicht abhalten lassen. Gerade die Verantwortung für kommende Generationen erfordert hier rationale Entscheidungen und keine emotionalen Verweigerungen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das deutsche Entsorgungskonzept derzeit im internationalen Vergleich mit an der Spitze liegt: dies gilt weniger für die umgesetzten Mengen der zu entsorgenden Stoffe als vielmehr für die Qualität und Quantität der gründlich untersuchten und ausgetesteten Möglichkeiten zur Entsorgung. Die Zuverlässigkeit der Entsorgungswege aber ist und bleibt eine notwendige Voraussetzung für die Verantwortbarkeit der friedlichen Nutzung der Kernenergie!

TECHNISCH ERPROBTE ENTWICKLUNGEN DER KFK FÜR DEN EINSATZ IN DER WAW

(R. Kroebel, PWA-PL)

Meine Damen und Herren!

Mit der diesjährigen Veranstaltung - nach zwölf Jahren Projektarbeit - geben wir einen Überblick über unsere F+E-Arbeiten zur Entsorgung von LWR-Brennstoff. Die meisten unserer Ziele für die erste große Wiederaufarbeitungsanlage sind entweder bereits erreicht oder werden innerhalb der nächsten 1-2 Jahre erreicht sein. Um Ihnen dies zu belegen, sind die Vorträge so ausgewählt, daß Sie durch die Fachvorträge einen vertieften Einblick bekommen werden. Einige Entwicklungen, die der Vollständigkeit halber noch einmal erwähnt werden, wurden daher diesmal nicht in Fachbeiträgen wiederholt. Sofern auch diese Arbeiten Ihr Interesse finden, sollten Sie sich die Zusammenfassung des 5. Statusberichtes im KfK-Bericht 3740 beschaffen.

Wir verfolgen bei unseren Darstellungen jeweils den Weg eines Brennelementes durch die Wiederaufarbeitungsanlage, beginnend mit der Eingangsstufe, dem sogenannten Head-End mit Zerlegung, Auflösung und Abgasbehandlung, kommen dann zur Extraktion, wo die Wertstoffe Plutonium und Uran von Spaltprodukten gereinigt und voneinander getrennt werden. Die Ausgangsstufe - das Tail End - erforderte von Anfang an keine F+E-Arbeiten und fehlt daher in der Darstellung, denn die Nitratlösungen der Wertstoffe sollen ohne die Erzeugung der üblichen Feststoffe direkt an den Mischoxid-Brennelementhersteller abgegeben werden, in unserem Falle also an die ALKEM. Diese führt ihre F+E-Arbeiten selbst durch.

Zum festen Bestand unserer F+E-Arbeiten gehört jedoch die Abfallbehandlung, weiterhin anlagenübergreifend die Fernhantierungs- oder allgemeine Handhabungstechnik, die Werkstoffauswahl und die Prozeßkontrolle.

Unsere vom Umfang her stark zunehmenden Arbeiten zur Brüterbrennstoffwiederaufarbeitung werden in diesem Bericht nicht dargestellt, sondern erstmalig in 2 Jahren zum Schwerpunkt des nächsten Statusberichtes werden. Ebenso werden wir erst dann die seit 1984 vom Projekt Kernmaterialüberwachung (PKÜ) übernommenen Arbeiten besonders darstellen.

Die allgemeinen Ziele des Projektes sind seit Beginn mit dem Industriepartner abgestimmt und hinsichtlich der LWR-F+E-Arbeiten seit 1974 unverändert geblieben. Sie bestanden im wesentlichen in den Vorarbeiten für eine große deutsche, von der Industrie zu errichtende und zu betreibende Wiederaufarbeitungsanlage. Seit 1979 bestehen ein Zusammenarbeitsvertrag mit der DWK und ein Know-how-Pool sowie ein gemeinsames F+E-Programm für diese Anlage. Hierfür sind inzwischen die Würfel gefallen zugunsten einer Anlage bei Wackersdorf - die WAW -, Kreis Schwandorf in Bayern. Die erste Teilerrichtungsgenehmigung (TEG) wurde der DWK Ende September 1985 erteilt, die Bauarbeiten haben am 11. Dezember 1985 begonnen.

Unsere Ziele lassen sich am besten in einem Zieldreieck darstellen, in das hinein wichtige Entwicklungsschwerpunkte eingetragen werden können (Abb. 1).
Man sieht darauf, daß sich alle unsere Entwicklungen zwischen zwei oder drei Zielvorstellungen einordnen lassen und damit nicht nur auf ein Ziel hin zu optimieren sind.

Wir halten eine solche Zielstruktur, insbesondere in der Kerntechnik, aber auch immer mehr in verwandten Bereichen, für typisch und glauben, daß auch die Fortführung unserer

Arbeiten in Richtung auf die Schließung des Brennstoffkreislaufes für den schnellen Brüter ähnlich orientiert sein wird.

Zur Erfüllung unserer Ziele war und ist eine vielfältige Infrastruktur, ausgehend vom Labor über Teststände bis zum inaktiven Technikum und zur aktiv betriebenen Anlage notwendig, wobei die Arbeit der KfK im allgemeinen vor oder nach dem 1:1 Prototyp an die DWK/WAK übergeben und von dieser weiterbetreut bzw. betrieben wird.

Anhand der Abbildung 2 möchte ich dies etwas näher erläutern. Zugeordnet zu Teilprojekten erscheint eine Vielzahl zum Teil wohlklingender Namen von 70 Testanlagen, wobei Ihnen in diesem Vortrag nur die Anlagen der drei unteren Spalten mit den höchsten Reifegraden der Entwicklung halbtechnisch aktiv, technisch inaktiv und technisch aktiv vorgestellt werden sollen. Alle Vorstufen gehören zur Infrastruktur unserer Arbeiten, ohne die die Erreichung solcher Reifegrade allerdings nicht möglich wäre.

Im Teilprojekt Head-End sind folgende Entwicklungen schon für heiße Anlagen übernommen worden:
Aus Abbildung 3 geht hervor, daß 1975 das erste WAK-Jodfilter, dessen Entwicklung bereits vor dem Projektbeginn anfing, in den aktiven Betrieb übernommen werden konnte und sich seitdem nur wenig modifiziert bewährt hat. Natürlich lag es da nahe, dieses Prinzip, allerdings apparatetechnisch durch die Versuche in der PASSAT-Anlage wesentlich verbessert und auf Fernhantierungstechnik umgestellt, auch für die WAW-Planung zu übernehmen. Die PASSAT-Anlage wurde weiterhin zum Vorbild für die Abgasfeinreinigung in der PAMELA-Verglasungsanlage der DWK in Mol (ohne Jodfilter). In dieser Anlage wurden Rückhaltefaktoren verifiziert, die um 4-5

Größenordnungen höher liegen als die zulässigen Abgabewerte es verlangen. Hiermit dürfte die Qualifizierung auch für die WAW gesichert sein.

Die kombinierte Anlage WÄSCHE/PASSAT wird noch für die Planung der WAW zusammen mit aktiven Tests der WAK die erforderlichen Daten für die Jodrückhaltung im Head-End und auch für die Rückhaltung der durch Spontanspaltung neu gebildeten kurzlebigen Jodisotope aus dem hochaktiven Abfallbereich erbringen können. BEATE schließlich hat uns bis dahin nicht verfügbare Daten zur Aerosolentstehung und Abscheidung geliefert, die direkt in die Anlagenplanung der WAW Eingang finden.

Obwohl die Rückhaltung des Kryptons nicht als strahlenschutzmäßig erforderlich angesehen wird und auch noch nicht Stand der Technik ist, haben wir in KfK jedoch schon frühzeitig auch hierfür inaktiv in halbtechnischem Maßstab Teststände betrieben (TTR-Verfahren) bzw. betreiben sie noch (R-12-Waschverfahren). Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß die WAW eine Versuchsanlage nach einem der getesteten Verfahren erhalten kann.

Für die WAK wurde von 1976-81 eine Ingenieurplanung mit Namen AZUR auf der Basis des Tieftemperaturrektifikationsverfahrens erarbeitet, die mit einer Baugenehmigung abschloß. Die Anlage selbst wurde an der WAK jedoch nicht verwirklicht. Auch diese Planung steht für die WAW zur Verfügung.

Abb. 3 zeigt noch einmal die KfK-Entwicklungen zum Head-End und ihren zeitlichen Ablauf mittels Balkenplan sowie ihre Einführung in den aktiven Betrieb, soweit dies schon erfolgt ist. Auf den Abb. 3-7 bedeuten ein senkrechter Strich am linken Ende des Balkens die Aufnahme der Entwicklung, ein

Kreis die KfK-seitige Erreichung des Ziels. Ohne markierten Beginn sind Arbeiten vor Projektaufnahme. Pfeile nach dem Kreis zeigen die aktive Erprobung bzw. den Betrieb des Verfahrens.

Zur Sicherstellung des abgetrennten Krypton-85 bieten wir sogar drei Lösungen an, nämlich die Druckgaslagerflasche für eine Lagerdauer von ca. 10 Halbwertzeiten (128 Jahre), die drucklose Einbettung in Metalle und die irreversible Einbettung in Zeolithe. Auch unter diesen Verfahren kann nunmehr gewählt werden.

Betrachten wir nunmehr die Extraktion zunächst in der Übersicht auf Abbildung 2. Der Schwerpunkt unserer Entwicklungen liegt hier zweifellos in der Anwendung elektrolytischer Verfahren, die die Möglichkeit bieten, den Prozeß nicht nur regeltechnisch eleganter zu fahren, sondern auch die Einbringung von Salzen in den Prozeß und damit mittelaktive Abfälle zu vermeiden. Zudem können die Plutoniumverluste drastisch gesenkt werden.

Da Pulskolonnentechnik in der WAK nicht einsetzbar ist, andererseits die WAW Pulskolonnen erhalten soll, mußten wir die aktive Testanlage PUTE bauen, die in der gleichen Größenordnung Versuche gestattet, wie sie den Pu-Reinigungszyklen der WAW entsprechen. Sie enthält die Verfahrenseinheiten ELKE und ROXI, die im Verbund getestet werden können.

Technisch inaktiv und im Verbund mit dem von WAK betriebenen Uranextraktionszyklus (UEZ) mit 1:1 Komponenten können die Komponenten 1 B-ELKE und 1 B-ROXI entwickelt und im Uranbetrieb getestet werden. Damit sollte die positive Entscheidung für die WAW möglich sein, sobald die Versuche erfolgt sind.

Die Anlage gestattet, die Elektrodenanordnung und die Fließverhältnisse experimentell zu bestimmen.

PUSTA schließlich ist ein Testbett für den scale-up von Pulskolonnen allgemein, im besonderen jedoch für extreme Phasenverhältnisse, wie sie seinerzeit rechnerisch nicht beherrscht wurden, um z.B. das Tritium durch Rückwäsche auf den Head-End-Wasserkreislauf zu beschränken und damit die Ausbreitung auf die Gesamtanlage zu verhindern.

Die Radionuklidtechnik (RN-Technik) wurde im KfK soweit qualifiziert, daß sie die z.T. anders gar nicht meßbaren Zustandsgrößen von Extraktionsapparaten in Realzeit erfaßt und dies auch an undurchsichtigen Metallkonstruktionen, wie den später zu prüfenden 1:1 Komponenten der WAW, gestattet.

Die technisch aktive Reifestufe haben schon 1978 für den 2. Zyklus und erneut 1984 auch für den 1. Zyklus die elektrolytischen Mehrphasenmischabsetzer (EMMA) erreicht. Darüber wird ein Vortrag am Nachmittag gehalten. Für diese erfolgreiche Entwicklung wurde der Günther-Wirths-Preis erstmals vor 4 Jahren verliehen. Das Hafnium als Werkstoff und als heterogenes Neutronengift findet sowohl im Auflöserbereich als auch in der Extraktion seine Anwendung in der WAW.

Abbildung 4 gibt wie vorher schon im Head-End den Ablauf unserer Entwicklungen wieder. 1 B-ELKE und ROXI erscheinen hier nicht, weil sie von DWK/WAK selbst betreut werden.

Wenden wir uns nun Fragestellungen der Abfallbehandlung zu (Abb. 2). Die Denitrierung von mittelaktivem Abfall (MAW) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die Menge an salzhaltigem MAW deutlich, nämlich um den Anteil der freien Säure, vermindern könnte. Sie war deshalb vor zehn Jahren dringend gefordert, schien im Laufe der Planung entbehrlich und wird jetzt wieder als Option betrachtet. Die inaktiven Versuche

sind in einem Maßstab und in Originalapparaturen erfolgt, die ohne weiteres den Übergang in die Planung der aktiven Anlage zuließen.

Die Entwicklung des Verfahrens der Naßverbrennung, die aus Kostengründen nur für teuer zu beseitigende oder durch ihren Plutoniumgehalt wertvolle brennbare Abfälle in Frage kommt, lief über die inaktive Laboranlage (ILONA) zur aktiven Laboranlage (ALONA). Mit dieser wurden in der Eurochemic in Mol ca. 1 Tonne Abfälle verbrannt und aus diesen ca. 6 kg Plutonium, das sind ca. 95 %, zurückgewonnen.
Was noch aussteht, ist der Schritt zur technischen Betriebsanlage und die Lösung einiger Werkstofffragen wegen der aggressiven Chemie des Verfahrens. Auch hierzu wird ein eigener Fachvortrag am Nachmittag mehr Einzelheiten darstellen.

Das CECE-Verfahren der Isotopenanreicherung des Tritiums CECE = Combined Electrolysis Catalytic Exchange) würde es gestatten, die in der Extraktion durch die PUSTA-Kolonne zurückgehaltene Tritiumaktivität und diejenige aus dem hochaktiven Abfall (HAW) wesentlich weiter aufzukonzentrieren. Das Konzentrat könnte vermarktet oder in einer vergleichsweise teuren Matrix verfestigt werden. Das Verfahren ist im gegenwärtigen Konzept jedoch noch nicht verankert.

Damit kommen wir zur Schmelzer-Testanlage VW-1 zur Verglasung hochaktiver Abfälle. Sie ist bereits die 4. Anlage dieser Art und hat die antizipierte Kapazität und den Durchsatz für die Anlage der WAW.
Die vorhergehende Anlage VA-3 hatte die kalten Tests erst bei uns und dann in der PAMELA (Pilotanlage Mol zur Erzeugung lagerfähiger Abfälle) in Mol ermöglicht. Zu diesem Themenkreis folgen heute nachmittag zwei Spezialvorträge mit interessanten Einzelheiten zum Verfahren und Produkt. Die HAW-Verglasung ist die bisher einzige Entwicklung, für die

eine eigene aktive Demonstrationsanlage gebaut wurde, die von der DWK in Mol betrieben wird. Die Ergebnisse des aktiven Betriebs seit Anfang Oktober 1985 dürften ausreichen, diese Technologie nicht nur für die WAW, sondern auch im Ausland durch Lizenzvergabe einzusetzen.

Zuletzt soll noch eine KfK-Entwicklung vorgestellt werden, die weitgehend in der Zeit vor 1974, d.h. vor Projektbeginn durchgeführt wurde und auch im KfK betrieblich seit 1971 eingesetzt war, nämlich die Bituminierung mittel- und schwachradioaktiver Abfälle mittels Extruder. Mit KfK-know-how wurde die Eurobitum-Anlage bei Eurochemic in Mol errichtet und 1978 in Betrieb genommen. In fünf Jahren wurden ca. 12000 200-l Fässer mit MAW produziert. Das Abfallvolumen hätte durch Zementierung etwa 40000 Faß betragen, so daß hier die Bituminierung für eine oberirdische Bunkerlagerung von ca. 50 Jahren die günstigere Alternative war. Eine systemidentische Anlage nach KfK-Eurochemic-know-how wurde 1983 für die japanische Firma PNC in Betrieb genommen, und 1985 wurden weitere drei Anlagen für die französischen WA-Anlagen in La Hague und Marcoule bestellt. Der zeitliche Ablauf der Entwicklung zur Abfallbehandlung ist in Abb. 5 dargestellt.

Unsere zwei letzten Teilprojekte Fernhantierung/Werkstoffe und Prozeßkontrolle dienen den 3 Hauptentwicklungsgebieten, die bisher dargestellt wurden, im wesentlichen als technische Infrastruktur. Gerade hier ist die Zahl der Teststände bzw. Testkreisläufe besonders groß. Nur wenige davon lassen sich exemplarisch darstellen, jedoch werden einige weitere in den Vorträgen der Institutsleiter sicher ihre gebührende Erwähnung finden.

Abbildung 2 gibt die Übersicht.
TINA war die erste Testanlage zum Entwickeln fernhantiert auswechselbarer Kupplungen für die Verfahrenstechnik und die

Elektrotechnik und damit die Stammutter der von DWK später eingeführten FEMO-TECHNIK, die von DWK selbst entwickelt wird.
Für die neue DWK-Technik sind auch die elektrischen Master-Slave-Manipulatoren (EMSM) wichtige Ergänzungen.

Ein anderer Ansatz zur Fernhantierung radioaktiver Komponenten liegt in der Interventionsboxen-Technik (IBO), Reparaturboxen, in die defekte Teile fernbedient eingezogen werden und dann teils von Hand, teils fernbedient gewartet werden können. Ein dritter Weg ist die altbekannte Heißzellentechnik; jedoch mit fernhantiert lös- und austauschbaren Teilen, wie sie für die PAMELA-Ofenzelle von uns entwickelt wurden und zur Anwendung kamen.
Eine Sonderentwicklung stellt unsere mobile Filterkompaktierpresse MOKO dar, die in KfK aktiv eingesetzt wird. Der zeitliche Ablauf dieser Vorhaben ist in Abb. 6 dargestellt.

In unserem Teilprojekt Prozeßkontrolle sind alle analytischen Datenverarbeitungs- und Automatisierungsvorhaben sowie die Methoden und die Apparateentwicklung für die Kernmaterialüberwachung vereinigt. Entsprechend vielfältig sind daher auch die Ergebnisse bisheriger Arbeiten.

Beginnen wir mit dem Hybridgerät. Es wurde aus dem bereits betriebenen K-Kantenabsorptionsphotometer entwickelt durch gleichzeitige Röntgenfluoreszenzanalyse in derselben Probe. Dies erlaubt Daten für die Prozeßkontrolle und gleichzeitig auch für die Kernmaterialüberwachung zu gewinnen. Es besteht ein großes Interesse der internationalen Überwachungsbehörden an diesem Gerät wegen der schnellen verfälschungssicheren quantitativen Analyse der Eingangslösung.

Der α-Monitor erlaubt aus Prozeßlösungen direkte Messungen des α-Gehaltes und ist für die Prozeßkontrolle daher ein wichtiges, auch in der WAK probehalber eingesetztes, Meßinstrument.

Photometrie in Verbindung mit dem Einsatz von Glasfaser und Laser führte zur Entwicklung des Lichtleiter-Laserphotometers. Es ermöglicht bei Verwendung von Durchfluß- Meßküvetten und in Kombination mit einer Leitfähigkeitsmessung die unmittelbare Bestimmung von U- und Pu-Wertigkeitsanteilen sowie der Säurekonzentration in heißen Prozeßlösungen. Zur Qualifizierung unserer Neutronenmeßgeräte als auch andererseits zum Nachweis des Vorhandenseins der Hafnium-Siebböden als Neutronengift, zur Ermittlung von Pu-Ablagerungen und zur laufenden Überwachung der Spaltstoffverteilung in Pulskolonnen wurde die Neutronen-Monitortestanlage aufgebaut, so daß wir nicht nur auf theoretische Rechenwerte, sondern auch auf experimentell abgesicherte Meßwerte zurückgreifen können.

Für unsere Verglasungsaktivitäten in der inaktiv betriebenen 1:1 Testanlage des keramischen Schmelzofens für PAMELA und VW-1 ist ein Datenerfassungssystem im Aufbau, dessen Betrieb uns und hoffentlich später auch in ähnlicher Weise der aktiven WAW-Anlage viel Zeit spart und außerdem die Prozeßkontrolle wesentlich erleichtert.

Weitere DV-Systeme betreffen die Prozeßkontrolle des 1. Extraktionszyklus und des 2. Uranzyklus der WAK mit Namen PRODES sowie ein DV-System für die Analytik der WAK genannt DIANA. Beide Systeme wurden vor einem Jahr der WAK übergeben und auch schon im 5. Statusbericht an diesem Ort vorgestellt. Inzwischen wird DIANA zum System KALAU erweitert.

Mit Hilfe dieser im aktiven Betrieb arbeitenden Systeme versuchen wir zusätzlich zur Prozeßkontrolle eine sogenannte Near Real Time Accountancy-Methode (NRTA) für die Kernmaterialüberwachung zu qualifizieren, bei deren Gelingen auf einen Teil der sonst nötigen außerordentlich teuren Inventuren verzichtet werden kann. Teuer deshalb, weil Aufarbeitungszeit verloren geht, die nicht wieder aufgeholt werden kann. Wir messen dieser Methode daher eine prinzipielle Bedeutung für die WAW zu.

Das DV-System KADABRA schließlich wurde für unsere HDB entwickelt, um die Buchführung über die Abfallgebinde auch im Hinblick auf ihre spätere Endlagerung modern zu gestalten. Bis wir endlagern können, ist der Bestand an Gebinden möglicherweise auf ca. 10^5 angewachsen, und eine Buchhaltung per Bleistift wäre hoffnungslos überfordert. Überdies eignet sich das System prinzipiell wahrscheinlich auch für die Abfallbuchführung des gesamten Bundesgebietes einschließlich der späteren Endlagerstätten Konrad und Gorleben.

Zum Schluß meiner Darstellung kommen wir zur Familie der aktiven und/oder passiven Neutronenmonitore bzw. -meßgeräte. Das bekannteste dürfte der für die WAW aus Sicherheitsgründen unerläßliche Brennelementmonitor (BEM) sein. Er kann durch Vergleich zwischen aktiver und passiver Neutronenmessung den Restspaltstoffgehalt von Brennelementen unbekannter Herkunft experimentell bestimmen und dient als Sicherheit, um die Anlage vor ungewollten Kritikalitäten im Head-End zu bewahren. Die zwei letzten Vorträge unserer Tagung morgen nachmittag werden sich speziell mit diesen Entwicklungen befassen.

Eine neuere Entwicklung aus der Reihe der Neutronenmeßgeräte ist unser z.Zt. in der WAK zur aktiven Erprobung eingesetzter Hülsenmonitor HÜMO, der den Spaltstoffrestgehalt der ausgelaugten Hülsen erfassen soll.

Der auf passiver Neutronenmessung in Antikoinzidenz basierende Faßmonitor ist bereits bei HDB als Betriebsgerät eingebaut und hat in den vergangenen Jahren an einem europäischen Interlaboratoriumstest teilgenommen. Der zeitliche Ablauf der Entwicklungen zum Teilprojekt Prozeßkontrolle ist in Abbildung 7 zusammengefaßt.

Meine Damen und Herren, die Zahl der nunmehr fertigen oder fast fertigen Produkte der Projektarbeiten aus zwölf Jahren kann nur noch an Hand von Tabellen übersichtlich dargestellt werden, was in den Abbildungen 2-7 versucht wurde. Sie können aus dem zeitlichen Ablauf unschwer erkennen, daß Verfahrensentwicklungen von der Konzeption bis zum aktiv getesteten F+E-Produkt 8-10 Jahre, bei komplizierten Verfahren evtl. bis 15 Jahre benötigen und dabei, wie in Abb. 2 dargestellt, bis zu sechs Stadien steigenden Reifegrads durchlaufen müssen. Die Kosten für grundlegend neue Verfahrensentwicklungen können dann auch höher sein als die Investitionssumme der ersten aktiven Betriebsanlage. Daher kommt der kritischen Auswahl der Verfahren spätestens nach dem 3. Reifegrad (halbtechnisch inaktiv) wegen der exponentiell steigenden Kosten eine hohe Bedeutung zu.

In der Abbildung 2 ist noch eine Testanlage in der Rubrik halbtechnisch aktiv angegeben mit Namen HEZA. Dies ist die geplante Heißzellenanlage, eine Infrastrukturanlage, in der aktive Tests aus allen Bereichen der Teilprojekte für die Fragestellungen der Brüterwiederaufarbeitung möglich sein sollen. Die der WAK entsprechende Pilotanlage existiert in der Bundesrepublik nicht und wir können nur hoffen, dafür in der TOR-Anlage des CEA in Marcoule einen leider geographisch sehr entfernten Ersatz zu bekommen.

Wie unsere Arbeiten zum Brüter aufwandsmäßig weitergehen sollen, zeigen die folgenden Darstellungen auf den Abbildungen 8 und 9, die die Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft

des Projektes graphisch nach Mannjahren bzw. Finanzaufwand aufzeigen.

Mit den bisher im KfK-Rahmen seit 1974 aufgewendeten 2700 Mannjahren, entsprechend etwa einem Sechstel des Gesamt KfK-Aufwandes der letzten 12 Jahre, haben wir gemeinsam mit der DWK durch ihren WAK-Betrieb oder durch DWK-eigene ebenfalls sehr hohe F+E-Leistungen, hauptsächlich im Bereich der 1:1 Prototypen im Head-end und der Extraktion sowie der FEMO-Technik alle Grundlagen geschaffen, die zur Planung und zum Bau der WAW notwendig sind bzw. bei Back-up-Lösungen noch sein könnten. Eine gewisse Kapazität an planungs- und baubegleitenden F+E wird weiterhin notwendig werden, was im Schaubild 8 und 9 für PWA unter LWR angedeutet ist. Diese Angaben sollten jedoch nicht numerisch exakt verstanden werden, zumal da die Planer hierzu noch nicht gehört worden sind.

Mit der Projektarbeit seit 1974, zum Teil auch schon vorher, sind dabei einige grundsätzlich oder aber in ihrer spezifischen Ausführung neue Vorrichtungen und Verfahren entstanden, die auch weltweit Interesse fanden. Diese möchte ich noch einmal besonders hervorheben und den Mitarbeitern des Projektes für diese herausragenden Arbeiten danken, deren rechtliche Absicherung von unserer Patentabteilung m.E. ebenfalls hervorragend bewältigt wurde (TABELLE 1).

Leider bleiben in einer solchen Darstellung natürlich viele Infrastrukturvoraussetzungen ungenannt, ohne die diese Arbeiten nicht möglich gewesen wären. Andere Arbeiten wiederum, die ursprünglich anderswo initiiert wurden und z.T. sogar nur durch uns zur Reife geführt werden konnten, sind hierbei in der Darstellung ebenfalls benachteiligt, weshalb ich sie in einer zweiten Tabelle erwähnen möchte (TABELLE 2). Hier fallen zwei Tatsachen auf, nämlich erstens ist die Liste länger und 2. sind die Hälfte dieser Entwicklungen

zuerst in USA begonnen worden. Davon sind die meisten leider dort durch die WA-Politik der USA benachteiligt und eingestellt worden, während wir dank unserer WA-freundlichen Politik des Bundes diese Entwicklungen inzwischen z.T. in die höchste Reifestufe "technisch aktiv" überführen können.

Hiermit möchte ich meinen einführenden Überblick über die KfK-Arbeiten zur WAW abschließen und das Podium für die Fachbeiträge freigeben, die auch einige Arbeiten der DWK darstellen und die Ihnen heute und morgen einen umfassenden, wenngleich auch nicht annähernd vollständigen Überblick geben werden. Zusätzlich zu dem schriftlichen Bericht dieser Tagung wird es noch ein Sonderheft der KfK-Nachrichten (Heft 2/86) geben, dem interessierte Leser weitere Ergebnisse unserer Arbeiten entnehmen können. Wie eingangs betont, haben wir die Vorträge des 5. Statusberichtes diesmal nicht wiederholt. Diese wurden in KfK-Bericht Nr. 3740 zusammengestellt.

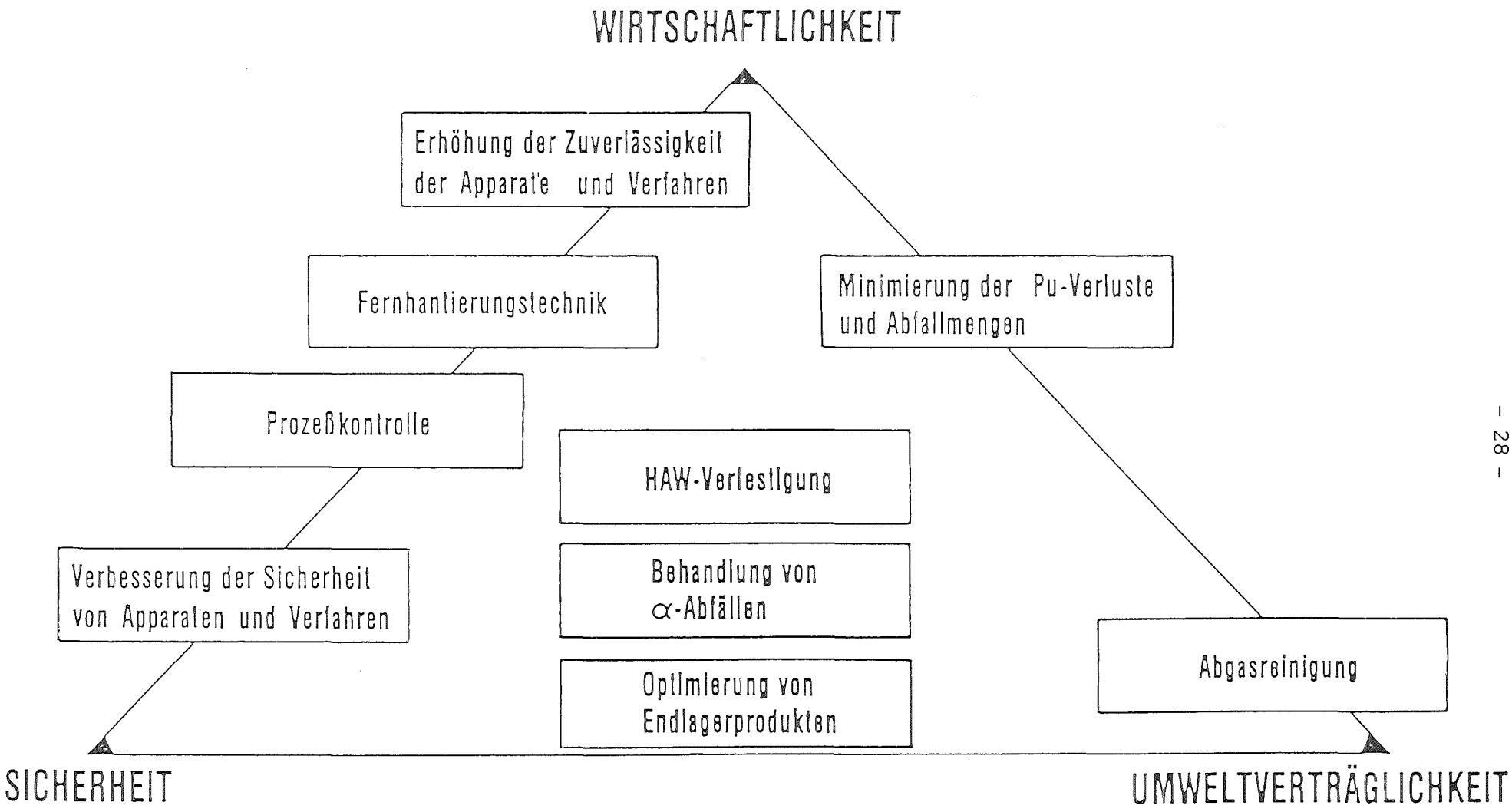

WIRTSCHAFTLICHKEIT
Erhöhung der Zuverlässigkeit der Apparate und Verfahren
Fernhantierungstechnik
Prozeßkontrolle
Verbesserung der Sicherheit von Apparaten und Verfahren
HAW-Verfestigung
Behandlung von α-Abfällen
Optimierung von Endlagerprodukten
Minimierung der Pu-Verluste und Abfallmengen
Abgasreinigung
SICHERHEIT
UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

ABBILDUNG 1

MAßSTAB	TEILPROJEKTE				
	HEAD-END	EXTRAKTION	ABFALLBEHANDL.	FERNHANTIERUNG WERKSTOFFE	PROZEßKONTROLLE
LABOR AKTIV	MILLI VOLOX	MILLI MINKA LABEX	MAW-ZELLEN KERAMIKLINIE.		HAW-ANALYTIK MILLI-ANALYTIK ICP-EMISSION SPEKTROMETER
TESTSTAND NAKTIV	Kr. IMPLATION Kr.ZEOLITHVERF.	IRB-KOLONNE PETRA	MAW-SPLITTING HAW-PULVERTECH.	PAULA	TAMARA
HALBTECHN. NAKTIV	HET,TED ADAMO REDUKTION KRETA	UTE	VA-2 ILONA DENITRIERUNG	TINA EMSM-2 HEZA-MODUL	
HALBTECHN. AKTIV	(HEZA)	PUTE (ELKE, ROXI) HAFNIUM (n-GIFT) (HEZA)	CECE ALONA (HEZA)	IBO MOKO (HEZA)	HYBRIDGERÄT α-MONITOR LASER-PHOTOMETER n-MONITORTEST (HEZA)
TECHNISCH NAKTIV	PASSAT BEATE WÄSCHE	RN-TECHNIK PUSTA ROXI 1B-ELKE, KOMET	SCHMELZER TESTANLAGE VA 3 + VW-1	PAMELA MOCK-UP FEMO-MODUL	VERGLASUNGS-DV-SYS
TECHNISCH AKTIV	WAK-JODFILTER PAMELA-ABGAS (AZUR)	WAK-EMMA (I + II) WAK ROXI	PAMELA (SCHMELZERZELLE SCHWEIßSTAND) EUROBITUM	PAMELA FERNHANTIERUNG OFENZELLE	PRODES DIANA (-KALAU) KADABRA BEM FAßMONITOR HÜMO α-MONITOR

PWA / PL 3/86

ABBILDUNG 2 : TESTANLAGEN FÜR F + E-ARBEITEN GEORDNET NACH STEIGENDEM REIFEGRAD, STAND 1986

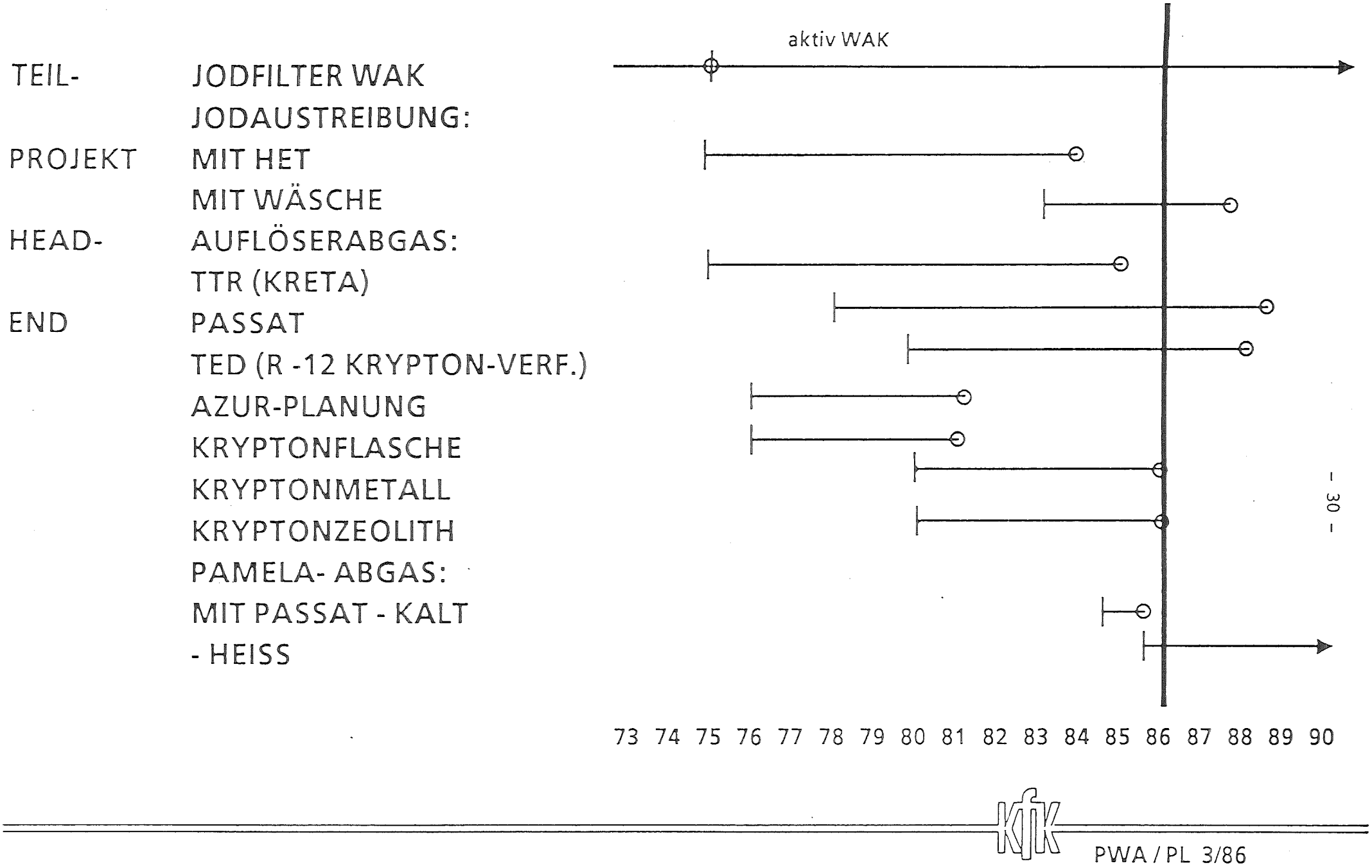


ABBILDUNG 3: TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES KfK FÜR DIE WAW

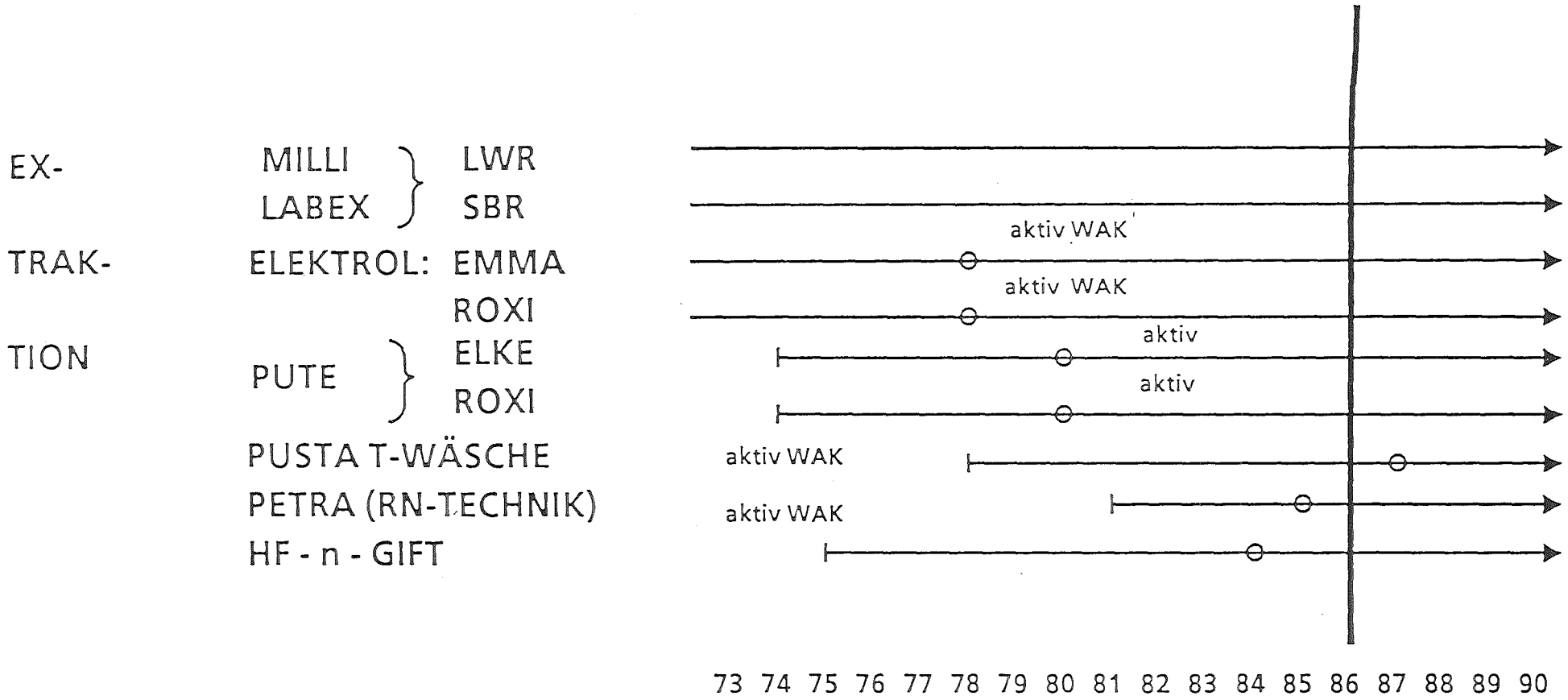
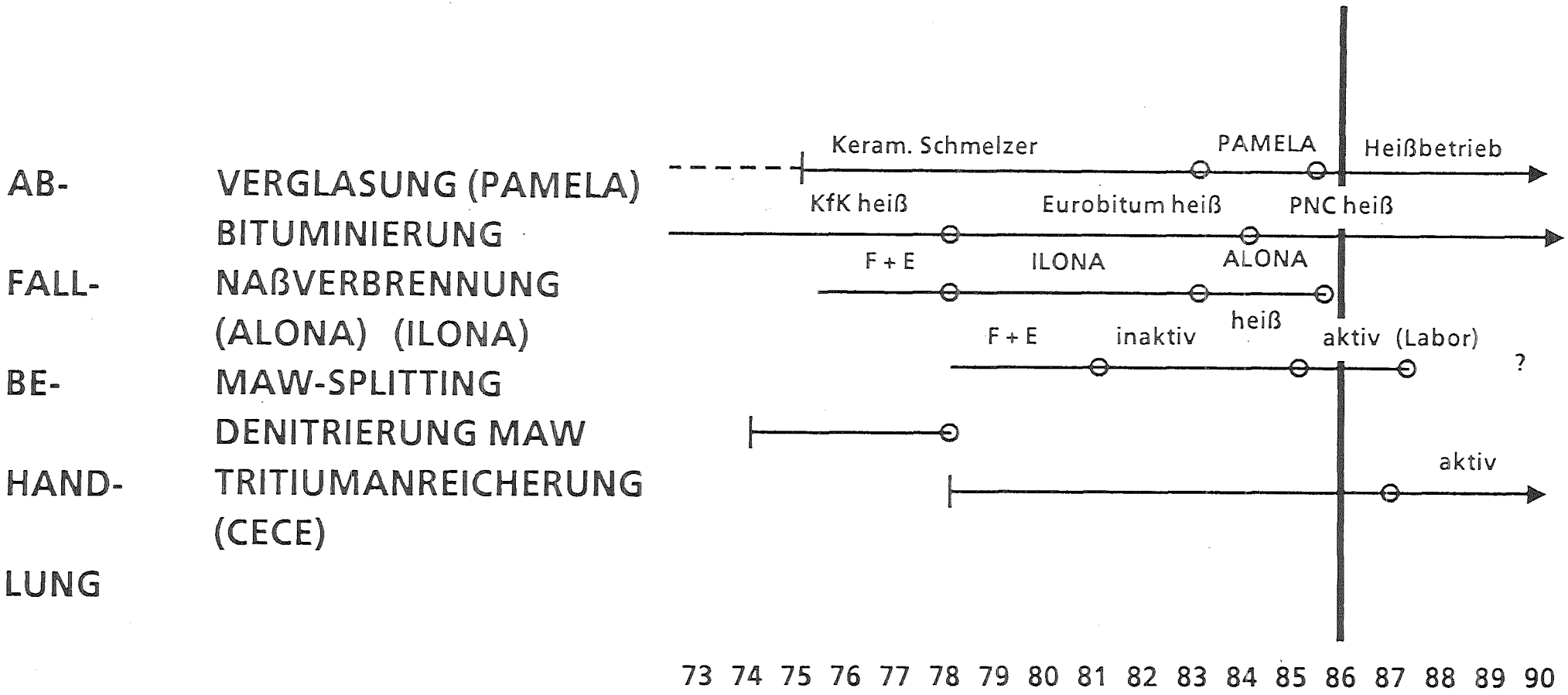


ABBILDUNG 4: TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES KfK FÜR DIE WAW



PWA / PL 3/86

ABBILDUNG 5: TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES KfK FÜR DIE WAW

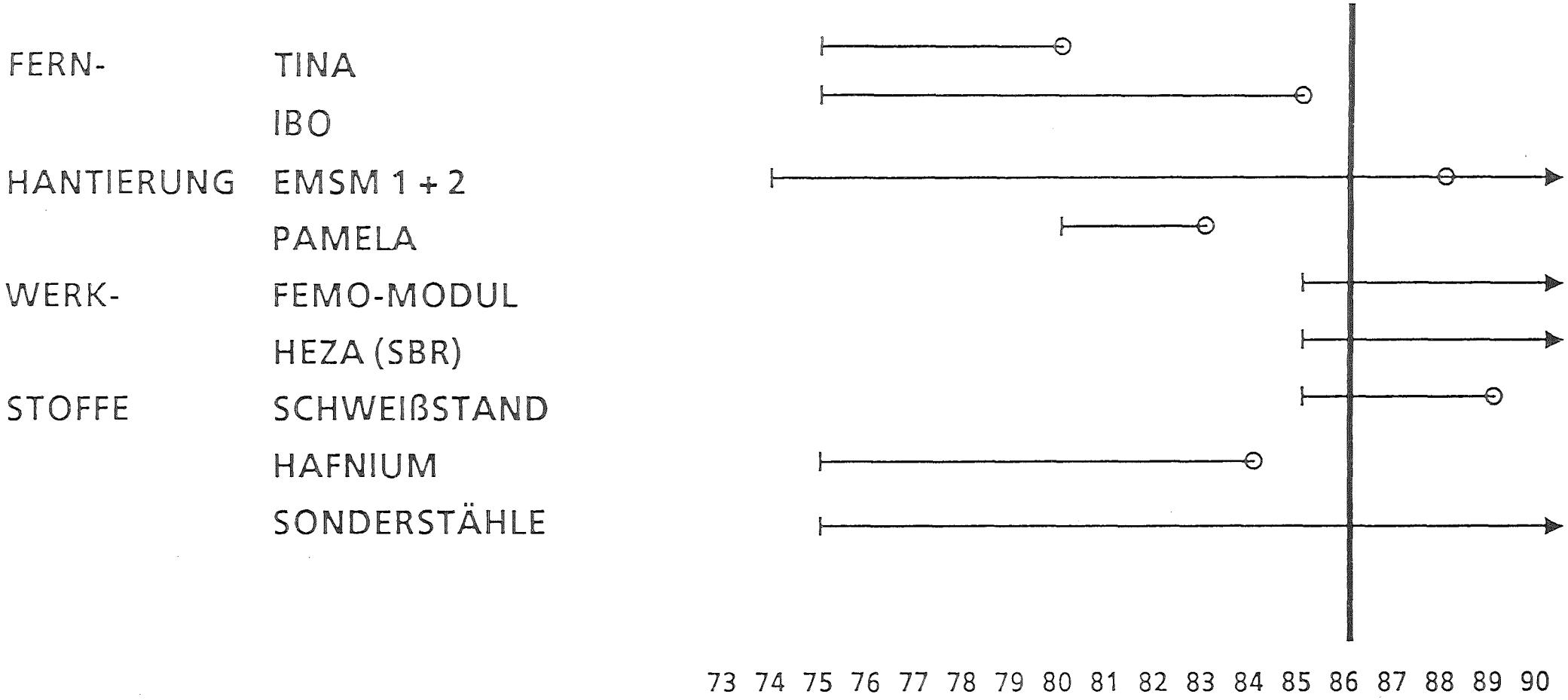
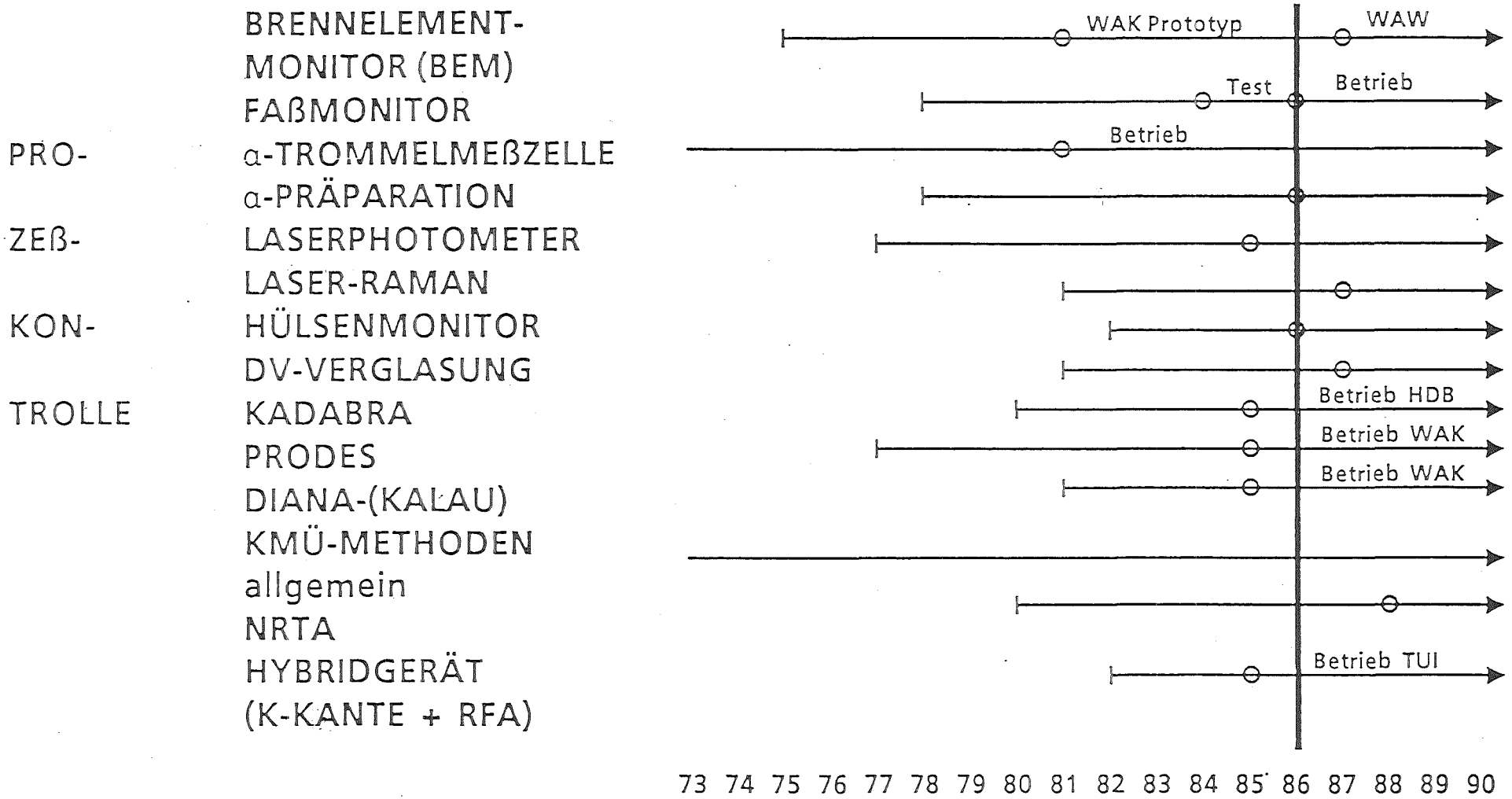
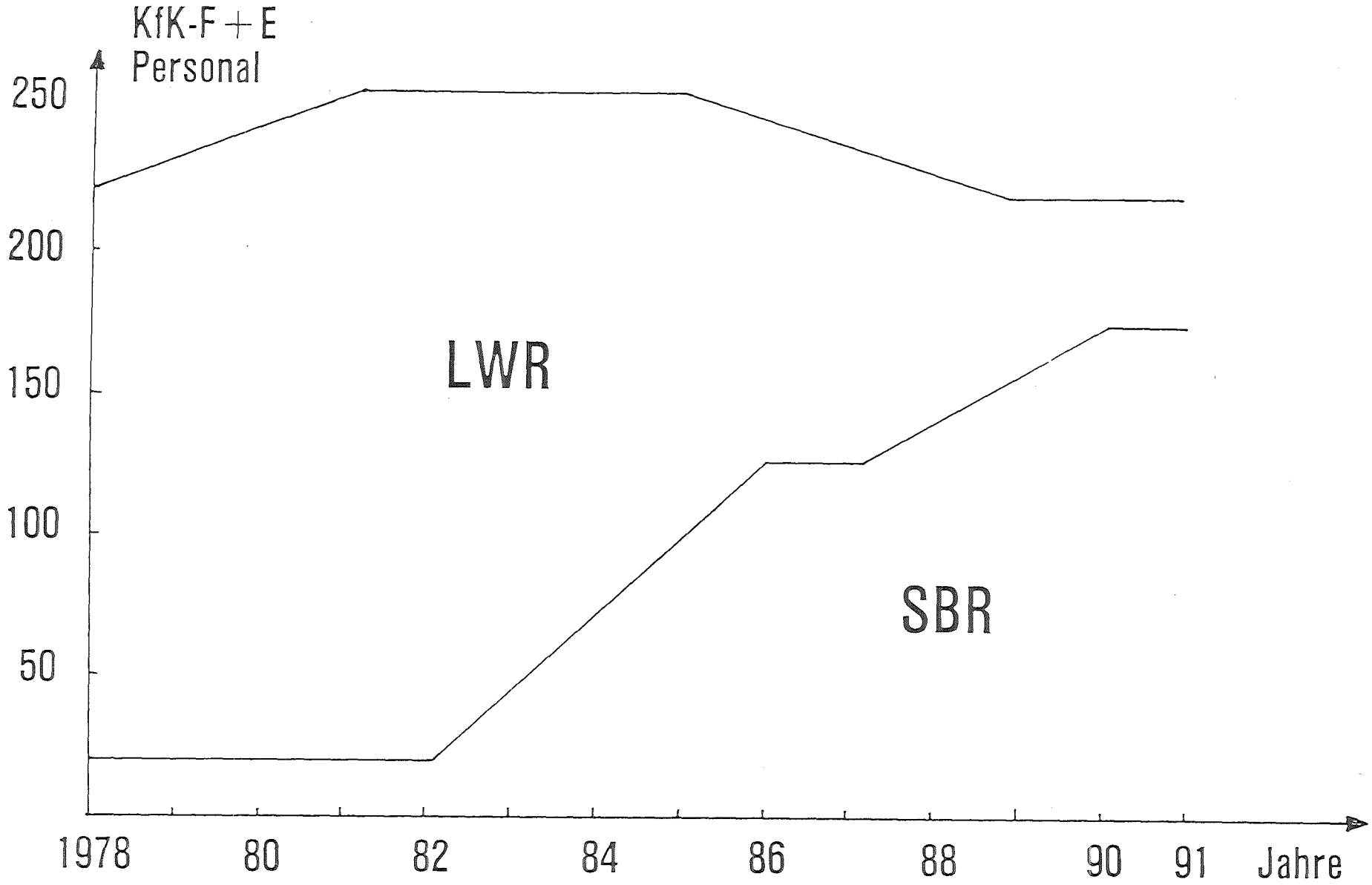


ABBILDUNG 6: TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES KfK FÜR DIE WAW



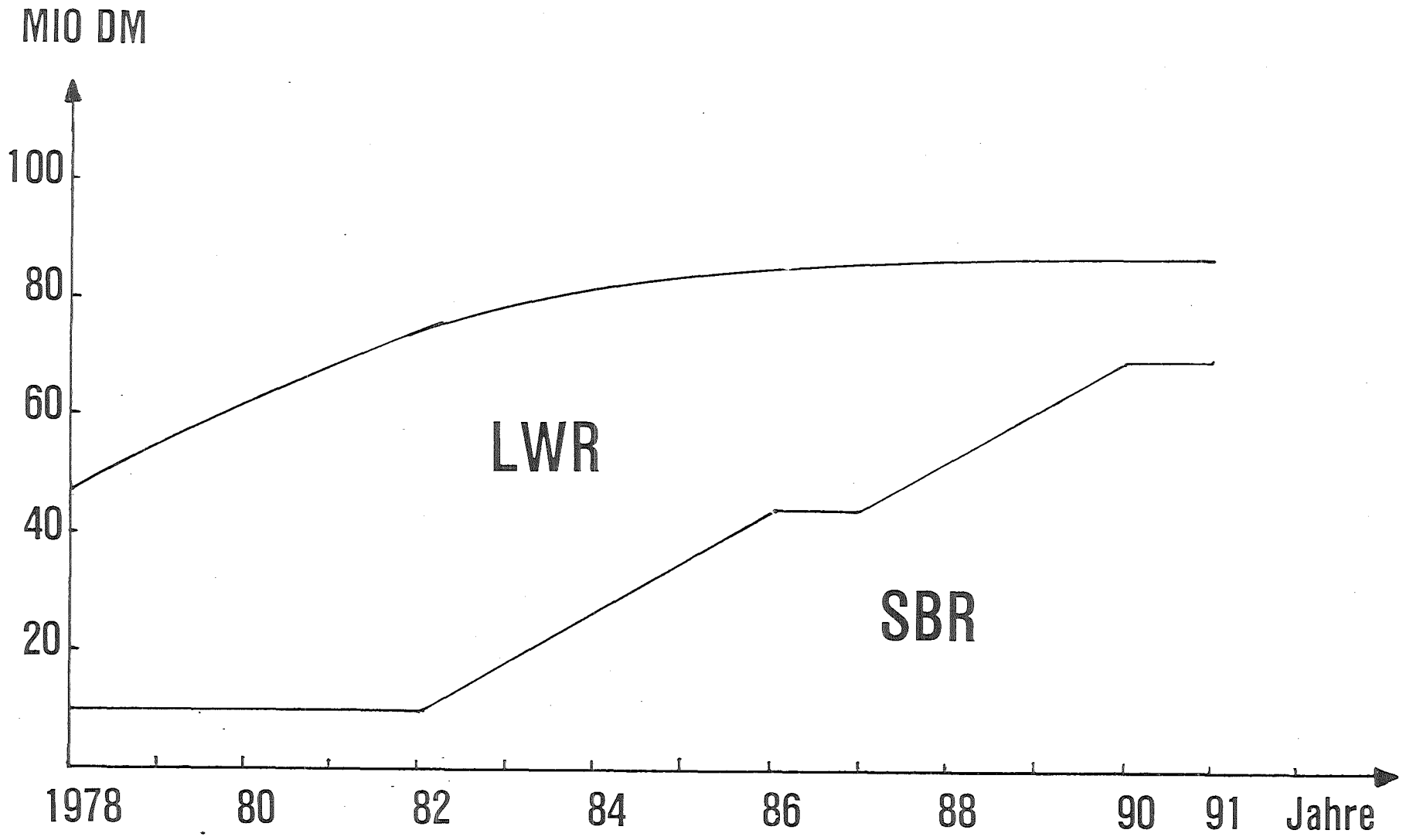
PWA / PL 3/86

ABBILDUNG 7: TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES KfK FÜR DIE WAW



KfK PWA-PL 3/86

PWA - F + E zur Wiederaufarbeitung (LWR + SBR)



PWA-PL 3/86

PWA-F + E zur Wiederaufarbeitung (LWR + SBR)

VERFAHREN/PROZESS	EINSATZ
JODFILTER	WAK/WAW
PASSAT - FILTER	PAMELA/WAW
KRYPTON - ZEOLITH	
EMMA/ROXI	WAK/WAW
ELKE	PUTE/WAW
HAFNIUM - n - GIFT	PUTE/WAW
BODENAUSLAUF SCHMELZER	PAMELA/WAW
RINGREAKTOR ALONA	ALONA/MOL
EXTRUDER (BITUMINIERUNG)	KfK/EC/F/USA/J
DENITRIERUNG (HCOOH) f. MAW	
HYBRIDGERÄT	TUI/WAK/WAW

TABELLE 1: ORIGINÄRE ARBEITSERGEBNISSE DES KfK

VERFAHREN/PROZESS	URSPRUNG
JOD-AUSTREIBUNG	CEA
KRYPTON TTR	USA
KRYPTON R 12 WÄSCHE	USA
KRYPTON-METALLEINBETTUNG	USA/GB
KRYPTON-FLASCHE	Konv. Technik
PUSTA (T-WÄSCHE)	CEA
PETRA (RN-TECHNIK)	CEA/Konv. Technik
SONDERSTÄHLE	Konv. Technik
KERAMIKSCHMELZER	USA
FERNHANTIERUNG	USA
NASSVERBRENNUNG	USA/GB/DK
BITUMINIERUNG	F/Konv. Technik
CECE	KANADA/USA
BRENNELEMENTMONITOR	USA
HÜLSENMONITOR	USA
FASSMONITOR	USA/EG/F
KADABRA	DV-Technik
PRODES	DV-Technik
DIANA (KALAU)	DV-Technik

TABELLE 2: VON KfK ZUR TECHNISCHEN REIFE ENTWICKELTE VERFAHREN, DEREN KONZEPTION VON AUSSEN STAMMT.

BERICHT ÜBER DIE WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE WACKERSDORF

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

Meine Damen und Herren,

im Rahmen des heutigen 6. Statusberichtes des PWA möchte ich Sie über den Stand der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (WAW) unterrichten. Ich werde meinen Bericht in 3 Teile gliedern:
Zunächst spreche ich über den Stand der Planung und Errichtung der WAW, danach über die planungsbegleitenden Entwicklungsarbeiten der DWK und abschließend über Ergebnisse und Zielsetzung der Betriebsprogramme unserer "heißen" Betriebsstätten der WAK in Karlsruhe und der PAMELA im belgischen Mol.

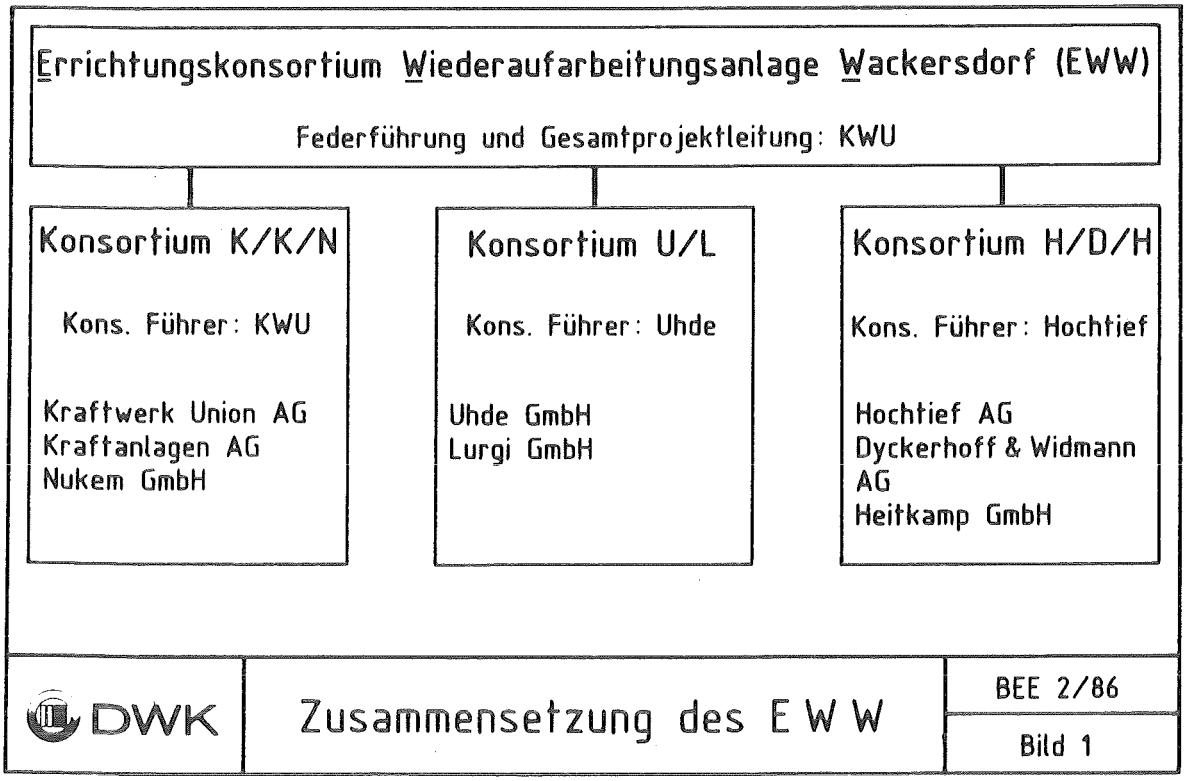
1. Stand der WAW-Planung

Die Gesellschafter der DWK hatten am 04.02.1985 den Beschluß zum Bau der ersten deutschen kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlage gefaßt und sich für den Standort der Anlage in Wackersdorf im Landkreis Schwandorf in der bayerischen Oberpfalz entschieden. Dieses Ereignis hat für die DWK natürlich eine besondere Bedeutung. Es ist das Ergebnis einer über 10-jährigen intensiven Arbeit, die unter wechselnden politischen Rahmenbedingungen und daraus sich ergebenden veränderten technischen Vorgaben von uns durchgeführt werden mußte. Heute können wir mit Genugtuung feststellen, daß es uns gelungen ist, ein eigenes deutsches Konzept zu entwickeln, das bzgl. der Sicherheit der Anlage und des Schutzes von Belegschaft und Umgebung einen hohen Standard erreicht.

Für die Durchführung des Vorhabens wurde im März 1985 eine Absichtserklärung an das Errichtungskonsortium Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (EWW) zur Planung, Bau und Inbetriebnahme der Anlage unterzeichnet. Das Projekt wird im Rahmen eines Generalunternehmervertrages zu einem vereinbarten Festpreis durchgeführt werden.

Der Generalunternehmervertrag soll bis zum April 1986 unterschriftsfertig vorliegen. Das Investitionsvolumen liegt für die Errichtung der Anlage einschließlich der DWK-Eigenleistung bei etwa 6 Mrd. DM.

Im September 1985 hat die DWK eine 100%ige Tochtergesellschaft, die DWK-Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf GmbH (DWW), gegründet. Diese Gesellschaft wird der spätere Betreiber dieser Anlage sein und alle dafür notwendigen Maßnahmen zur Betriebsvorbereitung, insbesondere den Aufbau der Betriebsmannschaft, durchführen. Eine wichtige Aufgabe ist die Durchführung der Öffentlichkeitsarbeit, um einen hohen Informationsgrad über unsere Anlage in der Region zu erreichen. In diesem Sinne haben wir vor 3 Jahren auch eine Lehrlingswerkstatt in Wackersdorf eingerichtet, die 45 Lehrlinge zu Betriebsschlossern, Drehern und Informationselektronikern ausbildet.



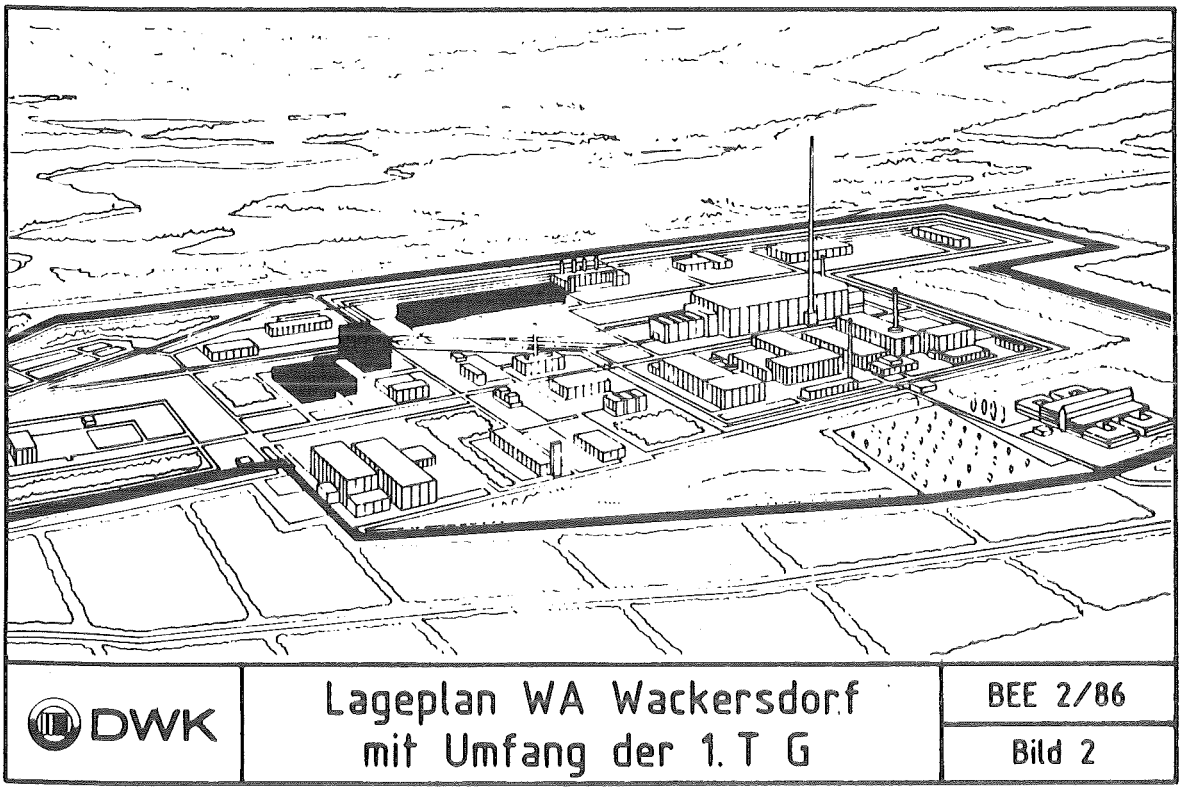
In diesem Jahr werden die ersten Lehrlinge eine Gesellenprüfung ablegen. Wir beabsichtigen, den Lehrlingen eine Arbeitstelle in kerntechnischen Betrieben der DWK sowohl in Karlsruhe bei der WAK als auch in den Testständen der TEKO und in Lahde anzubieten.

Die Zusammensetzung des Errichtungskonsortiums ist in Bild 1 dargestellt. Es ist uns, wie wir glauben, gelungen, für dieses Großprojekt kompetente Ingenieurfirmen der Bundesrepublik zu gewinnen, um technologischen Sachverstand und Erfahrungen im Bau von kerntechnischen Anlagen zusammenzuführen. Die Federführung der drei Konsortien liegt bei der KWU. Neben den beiden ingenieurtechnischen Konsortien KKN und U/L ist ein Baukonsortium unter der Federführung von HOCHTIEF beauftragt.

Der Start des Projektes ist am 11.12.1985 mit Beginn der Rodung im Taxöldener Forst für die Zauntrasse vollzogen worden; die wichtigsten Stationen werden sein: Die Inbetriebnahme des Eingangslagers und des Modulteststandes 1990; die kalte Inbetriebnahme 1994 und die heiße Inbetriebnahme 1995.

Zum Stand der Genehmigungsverfahren ist folgendes zu sagen:
Verantwortlich für die Erreichung aller Genehmigungen ist die DWK selbst. Später werden EWW und zu gegebener Zeit die Betriebsgesellschaft DWW den Genehmigungsverfahren beitreten. Im September 1985 hat die zuständige Genehmigungsbehörde, das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (BStMLU), die erste atomrechtliche Teilerrichtungsgenehmigung verbunden mit der sofortigen Vollziehung erteilt. Im November erhielt DWK die baurechtliche Genehmigung, ebenfalls verbunden mit der Anordnung der sofortigen Vollziehung.

Für die Errichtung der Anlage sind insgesamt vier atomrechtliche Teilerrichtungsgenehmigungen vorgesehen; zusätzlich zwei Betriebsgenehmigungen für die kalte und heiße Inbetriebnahme.



Die 1. TG (Bild 2) beinhaltet die Zaunanlage, das 1500t-Brennelement-Eingangslager sowie die Baugrube für das Hauptprozeßgebäude; errichtet werden der Modulteststand und die Zentralwerkstatt. Die 2. TEG ist Mitte 1988 vorgesehen und umfaßt im wesentlichen das Hauptprozeßgebäude. Die 3. und 4. TEG folgen jeweils im Abstand von einem Jahr und umfassen die übrigen Prozeßbereiche und Nebenanlagen.

Zum Stand der bisherigen Genehmigungsverfahren ist auch anzumerken, daß jede erteilte Genehmigung beklagt ist. Im Dezember 1985 hat der Verwaltungsgerichtshof in München im Eilverfahren den Antrag einiger Bürger auf Erlaß einer einstweiligen Anordnung gegen den vorhandenen Bebauungsplan abgelehnt, so daß wir am 11.12.1985 auf der Standortfläche mit den Rodungsarbeiten beginnen konnten.

Im Februar 1986 hat der gleiche Senat den Sofortvollzug für die Baugenehmigung im Eilverfahren bestätigt, so daß mit dem großräumigen Erdbau begonnen werden konnte.

Es steht noch aus eine Entscheidung im atomrechtlichen Eilverfahren gegen die 1. TG. Die mündliche Verhandlung erwarten wir im Mai 1986; wir hoffen auf eine positive Entscheidung des zuständigen Gerichtes im Sinne einer Aufrechterhaltung des Sofortvollzuges.

Zum Stand der Bauarbeiten kann ich berichten, daß inzwischen die Rodung von ca. 100 ha Wald nahezu abgeschlossen ist und die Arbeiten zur Errichtung der Zaunanlage weit fortgeschritten sind. Unser Ziel ist es, bis Ende März das Standortgelände durch einen Bauzaun gesichert zu haben.

2. Planungsbegleitende Entwicklungs- und Erprobungsarbeiten

Vor zwei Jahren, bei dem 5. PWA-Statusbericht, hatte ich einen Überblick über die zahlreichen und erfolgreichen Entwicklungsarbeiten gegeben, die die Basis unseres Anlagenkonzeptes bilden. Daraus ging hervor, daß wir ein eigenständiges deutsches Wiederaufarbeitungskonzept besitzen mit einer fortgeschrittenen Technologie zur Erhöhung der Sicherheit und des Umweltschutzes, aber auch der Verfügbarkeit der Anlage. Alle wichtigen Verfahrensschritte sind durch langjährige E-Arbeiten belegt und vielfach in 1:1-Testständen erprobt. Das dem WAW-Konzept zugrundeliegende Chemische Fließbild wird seit vielen Jahren weitgehend im heißen Betrieb der WAK demonstriert.

Heute möchte ich an den Bericht von Herrn Dr. Kroebel anschließen, der einen Überblick über die PWA-Arbeiten gebracht hat und Ihnen in Kürze von den DWK-eigenen Entwicklungsarbeiten in der WAK, in der TEKO und in Lahde berichten.

Mit dem Antrag vom August 1983 auf die atomrechtliche Genehmigung der WAW haben wir das technische, insbesondere das sicherheitstechnische Konzept der WAW festgelegt. Die noch laufenden Entwicklungsarbeiten sind also, soweit sie im Rahmen der DWK laufen, als planungsbegleitende Entwicklungsarbeiten zu werten. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um abschließende Arbeiten zur Festlegung von Daten für die Detailplanung des EWW sowie um Optimierungsüberlegungen in einzelnen Funktionsbereichen.

DWK hat sich im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem EWW formal verpflichtet, diese E-Arbeiten fortzuführen und die Ergebnisse und Erfahrungsberichte zu festgesetzten Terminen - im wesentlichen bis 1987 - an das Ingenieurkonsortium zu liefern. Praktisch hat bereits seit der LOI-Unterzeichnung eine enge Zusammenarbeit mit dem Ingenieurkonsortium in den Testständen und der WAK bzw. PAMELA begonnen, um dem EWW vollen Zugang zu den Kenntnissen der DWK zu gewähren.

2.1 Entwicklungsarbeiten in der WAK

Bild 3 gibt Ihnen einen Überblick über die Schwerpunkte der Entwicklungsarbeiten in der WAK. Im Rahmen der Fließschemauntersuchungen lautet die Zielsetzung Optimierung des PUREX-Prozesses, z.B. durch Einsetzen elektrolytischer Verfahren. Ein weiteres Ziel ist die Verminderung der Emissionen durch Charakterisierung der Aerosole in der Abgasstrecke und deren verstärkte Rückhaltung.

E - Vorhaben	Zielsetzung	Stand der Arbeiten
Fließ-Schema-Untersuchungen/ Abgasreinigung	• Prozessoptimierung - Elektrolyt. Verfahren - Abfall - Minimierung - Produktverbesserung • Verminderung Emissionen - Schwebstoffrückhaltung - Iodfließbild	• U/Pu-Trennfaktor 1000-10000 (1. Zyklus, U(IV)-Verfahren) • Extrahiertes Tc folgt Pu, Np folgt U • Einbau 1B-EMMA in WAK • Abscheidegrad LAVA-Abluft-Filteranlage 99,98 % • Iodgehalt im Feed < 1 %
Neutronenmonitore zur Kritikalitätsüberwachung	• Belegung Standzeit, Messgenauigkeit • Wartungsmöglichkeit im Heißen WAK-Betrieb	• Überwachung U/Pu-Trennung in WAK erfolgreich • 20000 Betriebsstunden weitgehend störungsfrei
Feedfeinklärung	• Optimierung Klärgrad • Vermeidung Crud	• Klärgrad ≥ 99 %, Δp 0,2 bar • Einsatz in WAK probeweise

DWK	E - Arbeiten der WAK (Schwerpunkt)	BEE 2/86
		Bild 3

Andere Beispiele sind die im Rahmen des PWA entwickelten Neutronenmonitore, deren Erprobung in der WAK im Hinblick auf Standzeit und Wartungsmöglichkeit durchgeführt wird. Die Feedfeinklärung strebt die Optimierung des Klärgrades der Speiselösung für die Extraktion an. Erfolgversprechende Filterversuche sind durchgeführt worden.

2.2 Großzellenteststand Lahde

Ein Schwerpunkt der DWK-Erprobungsarbeiten liegt im Großzellenteststand Lahde (Bild 4). Hier konnte in den vergangenen zwei Jahren seit seiner Errichtung der prinzipielle Nachweis der Hantierbarkeit von Moduln und Wechselkomponenten in der sogenannten FEMO-Großzelle erbracht werden. Die Zielsetzungen der derzeitigen Programme sind Optimierung der Rohrverbindungselemente sowie die Ermittlung von Standzeit und Dichtheit. Zum Wechseln der Jumper und einzelner Komponenten ist ein Manipulatorträgersystem (MTS) im Maßstab 1:1 entwickelt worden. Auch hier haben wir die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit nachgewiesen. Eine daraus in der zweiten Generation entwickelte Prototyp-Anlage ist bestellt und wird in Kürze in Lahde für weitere Erprobung und Hantierungen zur Verfügung stehen.

Einrichtung	Zielsetzung	Stand der Arbeiten
Fernhantierungsgerechte Module (FEMO), 3×3×13 m, mit PUREX-Einbauten und Manipulatorträgersystem (MTS) Kranbrücke mit Fernhantierungseinrichtungen WAK: direkte Wartung	• Optimierung Jumper/ Wechselkomponenten • Erprobung - Standzeit/Dichtheit - Komponentenreinigung - Manipulatoren (EMSM II) - Kamerasysteme (Stereo)	• Nachweis prinzipielle Machbarkeit erbracht • Alle notwendigen Hantierungsabläufe demonstriert • Hantierungszeiten bestimmt (8 h für Freischalten des HA-Moduls) • Hantierungsfreiräume festgelegt
Transportierbare Schweißstation (fernhantierbar) WAK: direkte Wartung	• Machbarkeitsnachweis: Fernhantiertes Schweißen an Rohrvorhang • Wechsel defekter Rohrstücke	• Machbarkeitsnachweis erbracht • Rohrabschnitte gewechselt/geschweißt

DWK	Großzellenteststand Lahde	BEE 2/86 Bild 4

Ein anderer Schwerpunkt der Arbeiten in Lahde ist der Nachweis der Machbarkeit des fernhantierten Schweißens im Servicebereich und Rohrvorhang, der die Anordnung der Rohrverbindungen zwischen Moduln an der Wand der FEMO-Zelle ist. Die Arbeiten in Lahde sind ein gutes Beispiel für die enge Zusammenarbeit mit dem beauftragten Ingenieurkonsortium, das hier aus der Praxis der Erprobungsarbeiten die Grundlagen für das Detailengineering direkt abgreifen kann.

Ich hatte schon erwähnt, daß im Rahmen der 1. TG auch der Bau eines Modul-Teststandes in Wackersdorf vorgesehen ist, der 1990 in Betrieb gehen soll. Die Bedeutung dieses Teststandes liegt zunächst in der Aufgabe, die einzelnen Moduln vor dem Einbau in die Betriebsanlage auf ihre Funktionsfähigkeit zu überprüfen. Später - nach Inbetriebnahme der WAW - wird der Teststand für eine Weiterentwicklung der Modultechnik zur Verfügung stehen.

2.3 Technikum zur Komponentenerprobung (TEKO)

Die TEKO hat in den vergangenen zwei Jahren ihre Bewährungsprobe bestanden und wichtige Erkenntnisse und Ergebnisse geliefert. Im Teststand für den ersten Uran-Extraktionszyklus, der den größten Teil des Gebäudes füllt, arbeiten wir mit Schwerpunkt an der Bestimmung und Optimierung der Fluiddynamik und dem Trennverhalten von Pulskolonnen. Im letzten Jahr sind wir erfolgreich durch einen insgesamt 80-tägigen Verbundbetrieb mit einem Durchsatz von über 300 t U gegangen. Vor uns liegt die Optimierung der Instrumentierung und Leittechnik, die hier prototypisch für die Großanlage installiert wird (Bild 5).

Die Erprobung der Klärzentrifuge ist erfolgreich abgeschlossen. Die Zielsetzung eines ausreichenden Klärgrades und einer Abtrennung der feinen Partikel sind mit gutem Ergebnis erreicht worden. Der nächste Schritt ist die FEMO-gerechte Anordnung der Zentrifuge für die Großzelle des Hauptprozeßgebäudes. Mit der Zentrifugentechnik bewegen wir uns gegenüber der WAK, die noch Filtersack bzw. Schichtenfilter einsetzt, in einer fortgeschrittenen Technologie.

Teststand	Zielsetzung	Stand der Arbeiten
Uran-Extraktions-Zyklus (UEZ) Pulskolonnen, 1. Purex-Zyklus, 4 t/d für Uran-Betrieb WAK: Mischabsetzer	• Bestimmung Fluiddynamik/ Trennverhalten • Erprobung Verbundbetrieb • Optimierung Instrumentierung/ Prozeßkontrolle	• Verbundbetrieb '85: 80 d - Durchsatz 305 t - U im HAW: 10 mg/l • LM-Wäsche: 40 % Reduktion MAW/Salzgehalt
Klärzentrifuge (KZE) Abtrennung von FKS, Drehzahl: 2800 Upm, ⌀ 600 mm, Durchsatz: bis 1 m^3/h WAK: Filter	• Bestimmung Klärgrad • Erprobung Lager/Antrieb/ Schlammaustrag	• Abtrennung bis 1 µm ⌀ • Klärgrad ≥ 95 % • Erprobung erfolgreich abgeschlossen
Bündelschere (BÜS) BE-Zerlegung ohne Stabvereinzelung, Messerkraft: max. 300 t WAK: Einzelstabschere	• Optimierung Schneidvorrichtung/Schnittqualität • Anpassung an Hantierungskonzept WAW - Headend	• 155 t BE mit einem Messer geschnitten • Freier Hülsenquerschnitt gut • Funktionsnachweis erbracht
DWK	Technikum zur Komponentenerprobung (TEKO)	BEE 2/86 Bild 5

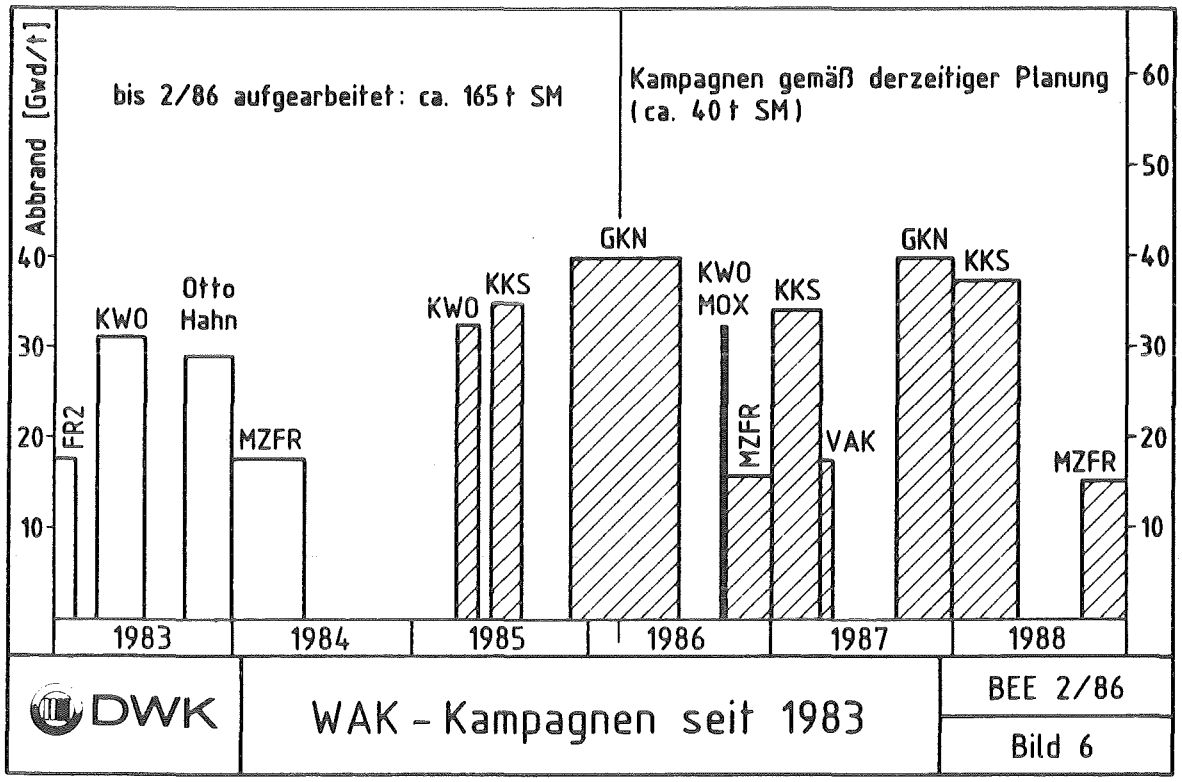
Die Bündelschere hat indessen über 150 t Schwermetalläquivalente mit einem Messer bei guter Schnittqualität und einwandfreier Funktion geschnitten. Nächstes Ziel ist, diese Technik nunmehr in die Headend-Zelle der WAW einzupassen.

3. Zum Betrieb der heißen Demonstrationsanlagen WAK und PAMELA

WAK

1983 hat die DWK die finanzielle Verantwortung für die WAK-Versuchsanlage übernommen. Bis Ende 1984 sind noch Restmengen an BE aus Versuchsreaktoren und der Otto-Hahn neben einer größeren KWO-Charge eingesetzt worden.

Im März 1985 erteilte uns die Genehmigungsbehörde in Stuttgart eine umfassende Betriebsgenehmigung, die die WAK in die Lage versetzte, Leistungsreaktor-BE mit einem Abbrand bis zu maximal 45.000 MWd/t und einer Anfangsanreicherung von 3,3 % Uran-235 wiederaufzuarbeiten. Dieser Rahmen sichert das mittelfristige Arbeitsprogramm der WAK genehmigungstechnisch



ab. Das Ziel ist eine Demonstration des Fließschemas der WAW durch den Einsatz von Brennelementen aus den Kernkraftwerken Obrigheim, Neckarwestheim und Stade. Zusätzlich ist vorgesehen, Ende dieses Jahres ein MOX-Brennelement aufzuarbeiten und spätestens 1988, evt. früher, in einer Kampagne MOX-BE der GKN wiederaufzuarbeiten, um damit das Fließbild der WAW mit einem Anteil von 16 2/3 % MOX in Mischung mit LWR-U-BE zu verifizieren.

Bild 6 gibt einen Überblick über das Arbeitsprogramm der WAK der Jahre 1983 bis 1988, wobei hervorgehoben ist der seit März 1985 begonnene Einsatz von hochabgebrannten Industrie-BE. Das Ergebnis des nunmehr ein Jahr andauernden Betriebes der WAK mit dem Einsatz solcher BE ist sehr befriedigend.

Die während des Stillstandes 1981/82 umgebaute BE-Zerlegeeinrichtung in der Zelle 1 der Anlage und die generalüberholte Extraktion haben sich bewährt. Trotz des hohen Abbrandes der eingesetzten BE hat die WAK-Versuchsanlage eine ausgezeichnete Arbeitsverfügbarkeit von ca. 83 % (bezogen auf die Betriebstage) in 1985 erreicht.

Bis zum Jahr 1988 ist die WAK mit festen Verträgen zur Wiederaufarbeitung von Brennelementen versorgt. Ein Arbeitsprogramm für die Folgejahre wird derzeit aufgestellt, wobei die Wiederaufarbeitung von weiteren MOX-Brennelementen im Vordergrund stehen wird.

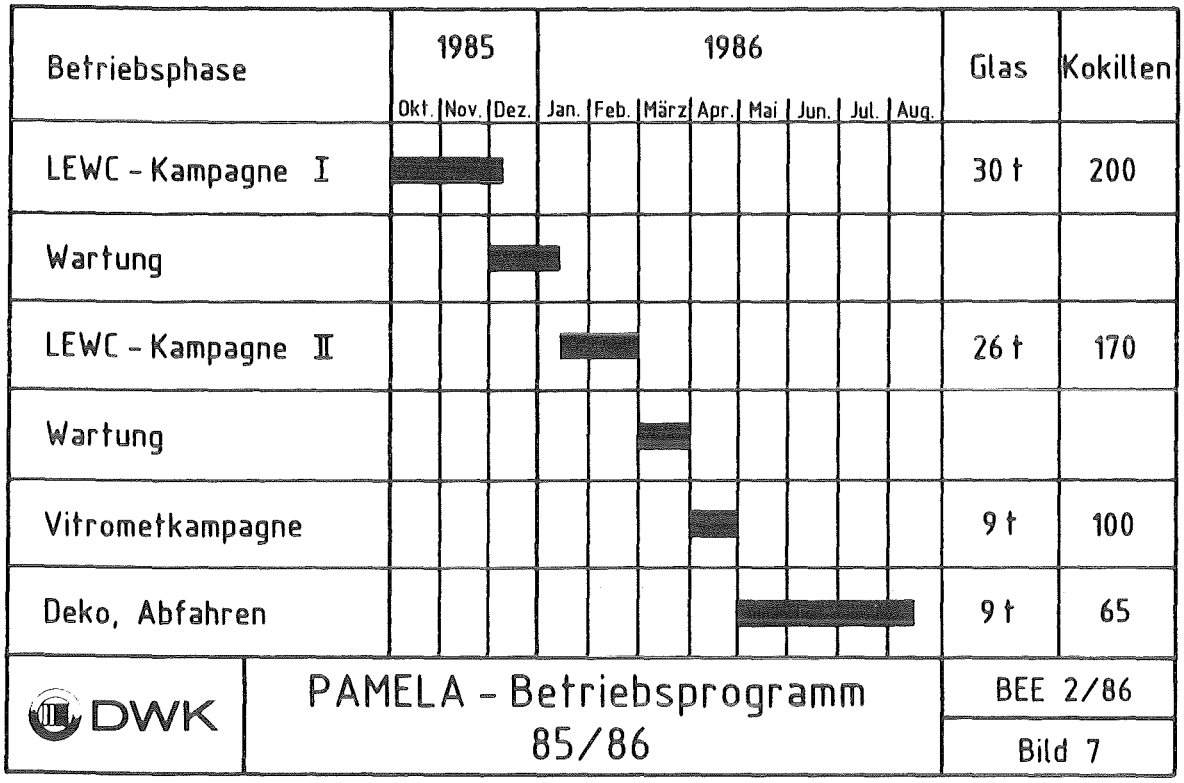
Wir sehen die Aufgaben der WAK-Pilotanlage in den kommenden Jahren zum einen planungsbegleitend in der Demonstration und Absicherung des WAW-Fließbildes, zum anderen hat die WAK zur Betriebsvorbereitung der Anlage in Wackersdorf die Aufgabe der Ausbildung und Bereitstellung von mit kerntechnischer Fachkunde ausgestattetem Schlüsselpersonal.

PAMELA

Abschließend möchte ich Ihnen über den heißen Betrieb der PAMELA-Anlage - eine unter der DWK-Verantwortung stehende Betriebsstätte - berichten. Die Geschichte der PAMELA ist ein Beispiel erfolgreicher Zusammenarbeit zwischen dem PWA und der DWK. Der Name PAMELA steht heute für Pilotanlage Mol zur Herstellung endlagerfähiger Abfallgebinde. Mit der PAMELA-Anlage wird das Ziel einer Demonstration dieses Verfahrens im Heißbetrieb, insbesondere als Basis der in der WAW anzuwendenden Verglasungstechnologie, verfolgt.
Derzeit läuft die Anlage mit dem sogenannten LEWC (low-enriched-waste-concentrate) der EUROCHEMIC-Anlage, einem flüssigen Abfallprodukt der Betriebskampagne der EUROCHEMIC aus den 60er Jahren.

Die PAMELA hat planmäßig im November 1984 ihren kalten Betrieb aufgenommen und im August 1985 einen heißen Probebetrieb für 10.000 Ci Durchsatz an LEWC erfolgreich absolviert.

Im Bild 7 ist der heiße Produktionsbetrieb, der im Oktober 1984 begann, in seinen einzelnen Kampagnen dargestellt.



Die 1. und 2. LEWC-Kampagne wurde am 14.03.86 mit der Produktion von insgesamt 56 t Glas, abgefüllt in 370 Glasblockkokillen, erfolgreich beendet. Zur Zeit läuft die Routine-Wartung und -Instandhaltung, um im April d.J. eine Vitromet-Kampagne zur Produktion von 9 t Glasperlen durchzuführen, die in Blei eingebettet in 100 Kokillen abgefüllt werden. Das LEWC-Arbeitsprogramm wird bis zum August durch anschließende Dekontaminationsarbeiten und dem Abfahren der Anlage in den sicheren Zustand abgeschlossen.

Über die künftige Nutzung der PAMELA-Anlage zur Verglasung weiterer flüssiger Abfallmengen, nämlich des sogenannten HEWC der EUROCHEMIC (high-enriched-waste-concentrate) und des HAWC der WAK besteht grundsätzliches Einvernehmen zwischen der belgischen und der deutschen Regierung. Die Unterzeichnung einer entsprechenden Vereinbarung ist in Kürze zu erwarten.

DWK wird der belgischen Seite ein Angebot zur Anpassung der Anlage für die Verglasung des HEWC unterbreiten und ist bereit, nach Abschluß der laufenden LEWC-Kampagne im Sommer d.J. die PAMELA im Probebetrieb mit HEWC-Einsatz für ein weiteres Jahr zu betreiben. Danach würde DWK die Anpassungsinvestitionen und ggf. auch die Verglasung des HAWC der WAK durchführen.

Wir rechnen damit, daß bis zum Sommer die entsprechenden Vereinbarungen mit dem belgischen Staat bzw. mit der von ihm beauftragten Gesellschaft BELGOPROCESS N.V., getroffen werden können.

Zur Entsorgung der WAK von flüssigem hochaktivem Abfall (HAWC) in der PAMELA-Anlage in Mol hat das BMFT 1983 ein Vorhaben in Gang gesetzt und DWK mit der Projektleitung beauftragt.

Schlußwort

Zum Abschluß meiner Ausführungen kann ich feststellen, daß die DWK das Projekt zur Planung, Errichtung und Betrieb einer kommerziellen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage auf den Weg gebracht hat. Wir wissen, daß es ein langer und schwieriger Weg bis zum Betrieb der Anlage im bayerischen Wackersdorf sein wird. In Zusammenarbeit mit der KfK, insbesondere dem PWA, haben wir in den vergangenen Jahren ein eigenständiges technisches Konzept auf solider Basis langjähriger Erfahrungen und Kenntnisse erstellt, das uns zuversichtlich zum Erfolg führen wird.

Ich danke Ihnen vom PWA und unseren Mitarbeitern der DWK und der WAK für die erfolgreiche Arbeit.

Prof. Dr. K. Ebert
Institut für Heiße Chemie
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Vortrag zum Statusbericht des PWA am 13.3.1986

"Verfahrenstechnische Perspektiven der Wiederaufarbeitung"

Der lang erwartete Entscheid zum Bau der ersten industriellen Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf war für uns, die wir uns mit der Forschung und Entwicklung der Chemie und Verfahrenstechnik auf diesem Gebiet verschrieben haben, ein wichtiges Datum. Es fiel fast auf den Tag genau zusammen mit der Wiederkehr des 25. Jahrestages der Gründung des Instituts für Heiße Chemie, das einen wesentlichen Anteil der Forschungen auf diesem Gebiet im Kernforschungszentrum trägt. Viele von Ihnen haben unser Jubiläum mit uns gefeiert.

Der Weg zum Entscheid für den Bau einer großen Anlage war wahrhaftig nicht ohne Hindernisse verschiedenster Art; da sie wissen was ich meine, brauche ich darauf nicht näher einzugehen. Mit großem Interesse haben wir daher die eindeutigen Aussagen der EVU, für die Wiederaufarbeitung und für die Brütertechnologie auf der Wintertagung des Atomforums im Januar zur Kenntnis genommen.

Nach 25 Jahren Forschung im KfK über die Wiederaufarbeitung können wir mit gewisser Genugtuung sagen, daß wir unseren Beitrag zum Gelingen des industriellen Vorhabens geliefert haben. Wir wollen dies auch in Zukunft tun. Daher erscheint es folgerichtig sich bereits heute Gedanken über die Perspektiven unserer Technologie zu machen.

Zu diesem Zweck ist es nützlich einen kurzen Blick zurück zu werfen, und aufzuzeigen, welche wesentlichen Erkenntnisse in den vergangenen Jahren gewonnen wurden und wie breit die Basis für die weitere Arbeit ist.

Am Anfang unserer Arbeiten stand die Verfahrenswahl, die zügig und zweifelsohne auch richtig getroffen wurde. Vielleicht war es aus heutiger Sicht ein triviales Ergebnis den PUREX-Prozeß zu favorisieren. Früh schon wurden die Schwachpunkte des Verfahrens erkannt und unsere Arbeiten auf diese konzentriert: Ich meine vor allem - die sehr komplexe Verfahrenstechnik, die notwendig ist, um fünf Extraktionszyklen im Verbund zu führen und - das Auftreten von relativ vielen Waste-Strömen an verschiedenen Stellen des Verfahrens, die vor allem im mittelaktiven Bereich eine hohe Salzfracht mitbringen, die zu großen endzulagernden Volumina führen.

Zunächst war vor allem die Waste-Volumen-Minimisierung Mittelpunkt unserer Arbeiten. Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Entwicklung der elektrochemischen Verfahren zur Wertigkeitseinstellung von Plutonium und Uran bei der Extraktion. Diese Verfahren über die hier mehrfach berichtet wurde, haben ihre betriebstechnische Bewährungsprobe längst bestanden und so ist nur folgerichtig, daß Herr Weißhaupt von der WAK über die dortigen Betriebserfahrungen mit dem elektrochemischen Mischabsetzer (EMMA) und der Reoxidationszelle (ROXI) heute nachmittag berichten wird. Ich möchte an dieser Stelle die langjährige gute Zusammenarbeit mit der WAK erwähnen, die sich als Testbett für viele Entwicklungen aus dem Kernforschungszentrum immer wieder offen gezeigt hat.

Mit den elektrochemischen Verfahren, insbesondere bei Anwendung der Hydrazinwäsche, können die Waste-Ströme auf hochaktive und niederaktive reduziert werden und das Waste-Volumen drastisch vermindert werden. Damit war dieser Punkt im wesentlichen abgehakt.

Nachdem wir experimentell nachgewiesen haben, daß das Purex-Verfahren auch auf hochplutoniumhaltige und hochabgebrannte Kernbrennstoffe, wie sie für die Brütertechnologie typisch sind, angewendet werden kann, arbeiten wir seit einigen Jahren verstärkt an der Aufgabe, die Verfahrenstechnik zu verbessern mit dem Ziel das Verfahren selbst zu optimieren. Wie in allen solchen Fällen ist diese Aufgabe kompliziert, Optimierungen sind in aller Regel nur dann erfolgreich, wenn sie das gesamte Verfahren einschließen, und das PUREX-Verfahren ist ein relativ komplexes Verfahren. Daher bedingen die Arbeiten zur Verfahrensoptimierung eine sehr breit angelegte Forschung. Sie umfaßt

- die Entwicklung, den Aufbau und Betrieb von voll instrumentierten Technikumsanlagen mit der dazugehörigen Prozeß-Analytik und Infrastruktur,
- eine hoch entwickelte Modellsimulation und
- eine Grundlagenforschung auf hohem Standard über die chemischen, radiochemischen und verfahrenstechnischen Vorgänge, die dabei involviert sind.

Der Aufbau und die Pflege dieser Forschungsrichtungen, die an sich sehr unterschiedlich von ihrer Natur her sind, ist eine wichtige Aufgabe und man muß trachten durch das Stecken von gemeinsamen, in vernünftiger Zeit erreichbaren, Forschungszielen eine enge Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen zu erreichen. Das ist nicht immer leicht.

Rückblickend können wir sagen, daß dies uns ganz gut gelungen ist. Im ersten Dia sind die Technikums-Anlagen zusammengestellt, die uns im Institut für Heiße Chemie heute zur Verfügung stehen. Es sind dies die MILLI und die LABEX für Fließbildstudien, die MINKA und PUTE für Studien an Kolonnen, inklusive der ELKE's, unserer elektrochemischen Kolonnen, im Extraktionszyklus und im Kolonnenverbund und TEA eine Abgasstrecke für NO_x, Jod und Krypton-Rückhaltung. Die charakteristischen Daten wie Apparateausstattung, Durchsatz und Abschirmung sind auf dem Dia angegeben. MILLI und LABEX sind Anlagen in Laboratoriumsgröße; während MINKA eine Größe hat mit der gerade noch betriebstechnische Aussagen gemacht werden können, reichen PUTE und TEA nach heutigem Standard über den versuchstechnischen Maßstab deutlich hinaus.

Mit diesen Anlagen sind wir gut gerüstet; MILLI und PUTE werden derzeit für neue Aufgaben umgebaut bzw. modernisiert. Über die MILLI-Modernisierung berichtet Herr Goldacker morgen vormittag, über unser Verfahren zur Krypton-Fixierung spricht Herr Fritsch heute Nachmittag und über die Ergebnisse, die wir in den bisherigen PUTE-Kampagnen gewonnen haben, referiert ebenfalls heute Nachmittag Herr Galla.

Was uns jetzt noch fehlt, ist ein heißer erster Zyklus im betriebstechnischen Maßstab. Hier jedoch würde es wenig Sinn machen, eine Anlage zu haben, die im Kreislauf betrieben wird, d.h. bei der Produktströme wieder gemischt und entsprechend konditioniert als Feed wieder verwendet

werden, wie wir das in der PUTE und MINKA machen. Ein heißer erster Zyklus wäre meiner Meinung nach nur sinnvoll als eine kleine Wiederaufarbeitungsanlage, wie sie in Frankreich oder England eben zu diesem Zweck seit längerer Zeit existieren. Leider sind wir über eine Konzeptstudie in dieser Hinsicht nicht hinausgekommen und, realistisch gesehen, ist eine solche Anlage in der Bundesrepublik noch nicht in Sicht.

Deshalb ist uns die Mitwirkung an dem Betrieb der TOR-SAP in Frankreich und an der Errichtung einer gemeinsamen europäischen Pilot-Anlage zur Brüterwiederaufarbeitung so wichtig.

Bevor auf die verfahrenstechnischen Perspektiven der Wiederaufarbeitung näher eingegangen wird, soll eine Feststellung gemacht und eine Frage gestellt werden.

Die Feststellung ist in diesem Kreis vielleicht nicht notwendig doch kann sie nicht oft genug wiederholt werden: die Technologie der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen nach dem PUREX-Verfahren ist technisch ausgereift, vielfach erprobt und eine Anlage nach diesem Verfahren kann heute sicher betrieben werden.

Die Frage lautet: ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens notwendig ? Diese Frage zu bejahen ist eine Selbstverständlichkeit für Verfahren in der chemischen Industrie, wo es kaum zwei aufeinanderfolgende Anlagen für dasselbe Produkt gibt, die identisch sind. Triebkraft für eine kontinuierliche Verfahrensentwicklung sind meist zwei Aspekte:

- eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und
- Veränderungen der Rohstoffbasis.

Der Erhalt - möglichst sogar eine Erhöhung - des Sicherheitsstandards ist für die Weiterentwicklung eines jeden Verfahrens ebenso selbstverständlich.

Zur Veränderung der Rohstoffbasis zählt bei der Wiederaufarbeitung auch der Übergang von LWR auf Brüterbrennstoffe. Wenn dies auch keine prinzipiellen Verfahrensänderungen notwendig macht, so sind doch, durch die erhöhten Plutoniumkonzentrationen und Radioaktivitäten, mehr als nur

Anpassungen bei den wichtigsten Verfahrensschritten zu leisten. Davon wird noch die Rede sein.

Zur Frage der Wirtschaftlichkeit ist die Kostenentwicklung von Interesse: Eine Kostenanalyse der EVU's für die letzten Jahre zeigt eine starke Steigerung der Brennstoffkreislaufkosten auf einen Betrag von 2,7 Pf/kW im Jahre 1985; Dabei ist der Anteil für die Wiederaufarbeitung über 50%.

Die Gründe für die hohen Wiederaufarbeitungskosten sind sicherlich vielschichtig und ich möchte sie hier nicht kommentieren. Wir müssen diese Tatsache zur Kenntnis nehmen, und sollten es uns als wichtiges F & E - Ziel vornehmen, in dem Bereiche, in dem wir uns zuständig fühlen, das Verfahren der Wiederaufarbeitung billiger zu machen. Dazu muß zunächst die Kostenstruktur des Verfahrens bekannt sein und Grundsätze für die Verfahrensweiterentwicklung aufgestellt werden.

Über die Hauptkostenstruktur für die neue englische Anlage THORP gibt es Angaben; danach sind die Kosten für Planung, Engineering, Gebäude und Infrastruktur etwa gleich groß wie die für die Anlage mit allen Apparaten, Instrumentierung und sonstigen Einrichtungen. Die Baukosten lassen sich am ehesten reduzieren, wenn das Volumen und die Höhe der aufwendigen Heißzellenbereiche verringert werden können. Die Anlagenkosten können vermindert werden, wenn das chemische Verfahren an sich einfacher und effektiver gemacht und die Anzahl der Apparate und Zwischenbehälter verringert werden kann. Dabei sind die allgemeinen Grundsätze der chemischen Verfahrensentwicklung zu beachten, deren wichtigste im nächsten Dia zusammengestellt sind.

Hohe Raumzeitausbeuten erhält man vor allem durch möglichst konzentrierte Stoffströme und hohe Transferraten bei den Trennoperationen. Hohe Verfügbarkeiten werden garantiert durch

- eine möglichst einfache Verfahrenstechnik
- eine möglichst konstante und optimal angepaßte Stoffströme
- eine schnelle und sichere Überwachung des Verfahrens über Monitoring und eine schnell arbeitende Prozeß-Analytik
- eine robuste Meß-, Regel-und Dosiertechnik und

- eine sichere Prozeßsimulation, die zusammen mit einem effektiven Monitoring frühzeitige Erkennung der Entwicklung von nicht bestimmungsgemäßen Betriebszuständen erlaubt, und die Rückführung in normale Betriebszustände auf optimalen Wege steuern kann.

Damit eng verbunden sind Werkstoff- und apparatetechnische Fragen mit dem Ziel Apparaturen mit langen Standzeiten zu garantieren - möglichst über die gesamte Lebenszeit der Anlage - oder die so konstruiert sind, daß sie einfach fernhantiert ausgewechselt werden können.

Für eine gewisse Zeit könnte von Seiten der Betreiber der Wunsch bestehen, daß in einer Anlage LWR und Brüterbrennstoffe gemeinsam aufgearbeitet werden sollen. Dies ist in PUREX-Anlagen in gewissen Grenzen möglich, doch unterliegen die Betriebsbedingungen dadurch gewissen Variationen. Wenn wir auch in unseren F&E-Arbeiten uns mehr auf die speziellen Forderungen der Brüterwiederaufarbeitung konzentrieren, so darf nicht außer acht bleiben, daß Anlagen die beide Brennstoffarten gemeinsam aufarbeiten können, technisch interessant sind.

Geringe Inventare, d.h. möglichst kleine Apparaturen und ein Minimum an Zwischenbehälterkapazität sind aber nicht nur aus Platzersparnisgründen eine wichtige Forderung, sondern sie erleichtern auch eine effektive Spaltmaterialbuchhaltung. Eine auf Prozeßsimulationen gestützte Meßtechnik ist hier eine unbedingte Voraussetzung. Wie schon erwähnt, darf die betriebliche Sicherheit nicht vermindert werden, gleiches gilt natürlich auch für die Kritikalität, - ein Bestandteil des Sicherheitskonzeptes - die der Konzentration bestimmter Stoffströme und dem Design einiger Apparaturen Grenzen setzt bzw. Vorgaben macht.

Es sind gewisse Abstimmungen zu beachten bzw. neu zu treffen wenn Verfahrensveränderungen in Frage stehen. Die Löslichkeit des Brennstoffs hängt bekanntlich weitgehend vom Herstellungsprozeß ab; für den hochaktiven Waste und die Produktqualitäten müssen die Spezifikationen der Abnehmer eingehalten werden. Letztlich erwarten TÜV und Genehmigungsbehörden bei neuen Verfahrensschritten den Nachweis der technischen Reife und der sicheren Handhabung, die nur durch den Einsatz in betriebsgemäßen Anlagen in langzeitlicher Erprobung erbracht werden können.

Ich möchte nun an einigen Beispielen zeigen, welche Entwicklungspotentiale wir für unsere zukünftige Arbeit sehen, wobei die Aufarbeitung von Brüterbrennstoffen im Mittelpunkt steht. Im nächsten Bild sind stichwortartig zusammengestellt welche Vorhaben hier gemeint ist, dabei ist in 'Weiterentwicklung von bestehenden Verfahrensschritten', und 'Entwicklung neuer Verfahrensschritte' unterschieden. Bei der Auflösung des Brennstoffs sind Rückstände und Nachfällungen noch immer ein Problem; es gilt diese zu verhindern oder effektiv abzutrennen, da sie bei der folgenden Extraktion stören können. Ein neu zu entwickelndes Löse-Verfahren ist die Elektroauflösung über die wir derzeit intensiv nachdenken. Sie könnte ein Teil des mechanischen Head-Ends überflüssig machen, vor allem würde die Staubbildung beim Abscheren der Brennelemente entfallen, und es würde kein fester Waste mehr entstehen. Jedoch müßte ein neues Waste-Verfestigungsprodukt unter Beteiligung des Hülsenmaterials entwickelt werden, und der Einfluß, den die hohen Eisen-Konzentrationen im ersten Extraktions-Zyklus haben, müßte genau studiert werden. Dennoch geben wir diesem neuen Verfahrensschritt eine gewisse Chance, und wir finden es Wert uns damit eingehend zu befassen.

Im ersten Extraktionszyklus muß für möglichst kurze Kontaktzeiten gesorgt werden, hauptsächlich um die Radiolyse, die zu Substanzen führt, die die Trenneffektivität mindern, so klein wie möglich zu halten. Die Entwicklung von Zentrifugalextraktoren ist daher ein wichtiges Vorhaben, an dem wir intensiv arbeiten, und wir hoffen, demnächst erste Ergebnisse vorstellen zu können. Für die Rückextraktion von Plutonium entwickeln wir einen elektrochemischen Zentrifugalextraktor, eine Herausforderung der wir uns natürlich stellen müssen, und auch hier gibt es, obwohl erst im Design-Stadium, wohl bald erste konkrete Ergebnisse. Der Einsatz von Zentrifugalextraktoren statt Kolonnen würde - vor allem durch niedrigere Bauhöhen - zu großen Reduzierungen von Heißzellenvolumen führen. Für eine optimale Führung des ersten Zyklus bei variierenden Bedingungen der Stoffkonzentrationen, vorwiegend von Uran und Plutonium, sind noch Weiterentwicklungen an unserem Prozeß-Simulationsmodell notwendig, obwohl wir hier einen Standard erreicht haben, der sich keines Vergleichs zu scheuen braucht. Vor zwei Jahren wurde an dieser Stelle von Herrn Petrich das sog. VISCO-Modell vorgestellt und seine Anwendbarkeit demonstriert. Wir könnten uns heute die Planung, den Betrieb und die Auswertung unserer Versuchskampagnen ohne Modellrechnungen nicht mehr vor-

stellen. Sie tragen zum effektiven und sicheren Betrieb dieser Anlagen entscheidend bei.

Bei den Uran- und Plutoniumreinigungschritten ist wohl das größte Einsparungspotential vorhanden. Bei Anwendung der elektrochemischen Verfahren und bei Einhaltung optimaler Betriebsbedingungen kann schon heute auf die zweiten Reinigungszyklen verzichtet werden. Die in Großbritannien geplante neue Großanlage THORP hat bereits nur je einen Reinigungszyklus für Uran und Plutonium.

Als Alternativverfahren zur Reinigung durch Extraktion arbeiten wir seit einiger Zeit an der Kristallisation von Uranyl- bzw. Plutonylnitraten. Erste Ergebnisse mit WAK Produktlösungen scheinen unsere Laborergebnisse zu bestätigen, daß dieser Verfahrensschritt für die Anwendung durchaus aussichtsreich ist. Falls es gelingt, dieses Verfahren zur technischen Reife zu entwickeln, würde dies ebenfalls eine drastische Reduzierung von Heißzellenvolumen bedeuten.

Auch in der Behandlung des Abgases haben wir uns auf eine Minimierung des Inventars an Radioaktivität und des Apparatevolumens konzentriert. Die gesamte Abgasstrecke, die in unserer Versuchsanlage TEA realisiert ist, geht in diesem Jahre in Betrieb. Damit können wir zur Abgasreinigung und Krypton-Rückhaltung ein Verfahren anbieten, das erheblich weniger Radioaktivität im Inventar enthält als die Tieftemperaturrektifikation. Die Bestrahlungsgefahr des Bedienungspersonals im Störfall muß so klein wie möglich gehalten werden.

Die Ausarbeitung salzfreier Waschverfahren der organischen und wäßrigen Solventströme ist ein wichtiges F&E-Ziel. Effektive Waschverfahren verbessern die Trenneffektivität deutlich und führen so zu höheren Durchsätzen und Verfügbarkeiten. Salzfreie Verfahren vermindern das Waste-Volumen; Hydrazin hat bei der organischen Wäsche seine Bewährungsprobe bestanden, es gilt das Verfahren weiter zu optimieren.

Im nächsten Bild sind die Entwicklungen zusammengestellt, die vorallem für einen langandauernden störungsfreien Betrieb der Anlage förderlich sind.

Ein effektives in- oder on-line-Monitoring ist Voraussetzung für einen störungsfreien Betrieb; darauf wurde schon hingewiesen. Herr Römer wird morgen nachmittag über unsere Entwicklungen berichten. Der -Monitor, hat sich in der PUTE und der MINKA aber auch in der WAK sehr gut bewährt. Das Laser-Photometer mit Quarzlichtleiterübertragung steht kurz vor dem Einsatz in unseren Betriebsanlagen. Damit dürften die Geräte zur Verfügung stehen die für die Früherkennung von Störungszuständen in der Anlage notwendig sind.

Besondere Aufmerksamkeit muß bei den Förder- und Dosiereinrichtungen den Pumpen gewidmet werden, von denen hohe Konstanz und Standzeit und eine leichte Auswechselbarkeit mit Fernbedienungstechniken verlangt wird. Verläßliche Pumpen sind ganz entscheidend für die Verfahrensoptimierung auch bezüglich des Behälterkonzepts. Für den Betrieb im Kolonnenverbund sind die besten Förderapparate und ein ausgereiftes Engeneering unbedingte Voraussetzung.

Meß- und Regelmimiken müssen in Zukunft von Modellsimulationen gestützt werden; das bedingt eine bis ins Detail gehende Kenntnis des Verfahrens. Da die modernsten Meß- und Regeltechniken eingesetzt werden sollen, müssen Neuentwicklungen frühzeitig erkannt und getestet werden, eine nicht leichte Aufgabe bei der stürmischen Entwicklung auf diesem Gebiet.

Die Wahl der richtigen Werkstoffe ist entscheidend für die Verfügbarkeit der Anlagen, wobei auf Auflöser, Verdampfer und die elektrochemischen Apparate besonderes Augenmerk gelegt werden sollte. Wir hatten uns überlegt den neuen MILLI-Auflöser aus Zirkon fertigen zu lassen, haben uns jedoch nur auf Teile im Auflöser aus diesem Material beschränkt. Titan und Hafnium sind bei uns schon übliche Materialien für spezielle Zwecke. Das Prinzip der chemischen Industrie, daß nichts teurer ist, als eine wegen eines Materialschadens stillstehende Anlage, sollte auch in der Wiederaufarbeitungstechnik ein wichtiges Gebot sein, und man sollte sich frühzeitig um die Genehmigungsfähigkeit neuer interessanter Werkstoffe kümmern. Wir halten dies als einen sehr wichtigen Punkt für zukünftige F&E-Aufgaben.

Die verfahrenstechnischen Probleme sind aber nicht die einzigen, die bei der Weiterentwicklung der WA zu beachten sind, vielmehr gibt eine Fülle

von Problemen anderer Art, die nicht weniger wichtig sind, von denen ich hier einige wenigstens kurz erwähnen möchte.

Wir können davon ausgehen, daß in unserem Land für absehbare Zeit nur in großen Zeitabständen -vielleicht alle 20 Jahre - eine industrielle WA-Anlage gebaut werden wird. Das bedeutet, daß zu befürchten steht, daß niemand, der heute an F&E-Aufgaben arbeitet, die Realisierung seiner Arbeit noch erlebt, geschweige denn die Früchte seiner Arbeit ernten kann. Dies ist für die Motivation der Mitarbeiter nicht gerade förderlich. Dazu kommt, daß Anlagenplaner i.a. konventionelle Leute sind, die vorzugsweise industriell bewährte Technologien einsetzen wollen, und das Argument der Genehmigungsfähigkeit ist auch nicht gerade fortschrittsfreundlich.

Für das KfK ergibt sich eine besondere Verantwortung, da es nur hier Forschungseinrichtungen gibt, in dem auf breiter Basis Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung betrieben werden kann. Zusammenarbeit mit anderen Instituten z.B. mit Universitäten ist nur punktuell im Grundlagenbereich möglich. Bei einer solchen 'Monokultur' muß man die Alterstruktur des Personals auf allen Ebenen sehr sorgfältig beobachten, sonst kann es einem passieren, daß eine so starke Überalterung eintritt, aus der heraus eine Verjüngung nicht mehr so einfach zu erreichen ist. Dazu gehören nicht nur Wissenschaftler sondern vor allem Techniker und Operateure, die die hochkomplizierten Versuchsanlagen mit aufbauen und dann im Schichtbetrieb fahren. Häufig kann diese verantwortungsvolle Arbeit aus tariflichen Gründen bei der Entlohnung nicht gebührend berücksichtigt werden. Eine allgemeine Einsparungspolitik kann hier durchaus irreversible Folgen haben und ich sehe hier eine Gefahr, gegen die möglichst bald etwas unternommen werden muß.

Ein anderes Problem ist der effektive und vollständige Transfer von 'know-how' vom F&E-Bereich, wo dieses 'know-how' erarbeitet wird, zu dem Anwender. Mit Papier allein läßt sich dies nicht schaffen, hier ist ein persönlicher Kontakt unverzichtbar. Ohne diesen 'kleinen Dienstweg', so möchte ich behaupten, wäre die Zusammenarbeit mit der WAK in der Vergangenheit nicht so erfolgreich gewesen. In dem Vortrag heute nachmittag, bekommen sie eine Kostprobe von den Erfolgen solcher Zusammenarbeit präsentiert. Viele der heutige WAK-Mitarbeiter kamen aus dem IHCH

und daher bestehen noch persönliche Bindungen aus gemeinsamer früherer Arbeit. Diese Tradition sollte man unbedingt weiter pflegen, und den Firmen ans Herz legen, die sich neuerdings verstärkt mit der WA befassen.

Die Tatsache, daß das IHCH das einzige Institut in der Bundesrepublik Deutschland ist, in dem mit relativ großen Mengen von spaltbarem Material gearbeitet werden kann, und daher Versuchsanlagen heiß betrieben werden können, birgt - wie ich schon sagte - eine besondere Verantwortung. Dazu gehört auch, daß man von uns mit Recht erwartet, daß wir modernste Techniken entwickeln, und zwar bis in eine technologische Tiefe hinein, die Aussagen zur Genehmigungsfähigkeit zuläßt. Es ist nicht einfach für das Institut dabei auf den vielen Gebieten der Chemie, der Analytik, der Verfahrens-, Apparate-und Werkstofftechnik stets mit an der Spitze zu sein. Unsere engen Kontakte zu Hochschulinstituten, aber auch zu den Fachausschüssen der DECHEMA, sind uns daher lebenswichtig. Mit großen Erwartungen sehen wir in diesem Zusammenhang der europäischen Zusammenarbeit entgegen, von der wir hoffen, daß sie für uns nicht nur Partner sondern auch Konkurrenten im Wettstreit um die beste wissenschaftliche und technologische Lösung bringt.

Auf dem Gebiet der Aktiniden und anderer künstlicher Elemente betreiben wir unsere Grundlagenforschung aus naheliegenden Gründen selbst, dies hat sich bestens bewährt. Experten auf diesem Gebiet im Institut zu haben, die auch bereit sind aufkommende Probleme unverzüglich zu bearbeiten, ist eine Notwendigkeit, auf die nicht verzichtet werden kann. Hier bestätigt sich täglich die altbekannten Tatsache, daß angewandte Forschung losgelöst von Grundlagenforschung nicht optimal betrieben werden kann, auch wenn dies nicht so recht in das formale Konzept einer Projektforschung passen will.

Wenn ich die wichtigsten Probleme, die wir für die unmittelbare Zukunft sehen, zusammenfasse, so möchte ich folgende Punkte nochmals herausstreichen:

1) Wir sollten uns an dem Bau einer Versuchsanlage für Brüterbrennstoffe auf europäischer Basis mit dem Ziel beteiligen, daß dort auch von uns entwickelte neue Technologien zum Einsatz kommen, und wir hoffen

sehr, daß die Verantwortlichen von Staat und Industrie die Notwendigkeit zum Bau dieser gemeinsamen Anlage einsehen und sich zu einer gleichrangigen Beteiligung entschließen. Von unseren europäischen Partnern Frankreich und Großbritannien werden wir, und das ist ein großer Erfolg, als gleichrangiger F&E-Partner anerkannt. Wir müssen frühzeitig prüfen, welche zusätzlichen Anstrengungen wir leisten müssen, um bei der Zusammenarbeit diesen Zustand langfristig zu erhalten.

2) Die Zusammenarbeit mit der beteiligten Industrie sollte weiter intensiviert werden mit dem Ziel das erarbeitete 'know-how' schneller und effektiver zu transferieren, in dem Möglichkeiten geschafft werden, die den beteiligten Mitarbeitern einen möglichst hohen Anreiz verleihen. Hierfür gibt es Modelle aus der chemischen Industrie und man sollte sich diese einmal ansehen. Zusätzlich zu dem unvermeidlichen Papiertransfer sollten Instrumente gefunden werden, die langfristig gemeinsame Entwicklungs-Projekte möglich machen, bei denen die einzelnen Mitarbeiter dort eingesetzt werden, wo sie am effektivsten sind.

3) Sicherlich ist es vernünftig noch für lange Zeit die F&E-Aktivitäten auf den Gebiet der Wiederaufarbeitung in Karlsruhe zu erhalten und im Rahmen der vorhandenen und geplanten Kooperationen weiter auszubauen. Die gewachsene Struktur des Kernforschungszentrums ist da eine gute Basis, und sie kann die notwendigen Infrastruktureinrichtungen, wir nirgends sonst, bereitstellen.

4) Das bisher Erreichte, zusammen mit dem Potential, das wir als ein hochindustrialisiertes Land haben, sollte es uns möglich machen, die Entwicklung der Wiederaufarbeitung so weiterzutreiben, daß wir in nicht allzu ferner Zukunft auch auf diesem Gebiet einen technologischen Stand erreicht haben, der sich mit dem des Kernkraftwerkbaus und der Brennelementherstellung, in denen wir im internationalen Vergleich eine Spitzenstellung erreicht haben, messen kann. Wir sehen es als unsere Aufgabe an daran mitzuarbeiten und dazu unser bestes zu geben.

Abb.1

Versuchsanlage	Apparate	Durchsatz [kg/d]	Extraktions-zyklen	Abschirmung
LABEX 1966	EMMA (MS)	0,5 U+Pu	1	α
MILLI 1971	EMMA (MS)	1 U+Pu	3	$\alpha + \gamma$
PUTE 1981	ELKE (PK), ROXI	100 U+Pu 10 Pu	1	α
MINKA 1985	ELKE (PK), ROXI	20 U+Pu	1	α
TEA 1986	Filter, Gas-Wäscher	50 m^3/h		

Abb.2

Allg. Grundsätze der Verfahrensentwicklung

- Hohe Raum / Zeit - Ausbeute
- Hohe Verfügbarkeit
- Lange Lebensdauer
- Hohe Flexibilität bez. BS
- Geringe Inventare
- Hohe Sicherheit (Kritikalität)

Abb.3

	Verfahrensverbesserung	Neue Entwicklung
Auflösung	vollst. Lösung Feedklärung	Elektroauflösung
1. Extr.-Zyklus	kurze Kontaktzeiten Flexibilität bez. U/Pu-Trennung	Zentrifugalextraktor elektrochem. Zentrifugal- extraktor
U-Pu-Reinigung	Reduktion der Extr.-Zyklen	Kristallisation
Abgas	Optimierung der NO_x-, J-, Kr-Rückhaltung Kr-Fixierung	

Verfahrenstechnische Entwicklungen

Abb.4

Betriebliche Entwicklung

- In-Line Monitore
- Förder- und Dosiereinrichtungen
- Meß-, Regel- und Steuertechnik
- Werkstoffe (Auflöser, Verdampfer, elektrochem. Apparate)

Neuere Ergebnisse aus den F+E-Arbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)

H. Krause

Ziel der Arbeiten im INE ist es, Verfahren zur Behandlung radioaktiver Abfälle sowie zur Fixierung radioaktiver Rückstände zu entwickeln bzw. zu verbessern. Weiterhin soll durch die Charakterisierung der Abfallprodukte und Abfallgebinde und die Beschreibung ihres Verhaltens unter Endlagerbedingungen ein Beitrag zur sicherheitstechnischen Beurteilung der Endlagerung geliefert werden. Von diesen Arbeiten werden nachfolgend einige vorgestellt.

Bituminierung

Mit seinen langjährigen Entwicklungsarbeiten hat das INE einen wesentlichen Beitrag zur Bituminierung flüssiger radioaktiver Konzentrate in einem Extruder-Verdampfer geleistet. Die in Wiederaufarbeitungsanlagen installierten Bituminiereinrichtungen sind bereits in dem Beitrag von Dr. Kroebel aufgeführt. Zusammen mit denen in Kernkraftwerken sind weltweit 20 Bituminieranlagen auf der Basis unserer Entwicklungen und mit KfK-Linzenz in Bau oder Betrieb.

Die Bituminierung ist vor allem wegen ihrer Eignung für große Durchsätze, der hohen Volumenreduktion und der Produktqualität interessant. Wegen der Brennbarkeit des Bitumens wurde im INE das thermische Verhalten von Bitumenprodukten experimentell untersucht. Beim Brand bituminierter Abfälle aus Wiederaufarbeitungsanlagen ist Plutonium das entscheidende Radionuklid für die Inhalationsdosis. Weil aber Abbrandversuche mit Pu-haltigen Produkten nicht ohne weiteres im 1:1 Maßstab durchgeführt werden können, wurde folgendes Vorgehen gewählt:

Zunächst wurde im Labor die Freisetzung von Plutoniumoxid-Aerosolen bei thermischer Belastung von Bitumenprodukten bestimmt. Parallel dazu wurde

- ebenfalls im Labor - die Freisetzung von Europiumoxid-Aerosolen ermittelt. Europium sollte bei den Feldversuchen das Plutonium simulieren, weil es sich thermisch ähnlich verhält und sich durch Aktivitätsanalyse empfindlich nachweisen läßt. Schließlich wurde die Freisetzung von Europium im Feldversuch bestimmt. Mit den experimentell ermittelten Daten und unter Berücksichtigung weiterer Größen wie Massenverlust und Natriumfreisetzung wurde die Freisetzung von Plutonium aus Bitumenprodukten im 200 l-Maßstab berechnet.

Unsere Arbeiten zeigten, daß aus einem 200 l-Faß mit natriumnitrathaltigem bituminiertem Abfall unter den ungünstigsten Bedingungen nur soviel Pu freigesetzt wird, daß eine Überschreitung der Unfall-Inhalationsdosis im Prinzip auszuschließen ist. Aus nitratfreien Produkten, wie sie z.B. in Kernkraftwerken ausschließlich anfallen, ist die Freisetzung von Radionukliden in die Atmosphäre wesentlich geringer als aus den nitrathaltigen WAA-Abfällen. In der Praxis erfordern WA-Abfälle bereits ab Aktivitätskonzentrationen von > 1 µCi/g eine Betonabschirmung. Die darin eingeschlossenen Bitumenprodukte geraten bei einem Standardfeuer, wie es in den Transportvorschriften definiert ist, wegen der großen Wärmekapazität und geringen thermischen Leitfähigkeit der Betonabschirmung überhaupt nicht in Brand. Bei einer systematischen Untersuchung des thermischen Verhaltens der Bitumenprodukte entschärft sich somit die Frage der Auswirkungen eines Brandes entscheidend.

Zusammen mit den zahlreichen sonstigen Untersuchungen an Bitumenprodukten, auf die hier nicht eingegangen werden kann, den positiven Betriebsergebnissen, sowie den Daten zum thermischen Verhalten sollten die wesentlichen Hindernisse für den Einsatz der Bituminierung aus der Welt geräumt sein. Es scheint deshalb an der Zeit, ernsthaft darüber nachzudenken, welche Rolle die Bituminierung in der Bundesrepublik langfristig spielen sollte. In zahlreichen anderen Ländern wird sie in großem Umfang eingesetzt.

Untersuchungen an Zementprodukten

Obwohl in der Bundesrepublik gegenwärtig mehr radioaktive Abfälle zementiert werden als optimal erscheint, wird die Zementierung immer ein sinnvoller Bestandteil eines jeden Abfallbehandlungssystems sein. Aus diesem Grund hat sich das INE auch den mit der Zementierung zusammenhängenden Fragen gestellt und Beiträge sowohl zur Produktherstellung als auch zur Produktcharakterisierung erbracht. Aus den umfangreichen Arbeiten sollen nachfolgend einige Untersuchungen zum Verhalten von Zementprodukten bei Einwirkung von Salzlösungen dargestellt werden.

Im Rahmen von Sicherheitsanalysen muß für die Radionuklidfreisetzung über den Wasserpfad ein Quellterm formuliert, d.h. die Aktivitätsfreisetzung als Funktion der Zeit angegeben werden. Die Freisetzung von Cäsium aus Zementprodukten ist in NaCl-Lösungen ein einfacher, diffusionskontrollierter Prozess. In Magnesium- und Sulfat-haltigen Lösungen laufen komplexe Vorgänge ab; dabei erfährt die Zementmatrix entscheidende Veränderungen.

Insbesondere das in der Zementmatrix vorhandene $Ca(OH)_2$ kann eine Reihe von Reaktionen eingehen. So bilden sich z.B. aus Calciumhydroxid und Magnesiumsulfat Calciumsulfat-Hydrate

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 \times H_2O$$

Diese haben alle ein größeres Volumen als das ursprüngliche $Ca(OH)_2$ und führen zur Sprengung der Betonmatrix. Mit $MgCl_2$ setzt sich $Ca(OH)_2$ zu dem leicht löslichen $CaCl_2$ um

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2.$$

Das Fortschreiten dieses Geschehens konnte experimentell verfolgt werden. Röntgenographisch wurde der Phasenbestand in der korrodierten Schicht und mit der Mikrosonde die Konzentrationsprofile bestimmt. In Abb. 1 sieht man, daß in der Kontaktzone des Zementprodukts zu der Salz-

lösung die Ca-Konzentration zunächst stark abnimmt. Das kann mit der Bildung und dem Wegdiffundieren des leicht löslichen $CaCl_2$ erklärt werden. Es folgt eine Zone mit erhöhtem Calciumgehalt wegen der Bildung der schwerlöslichen Calciumsulfat-Hydrate. In tieferen Schichten liegt der normale Ca-Gehalt vor. Beim Magnesium findet man in der Kontaktzone zunächst eine hohe Konzentration als Folge des Eindiffundierens von Magnesium aus der konzentrierten Lösung und in tieferen Schichten den Normalgehalt. All diese Vorgänge konnten auch mathematisch modelliert werden.

Die Bedeutung dieser Vorgänge für die Praxis wird beispielhaft durch Abb. 2 beleuchtet. Hier ist die Auslaugrate von Cäsium aus Zementprodukten im Labormaßstab in NaCl-Lösungen gegen die Zeit aufgetragen. Als diffusionskontrollierter Prozeß ist sie proportional der Wurzel aus der Zeit. In der Mg-reichen sog. Q-Lauge beobachten wir dagegen wegen der Veränderung der Zementmatrix nach einigen Jahren einen steilen Anstieg der Cs-Freisetzung.

Bei solchen Verhältnissen ist eine Extrapolation auf lange Zeiträume und Produkte im 1:1-Maßstab fragwürdig. Hier bietet es sich an, anstelle einer kinetischen Betrachtungsweise eine thermodynamische anzuwenden. Bei kleinen Mengen an Salzlösung, wie wir sie im Endlager maximal - wenn überhaupt - antreffen können, ist ein solcher Ansatz zulässig. Eine Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration ergibt für die jeweiligen Randbedingungen die maximal mögliche Aktivitätsfreisetzung.

Leicht lösliche Radionuklide sollten sich im Gleichgewichtszustand weitgehend in Lösung befinden. Wir fanden bei Zementprodukten, die zur Simulierung des ungünstigsten Endzustandes fein gemahlen und vollständig korrodiert waren, rund 90% des Cs in Lösung. Der Rest ist durch Adsorption und Ionenaustausch gebunden. Bereits durch Zusatz von Bentonit zum Zement kann dieser Wert auf 10% erniedrigt werden. Bei schwer löslichen Radionukliden wird die maximale Freisetzung durch das Löslichkeitsprodukt bzw. die Adsorptionsgleichgewichte bestimmt. So beobachteten wir z.B. für Americium im Gleichgewicht zwischen Zementprodukt und Q-Lauge nur 0,1% in Lösung.

Wir sehen, daß Zementprodukte in Gegenwart verschiedener Salzlaugen thermodynamisch nicht stabil sind. In Gegenwart begrenzter Mengen an Salzlauge ist aber nur ein begrenzter Umsatz des Zementproduktes möglich und selbst aus vollständig korrodierten Produkten wird nur ein Teil, unter manchen Umständen sogar nur ein sehr kleiner Teil der Radionuklide freigesetzt.

Unsere umfangreichen Arbeiten zur Charakterisierung von Zementprodukten, von denen hier nur ein kleiner Ausschnitt dargestellt ist, erlauben es uns Eigenschaften, Potential und Grenzen dieses Matrixmaterials gut zu beschreiben.

Sehr vereinfacht und allgemein ausgedrückt kann man sagen, daß Zement gut zur Fixierung von radioaktiven Abfällen geeignet ist, solange Belastung und Produktanforderungen nicht zu hoch sind, daß man aber bei höheren Aktivitätskonzentrationen und höheren Produktanforderungen an die Grenzen dieses Systems stößt.

Die im INE ermittelten sicherheitsrelevanten Daten für Zement- und Bitumenprodukte fließen auch in die Genehmigungsverfahren für die Endlagerung ein.

Bewertung der gegenwärtigen Abfallbehandlung

Beim bisher gebräuchlichen Behandlungssystem werden die radioaktiven Abfälle in der Regel nach Volumenreduktion so wie sie angefallen sind, verfestigt. Dabei bestimmen mitunter sehr kleine Mengen von z.B. langlebigen oder die Abschirmung bestimmenden Radionukliden den Charakter von großen Mengen an Primärabfall oder führen zu verhältnismäßig großen Mengen an Abfallendprodukten.

Dies spielt keine besondere Rolle bei kleinen Durchsätzen, gewinnt aber bei größeren Durchsätzen zunehmend Gewicht. Neuere Verfahren zielen deshalb darauf ab, Wertstoffe wie Plutonium zurückzugewinnen und Radionuklide, die für die Langlebigkeit oder Abschirmung veranwortlich sind, aus

der großen Masse des Abfalls abzutrennen. Dann muß man zwar für die abgetrennte kleine Fraktion einen erhöhten Aufwand zu treiben, die Hauptfraktion kann dagegen einer vereinfachten Behandlung und Endlagerung zugeführt werden.

Fällung

Ein typisches Beispiel dafür, welche Auswirkungen Spuren von Radionukliden auf den Charakter eines radioaktiven Abfalls haben können, ist der mittelaktive flüssige Abfall aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe (MAW). Gehalte an radioaktiven Cs-, Sb- und Ru-Isotopen im ppm-Bereich sind hier dafür verantwortlich, daß man fast zehn mal mehr Beton zur Abschirmung des Endproduktes braucht als Zement zur Verfestigung. Gleichzeitig machen Am- und Pu-Gehalte im ppm-Bereich die Endprodukte nach international üblicher Definition zu einem Transuran(TRU)-Abfall.

Die Arbeiten im INE hatten deshalb das Ziel, diese relevanten Radionuklide aus dem MAW durch chemische Fällung soweit abzutrennen, daß aus dem abschirmungsbedürftigen MAW ein abschirmungsfreier LAW wird, bei gleichzeitiger Umwandlung in einen TRU-freien Abfall.

Inzwischen wurden rund 200 Versuche mit echtem MAW aus der WAK und HDB durchgeführt. Die Auswirkung von Abklingzeit und chemischer Abtrennung der für die Abschirmung verantwortlichen Radionuklide auf die Dosisleistung von zementiertem MAW ist in Abb. 3 dargestellt. Zusammengefaßt lassen sich folgende Feststellungen treffen:

- Mit Ausnahme von Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von kurz gekühlten Brennelementen mit ihren noch hohen Gehalten an schlecht fällbarem Ruthenium wurden stets DF's erzielt, die deutlich über den erforderlichen Werten für abschirmungsfreien Abfall liegen.

- Eine Rechnung zeigt, daß bei einer Kühlzeit von 7 a, wie sie z.B. in Wackersdorf vorgesehen ist, die erforderlichen DF's stets erreicht würden, weil dann ein ausreichender Teil des Ru-106 bereits abgeklungen ist.

- Die Transuranelemente wurden stets im ausreichenden Umfang abgetrennt.

- Der Fällschlamm kann den hochaktiven Spaltprodukten zugeschlagen werden, ohne die Menge an Glas zu erhöhen.

Im Rahmen unserer Arbeit zur chemischen Fällung haben wir auch die Abtrennung des Fällschlamms - den einzigen verfahrenstechnisch schwierigen Schritt - im halbtechnischen Maßstab inaktiv demonstriert. In einer Dekanter-Zentrifuge konnte der Fällschlamm kontinuierlich zu > 99,9% abgetrennt und auf einen Feststoffgehalt von 30 - 35% konzentriert werden. Der abgetrennte Fällschlamm läßt sich ohne Probleme mit einer Pumpe fördern.

Das Potential des Verfahrens ist damit nachgewiesen. Es kann einen wesentlichen Beitrag leisten zur Verminderung der Menge an Abfallendprodukt und zur Konzentration der TRU-Elemente auf ein kleines Volumen. In der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf ist es nicht vorgesehen, aber es hat uns schon wertvolle Dienste geleistet bei Versuchen, die TRU-Elemente aus verschiedenen Abfallströmen des Brüter-Brennstoffkreislaufs auf unbedeutende Restkonzentrationen abzutrennen.

Naßveraschung Pu-haltiger brennbarer Abfälle

Schon im Atomgesetz ist das Gebot der Wiedergewinnung von Wertstoffen festgelegt. Vor diesem Hintergrund haben wir die Rückgewinnung von Pu aus brennbaren Abfällen aus der Wiederaufarbeitung und Mischoxid-Brennelementfertigung durch Naßveraschung untersucht. Dabei wird gleichzeitig der Abfall in ein gut endlagerfähiges Produkt überführt.

70% der o.g. brennbaren Abfälle enthalten nur sehr geringe Mengen an Plutonium. In etwa 30% können aber bis zu einigen Gramm Pu/Liter Abfall enthalten sein. Das macht in dem Brennstoffkreislauf entsprechend einer 500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage 30 - 40 kg Plutonium pro Jahr aus. Mit Hilfe der Naßveraschung kann die Menge an Pu, die aus dem Brennstoffkreislauf in das Endlager geht, um ca. 30% reduziert werden.

Das im INE bearbeitete Verfahren beruht auf folgenden Verfahrensschritten:

- Oxidation der organischen Substanzen durch ein Gemisch von heißer H_2SO_4/HNO_3. Dabei wird gleichzeitig

- PuO_2 aufgeschlossen und in $Pu(SO_4)_2$ umgewandelt.

- Es folgt eine Abtrennung des $Pu(SO_4)_2$ von den unlöslichen Verbrennungsrückständen, ein Reinigungsschritt und schließlich die Konversion zu wiederverwertbarem PuO_2.

Nach mehrjährigen Entwicklungsarbeiten im KfK wurden in den Jahren 1983 - 1985 dieses Verfahren bei der Eurochemic und in Zusammenarbeit mit der Eurochemic bzw. Belgoprozess in der Anlage ALONA aktiv demonstriert. Dabei wurden 800 kg Abfall mit 7,1 kg Pu aufgearbeitet und 6,3 kg Pu zurückgewonnen. Die Aufschlußrate des PuO_2, die auch ein Maßstab für die Vollständigkeit der Reaktion ist, betrug 99,3% Die Ausbeute bei der Reinigung des Pu und der Konversion zu PuO_2 lag bei 93%. Die Aktivität der Abgase lag unter den behördlich festgelegten Grenzwerten.

Für den technischen Einsatz des Verfahrens wird noch an der

- Maßstabsvergrößerung von derzeit 10 auf 80 kg/d, der
- Prozeßoptimierung sowie der
- Prozeßkontrolle und Prozeßsteuerung

gearbeitet. Die prinzipielle Eignung des Verfahrens ist aber mit dem ak-

tiven Betrieb der Anlage ALONA bereits erwiesen. Im Zuge dieser Verfahrensdemonstration wurde das gesamte Inventar der Eurochemic an brennbaren Pu-Abfällen aufgearbeitet.

Verglasung

Die besondere Bedeutung der HAW genannten, hochaktiven Spaltproduktlösungen liegt darin, daß sie > 99% aller nicht flüchtigen Spaltprodukte enthalten und mit Ausnahme des Pu auch den größten Teil der TRU-Elemente. Die mehrjährige Lagerung des HAW in flüssiger Form ist weder ein technisches, noch ein sicherheitstechnisches, noch ein finanzielles Problem, sondern bringt wegen des Abklingens der Radionuklide sogar Vorteile. Langfristig muß aber die HAW-Lösung in ein zur Endlagerung geeignetes festes Produkt umgewandelt werden. Als solches wird weltweit Borosilikatglas angesehen. Bisher lagert jedoch auf der ganzen Welt der größte Teil dieses Abfalls noch in flüssiger Form. Aus diesem Grund wird an vielen Stellen an der Verglasung gearbeitet.

Im INE wird

- an der Qualifizierung der Glasprodukte und an Fragestellungen zum Verständnis der Prozesse im Labor
- sowie an der Entwicklung eines Verfahrens im technischen Maßstab.

gearbeitet.

Als Beispiel für die Laborarbeiten sollen hier die Untersuchungen zum Verhalten der Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium bei der Verglasung kurz dargestellt werden. Diese Elemente sind in der Glasmatrix praktisch unlöslich. Bei den Verhältnissen einer Glasschmelze sollte man erwarten, daß sich das Ru der HAW-Lösung in RuO_2 umwandelt, - Rh und Pd dagegen in die Metalle.
In den aus einem technischen Schmelzer abgezogenen Glasprodukten finden wir das Ru auch als RuO_2 vor, Rh und Pd dagegen als Telluride.

Telluride mit 10% Te, wie wir sie in unseren Glasprodukten finden, liegen dem Zustandsdiagramm des Systems Pd-Te zufolge bei 1200°C - das ist die Arbeitstemperatur des Schmelzers - z.T. als Schmelze vor (Abb. 4). In den abgefüllten Glasprodukten finden wir die Pd-Telluride auch wirklich in der Form sehr kleiner Tröpfchen mit einem Teilchendurchmessermaximum von etwa 2 - 10 µm. Wenn solche kleinen Tröpfchen zu großen agglomerieren, kann es zu Ablagerungen am Boden des Schmelzers kommen. In einem unserer Großversuche fanden wir auch wirklich eine starke Akkumulation von Pd-Telluriden am Schmelzerboden. Die größten der Palladiumtellurid-Teilchen waren viele Millimeter groß.

Eine größere Akkumulation von Edelmetallen kann zu einer ernsthaften Beeinträchtigung des Schmelzerbetriebes führen. Als Gegenmaßnahme wird gegenwärtig u.a. versucht, den Te-Gehalt der Edelmetalle zu erniedrigen. Wenn es gelingt, ihn durch konkurrierende Reaktionen bis in den Bereich von einigen Gew.-% zu bringen - und manches deutet darauf hin, daß dies möglich ist -, steigt der Schmelzpunkt der Pd-Telluride auf > 1200°C, so daß sich keine Tropfen mehr bilden können. Wir konnten aber auch zeigen, daß selbst eine mehrere Zentimeter dicke Schicht von abgelagerten Edelmetallen noch zu keiner nachhaltigen Störung führen muß, sondern allein durch mechanisches Rühren, z.B. Einblasen von Stickstoff wieder remobilisiert und danach praktisch vollständig aus dem Schmelzer ausgetragen werden kann.

Das Prinzip des von uns entwickelten Verfahrens zur HAW-Verglasung ist bereits in dem letzten Statusbericht beschrieben. Es beruht auf der direkten Einspeisung von HAW-Lösung und Glasfritte in einen elektrodenbeheizten keramischen Glasschmelzer. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt

- in seiner Einfachheit
- in der langen Lebensdauer des keramischen Schmelzers sowie
- in seinem Potential für sehr große Durchsätze.

Zur aktiven Demonstration dieses Verfahrens wurde von der DWK unter wesentlicher finanzieller Beteiligung des BMFT die Anlage PAMELA in Mol gebaut. Diese Anlage ging am 1. Okt. 1985 termingerecht in Betrieb. Bis Ende Februar dieses Jahres wurden rund

40 m^3 sog. LEWC (low enriched waste concentrate) mit
$1{,}8 \cdot 10^{17}$ Bq = $5 \cdot 10^6$ Ci verglast und
360 Glasblöcke á 55 l mit insgesamt 56 t Borosilikatglas hergestellt.

Die aktive Demonstration des Verfahrens verlief bisher sehr überzeugend und ohne nennenswerte Störungen. PAMELA ist damit die zweite Verglasungsanlage technischer Dimension auf der Welt, die aktiv in Betrieb ist und die erste mit einem keramischen Schmelzer, dessen Vorzüge eben schon genannt wurden. Nähere Einzelheiten über den Betrieb sind in dem gemeinsamen Beitrag der Herren Höhlein, Weisenburger und Wiese enthalten, der auch die gute Zusammenarbeit zwischen KfK und DWK bei diesem Projekt unterstreichen soll.

Im Zuge der weiteren Arbeiten des INE zur Verglasungstechnik wurden im Herbst 1985 und im März 1986 zwei erfolgreiche inaktive Versuche zur Verglasung des noch in Mol lagernden 800 m^3 sog. HEWC (high enriched waste concentrate) in unserem Versuchsschmelzer K-2 durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Abfallösung mit hohem Quecksilber- und Aluminiumgehalt.

Die künftige Hauptaufgabe wird aber die Entwicklung der Verglasungstechnologie für die WAA Wackersdorf sein. Ein Prototyp dieser Anlage ist derzeit im INE-Technikum in Aufbau. Der Schmelzer und die sonstigen, in der Ofenzelle installierten Komponenten werden wiederum fernbedienbar ausgelegt. Mit dieser Anlage soll die Maßstabsvergrößerung auf 80 l HAW/h (Wackersdorf-Durchsätze) demonstriert und das Langzeitverhalten der Anlage untersucht werden. Daneben wurden an dieser Anlage auch bereits eine Reihe von Verbesserungen gegenüber PAMELA vorgenommen. Aufgrund dieser Arbeiten wird die Verglasungstechnologie für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf rechtzeitig und in guter Qualität zur Verfügung stehen.

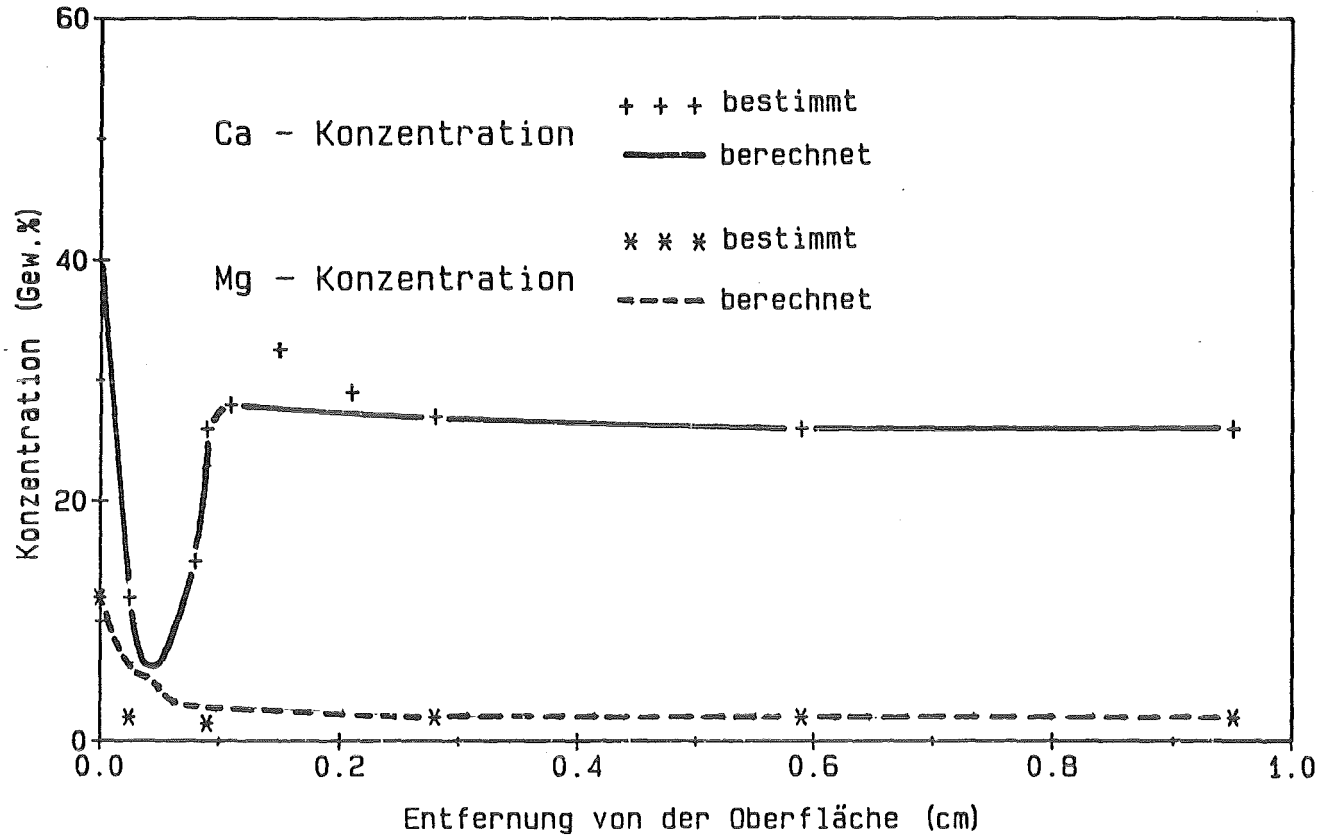


Abb.1 Konzentrationsprofile vom Ca und Mg in korrodierten Zementprokukten

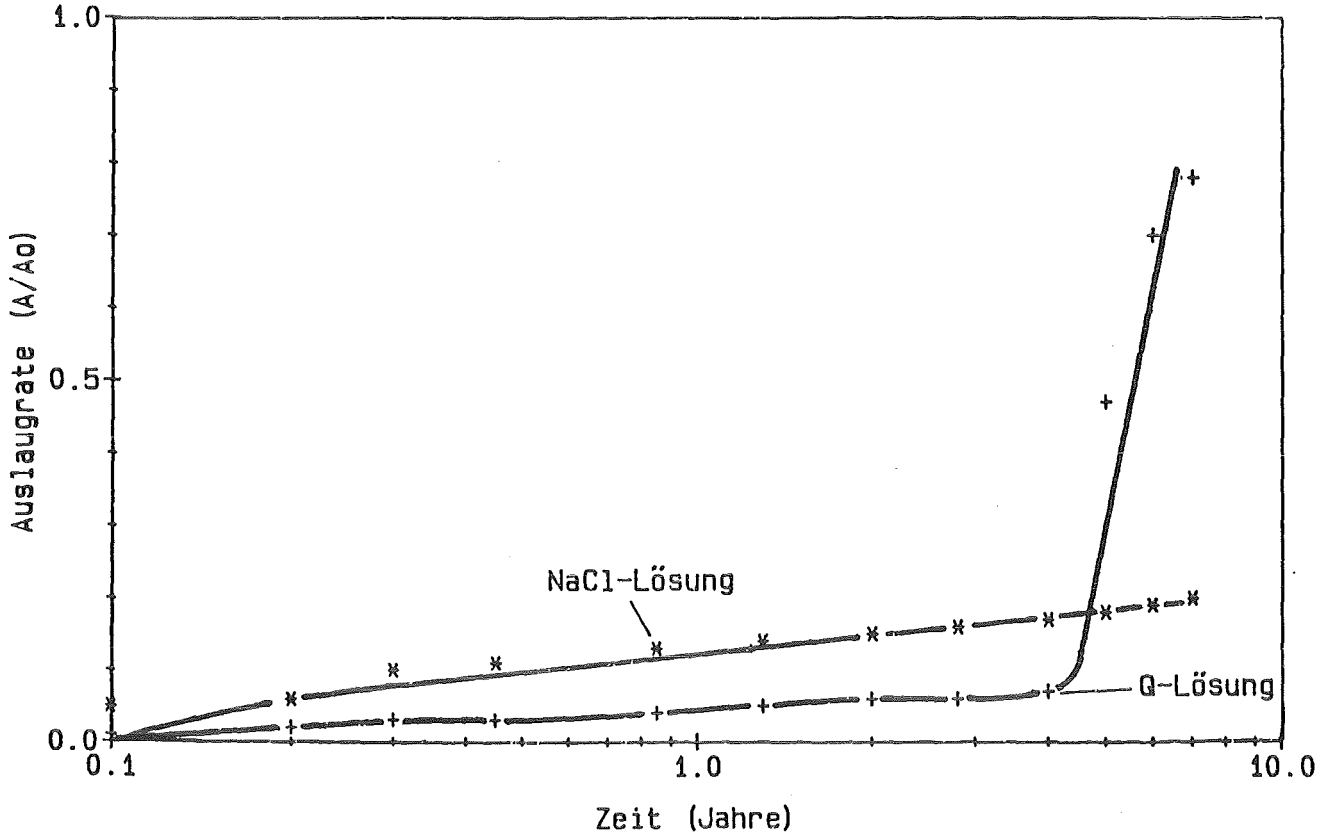


Abb.2 Freisetzung von ^{137}Cs aus Zementprodukten in NaCl- und Q-Lösung

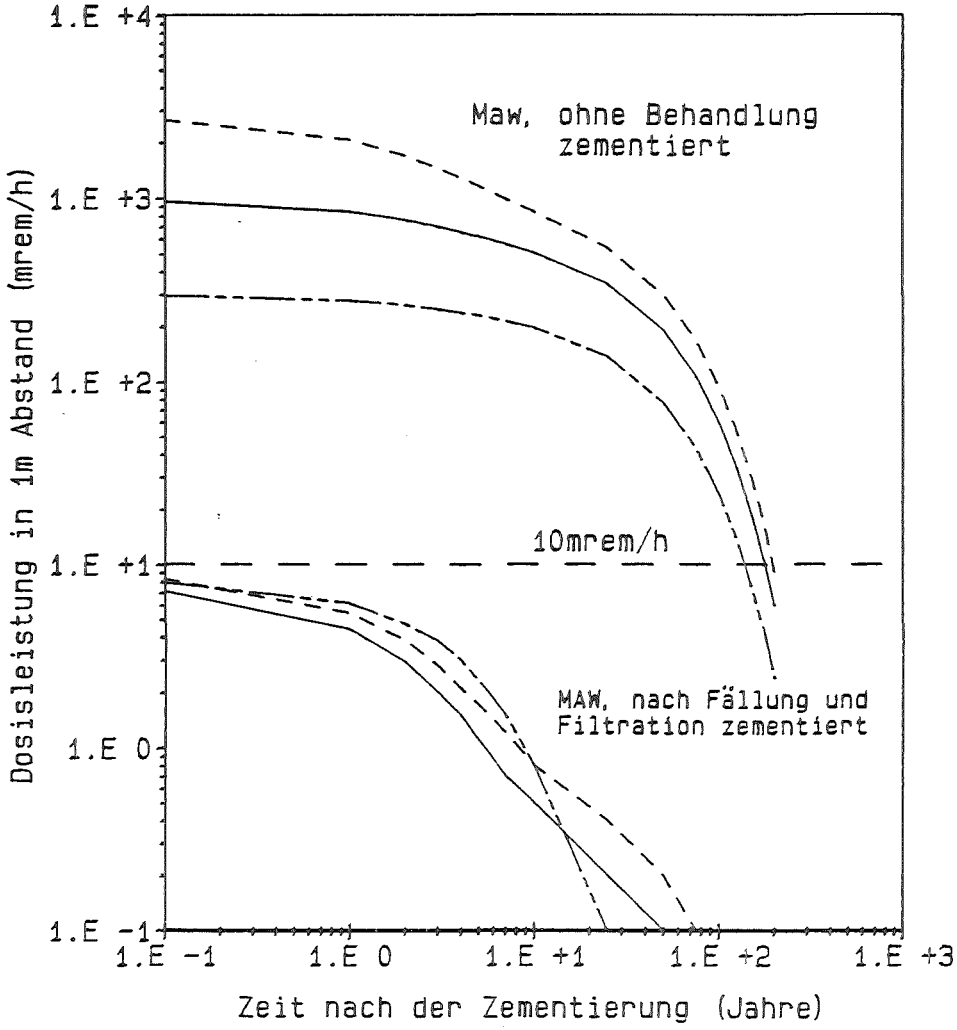


Abb.3 Auswirkung von chemischer Fällung und Abklingzeit auf die Dosisleistung zementierter Abfallösungen (400l Fass)

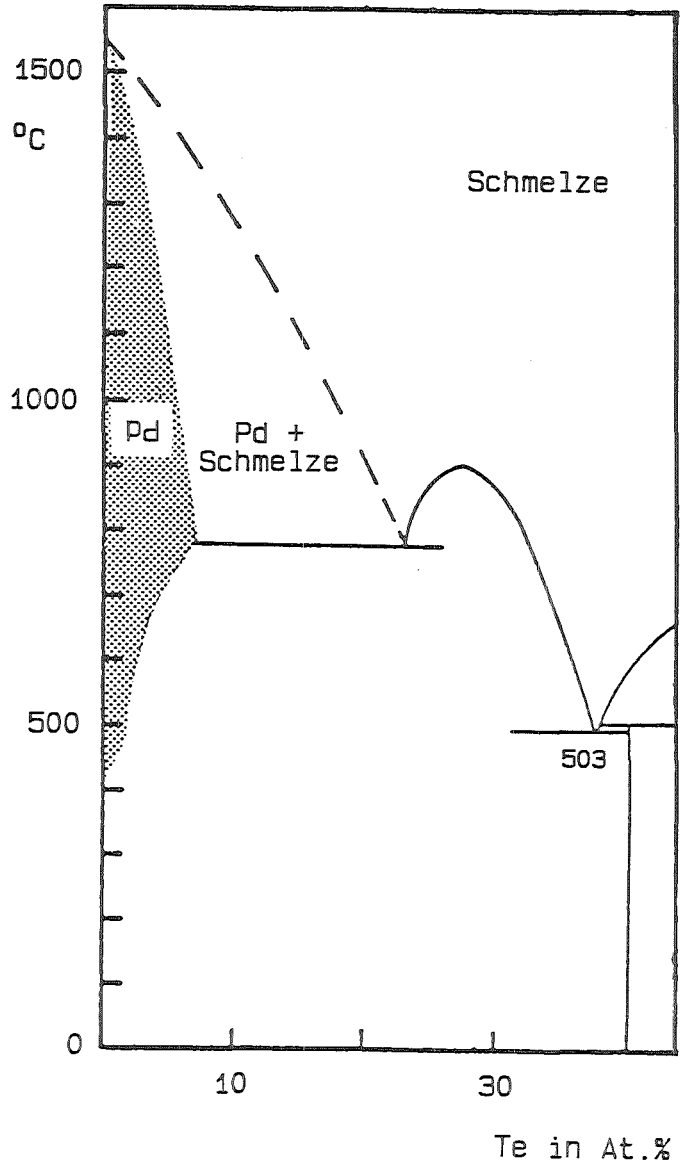


Abb.4 Wahrscheinliches Zustandsdiagramm des Systems Palladium - Tellur

Statusbericht 1986
des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Wiederaufarbeitungs- und abfallbehandlungsrelevante Entwicklungen und Teststände im IRCH

Hans J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

Karlsruhe, 13. - 14. März 1986

Die Arbeiten des Instituts auf dem Gebiet der Technischen Radiochemie und der Analytik sind überwiegend in das Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) eingebunden und zwar leistet das Institut Beiträge zu beiden Arbeitsthemen von PWA, d.h. sowohl zur Wiederaufarbeitung wie auch zur Abfallbehandlung.

Zu Beginn meiner Ausführungen möchte ich auf einige Arbeiten eingehen, die bereits weitgehend abgeschlossen sind oder deren technischer Entwicklungsstand schon als sehr fortgeschritten gelten kann.

Dazu gehören die Arbeiten zur **Kryptonfixierung**, über die ich bereits beim letzten Statusbericht referiert habe. 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 erfüllt. 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. 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. Das dazu entwickelte Verfahren ist die sog. Sorbo-Einpressung mittels Einwegautoklaven (Abb. 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 Versuche werden dieses Jahr mit der Erprobung des Verfahrens im halbtechnischen Maßstab mit radioaktivem Krypton in den heißen Zellen abgeschlossen.

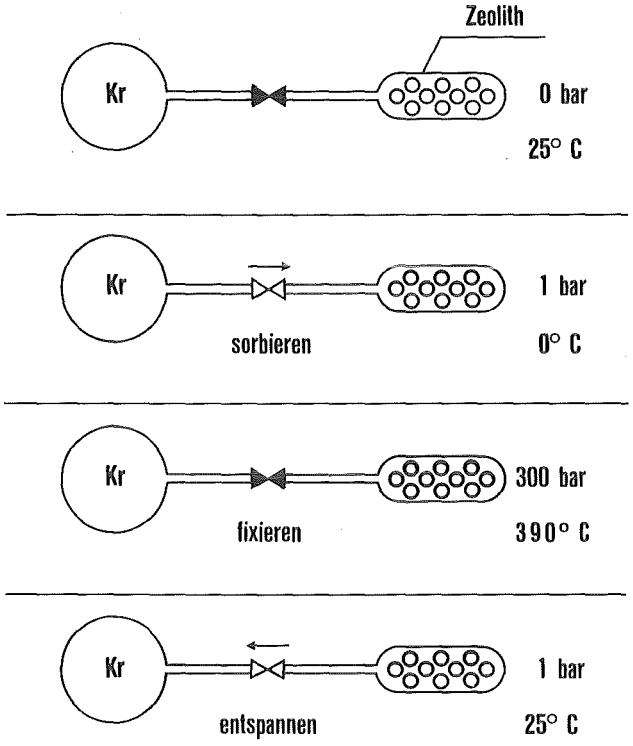


Abb. 1 Sorbo-Einpressung von Krypton

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.

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 350 Jato Wiederaufarbeitungsanlage muß man mit einem jährlichen Anfall von ca. 700 m^3 an tritiumhaltigem 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. Über die IRCH-Pilotanlage auf der Basis des sog. CE/CE-Verfahrens (combined electrolysis/catalytic exchange) hatte ich ebenfalls berichtet. Hierbei wird auf einem hydrophoben Katalysator ein Isotopenaustausch: $HT + H_2 \rightarrow HTO + H_2$ eingeleitet, der zu einer Anreicherung des Tritiums im Wasser und einer entsprechenden Abreicherung im Wasserstoffgas führt (Abb. 2).

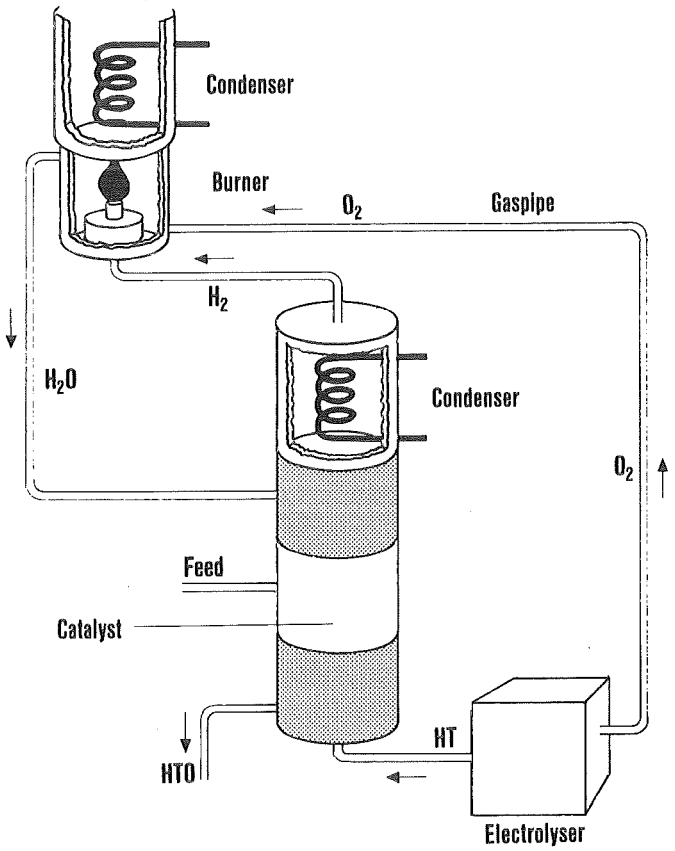


Abb. 2 Schematische Darstellung der Pilotanlage zur Tritiumanreicherung in Prozeßwässern einer Wiederaufarbeitungsanlage

In einem Elektrolyseur wird tritiumhaltiges Wasser in HT und O_2 gespalten. Das gasförmige HT wird im Gegenstrom mit der Feedlösung (tritiiertes 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 Wassertoff, die im letzteren Fall praktisch quantitativ ist. Das HTO-Konzentrat wird abgenommen. Das H_2 mit O_2 verbrannt und zurückgeführt. Bei der Detritierung von Kühlwasser eines Fusionsreaktors wird das angereicherte HT nach Verlassen des Elektrolyseurs einet Tieftemperaturrektifikationsanlage zur Isotopentrennung zugeführt.

Die erste Phase unseres F+E-Programms auf diesem Gebiet, nämlich die Errichtung einer Anlage, die vollautomatisch, im Dauerbetrieb nach kerntechnischen Gesichtspunkten sicher ausgelegt, Tritium anreichert, ist praktisch abgeschlossen. In der zweiten Phase stehen nun die aktive Erprobung mit sich ständig steigernder Tritium-Menge und Weiterentwicklung des hydrophoben Katalysators, die letztere in Zusammenarbeit mit der DEGUSSA, die Bestimmung der Widerstandsfähigkeit des Katalysators gegen Strahlung und Korrosionsprodukte im Vordergrund. Die bisherigen Erfahrungen im Betrieb zeigten außerdem, daß noch ein großes Potential für die Verbesserung durch optimalere Verfahrensführung, insbesondere was die Auslegung der Austauschkolonne anbetrifft, besteht.

Was nun die **Entsorgung oder Verfestigung des angereicherten tritiumhaltigen Wassers** anbelangt, so geht unser Vorschlag dahin, es zusammen mit einem Polymeren abzubinden. In Abb. 3 sind die Austauschraten von Tritium gebunden in Dow-Binder 101 und Zement als Funktion der Zeit angegeben. Sie können daraus erkennen, daß diese wesentlich niedriger liegen, als wenn HTO in Zement fixiert vorliegt oder nach vorheriger Fixierung in SiO_2 oder Zeolith in das Polymer eingebettet wird. Die Strahlenbeständigkeit dieses Gebindes bedarf noch weiterer Untersuchungen.

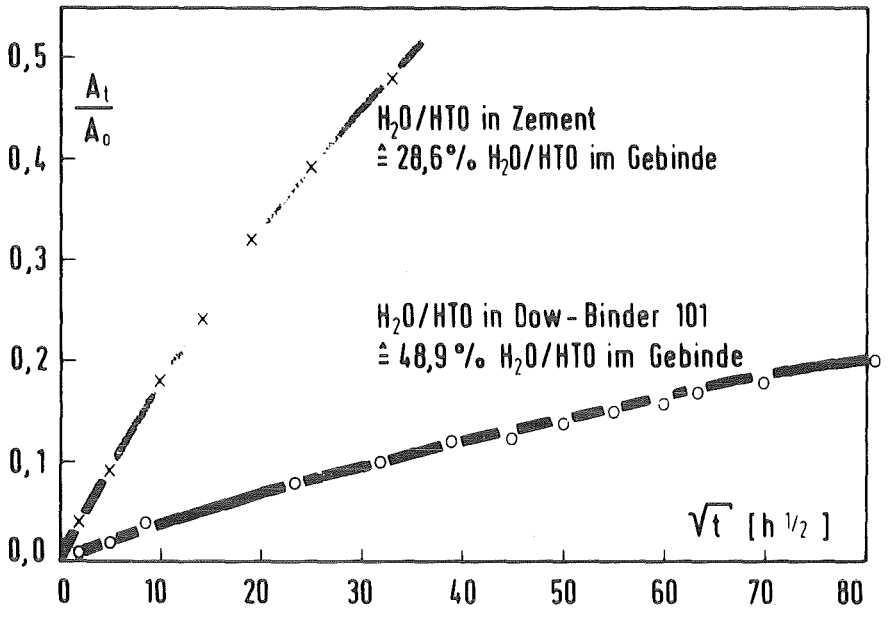


Abb. 3 T-Austauschraten von HTO eingebunden in Zement und in Dow-Binder 101 mit Wasser als Funktion der Zeit t (A_t HTO im Gebinde zur Zeit t, A_0 ursprünglich im Gebinde vorhandenes HTO.)

Ein großer Teil der Aktivitäten des IRCH ist auf dem Gebiet der **Analytik** konzentriert. Ich möchte sie in zwei Bereiche aufgliedern:

Prozeßanalytik, wobei das Schwergewicht ganz eindeutig auf der Entwicklung und Erprobung von In-line-Instrumentierung für den Einsatz zur Prozeßkontrolle und als Überwachungsinstrumente in Wiederaufarbeitungsanlagen liegt und zweitens die **Chemische Analytik,** die die Ausführung von Auftragsanalysen sowie die Entwicklung von modernen analytischen Techniken wie auch die Oberflächenanalytik umfaßt.

Spezielle Analysen wurden im gleichen Umfang wie bisher für andere Gruppen im IRCH, andere KfK-Institute und für die nukleare Industrie durchgeführt.

Einen Überblick über die Entwicklungen in der Chemischen Analytik findet man auf Abb. 4. Besonderen Wert legten wir auf die Weiterentwicklung der **Ionenchromatographie.** Sie hat eine Reihe von recht umständlichen Verfahren beispielsweise zur Bestimmung von Jodid, Sulfit, Sulfat u.a. Anionen ersetzt und hat sich auch insbesondere als empfindliches Nachweisverfahren für EDTA, Oxalat und andere Komplexbildner außerordentlich bewährt (siehe auch Vortrag: E. Mainka, in diesem Statusbericht).

- Ionenchromatographie
  Anionenanalytik in MAW, HAW etc.
- Elektrochemische Bestimmungen
  Methoden zur Spurenbestimmung von Tc u. a.
- ICP-Atomemissionsspektroskopie hochradioaktiver
  Proben mit optischem Vielkanalanalysator (Isotopenanalyse)
- Zeitaufgelöste Laserfluoreszenz-Spektroskopie
  Spurenbestimmung von Uran
- Laser-Raman-Spektroskopie
  Bestimmung von U und Pu in versch. Oxidationsstufen
  Speziation
- Oberflächenanalytik (ESCA, Auger, SIMS, Raman-Mikroprobe,
  REM, Photoakustik)
  Korrosionsuntersuchungen, Oberflächenstrukturen von
  Gläsern
  Analytik hochradioaktiver Proben

Abb. 4 Entwicklungsarbeiten des IRCH auf dem Gebiet der Analysen-Techniken

Ebenfalls konnte die Empfindlichkeit der Tc-Bestimmung mittels **elektrochemischer Verfahren** entscheidend gesteigert werden.

Mit dem Aufbau der **ICP-Atomemissionsspektroskopie mit optischem Vielkanalanalysator (OMA)** wurde eine Anlage geschaffen, in der wir nun auch die Analyse hochradioaktiver Proben aus der Wiederaufarbeitung ohne Strahlungsgefährdung des Personals ausführen können (Siehe auch Vortrag. J. Neuber in diesem Statusbericht).

Zwei Vorzüge dieser Anlage möchte ich aber noch besonders herausstellen. Zum einen ist es durch die Anwendung des **Photodioden-Array-Detektors (OMA)** möglich geworden, die Meßzeit und damit auch die Substanzmenge drastisch zu verringern, was auch den Zeitaufwand für die Abfallbeseitigung verringert; zum anderen ermöglicht die hohe Auflösung des Systems auch eine Isotopenanalyse schwerer Elemente, z.B. bei U und Pu, die, wenn sie zur Zeit noch nicht die Genauigkeit der herkömmlichen Verfahren besitzt, doch eine erste Abschätzung des Isotopenverhältnisses ermöglicht.

Die beiden nächsten Verfahren sollen in einem anderen Zusammenhang diskutiert werden.

In der **Oberflächenanalytik** wurden die Korrosionsuntersuchungen an verschiedenen Werkstoffen mit ESCA, Auger und auch der Photoakustik fortgeführt, wobei die Korrosion von Titan und Zirkaloy im Mittelpunkt der Untersuchungen standen. Die Raman-Mikroprobe und das Rasterelektronenmikroskop wurden zur Identifizierung von Mikropartikeln eingesetzt, die bei der Nachfällung in Brennstofflösungen auftraten. Für die Analytik hochradioaktiver Proben steht nun ein ESCA-Auger-Gerät bereit, mit dem erste Messungen an Plutonium-haltigen Proben durchgeführt wurden.

Im letzten Statusbericht wurde bereits auf die Entwicklungsarbeiten des IRCH auf dem Gebiet der **in-line-Instrumentierung** hingewiesen, die schließlich zu einer Instrumenterprobung in den heißen analytischen Testständen des IRCH führen werden. In-line-Analytik oder auch Durchflußmonitore haben ganz entscheidende Vorteile verglichen mit der konventionellen batch-Technik. 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 erwiesen. 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.

Von Anbeginn war uns jedoch klar, daß einer Einführung neuer prozeßanalytischer Verfahren in industriellen Anlagen eine längere Bewährungsphase unter realistischen Bedingungen vorgeschaltet sein muß. Es gehört daher zu den Schwerpunkten unseres Programms, eine Experimentieranlage zu erstellen, **Heiße**

Analytische Teststände, in der die Möglichkeit gegeben ist, Testkreisläufe mit echten Brennstoff und Abfallösungen zu betreiben, an denen die im IRCH (und anderswo) entwickelten analytischen Techniken heiß erprobt werden können.

Das IRCH-Programm schließt daher die folgenden Schritte ein:
- Ertüchtigung der IRCH-Zellen
- Entwicklung verschiedener Analysentechniken im in-line Betrieb
- Erstellung relevanter prozeßchemischer Kreisläufe oder Einrichtungen und schließlich die
- heiße Erprobung der Prozeßanalytik.

Zu diesem Zweck wurde 1984 mit der Sanierung der ehemals zum Isotopenlabor gehörenden heißen Zellen begonnen; ihre ursprüngliche Aufgabe endete mit der Stillegung des FR-2. Die Ertüchtigungsmaßnahmen umfassen u.a. die Konstruktion und den Einbau von α-dichten Caissons, eine völlig neue Konzipierung des Zu- und Abluftsystems sowie neue Medienzuführungs- und Beschickungssysteme. Die Anlage wird insgesamt fünf Zellen umfassen, mit je 3 m^2 Arbeitsfläche und eine Doppelzelle mit einer Arbeitsfläche von 6 m^2, die außerdem durch das Vorhandensein eines versenkbaren Arbeitstisches auch das Aufstellen von 3 m hohen Extraktionskolonnen erlaubt. Diese Doppelzelle wie auch die zwei sich anschließenden Zellen verfügen über ein Bleiabschirmäquivalent von 28 cm. Damit wären die räumlichen Voraussetzungen für (heiße) prozeßanalytische Untersuchungen gegeben.

Welche analytischen Techniken sind nun für den Einsatz als **in-line-Instrumente in der Wiederaufarbeitung** vorgesehen?

Die Kriterien, die wir zur Auswahl herangezogen haben, sind die folgenden: zunächst einmal sollen sie dem WA-Betriebslabor eine spürbare Entlastung bringen durch eine entscheidende Verringerung des Arbeitsanfalls und der für die Durchführung der Analysen benötigten Arbeitszeit. Dann natürlich sollten sie in erster Linie dort ihren Eingang finden, wo sie die Strahlungsbelastung des Personals verringern und wo eine real-time Information benötigt wird. Die erste Frage, auf die wir uns zunächst konzentriert haben, ließ sich durch einen Blick auf eine Übersicht über die Routineanalysen im WAK-Betriebslabor beantworten. Daraus ergab sich, daß der größte Teil des Zeitaufwands Plutonium- und Uran-Analytik im schwach und mittelaktiven Bereich beinhaltet, wobei auch die Wertigkeitsbestimmungen eine größere Rolle spielen. Die Methoden, die für diesen Konzentrationsbereich optimal geeignet sind und bisher auch dort für die Routine-

Eine neuartige Technik, die erst kürzlich, dafür aber außerordentlich schnell Eingang in die analytischen Labors gefunden hat, ist die **Optrodentechnik.** Hierbei wird ein Laserstrahl mittels Lichtleiter zu einer Optrode geführt, die nichts anderes darstellt als eine Glas- oder Quarzfaser, an deren Ende in geeigneter Weise ein Reagenz angebracht ist, das spezifisch aber reversibel mit den zu analysierenden Spezies reagiert. Die dabei auftretende Absorption, Fluoreszenz usw. wird durch das ebenfalls durch den Lichtleiter zurückgeführte Licht in einem geeigneten Meßgerät, Photometer, Fluorimeter etc. wahrgenommen. Anwendungen dieser Technik zur U- und Pu-Analytik sind aus den USA bekanntgeworden. Die Entwicklungen des IRCH stehen hier noch ganz am Anfang.

Eine weitere Methode, die wir seit einiger Zeit zur Messung vorzugsweise von Festkörperspektren von Aktinidenoxiden, Schichtdickenmessungen und dergleichen eingesetzt haben, ist die **Photoakustische Spektroskopie.** Das Prinzip hierbei beruht auf der Tatsache, daß bei der Benutzung einer modulierten Strahlenquelle Photonen von einer nicht fluoreszierenden Substanz, die sich in einer abgeschlossenen Zelle befindet, absorbiert werden, die dabei auftretende Wärme in der Umgebung eine Schockwelle verursacht, die mittels eines Mikrophons oder eines piezoelektrischen Kristalls wahrgenommen werden kann. Durch Veränderung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts läßt sich daher ein Absorptionsspektrum der zu untersuchenden Substanz aufnehmen. Diese Untersuchungen konnten auch auf Lösungen ausgedehnt werden, wobei sich, wie von Kim et al. berichtet, Nachweisempfindlichkeiten von $\sim 10^{-7}$ M/L für die Aktinidenisotope wie U(VI), Pu IV, VI und Am III ergeben. Der in-line Einsatz dieser Methode wird im IRCH getestet werden, wobei sich die Notwendigkeit für eine Reihe von Modifikationen der Elektronik und insbesondere des Detektorsystems ergeben.

Eine andere Technik, die im IK-III von Dr.Ottmar entwickelt wurde, ist die sog. **K-Kanten-Absorptiometrie,** die mit der Röntgenfluoreszenz zu einem äußerst genauen Nachweisinstrument (Hybridinstrument) für die Ein- und Ausgangsanalyse, d.h. für Bilanzierungsmessungen einer WA eingesetzt werden kann. Das Prinzip ist denkbar einfach und beruht auf der Tatsache, daß die Absorption von Photonen, wenn man sie als eine Funktion der Energie aufträgt, eine plötzliche Änderung an der sog. K-Kante aufweist, wobei diese Energie charakteristisch für die einzelnen Elemente ist. Die bei der Anwesenheit eines bestimmten Elements auftretende Änderung im Röntgenspektrum läßt sich quantitativ zu einer Konzentrationsbestimmung auswerten. Eine weitgehende Erprobung mit radioaktiven Lösungen ist bereits im IK-III erfolgt und wir hoffen, es auch im in-line Betrieb einsetzen zu können.

Die **Röntgenfluoreszenzspektroskopie** wird im IRCH bereits seit vielen Jahren zur Kernbrennstoff- und Spaltproduktanalyse angewendet, allerdings nicht in-line. Um diese Methode an die Anforderungen der in-line Technik anzupassen, kann man zunächst einmal auf die kompakte abgeschirmte Röntgenröhre des obengenannten Hybridgeräts zurückgreifen. Wir beabsichtigen jedoch im Gegensatz zu dem Hybridgerät, das energiedispersiv arbeitet, die Vorteile der wellenlängendispersiven Methode auszunutzen. Dazu greifen wir auf die Erfahrungen zurück, die wir bei der Entwicklung des optischen Vielkanalanalysators beim ICP-Emissionsspektrometer sammeln konnten. In Fortsetzung dieser Entwicklung ist die Erprobung und Anwendung von Array-Detektoren für die wellenlängendispersive Messung von Röntgenstrahlung geplant. Dazu soll die Kombination eines geeigneten Detektors mit einem Analysatorkristall, dem röntgendispersiven Bauelement, untersucht werden, mit dem Ziel, ein mechanisch möglichst einfach und kompakt aufgebautes, hochauflösendes Simultanspektrometer zu erhalten, das sich zur Röntgenfluoreszenzanalyse benachbarter Elemente wie U und Pu und eben aufgrund seiner kompakten Bauweise auch als in-line Instrument eignet.

Ein Ort, wo auf in-line Instrumentierung ganz sicher nicht verzichtet werden kann, sind z.B. die Überwachungsmonitore von Pulskolonnen im hochradioaktiven Teil der Wiederaufarbeitsanlage. Solche Monitore, basierend auf Neutronenmessungen wurden im IRCH als **Hafnium-, Akkumulations- und Konzentrationsmonitore** getestet (Abb. 6).

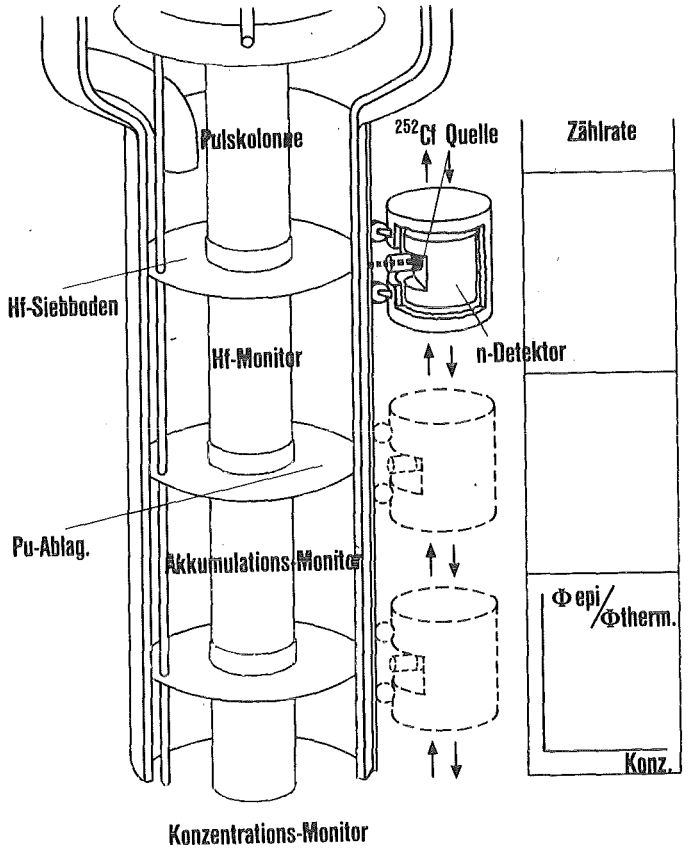


Abb. 6 Schematische Darstellung der verschiedenen Neutronenmeßverfahren

In den Untersuchungen, die inzwischen abgeschlossen wurden, konnte gezeigt werden, daß 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 läßt, 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 thermischem und epithermischem Neutronenfluß und der Kernbrennstoffkonzentration in der Lösung eine Beziehung besteht, ist auch diese durch entsprechende Messungen zugänglich. Mit der IRCH-Versuchsanlage konnte die Position von Hf-Siebplatten mit einem Abstand von 5 cm und ihre Unversehrtheit gut erkannt werden. Auch die Ablagerung von Pu-Mengen von < 1 g konnte nachgewiesen werden. Die Kritikalitätsgrenze liegt bei dieser Anordnung bei ca. 40 g pro Platte.

Diese Zusammenstellung sollte einen Überblick geben über die verschiedenen Methoden, die wir in unseren Testständen einzusetzen beabsichtigen. Sie befinden sich in verschiedenen Entwicklungsstadien und wir sind sicher, daß erst die heiße Erprobung darüber Aufschluß geben kann, welche sich auf Dauer für diese recht anspruchsvollen Aufgaben eignen werden. Sicher werden auch noch andere Faktoren, wie z.B. ihre Anpassung an Fernbedienungstechniken ihre Eignung zum Einsatz in einer WA mitbestimmen.

Eine weitere Voraussetzung für die Arbeiten in den "Heißen Analytischen Testständen" ist die **Erstellung relevanter prozeßchemischer Kreisläufe und Einrichtungen.** Dazu erschien es uns logisch, so weit wie möglich die im IRCH laufenden oder geplanten Arbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung in die Benutzung dieser Anlagen einzubeziehen.

Das übergeordnete Ziel der F+E-Arbeiten zur Wiederaufarbeitung ist die Optimierung oder die Vereinfachung des Wiederaufarbeitungsprozesses und zwar, da nachdem der größte Teil der auf die Errichtung der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf ausgerichteten Vorhaben abgearbeitet worden ist, sind es nun in erster Linie die Untersuchungen zur Wiederaufarbeitung von Schnellbrüterbrennstoffen, die im Mittelpunkt des Interesses stehen.

Ein ganz entscheidender Gesichtspunkt ist bei all diesen Untersuchungen und das gilt ebenfalls für die im IRCH durchgeführten Arbeiten die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des WA-Verfahrens durch eine Verringerung der benötigten Prozeßapparatur und des damit verbundenen Aufwandes an heißen Zellen und Gebäuderaum. Da ohne Frage auch bei der WA von Schnellbrüterbrennstoffen der

vielfach bewährte Purex-Prozeß eingesetzt werden wird, ist es nun die Aufgabe des Radiochemikers nach Prozeßvarianten zu suchen, die eine solche Vereinfachung des apparativen Aufwands und damit eine Kosteneinsparung erlauben.

Die im IRCH durchgeführten Arbeiten zielen daher daraufhin, die technischen Apparate, in denen bisher die Extraktion erfolgt oder in denen sie nach den derzeitigen Vorstellungen erfolgen soll, durch eine andere einfache, kompakte und damit kostengünstigere Prozeßapparatur zu ersetzen. Die bisher eingesetzten Extraktionsapparate sind im wesentlichen die folgenden:

- Mischabsetzer (Mixer Settler)
- Pulskolonnen
- Schnellextraktoren (zylindrische Zentrifugen mit einer Mischkammer)

Die letzteren haben den Vorteil, daß das Extraktionsmittel (organische Phase) nur für kurze Zeit der durch die Spaltprodukte verursachten Strahlung ausgesetzt ist, so daß das Auftreten von Radiolyseprodukten minimiert werden kann.

Ziel der Arbeiten im IRCH war es nun, die Vorteile der Schnellextraktion in einer kompakten Prozeßapparatur zu verwirklichen, die keine mechanisch bewegten Teile aufweist. Wir glauben, dieses Ziel mit der Übertragung des bewährten Flüssigextraktionssystems mit TBP/Kerosin in der organischen und Salpetersäure in der wässrigen Phase auf eine **extraktionschromatographische Prozeßführung** verwirklichen zu können. Unsere Untersuchungen haben ihren Ursprung in früheren Arbeiten, die zur Entwicklung makroporöser Polystyroldivinylbenzol-Matrizes wie Lewatit-1023 führten, an denen es möglich war, TBP mit hohen Rückhaltegraden zu fixieren. In zahlreichen Untersuchungen von Systemen geringer Radioaktivität erwies sich Lewatit-1023 als gut geeignet; Versuche zur direkten Übertragung auf hochaktive Prozeßlösungen schlugen dagegen in der Vergangenheit fehl.

Die erste Aufgabe bestand daher darin, diese Festbettextraktionsphasen auf Kernbrennstoff-Separationsprozesse aus hochaktiven salpetersauren Medien anzupassen, wobei ein wichtiger Schritt im Hinblick auf die Strahlendegradation des Extraktionsmittels die Minimierung der Kontaktzeit zwischen der stationären TBP-haltigen Phase und der dynamischen Prozeßlösung ist. Untersucht werden mußte dazu die Austauscherkinetik in Abhängigkeit von der TBP-Beladung. Angestrebt werden mußte, wie bereits oben erwähnt, die Minimierung der Kontaktzeit, die zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts benötigt wird. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten als Funktion der Kontaktzeit mit der Beladung als dritten Parameter zeigte, daß die Einstellung des Gleichgewichts ganz

entscheidend von der Beladung der Matrix abhängt. Wir deuten diesen Befund so, daß die Poren der Matrix zu einem bestimmten Grad belegt sein müssen, damit der wahrscheinlich diffusionskontrollierte Austausch schnell genug stattfinden kann.

Im zweiten Schritt wurde der Einfluß der Korngröße und des TBP-Beladungsgrades auf das Extraktions-, Auswasch- und Elutionsverhalten von Uran aus 3 M HNO_3 untersucht. Aus Abb. 7, wo das Verhältnis des am Ende der Kolonne durchlaufenden Urans zur ursprünglich aufgegebenen Menge Uran als Funktion der Menge an Wasch- bzw. Elutionslösung angegeben ist, zeigt sich ganz deutlich der Einfluß der verschiedenen Parameter.

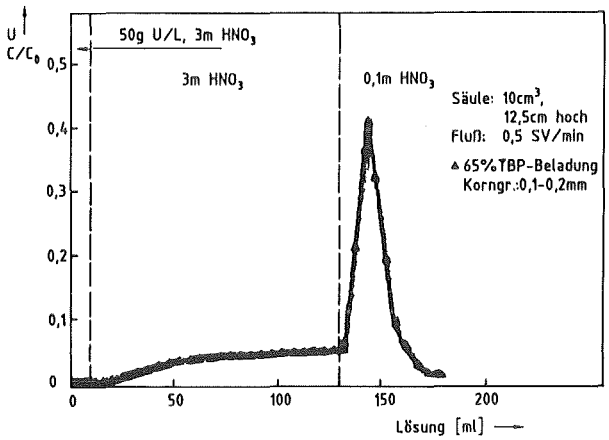


Abb. 7 Extraktions-, Auswasch- und Elutionsverhalten von Uran an Lewatit 1023, beladen mit 65 Gewichts% TBP, Korngröße 0.1 - 0.2 mm. C_0 aufgegebene Menge an U, C am Ende der Kolonne gemessene Menge U

Aufgegeben wurden 10 ml U Lösung, anschließend wurde mit 3 M HNO_3 gewaschen und schließlich mit 0.1 M HNO_3 eluiert. Als optimal erweist sich eine 65 % TBP Belegung bei einer Korngröße von 0.1 - 0.2 mm bei einer Aufgabegeschwindigkeit von 30 Säulenvolumina/Stunde. Diese Trennungen, die im Litermaßstab erfolgreich demonstriert werden konnten, brachten einen Dekontaminationsfaktor von ca. 5000 - 10 000 bezogen auf die Spaltprodukte. Die Dosis betrug 4000 rem/h. Da es das Ziel sein mußte, die Durchlaufgeschwindigkeit hoch und damit die durch die Spaltprodukte verursachte Radiolyse möglichst klein zu halten, wurde die Durchlaufgeschwindigkeit von 3 M HNO_3 ausgedrückt in Säulenvolumina in Lewatit-1023 Kolonnen verschiedener Länge mit einem Durchmesser von 0.7 cm vom Aufgabedruck bei einer TBP-Beladung von 65 % und 0.1 - 02. mm Korngröße bestimmt. Ausgehend von diesen Ergebnissen läßt sich feststellen, daß sich unter diesen Umständen bei einer Säulenhöhe von 100 cm und einem Aufgabedruck von

ca. 7 bar eine Durchlaufgeschwindigkeit von 30 Säulenvolumina pro Stunde erzielen läßt. Aufgrund des schnellen Durchsatzes läßt sich damit eine Standzeit für das organische Extraktionsmittel abschätzen, die ca. 10fach größer ist, als die bei der Verwendung von Mixer-Settlern oder Pulskolonnen.

Ein zweites Vorhaben, das ebenfalls auf die Vereinfachung des WA-Prozesses hinzielt, ist die sog. **Voloxidation**, die durch eine trockene, wiederholte Oxidation und Reduktion bei Temperaturen, die noch nicht eine Unlöslichkeit des PuO_2 bedingen, zu einer nahezu quantitativen Austreibung des Kryptons, Jods und Tritiums führen, wodurch aufwendige Reinigungsverfahren, Waschkolonnen und dergleichen überflüssig wären. Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß eine einmalige Oxidation nur eine Austreibung von ca. 50 % des Kryptons und Jods bewirkt, dagegen ist, wie neueste Untersuchungen im IRCH gezeigt haben, durch wiederholte Oxidation und Reduktion eine praktisch vollständige Entfernung des Kryptons und Jods erreichbar. Die dazu nötige Hardware und Technik ist beherrschbar, womit sich das Verfahren als eine realistische Alternative zur bisherigen Verfahrensweise anbietet (siehe auch Vortrag: A. Sameh in diesem Statusbericht).

Der zweite Bereich, in dem drastische Vereinfachungen und damit Kostenreduzierungen möglich erscheinen, hängt mit dem Aufkommen und der Behandlung des prozeßbedingten Abfallvolumens zusammen. Das Ziel muß es hier sein, das prozeßbedingte Abfallvolumen zu verringern, wobei das zentrale Problem dabei ist, die **Abtrennung von Aktiniden und Spaltprodukten aus mittelaktiven Abfallösungen**, die den größten Teil des Abfalls stellen, zu erreichen, mit der Absicht, letzten Endes nur eine, nämlich eine hochaktive Abfallösung zu erhalten, die beispielsweise verglast werden kann, während die sekundären Abfallströme soweit dekontaminiert sein sollten, daß man sie an die Umgebung abgeben kann. Das im IRCH entwickelte Konzept sieht die getrennte, **gezielte Dekontamination des sauren und basischen Abfallstroms** vor, insbesondere die Abtrennung der Aktiniden und Spaltprodukte aus den karbonathaltigen, alkalischen Waschlösungen der organischen Phase. Ein Verfahren, das auf der Rückhaltung dieser Stoffe auf einem Ionenaustauscher beruht, hatten wir bereits vor zwei Jahren auf dieser Veranstaltung vorgestellt (siehe Vortrag: H.J. Ache, PWA-Statusbericht 1984).

Der zweite, saure Strom kann durch Verdampfung aufkonzentriert werden, wobei dann neben der Salpetersäure im Destillat lediglich HAW anfällt.

Ist man nicht bereit, diesem Konzept zu folgen, sondern strebt man wie bisher eine **Dekontamination nach Vereinigung des sauren und basischen Stroms** an, so muß man das Auftreten einer relativ großen Salzfracht bestehend hauptsächlich aus $NaNO_3$

in Kauf nehmen, eine Tatsache, an die die dann anzuwendenden Dekontaminationsverfahren angepaßt werden müssen. Ein sehr einfaches Verfahren zur **Cs-Entfernung,** das keine besondere Vorbehandlung oder pH-Einstellung erfordert im Gegensatz zu der bisherigen Fällung, ist die Cs-Abtrennung aus diesen Lösungen **mittels Ionenaustausch an AMP-1.** Dieses Verfahren wurde ebenfalls beim letzten Statusbericht vorgestellt und seither auch verfahrenstechnisch weiterentwickelt. Im Laufe dieses Jahres wird es im technischen Maßstab, d.h. im 100 l Maßstab mit echtem MAW erprobt werden. Diese Cs-Entfernung würde bereits den Wegfall der verlorenen Betonabschirmung bedeuten und auch eine entscheidende Verminderung des Gefährdungspotentials, d.h. eine wesentlich Verbesserung der jetzigen Abfallpraxis.

Eine Zementierung der verbleibenden, teilweise dekontaminierten Abfallösung würde allerdings weiterhin nötig sein. Es mußte daher unsere Aufgabe sein, auch die verbleibenden Aktivitätsträger aus dem MAW zu entfernen. Dies konnte weitgehend mit Dekofaktoren von über 100 für **Sb, Am, Eu, Ru und Sr** erfolgen wie auf Abb. 8 schematisch dargestellt durch **Rückhaltung auf MnO_2 / Sb_2O_5 und CMPO / TBP / Lewatit-Kolonnen.**

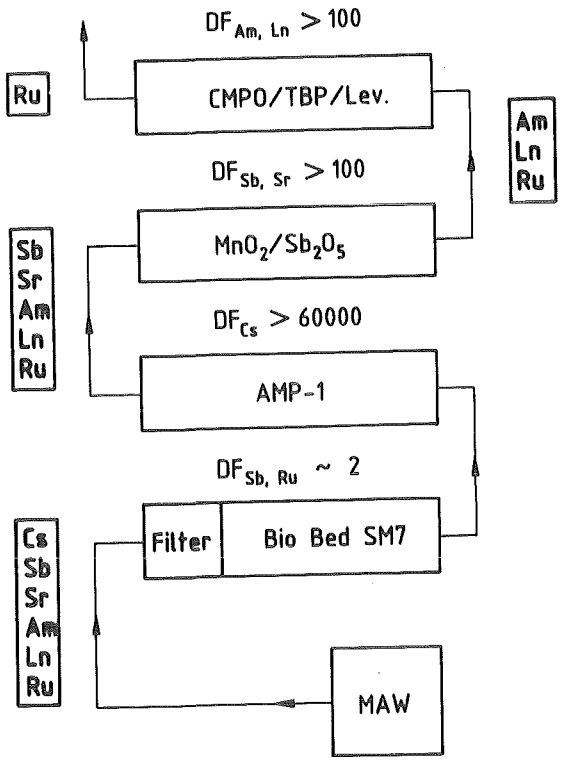


Abb. 8 Schematische Darstellung der Dekontamination von MAW mittels Ionenaustauschertechniken

Nun, gesetzt den Fall, man akzeptiert den IRCH-Vorschlag zur getrennten Dekontamination der sauren und basischen Abfallströme oder man verwendet zur Wäsche des Lösungsmittels Hydrazincarbonat, das ebenfalls keine Salzfracht verursachen würde, so läßt sich feststellen, daß die hier für den MAW, der nun nicht mehr anfallen würde, entwickelten Verfahren weiterhin ihre Bedeutung behalten, da sie dann zur **Entfernung der gleichen Radionuklide aus dem HAW** herangezogen werden könnten. Dabei kommt im Hinblick auf die **Wertstoffrückgewinnung** dem abgetrennten Cs und Sr besondere Bedeutung als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochaktiven Strahlenquellen zu.

Schließlich möchte ich noch auf die Möglichkeit eingehen, **basische Löse- und Dekontaminationsverfahren** bei der WA einzusetzen. Diese Erkenntnisse sind ein Ergebnis der jahrelangen Erfahrung, die wir bei der Spaltmolybdänproduktion erwerben konnten. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Behandlung eines UO_2 Niederschlags, wie er bei der basischen Behandlung von MTR-Platten entsteht, der große Mengen an Spaltprodukten enthält, mit basischen karbonathaltigen Lösungen außer den Tricarbonatokomplexen des Urans nur ein äußerst geringer Anteil der Spaltprodukte und Aktivitätsträger in Lösung geht, wodurch sich dann wegen der in dieser Lösung vorhandenen geringen Radioaktivität hervorragende Arbeitsbedingungen für die Uranaufarbeitung ergeben. So ist es beispielsweise möglich, eine weitere schnelle Abtrennung der noch in der Lösung verbliebenen Spaltprodukte von Uran in Gegenwart eines Karbonatüberschusses auf Bio-Rex 5 Kolonnen zu erreichen. Hierbei läuft U praktisch quantitativ durch, während die Spaltproduktspezies weitgehend zurückgehalten werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hier aufgeführten Beispiele zeigen, daß die prozeßchemischen Arbeiten des IRCH zusätzlich zu den speziell für die Analytik zu errichtenden Kreisläufen eine wichtige Ergänzung für die Erprobung der in-line Analytik unter den verschiedensten Versuchsbedingungen darstellen.

In der zur Verfügung stehenden Zeit konnten nicht alle Arbeiten des Instituts angesprochen werden. Ich hoffe jedoch, daß es mir möglich war, Ihnen einen Eindruck von den derzeitigen Arbeiten und zugleich einen Ausblick auf die geplanten Aktivitäten des IRCH zu geben.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Radiochemie und der Projektleitung PWA, die die Durchführung der hier beschriebenen Arbeiten möglich machten.

Elektrolyseverfahren in der Wiederaufarbeitung: vom Labortest bis zum technischen Einsatz in der WAK

Dr. Weishaupt / Dr. Hausberger

Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
Betriebsgesellschaft mbH

Dr. Schmieder
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Heiße Chemie

1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe erfolgt weltweit nach dem PUREX-Verfahren. Die Aufgabe der Trennung von Uran und Plutonium untereinander und von Spaltprodukten erfordert an mehreren Stellen Wertigkeitsänderungen, um die Effektivität des Trennprozesses zu erhöhen. Dies gilt vor allem für das Plutonium, das sich in der dreiwertigen bevorzugt in der wäßrigen Phase aufhält, in der vierwertigen Form aber in die organische Phase extrahiert wird. Die Reduktion zum Pu-III wird am günstigsten im Extraktor am Ort des Stoffübergangs selbst durchgeführt.

Die gebräuchlichsten Reduktionsmittel im PUREX-Prozeß waren früher Chemikalien wie Fe-II-Salze. Über Versuche, prozeßverträglichere Redox-Chemikalien zu verwenden (nasc. Wasserstoff, Hydroxylamin, Hydrazin) gelangte man schließlich zum Uran selbst in der Form als U-IV. Da das U-IV dabei in einer separaten Elektrolyseeinheit erzeugt werden mußte, lag es eigentlich nahe, diesen Schritt in den Extraktionsapparat selbst zu verlegen.

1. Grundlagen

Im IHCh der KfK wurden schon seit Ende der 60er Jahren Reduktions- und auch Oxidationsverfahren ausgearbeitet, die die Wertigkeitsänderungen durch elektrolytische, kathodische Reduktion oder anodische Oxidation hervorrufen. Die Oxidation in rein wäßrig betriebenen Durchflußzellen warf relativ geringe verfahrenstechnische Probleme auf. Die Problematik der Reduktion dagegen lag darin, in einem kompliziert zusammengesetzten Mehrstoffgemisch-Elektrolyten, im hydrodynamischen System eines Extraktors bei Anwesenheit der nichtleitenden organischen Phase eine bestimmte kathodische Reduktionsreaktion ablaufen zu lassen.

Die Entwicklung ging von reinen Experimentierversuchen schnell über einzelne Extraktor-Stufen von Mischabsetzern und Pulskolonnen zu ersten kompletten Prototypen für die heiße Erprobung in der MILLI. Von Anfang an wurde besonderes Gewicht gelegt auf die begleitenden Werkstoffuntersuchungen zur Optimierung der eingesetzten neuen Werkstoffe.

Bereits mit diesem ersten Modell wurden die gestellten Erwartungen voll erfüllt. Beim Betrieb der U/Pu-Trennbatterie wurden sehr gute Trennfaktoren bei hohen Pu-Produktkonzentrationen erreicht. Im Betrieb als Rückextraktionsbatterie fielen besonders die geringen Pu-Verluste im org. Raffinatstrom auf. Dies gab auch den Ausschlag für die Entwicklung von elektrolytischen Mischabsetzern für den Einbau und Betrieb in der WAK.

3. Betriebserfahrungen WAK

3.1 2B-EMMA/ROXI

Die 2B-EMMA wurde als 12stufiger Mischabsetzer aus dem korrosionsbeständigen Titan gefertigt, wobei das Gehäuse als Kathode geschaltet ist. Die Gegenelektroden sind als platinierte Tantal-Streckblechanoden in den Absetzkammern eingebracht. Nach ausführlichen Tests des hydraulischen und Elektrolyseverhaltens mit Pu-Lösungen im IHCh wurde die Batterie und die zugehörige Oxidationszelle ROXI im Jahr 1978/79 in der WAK eingebaut.

Seit dieser Zeit wurden in verschiedenen Aufarbeitungskampagnen knapp 80 t U - also nahezu die Hälfte des in der WAK bisher aufgearbeiteten Brennstoffs - mit insgesamt 453 kg Pu durchgesetzt. Bedingt durch Rework, vor allem aber auch Recyclebetrieb zur Konstanthaltung der Pu-Konzentration wurden im 2. Pu-Zyklus insgesamt ca. 687 kg Pu elektrolytisch rückextrahiert.

Trotz extremer Fluß- und Konzentrationsschwankungen in den einzelnen Kampagnen, die durch unterschiedliche Betriebsbedingungen und Anlagenauslegung verursacht werden, konnten im Vergleich zur chemischen Fahrweise immer höhere Pu-Konzentrationen im Produkt (2BP) und geringere Pu-Verluste im Raffinat (2BW) erreicht werden. Im Schnitt lagen die Werte im 2BP-Produkt zwischen 20-30 g /l Pu in einigen Fällen zwischen 40-60 g/l Pu. Auch im organischen Raffinat (2BW) sind die Plutoniumrestkonzentrationen wie im Testversuch vergleichbar niedrig und um einige Größenordnungen niedriger als bei der chemischen Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure (95 % aller 2BW-Werte lagen unter 100 mg Pu/l).

Die Verarbeitung von Reworklösungen, die sich im Laufe einer Aufarbeitungskampagne aus den einzelnen Reinigungsschritten sammeln (Batterieüberläufe aus dem 2Pu-Zyklus, Pu-haltige Lösungen aus dem Anionenaustauscher, Spüllösungen des Pu-Produktfilters), brachten neben den starken Schwankungen bei der Normalbetriebsweise noch zusätzliche Beeinträchtigungen. Da diese Reworklösunge meist längere Zeit stehen, enthalten sie immer Pu-Komplexe, die an Degradationsprodukte gebunden sind und damit Ursache für hydraulische Störungen sein können.
Der Durchsatz dieser Lösungen führte bei der elektrolytischen Fahrweise zwar zu stark erhöhten Pu-Restkonzentrationen im organischen Raffinat (2BW) als unter normalen Betriebsbedingungen, jedoch hatte dies in keinem Falle Auswirkungen auf die Plutonium-Uran-Trennung in der 1BX-Batterie des 1. Zyklus, in die das organische Raffinat durch Rückführung gelangt.
Bei der früheren chemischen Fahrweise hatte die Verarbeitung der Reworklösung meist das Umkippen der im Redox-Gleichgewicht vorliegenden 1BX-Batterie zur Folge.

Auch die ROXI erfüllte die in den Apparat gesetzten Erwartungen. Die Fahrweise mit ca. 80 % der eigentlich benötigten Oxidationsstrommenge hat sich sehr bewährt. Die Bildung von Pu-VI, die zu Verlusten im nachfolgenden Schritt der Pu-Feinreinigung mittels Ionenaustausch führen würde, konnte so vermieden werden. Die theoretisch erforderliche Nachoxidation war in den meisten Fällen bereits

durch die Standzeit der Lösung vor Weitertransfer und ansonsten durch NO_2-Einspeisung leicht zu erreichen.

3.2 1B-EMMA

Basierend auf den guten Erfahrungen mit den Elektrolyseapparaten im 2. Pu-Zyklus wurde eine 9stufige elektrolytische Uran-Plutonium-Trennbatterie 1B-EMMA für den 1. Zyklus entwickelt, gefertigt und 1984 in der WAK eingebaut. Vorausgegangen waren auch hier erfolgreiche Funktionstests im IHCh der Kfk.

Die Batterie erlaubt außer der elektrolytischen auch eine gegenüber der alte Batterie verbesserte chemische Fahrweise. Aufgrund eines noch anhängende Gerichtsverfahrens darf die Batterie bislang ausschließlich mit extern erzeugtem Uran-IV betrieben werden.

4. Zusammenfassung

Als Resumee läßt sich feststellen, daß der Einbau der Elektrolysekomponenten in der WAK als voller Erfolg zu werten ist. Dies vor allem aufgrund des praktisch störungsfreien Betriebsverhaltens von 2B-EMMA und 2B-ROXI und durch das seither wesentlich stabilere Betriebsverhalten der 1BX- und der 1BS-Batterie. Die von den Elektrolysekomponenten erwarteten Werte waren immer und ohne großen Aufwand erreichbar.
Anhand der Stromspannungsdaten der einzelnen Elektrolysezellen konnten Störungen innerhalb der Verfahrenskomponenten schneller erkannt, der Verlauf exakt verfolgt und sofortige Gegensteuerung eingeleitet werden.

- Die Funktionsfähigkeit kann auch unter extremen Betriebs- und Fließschemabedingungen aufrecht gehalten werden.

- Vergiftungen oder Inhibitionen traten an den Arbeitselektroden nicht auf.

- Der Eintrag von Korrosionsprodukten aus den Elektrodenmaterialien liegt praktisch an der Grenze der Nachweisbarkeit und teilweise niedriger als der Gehalt dieser Stoffe im Brennstoff.

Aufgearbeitete Brennstoffe,Art,Abbrand,Spaltprodukte

Kampagne	t Uran	kg PU	MWD/t U mittel	Kühlzeit a,d	Aktivität MCi Spaltpr.Aktin.
MZFR-4	19,17	81,84	1o 5oo	o,7-11a	9,58
FR2-2	6,73	24,23	14 ooo	o,9-13,8a	1,32
VAK-3	2,44	13,o1	17 ooo	2,4-5,5a	o,55
MZFR-5	6,25	29,65	12 ooo	2,34a-4,34a	1,78
FR2-3	4,34	13,51	11 9oo	o,6a-12a	1,52
KWO-4	9,92	81,59	28 ooo	6,9a	3,1o
O.HAHN	2,89	14,96	19 5oo	4-12a	o,77
MZFR-6	11,9o	56,75	13 ooo	333-1532d	4,29
KWO-5	3,81	34,28	29 ooo	3-4a	
KKS-1	6,8O	62,64	32 ooo	2,5-2,7a	
GKN-1	4,26	41,2	31 ooo	3,5-3,7a	
	78,5	453,6			

CHEMISCHE REDUKTIONSREAKTION MIT URAN-(IV):

$$U^{4+} + 2\ Pu^{4+} + H_2O = UO_2^{2+} + 2\ Pu^{3+} + 4\ H^+$$

KATHODISCHE PLUTONIUM-REDUKTIONSREAKTION :

$$Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$$

CHEMISCHE OXIDATIONSREAKTION MIT NO_2 :

$$4\ NO_2 + 2\ H_2O = 2\ HNO_2 + 2\ HNO_3$$

$$2\ HNO_2 + N_2H_5^+ = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 2\ H_2O + H_3O^+$$

$$2\ Pu^{3+} + 2HNO_2 + HNO_3 + 2H^+ = 2\ Pu^{4+} + 3\ HNO_2 + H_2O$$

ANODISCHE PLUTONIUM-OXIDATIONSREAKTION :

$$Pu^{3+} - e^- = Pu^{4+}$$

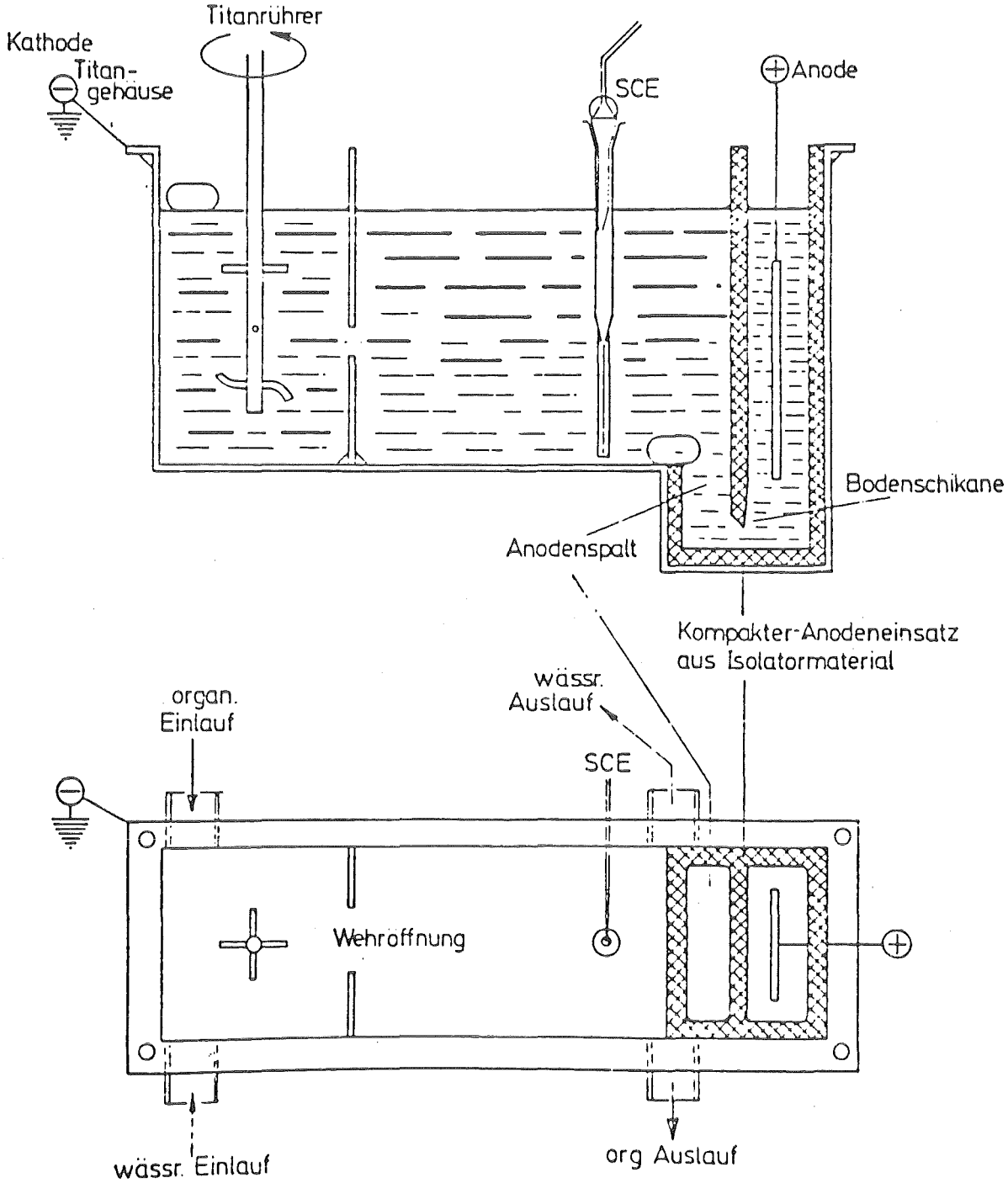
ANODISCHE HYDRAZIN-OXIDATIONSREAKTION :

$$N_2H_5^+ - 4\ e^- = N_2\uparrow + 5\ H^+$$

Abb. 2

Titanzelle mit kompakter Anodenkammer

Einzelstufe eines Mischabsetzers
Kathode : Titangehäuse
Anode : Platiniertes Titanblech



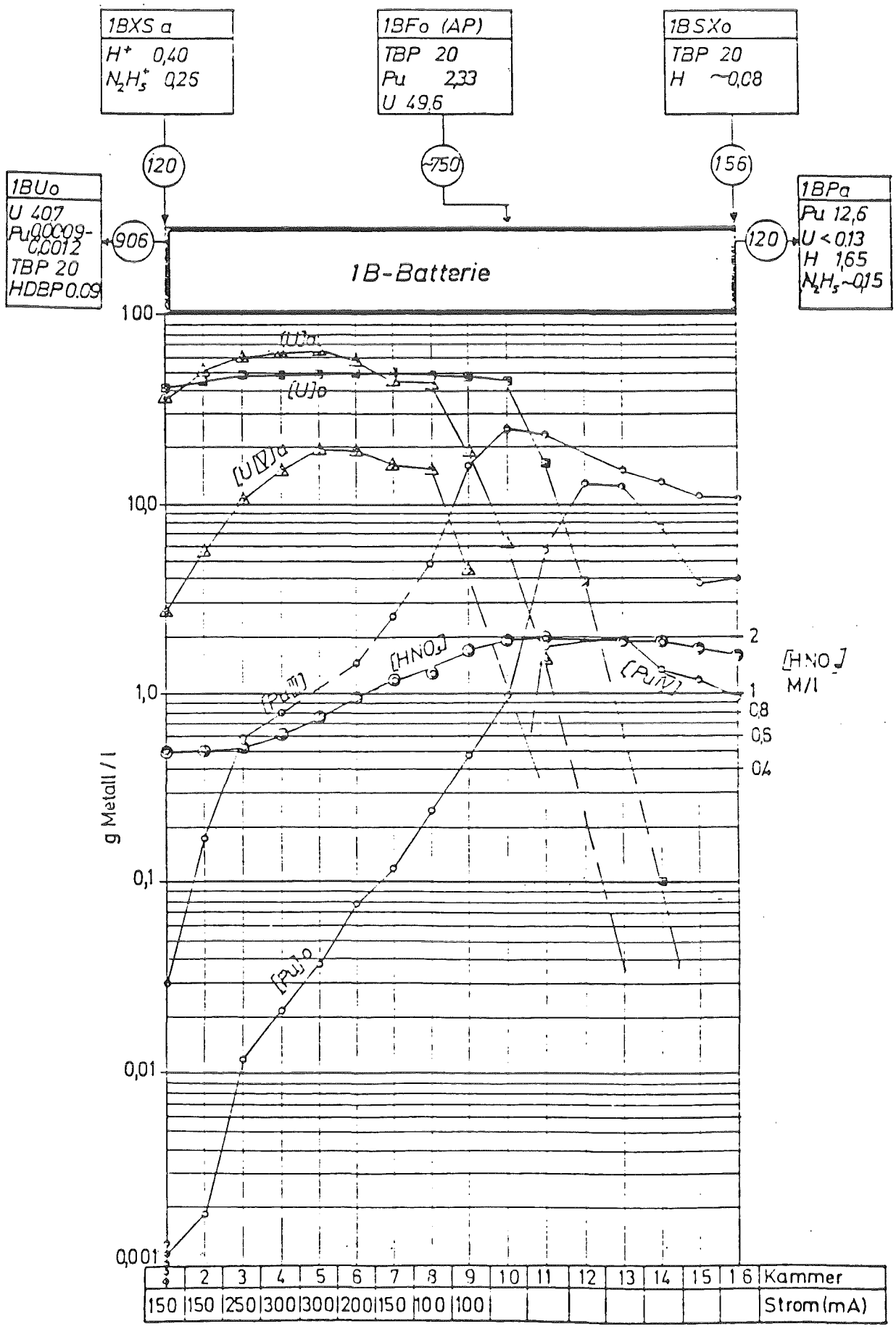
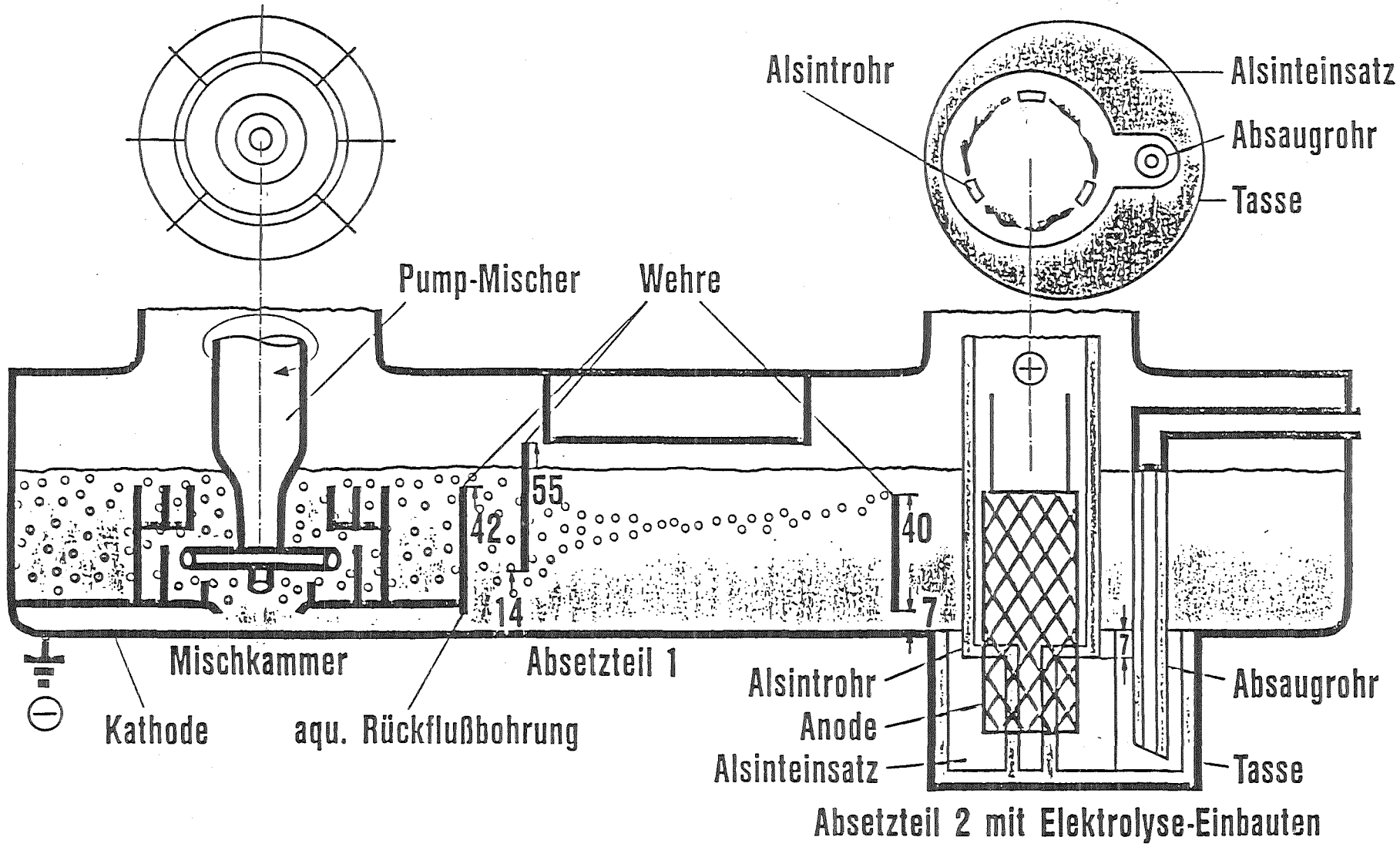


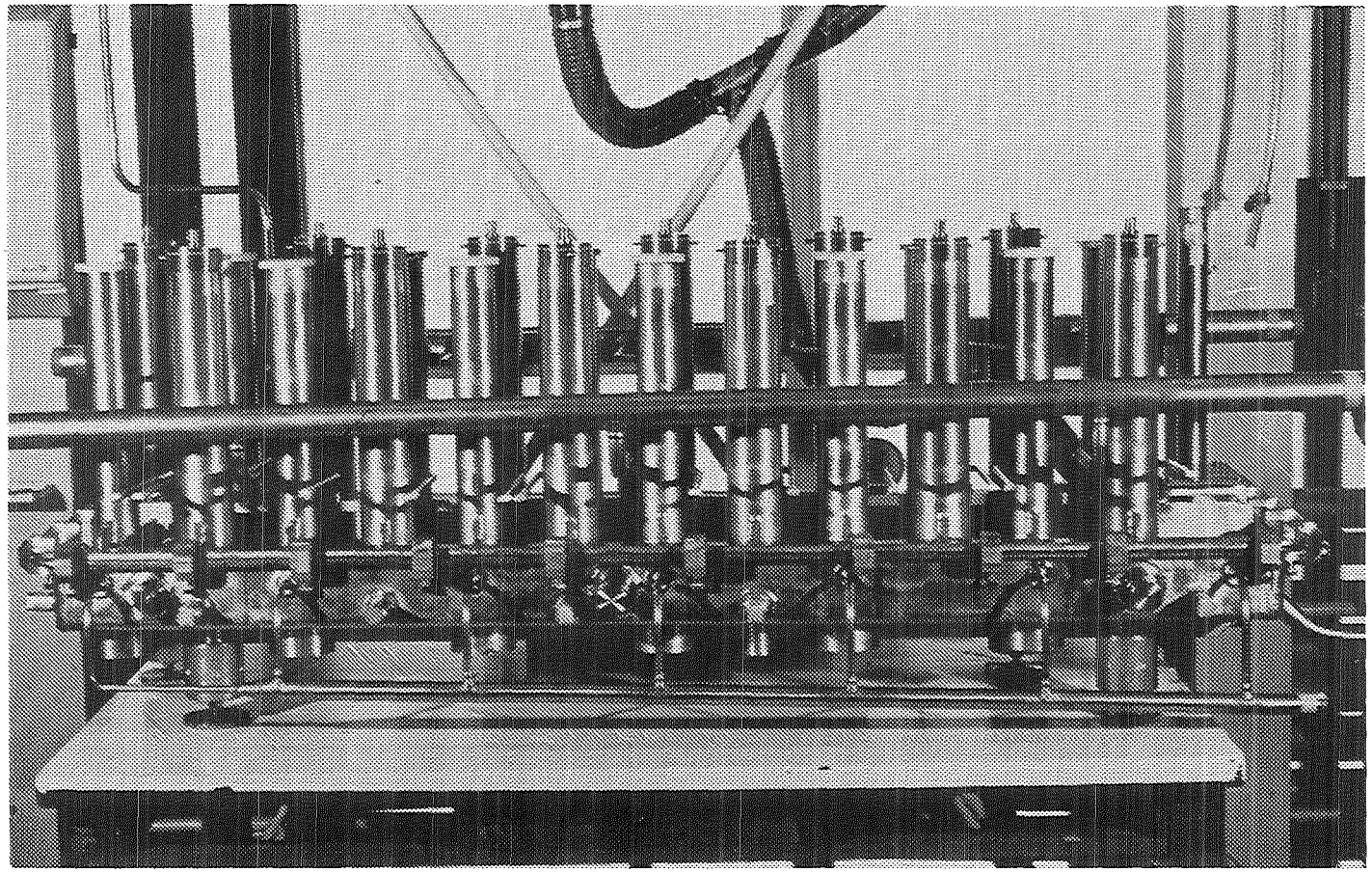
Abb.3 Konzentrationsprofil im elektrolytischen Mischabsetzer (MILU-EMMA)



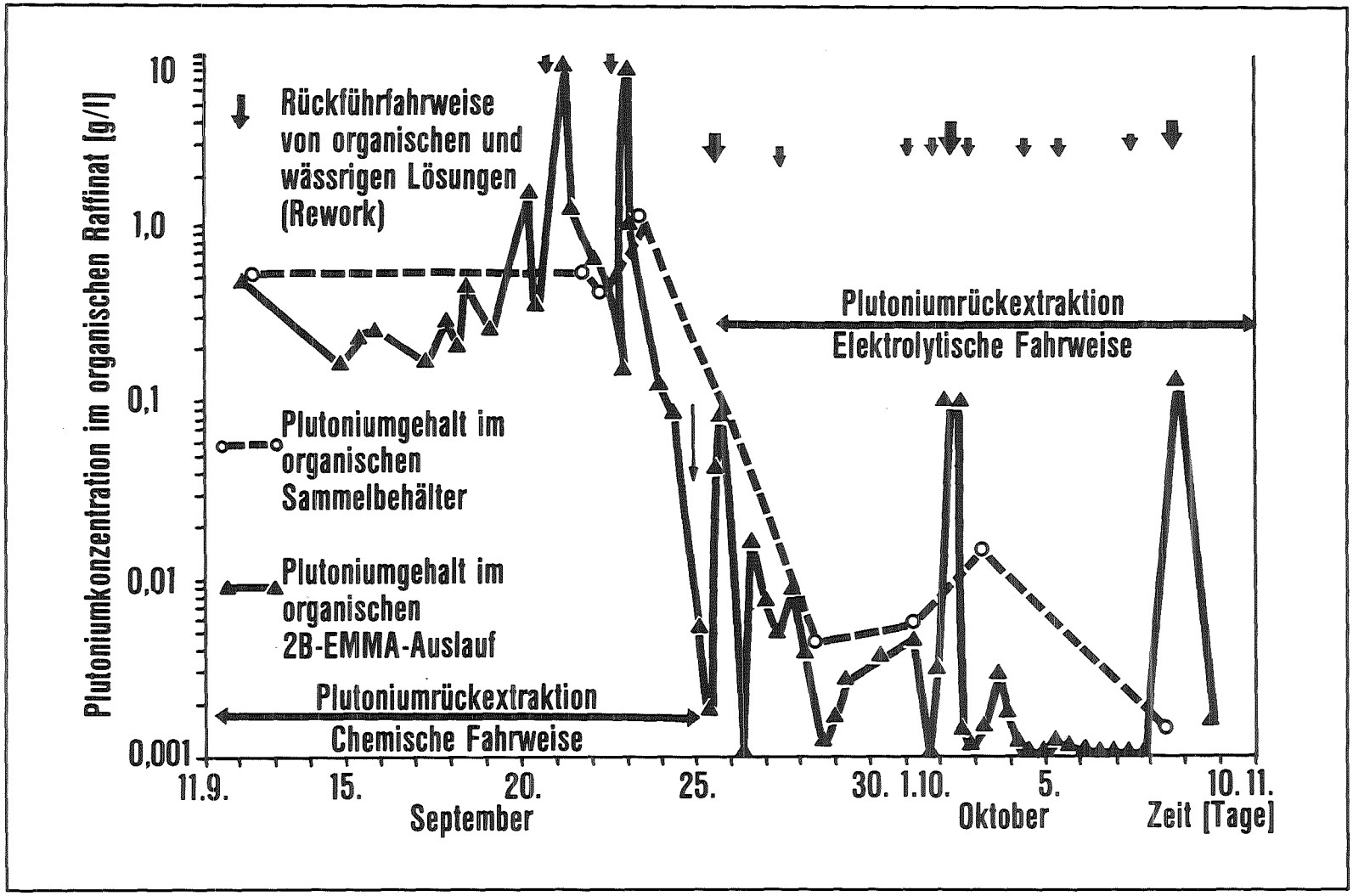
WAK

Elektro-Mehrstufenmischabsetzer „2 B-EMMA" (12-stufig)

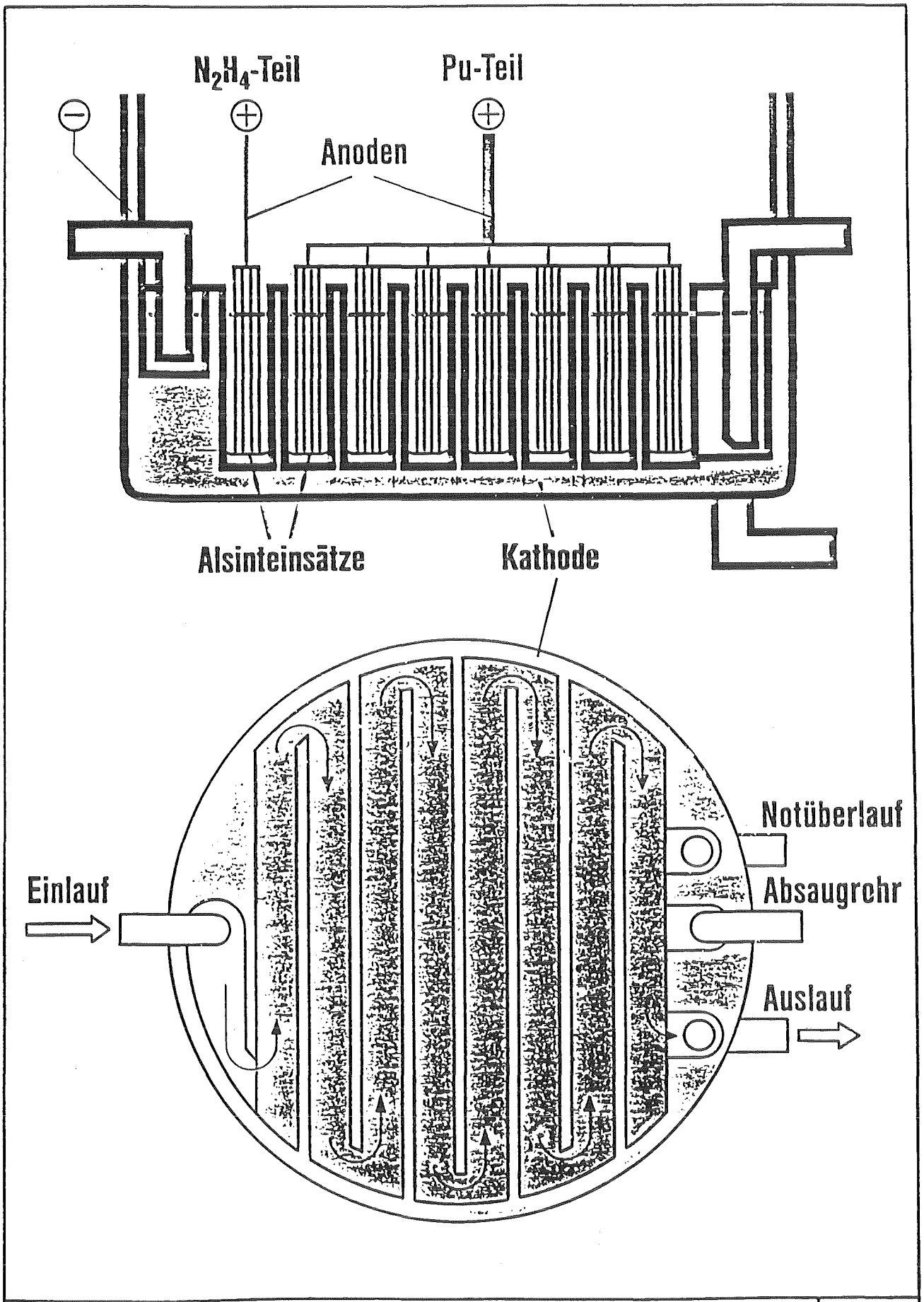
1.4.4-6



Elektrolytische Rückextraktionsbaterie 2 B EMMA

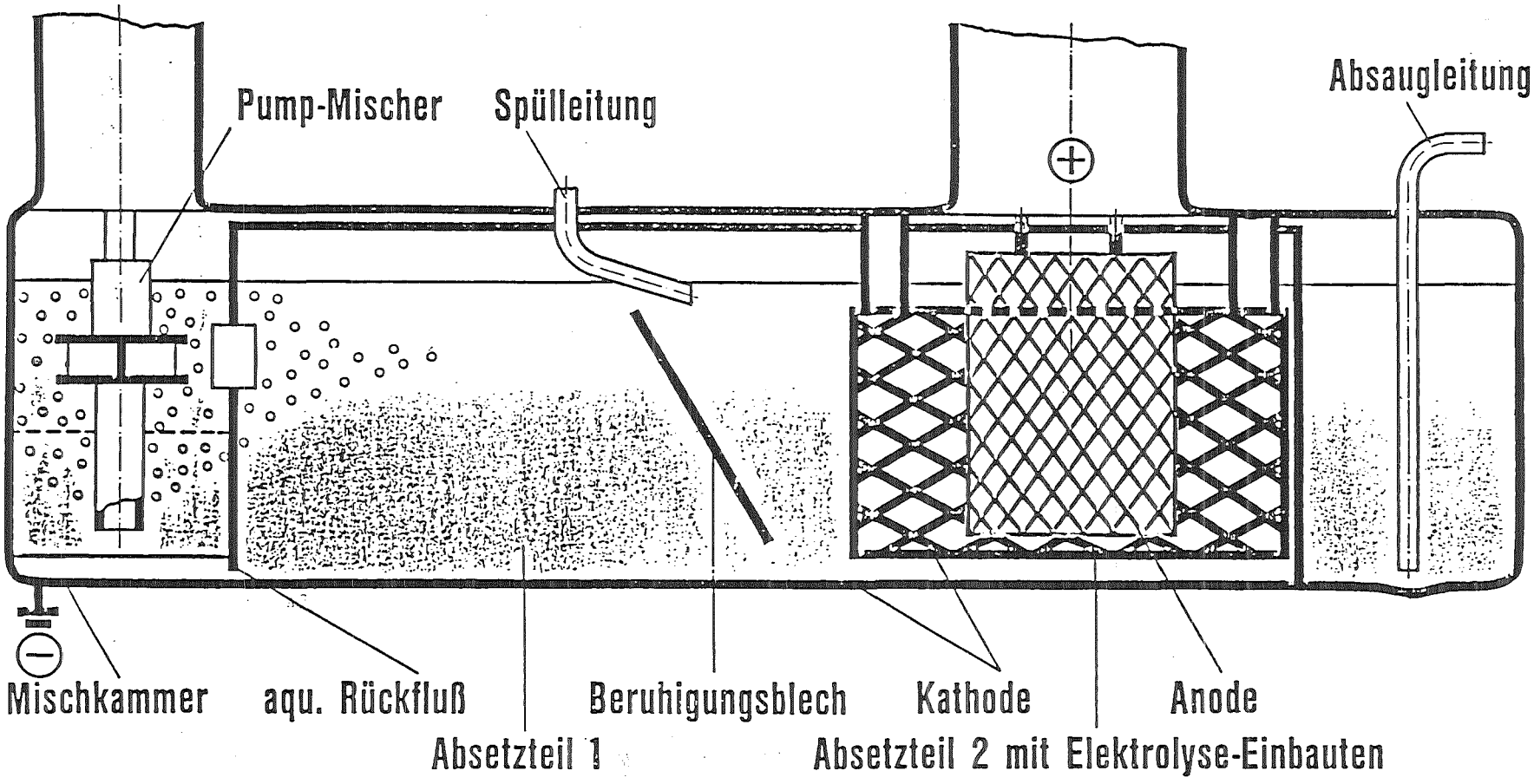


Konzentrationsprofil im elektolytischen Mischabsetzer
(MILLI - EMMA)



WAK

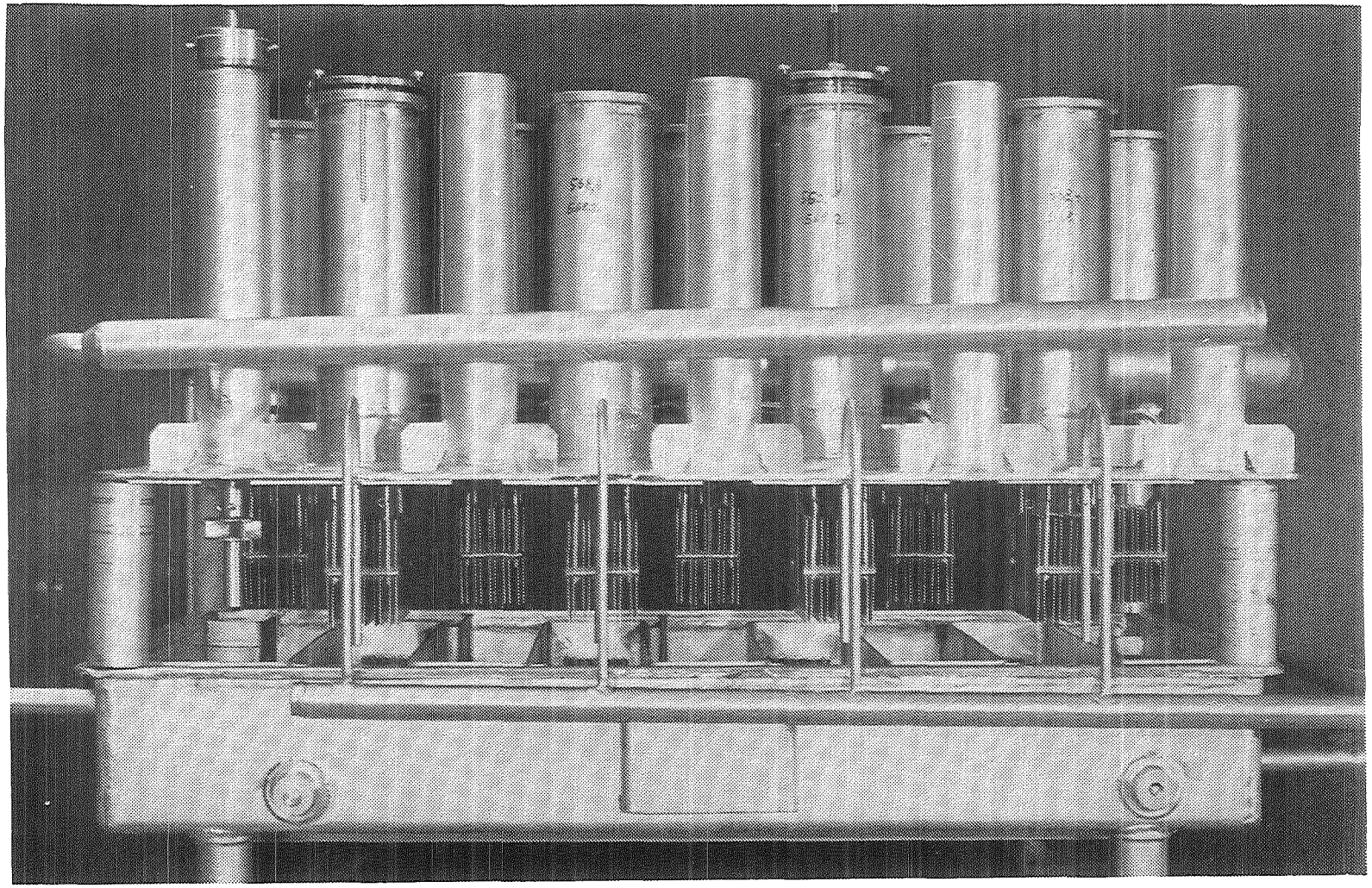
Elektrolytische Rückoxidation 2 B-ROXI 1.4.4-7



WAK

Elektro-Mehrstufenmischabsetzer, „1 B-EMMA" (9-stufig)

1.4.4-5



Elektrolytischer Mischabsetzer 1 B - EMMA

Bisherige Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb der Plutoniumtestanlage (PUTE)

U. Galla, H. Schmieder
Institut für Heiße Chemie

1. Einleitung

Die Plutoniumtestanlage PUTE ist eine Versuchsanlage, in der entweder der U/Pu-Trennzyklus oder ein Pu-Reinigungszyklus demonstriert und untersucht werden kann. Sie wurde in den Jahren 1977 bis 1981 im Institut für Heiße Chemie errichtet /1/.

2. Anlagenbeschreibung und Aufgabenstellung

Die Anlage besteht im wesentlichen aus drei pulsierten Siebbodenkolonnen zur Uran- und Plutoniumextraktion bzw. Rückextraktion sowie zwei ROXI-Zellen zur Elektrooxidation von dreiwertigem Plutonium. Um einen geschlossenen Kreislaufbetrieb durchführen zu können, ist sie ergänzt durch einen Lösungsmittelwäscher, Verdampfer, ein entsprechendes Behältersystem, eine Abgaswaschkolonne und den erforderlichen Infrastruktureinrichtungen. Alle Prozeßkomponenten sind in α-dichten Handschuhboxen installiert.

Hauptzweck der Plutoniumtestanlage ist die Demonstration der Elektroreduktion von Pu(IV) in einer Pulskolonne, der sogenannten 2B-ELKE, und der Elektrooxidation von Hydrazin und Pu(III) in der sogenannten ROXI jeweils im technisch relevanten Maßstab. Darüberhinaus soll das Elektroreduktionsverfahren verglichen werden mit dem alternativen chemischen Reduktionsmittel Hydroxylammoniumnitrat (HAN); diese Aufgabe wurde jedoch zunächst zurückgestellt. Weiterhin wurde die Demonstration der elektrolytischen U/Pu-Trennung in einer Pulskolonne (1B-ELKE) ins Versuchsprogramm aufgenommen.

Dazu wurde die Anlage, die zunächst nur zur Durchführung eines Pu-Reinigungszyklusses, d.h. für geringes Uraninventar ausgelegt war, 1983 modifiziert und erweitert. Die für den HAN-Prozeß vorgesehene Kolonne wurde so verbunden, daß sie zur Uranrückextraktion verwendet werden kann. Außerdem wurde ein Verdampfer zum Aufkonzentrieren der U-Produktlösung installiert. Dadurch wurde es möglich, die PUTE auch unter den Fließschemabedingungen des U/Pu-Trennzyklusses zu betreiben, allerdings nur mit einem verminderten Volumendurchsatz, der durch die zu diesem Zweck nicht ausgelegte Uranrückextraktionskolonne begrenzt wird.

Der Auslegungsdurchsatz der PUTE beträgt für den Pu-Reinigungszyklus 400 g Pu/h oder 10 kg Pu/d, das ist etwa die Hälfte des von der DWK für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf geplanten Durchsatzes. Für den U/Pu-Trennzyklus beträgt der Durchsatz etwa 60 kg Schwermetall (U+Pu)/d, das entspricht etwa 1/3 des WAK-Durchsatzes.

Das Fließschema (Abb.1) zeigt den Prozeßablauf. Die wäßrige, salpetersaure, Uran und Plutonium enthaltende Speiselösung wird im oberen Drittel in die Extraktionskolonne eingespeist und dort in Gegenstrom mit dem organischen Extraktionsmittel (30 Vol% Tri-n-butylphosphat im Kerosin) kontaktiert. Dabei werden Uran und Plutonium in die organische Phase extrahiert und im oberen Kolonnendrittel mit frischer verdünnter Salpetersäure gewaschen. In der zweiten Kolonne, der Pu-Rückextraktionskolonne (ELKE) wird das Pu(IV) kathodisch zu Pu(III) und daneben U(VI) zu U(IV) reduziert. Das praktisch nicht extrahierbare Pu(III) wird dabei in die wäßrige Phase überführt. Zur Stabilisierung des dreiwertigen Plutoniums wird der salpetersauren Rückextraktionslösung Hydrazinnitrat zugesetzt. Die wäßrige Produktlösung der Elektrolysekolonne wird anschließend in zwei Elektrooxidationszellen (ROXI), die einzeln oder in Serie geschaltet betrieben werden können, eingespeist, um Hydrazin zu Stickstoff und Pu(III) wieder zu Pu(IV) zu oxidieren. Die beiden ROXI-Zellen sind baugleich, unterscheiden sich aber im Apparatewerkstoff. Für eine Zelle wurde als Gehäuse- und damit Kathodenmaterial Titan und für die andere, das als heterogener Neutronenabsorber interessante Hafnium gewählt /2/. Zur Schließung des Pu-Kreislaufs wird die Pu(IV)-Lösung anschließend wieder in die Speiselösungsbehälter zurückgeführt.

Das am Kopf der Elektrolysekolonne ablaufende, weitestgehend Pu-freie, organische Extraktionsmittel enthält - im Falle des U/Pu-Trennzyklus - die Hauptmenge des Urans. Dies wird in der dritten Kolonne mit stark verdünnter Salpetersäure in die wäßrige Phase zurückextrahiert, anschließend aufkonzentriert und zur Schließung des Urankreislaufs ebenfalls in die Speiselösungsbehälter rezykliert. Im Falle eines Pu-Reinigungszyklusses ist die Uranmenge üblicherweise so gering, daß auf diesen Verfahrensschritt verzichtet werden kann. Das U- und Pu-freie Extraktionsmittel wird anschließend mit Sodalösung gewaschen, um Radiolyseprodukte, die den weiteren Prozeßablauf stören würden, zu entfernen. Dazu wird in der PUTE ein einstufiger Mischabsetzer verwendet. Das gewaschene Extraktionsmittel wird anschließend wieder vor die Extraktionskolonne rezykliert.

3. Versuchsergebnisse

In der PUTE wurden seit 1982 bisher drei Versuchskampagnen von jeweils sechs Wochen Dauer im Schichtbetrieb durchgeführt und dabei insgesamt 270 kg Plutonium durchgesetzt. Während der ersten und dritten Kampagne wurde die elektrolytische Plutoniumrückextraktion in den Pu-Reinigungszyklen demonstriert /3/. In der zweiten Kampagne wurde die elektrolytische U/Pu-Trennung unter den Bedingungen des ersten Zyklusses des Purex-Prozesses untersucht /4/.

In der Extraktionskolonne wurden U und Pu auf etwa 2,5 m der zur Verfügung stehenden 6,5 m Extraktionslänge vollständig extrahiert. Allerdings stellte sich in den unteren 4 m der Kolonne eine, auch aus anderen Anlagen bekannte, konstante Pu-Restkonzentration im wäßrigen Raffinat von typischerweise 20 bis 50 mg/l für die Pu-Reinigungszyklen und von 0,5 bis 1 mg/l für den U/Pu-Trennzyklus ein. Daraus resultieren Pu-Anteile von etwa 0,2% bzw. etwa 0,05% im Raffinat. Die beiden ROXI-Zellen haben während der bisherigen Betriebszeit stets zuverlässig gearbeitet und Hydrazin stets bis unter die Nachweisgrenze von $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l zerstört. Der Strombedarf wurde bisher nur für die Hafnium-Roxi ermittelt. Für typische Fließschemabedingungen errechnet sich ein Wert von 170 Ah/mol $N_2H_5^+$. Desweiteren wurden aus den Produktausläufen der beiden ROXI-Zellen als auch aus der Elektrolysekolonne Proben entnommen und spurenanalytisch auf Korrosionsprodukte der Kathodenwerkstoffe Titan und Hafnium und der Anodenmaterialien Tantal und Platin untersucht.

Außerdem wurde der Materialabtrag an den Mäandertrennblechen der Titanroxi nach 1950 Betriebsstunden mit einem Präzisionswandstärkenmeßgerät ermittelt. Aus beiden Meßmethoden läßt sich für die ROXI übereinstimmend eine Titankorrosionsrate von etwa 20 µm/a bei einer mittleren kathodischen Stromdichte von 50 mA/cm² abschätzen. Fürs Hafnium ergibt sich aus den Auslaufproben unter gleichen Betriebsbedingungen eine Korrosionsrate von $<$10 µm/a. Für die ELKE errechnet sich bei niedrigeren kathodischen Stromdichten von $<$10 mA/cm² eine geringere Titankorrosionsrate von $<$ 2 µm/a. Für die Anodenmaterialien Tantal und Platin lassen sich in der ELKE bei hohen anodischen Stromdichten bis zu 180 mA/cm² jeweils Korrosionsraten von $\leq$ 20 µm/a abschätzen. Bei den ROXI-Zellen spielt die Korrosion der Anodenmaterialien bei Stromdichten $<$10 mA/cm² und Korrosionsraten von $<$1 µm/a kaum ein Rolle.

Versuchsschwerpunkt der bisherigen PUTE-Kampagnen war die elektrolytische Pulskolonne "ELKE" (Abb.2). Sowohl der Kolonnenmantel als auch die Siebböden sind aus Titan gefertigt und fungieren als Kathode. Als Anode dient ein platiniertes Tantalzentralrohr, das durch Keramikringe aus hochgesintertem Aluminiumoxid gegen die Siebböden isoliert ist. Zur Abscheidung von wäßriger Fremdphase, die in Form feiner Tröpfchen von dem Elektrolysegas mitgerissen wird, ist im oberen Glasdekanter der Kolonne ein Wehrsystem installiert, das verhindert, daß diese Fremdphase in den organischen Auslauf der Kolonne gelangt. Der Gasraum der Kolonne wird mit Spülluft versorgt, um Elektrolysewasserstoff unter die Explosionsgrenze zu verdünnen.

Während der PUTE-Kampagnen 1982 und 1984 wurde insbesondere die elektrolytische Pu-Rückextraktion unter den Fließschemabedingungen der Pu-Reinigungszyklen untersucht. Als Parameter wurden das U/Pu-Verhältnis in der organischen Speiselösung, das Flußverhältnis organisch/wäßrig sowie der Gesamtvolumenstrom und damit die Verweilzeit der kontinuierlichen wäßrigen Phase in der Kolonne, variiert. Desweiteren wurde der Strombedarf optimiert und die Plutoniumproduktkonzentration bis an die Betriebsgrenze der Kolonne gesteigert.

Das U/Pu-Verhältnis in der organischen Speiselösung der ELKE wurde unter ansonsten konstanten Betriebsbedingungen zwischen 0,06 und 0,8 variiert und der Einfluß auf die Trenneffektivität der Kolonne ermittelt (Abb.3).

Es zeigte sich, daß mit zunehmendem Urangehalt auch die Trenneffektivität zunimmt. Die Trenneffektivität wird dargestellt durch den sogenannten "Dekofaktor", d.h. dem Quotienten aus der Plutoniumkonzentration in der organischen Speiselösung zur Plutoniumkonzentration im organischen Raffinat. Diese Tendenz, ansteigender Dekofaktor mit steigendem U/Pu-Verhältnis wurde erwartet und läßt sich dadurch erklären, daß mit zunehmendem Urangehalt in der Kolonne mehr U(IV) durch Elektroreduktion gebildet wird und dadurch der Reduktionsumsatz von Pu(IV) mit U(IV) zunimmt. Bemerkenswert ist die absolute Höhe der "Dekofaktoren" bis fast eine Million, die damit um etwa eine Größenordnung höher liegen als beim elektrolytischen Mischabsetzer, der 2B-EMMA.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß des Flußverhältnisses org./aq. untersucht (Abb.4). Es zeigte sich, daß mit steigendem Flußverhältnis die Trenneffektivität abnimmt. Dies ist deshalb plausibel, weil mit steigendem Flußverhältnis die Plutoniumproduktkonzentration zunimmt und dadurch der Stoffübergang von Pu(IV) und U(VI) in die wäßrige Phase behindert wird. Daraus erklärt sich auch bei die bei der zweiten Versuchsreihe erhöhte Sensitivität des Parameters Flußverhältnis, die bei höheren Pu-Konzentrationen in der organischen Speiselösung auftritt. Bei dieser Versuchsreihe wurde der Auslegungsdurchsatz der ELKE von 400 g Pu/h um etwa 20% übertroffen und das insgesamt wohl beste Versuchsergebnis beim Flußverhältnis org./aq.=2,5 mit einer Pu-Produktkonzentration von 37,5 g/l und einem "Dekofaktor" größer 400 000 erzielt. Es zeigte sich aber auch, daß höhere Pu-Produktkonzentrationen als 40 g/l nicht erzielt werden können, ohne daß die Pu-Verluste im organischen Auslauf der Kolonne stark zunehmen. Durch Computersimulation mit dem VISCO-Programm /5,6/ konnte gezeigt werden, daß diese Beschränkung der Pu-Produktkonzentration auf etwa 40 g/l durch das Reduktionsprodukt Pu(III) selbst hervorgerufen wird. Bei diesen hohen Pu(III)-Konzentrationen werden durch Aussalzung die Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) und U(VI) stark erhöht und der Stofftransfer dieser beiden Komponenten von der organischen in die wäßrige Phase verlangsamt. Darüberhinaus wirkt Pu(III) auch aussalzend auf Salpetersäure /7/, das führt dazu, daß die Salpetersäure in der Kolonne akkumuliert, was letztlich zur Ausbildung eines sogenannten "Säurebauches" führt. Das bewirkt, daß, insbesondere im oberen Kolonnenteil, weniger U(VI) in die wäßrige Phase zurückextrahiert und damit auch weniger U(IV) an der

Kathode gebildet werden kann. Damit entfällt im oberen Kolonnenteil das den Reduktionsumsatz steigernde U(IV), was letztlich zu sinkender Trenneffektivität führt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß des Volumendurchsatzes auf die Trenneffektivität untersucht (Abb.5). Der Volumendurchsatz durch die Kolonne (hier ausgedrückt als Quotient des Gesamtdurchsatzes der beiden Phasen und dem maximal möglichem Kolonnendurchsatz, dem sogenannten "Flutungsdurchsatz") bestimmt die Verweilzeit insbesondere der kontinuierlichen wäßrigen Phase in der Kolonne. Die Ergebnisse zeigen, daß die Trenneffektivität bei Durchsätzen unterhalb etwa 35% der Flutungskapazität der Kolonne stark zurückgeht. Oberhalb 40% der Flutungskapazität ist kein Einfluß des Volumendurchsatzes auf die Trenneffektivität feststellbar. Daraus ergibt sich eine kritische Verweilzeit für die wäßrige Phase von 2,5 bis 3 Stunden, oberhalb derer die axiale Vermischung in der kontinuierlichen Phase die Trenneffektivität der Kolonne beschränkt.

In weiteren Experimenten wurde der minimale Strombedarf für die ELKE ermittelt. Dazu wurde unter konstanten Fließschemabedingungen der Elektrolysestrom soweit reduziert, bis ein deutlicher Einfluß auf die Trenneffektivität meßbar wurde. Auf diese Art wurde ein "optimaler" Strombedarf von 0,5 Ah/g Pu ermittelt, das entspricht einer Stromausbeute von 22% für die Pu(IV)-Reduktion.

Die wichtigsten extraktiven und fluiddynamischen Vorgänge sowie die wesentlichen chemischen bzw. elektrochemischen Reaktionen die in der elektrolytischen Pulskolonne ablaufen sind in Abb.6 schematisch dargestellt. Wie schon erwähnt, ist bei längeren Verweilzeiten der kontinuierlichen wäßrigen Phase in der Kolonne von größer 3 Stunden die axiale Vermischung in dieser Phase die bestimmende Einflußgröße für die Trenneffektivität.

Bei Stromunterangebot ($<$ 0,5 Ah/g Pu) begrenzt der Elektroreduktionsumsatz von U(VI) zu U(IV) und von Pu(IV) zu Pu(III) die Trenneffektivität.

Bei hohen Pu-Produktkonzentrationen, die Grenze liegt hier bei etwa 40 g/l, wird die durch Pu(III) verursachte Aussalzung von Pu(IV), U(VI) und Salpetersäure zu der, die Trenneffektivität beschränkenden Größe.

Während der PUTE-Kampagne 1983 wurde insbesondere die U/Pu-Trennung in der elektrolytischen Pulskolonne, der sogenannten "1B-ELKE", unter den Fließschemabedingungen des Trennzyklusses des Purex-Prozesses untersucht.

Wie bei der Pu-Rückextraktion unter den Bedingungen der Reinigungszyklen nimmt auch bei der U/Pu-Trennung die Extraktionseffektivität mit steigendem Flußverhältnis org./aq. ab (Abb.7). Dies ist wiederum begründet durch die mit steigendem Flußverhältnis zunehmende Pu-Konzentration und besonders durch die länger werdenden Verweilzeiten der wäßrigen Phase in der Kolonne und der damit zunehmenden Längsvermischung.

Eine Besonderheit dieser Versuchskampagne geht zurück auf Laboruntersuchungen von M. Heilgeist, K. Flory /8/, die die Stabilität von Pu(III) in wäßrigen Lösungen in Abwesenheit von Hydrazin untersucht haben. Dabei stellte sich heraus, daß Pu(III) auch in Abwesenheit von Hydrazin bei Salpetersäurekonzentrationen kleiner 0,5 molar und bei Temperaturen unter 30° C stabil bleibt, da unter diesen Bedingungen Nitrit nich mehr oxidierend auf Pu(III) wirkt. Es blieb nun zu klären, ob diese Ergebnisse auch auf das 2-Phasensystem in einer Pulskolonne zu übertragen sind. Dazu wurde unter konstanten Fließschemabedingungen die Hydrazinkonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung stufenweise von 0,1 molar bis hydrazinfrei erniedrigt. Dabei blieb die Pu-Restkonzentration im organischen Auslauf der Kolonne mit Werten zwischen 2 und 3 mg Pu/l konstant (Abb.8). Auch bei geänderten Flußverhältnissen konnte kein Einfluß der Hydrazinkonzentration auf die Trenneffektivität der Kolonne festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen, daß unter den Bedingungen des Trennzyklusses die Pu-Abtrennung in der elektrolytischen Pulskolonne wenig sensitiv auf die Hydrazinkonzentration reagiert und daß der Prozeß bei Säurekonzentrationen von $\leq$ 0,5 molar und bei Betriebstemperaturen von $\leq$ 30° C sogar hydrazinfrei durchgeführt werden kann.

Die "Dekofaktoren" dieser Kampagne, die zwischen 200 und 2000 liegen (Abb.8), sind zwar für den U/Pu-Trennprozeß noch akzeptabel, liegen aber wesentlich niedriger als bei den Experimenten zur Pu-Rückextraktion im Reinigungszyklus, obwohl für das hohe U/Pu-Verhältnis von 100 ein wesentlich höherer Trenneffekt erwartet werden durfte.

Die dabei gemessenen Pu-Konzentrationsprofile (Abb.9) zeigen einen sehr flachen Verlauf. Desweiteren fällt auf, daß die Pu-Konzentration im org. Auslauf der Kolonne etwa um den Faktor 20 niedriger ist als an der obersten Profilprobenahmestelle der Kolonne, d.h. daß allein im oberen Dekanter der Kolonne ein "Dekofaktor" von etwa 20 erzielt wird. Auffällig ist auch, daß die Salpetersäurekonzentration im oberen Kolonnenteil nicht unter 0,4 m sinkt, obwohl die Salpetersäurekonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung nur 0,1 m betrug.

Diese Effekte werden zur Zeit noch nicht voll verstanden. Eine mögliche Erklärung ist in der Verschleppung von wäßriger Phase zu sehen (Abb.10). Dabei könnten im unteren Teil der Kolonne (teilweise) organische Tropfen feine wäßrige Tröpfchen in sich einschließen, und auf diese Weise wäßrige Phase vom unteren Teil der Kolonne nach oben transportieren. An der Phasengrenze im oberen Dekanter der Kolonne koaleszieren die organischen Tropfen und die eingeschlossene wäßrige Fehlphase wird wieder freigesetzt. Dadurch ließen sich einerseits die flachen Pu-Profile und andererseits auch der Sprung in der Pu-Konzentration in der organischen Phase zwischen Kolonnenende und Dekanter sowie die hohen Säurekonzentrationen im oberen Kolonnenteil erklären.

Es muß noch angemerkt werden, daß die Versuche zur elektrolytischen U/Pu-Trennung im Unterlastbereich (kleiner Volumendurchsatz) durchgeführt werden mußten, weil die zur Uranrückextraktion eingesetzte Kolonne (ursprüngliche HAN-Kolonne) den Volumendurchsatz begrenzte. Inwieweit allein erhöhter Volumendurchsatz das Trennergebnis verbessert, werden die zukünftige Versuche zeigen.

4. Zukünftige Ziele

Die Plutoniumtestanlage wird zur Zeit erweitert und modifiziert und eine neue, dem Anlagendurchsatz angepaßte, Uranrückextraktionskolonne installiert. Desweiteren wird eine zweite Elektrolysekolonne montiert, die speziell für den geringeren Plutoniumdurchsatz des U/Pu-Trennzyklusses ausgelegt und zur besseren Beobachtung der fluiddynamischen Vorgänge aus Glas gefertigt wurde.

Ein weiterer zukünftiger Versuchsschwerpunkt sind Untersuchungen zur Verbesserung der Spaltproduktdekontamination im ersten Zyklus. Durch die Fortschritte in der modernen Analysentechnik wird es möglich mit inaktivem Spaltproduktsimulat und realistischen Konzentrationen zu arbeiten und dabei die im PUREX-Prozeß erforderlichen hohen Trenneffektivitäten nachzuweisen. Als Waschkolonne für die Spaltprodukte kann dabei die bisher zur Uranrückextraktion eingesetzte Kolonne verwendet werden. Dabei soll eine neue Prozeßführung für die Spaltproduktwäsche kombiniert mit einer Wärmezwischenbehandlung erprobt werden /9/. Zu diesem Zweck werden die vorhandenen Plutoniumverdampfer umgerüstet. Darüberhinaus soll versucht werden die Spaltproduktdekontamination durch Anwendung von Komplexbildnern zu verbessern.

Andere wichtige Arbeiten im Rahmen der PUTE-Erweiterung sind Maßnahmen zur Verbesserung der Betriebssicherheit und -zuverlässigkeit.

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die elektrolytische Plutoniumrückextraktion in den Pu-Reinigungszyklen erfolgreich demonstriert wurde und die erzielten Trennergebnisse die Auslegungserwartungen übertroffen haben. Alle wesentlichen Betriebsparameter wurden untersucht und deren Grenzen bestimmt. Die komplexen Vorgänge in der elektrolytischen Pulskolonne werden im wesentlichen verstanden und können durch Computersimulation mit dem VISCO-Programm zuverlässig nachvollzogen werden. Aus diesen Gründen hat sich auch die DWK im letzten Jahr dazu entschlossen, die ELKE für die Pu-Reinigungszyklen in ihr Konzept für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf aufzunehmen.

Für den U/Pu-Trennzyklus liefert die ELKE ausreichende Trennfaktoren, jedoch können die erzielten Ergebnisse noch nicht zufriedenstellend interpretiert werden. Aus diesem Grund sind hierzu weitere Versuche unter repräsentativen Bedingungen erforderlich. Die Wiederinbetriebnahme der Anlage ist Anfang nächsten Jahres geplant. Die zukünftigen Aufgaben der Plutoniumtestanlage sind auf Brüterbrennstoffwiederaufarbeitung und Verbesserung der Spaltproduktabtrennung ausgerichtet.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern, die an der PUTE mitgewirkt haben, recht herzlich für die geleistete Arbeit bedanken.

6. Literatur

/1/ U. Galla, D. Leuchtmann
KfK-Nachrichten 3/82

/2/ H. Schmieder, E. Warnecke
Deutsches Patent DE 2520870 C3

/3/ H. Goldacker, U. Galla, M. Kluth, R. Schlenker,
H. Schmieder, H. Evers
Proc. ISEC, Denver 1983

/4/ H. Schmieder, H. Goldacker, U. Galla, M. Heilgeist,
M. Kluth, G. Petrich
Proc. ANS, Jackson 1984

/5/ G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth,
R. Schlenker, H. Schmieder, K. Ebert (1985)
Int. Chem. Engs. Symp. Ser.88, 267

/6/ G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, H. Schmieder
ISCRE 9, Philadelphia 1986

/7/ H. Schmieder, G. Petrich, A. Hollmann
I. inorg. nucl. Chem., Vol.43, No.12, pp. 3373-3376, 1981

/8/ M. Heilgeist, K. Flory, U. Galla, H. Schmieder
ISEC, München 1986

/9/ H. Schmieder, E. Henrich, K. Ebert
ENC Congress, Genf 1986

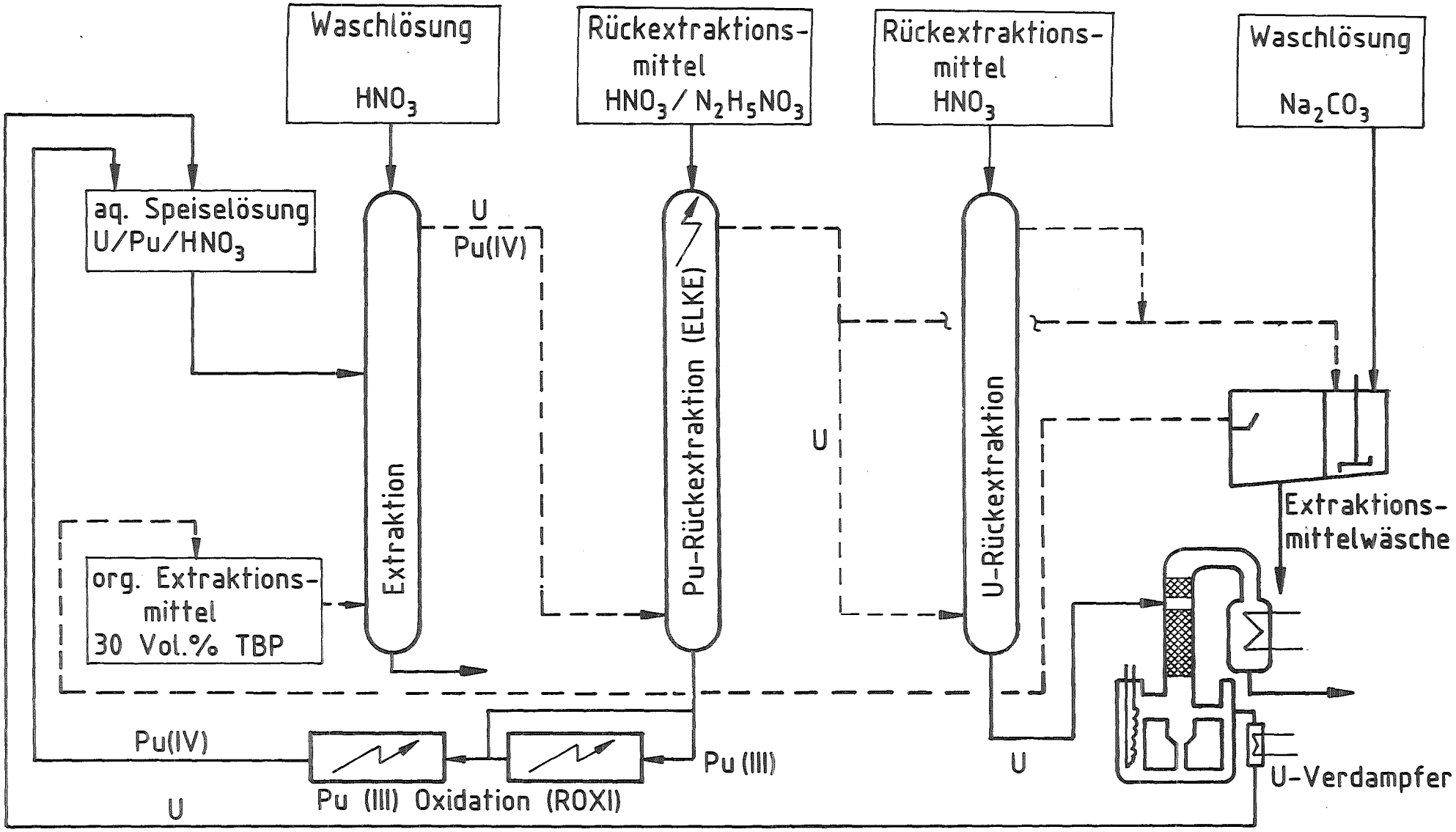
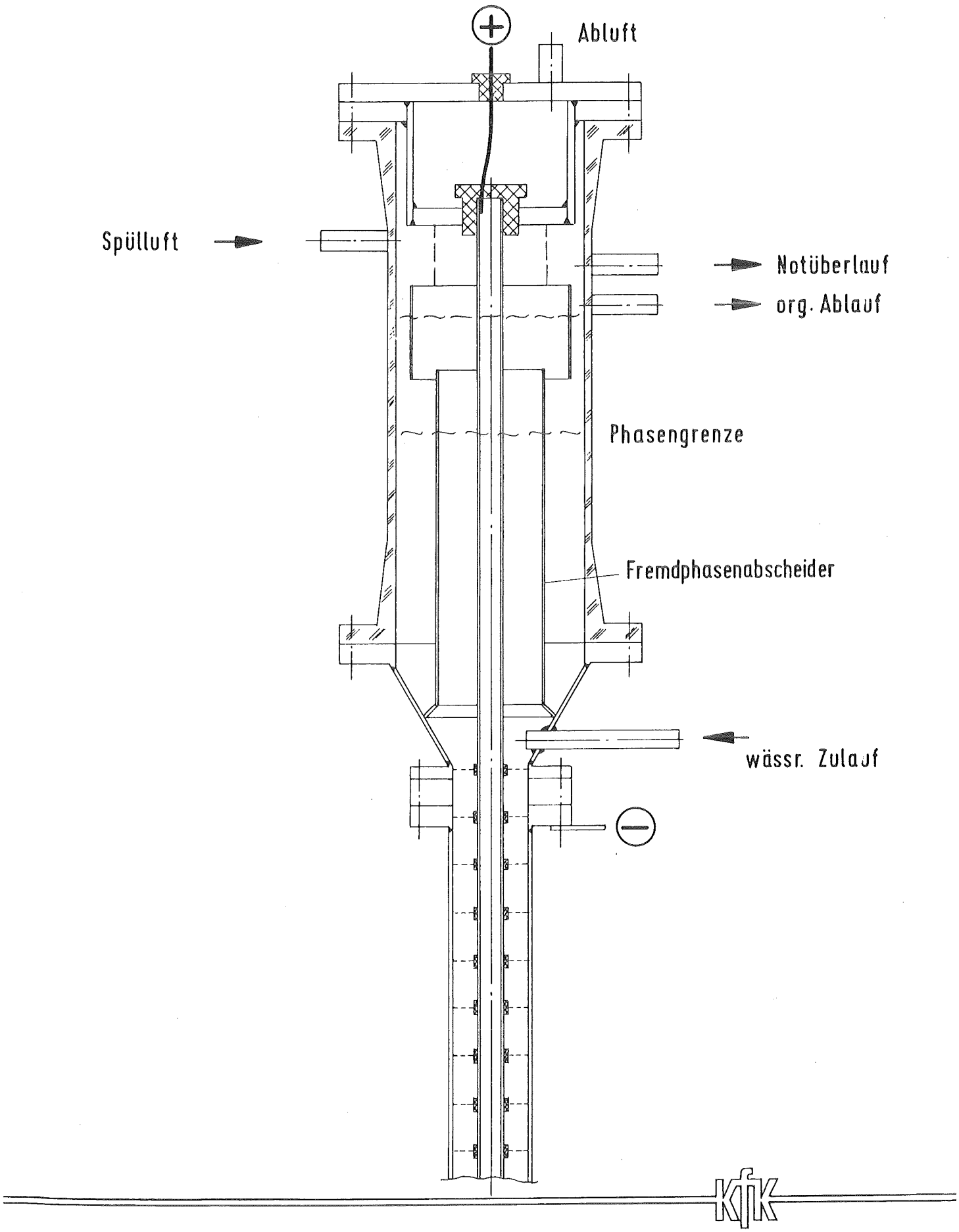


Abb. 1

Plutoniumtestanlage PUTE



PUTE Titan-ELKE

Abb. 2

U/Pu-Verh. in der org. Speiselösung	Flußverhältnis org./aq.	Volumendurchsatz $\dot{Q}_{ges.}/\dot{Q}_{Flutung}$	Pu-Konzentration in der org. Speiselösung [g/l]	Trenneffekt $[Pu]_{EIN}/[Pu]_{AUS}$
0,06	2,0	0,23	9,8	41×10^3
0,34	2,1	0,24	9,3	310×10^3
0,8	2,0	0,23	9,1	910×10^3

PUTE 2B-ELKE

Abb. 3

Einfluß des U/Pu-Verhältnisses auf die Trenneffektivität

Volumendurchsatz $\dot{Q}_{ges.}/\dot{Q}_{Flutung}$	Verweilzeit der aq. Phase [h]	Flußverhältnis org./aq.	Pu-Konzentration in der org. Speiselösung [g/l]	U/Pu-Verhältnis in der org. Speiselösung	Trenneffekt $[Pu]_{Ein}/[Pu]_{Aus}$
0,16	6,0	3	10	0,3-0,4	$1,6 \cdot 10^3$
0,24	4,0	↓	↓	↓	$2,3 \cdot 10^3$
0,32	3,0				$18,8 \cdot 10^3$
0,39	2,4				$27,1 \cdot 10^3$
0,47	2,0				$27,1 \cdot 10^3$

PUTE 2B-ELKE

Abb. 4

Einfluß des Volumendurchsatzes auf die Trenneffektivität

Flußverhältnis org./aq.	Volumendurchsatz $\dot{Q}_{ges.}/\dot{Q}_{Flutung}$	Pu-Konzentration in der org. Speiselösung [g/l]	U/Pu-Verhältnis in der org. Speiselösung	Trenneffekt $[Pu]_{Ein}/[Pu]_{Aus}$	Pu-Durchsatz [g/h]
2,0	0,20	7,8	0,1-0,2	$65 \cdot 10^3$	180
3,3	↓	5,9	↓	$16 \cdot 10^3$	120
3,9		5,8		$2,5 \cdot 10^3$	110
5,0		5,9		$0,5 \cdot 10^3$	120
2,5	0,35	15	0,3-0,4	$429 \cdot 10^3$	465
2,7	↓	↓	↓	$24 \cdot 10^3$	475
2,85				$< 6 \cdot 10^3$	475

KfK

PUTE 2B-ELKE

Abb. 5

Einfluß des Flußverhältnisses auf die Trenneffektivität

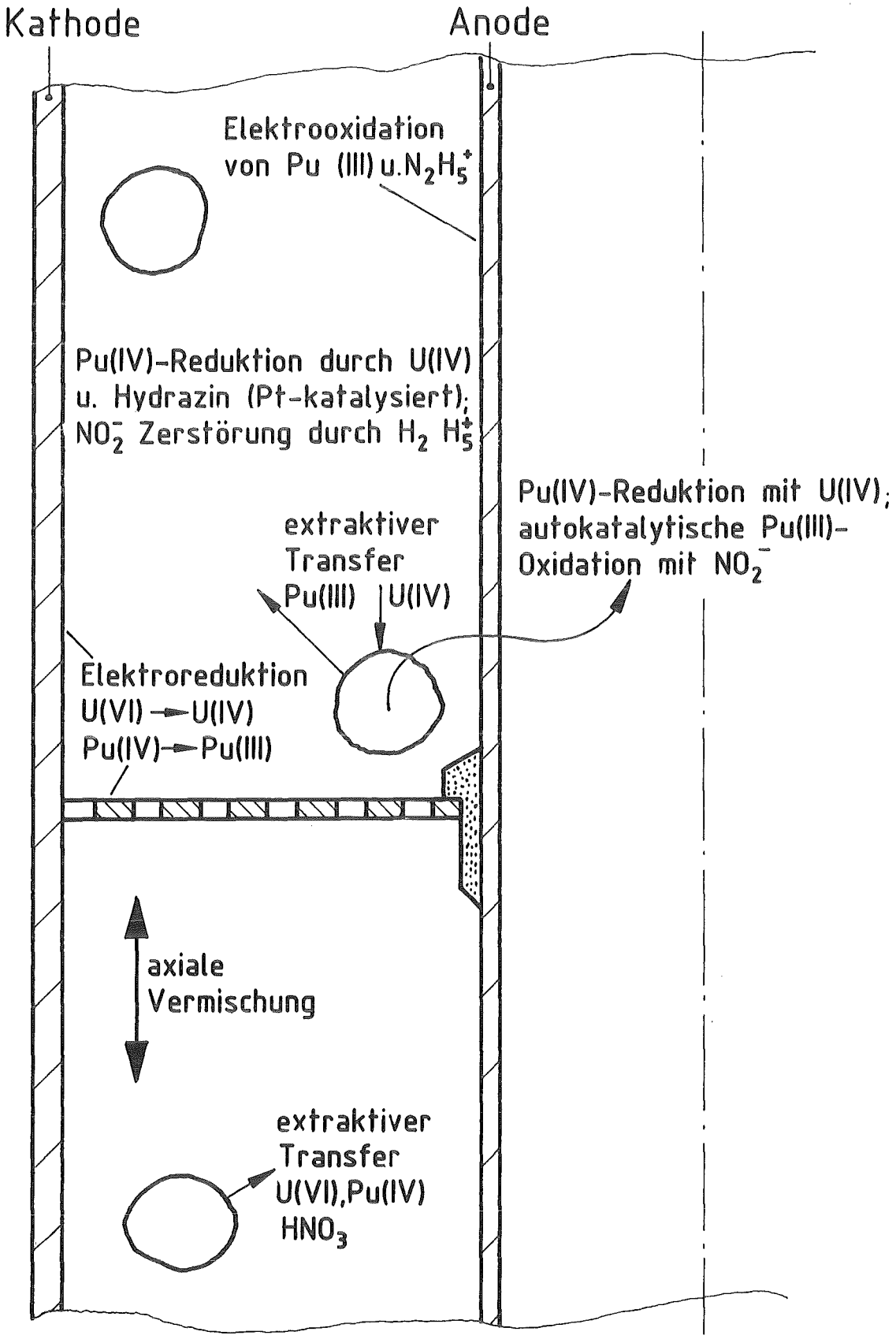


Abb. 6

Schematische Darstellung der wesentlichen Vorgänge in der elektrolytischen Pulskolonne (ELKE)

Flußverhältnis org/aq	Volumendurchsatz $\dot{Q}_{ges.}/\dot{Q}_{Flutung}$	Pu-Konzentration in der org. Speiselösung [g/l]	U/Pu Verhältnis in der org. Speiselösung	Pu-Restkonzentration im org. Raffinat [mg/l]
4	0,25	1,0	100	2,0
5	↓	↓	↓	3,0
6				3,5
7				3,0
8				5,5
4	0,35			1,8
5	↓	↓	↓	2,2

PUTE 1B-ELKE

Einfluß des Flußverhältnisses auf die Trenneffektivität

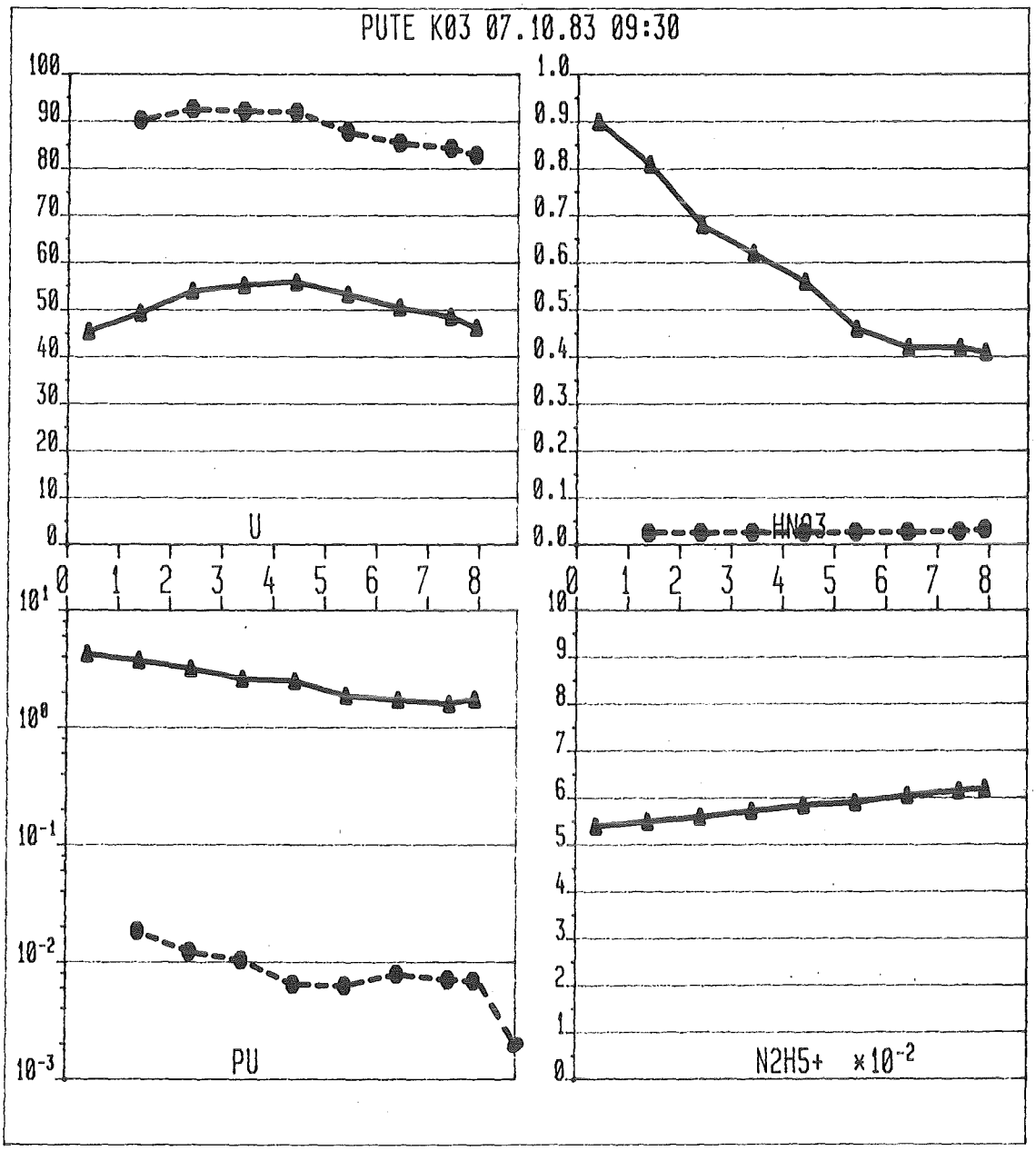
Abb. 7

Hydrazinkonzentration in der aq. Rückextraktionslösung [mol/l]	Volumendurchsatz $\dot{Q}_{ges.}/\dot{Q}_{Flutung}$	Flußverhältnis org./aq.	Pu-Restkonzentration im org. Raffinat [mg/l]	Trenneffekt $[Pu]_{Ein}/[Pu]_{Aus}$
0,1	0,25	4	2,0	363
0,04			2,6	288
0,02			2,2	314
0,008			2,5	320
0,002			3,0	267
hydrazinfrei			2,0	350
0,002		2,4	0,8	1300
hydrazinfrei			0,5	2083
0,1			3,0	195
hydrazinfrei		6	3,2	219

PUTE 1B-ELKE

Einfluß der Hydrazinkonzentration auf die Trenneffektivität

Abb. 8



Kolonnenhöhe in m
U/Pu Konzentrationen in g/l
$HNO_3/N_2H_5^+$-Konzentrationen in mol/l

aq. Phase
org. Phase

Abb. 9

1B-ELKE-Typisches Konzentrationsprofil

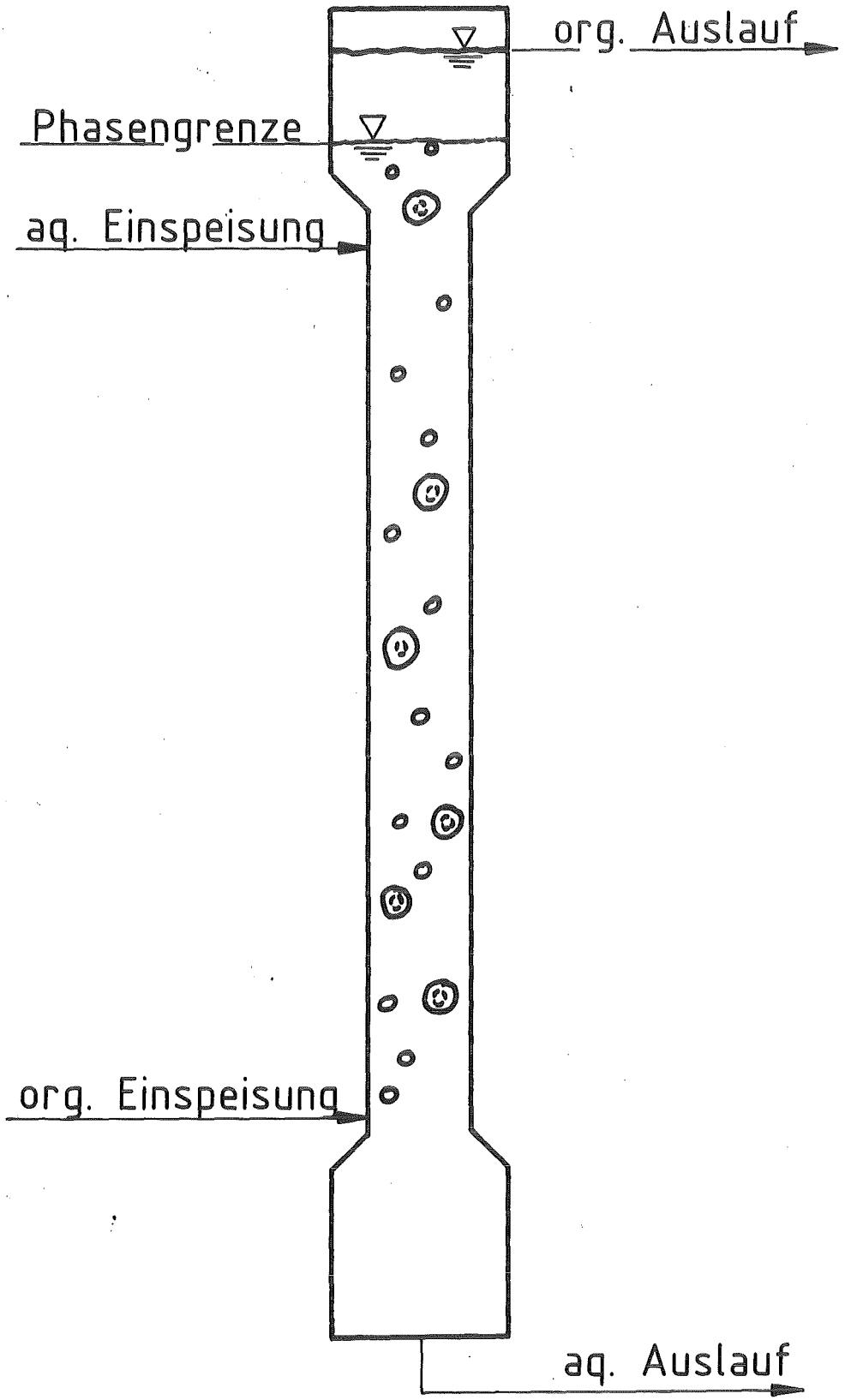


Abb. 10

1B- ELKE Schleppeffekt

VERGLASUNG HOCHRADIOAKTIVER SPALTPRODUKTLÖSUNGEN IN EINEM DIREKT BEHEIZTEN KERAMISCHEN SCHMELZER

G. Höhlein, KfK-karlsruhe, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen
S. Weisenburger, KfK-Karlsruhe, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen
H. Wiese, DWK , 3000 Hannover

Zusammenfassung

Die Errichtung der Pilotanlage Mol zur Erzeugung lagerfähiger Abfälle (PAMELA) auf dem Gelände der Wiederaufarbeitungsanlage EUROCHEMIC in Mol/Belgien wurde im Jahre 1984 abgeschlossen. Nach einem Jahr kalten Probebetrieb mit simulierter Abfalllösung wurde die Anlage am 1. Oktober 1985 heiß in Betrieb genommen. Über die bei der Verglasung von hochradioaktiver Abfallösung gewonnenen Erfahrungen wird hier berichtet.

1. Einführung und Aufgabe der PAMELA

Die Bauarbeiten für PAMELA begannen am 4.8.1981 und am 31.7.1984 war die Anlage komplett betriebsbereit.
Die Errichtung und der Betrieb wurden und werden von DWK (Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen) mit finanzieller Unterstützung durch das BMFT durchgeführt.
Das Ziel der PAMELA ist der Nachweis der technischen Realisierbarkeit der Verglasung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen nach dem deutschen Verfahren, das für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf vorgesehen ist.

Kennzeichned für das PAMELA-Verfahren ist, daß die Spaltproduktlösung in einem Schmelzofen gleichzeitig eingedampft, denitriert, getrocknet, kalziniert und mit Glasfritte zu einem homogenen Glas verschmolzen wird.
Das PAMELA-Verfahren soll demonstriert werden mit der Herstellung von Glasblöcken und mit der Herstellung von Glasperlen, die - in Blei eingebettet - VITROMET-Blöcke bilden.
In den Lagertanks der Wiederaufarbeitungsanlage EUROCHEMIC werden zwei unterschiedliche Typen von Abfallösungen gelagert : ca. 50 m^3 LEWC und 800 m^3 HEWC.
Die HEWC (high enriched waste concentrate)-Abfallösung ist ein Produkt der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen aus Forschungsreaktoren mit einer hohen U-235 Anreicherung.
Die LEWC (low enriched waste concentrate)-Abfallösung ist entstanden bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen aus Leistungsreaktoren mit einem U-235-Gehalt von $<$5 %.
Mit dieser Abfallösung, die der in einer großen Wiederaufarbeitungsanlage anfallenden hochradioaktiven Abfallösung am ähnlichsten ist, wurde der heiße Betrieb der PAMELA aufgenommen.
Die Zusammensetzung und die charakteristischen Daten für die LEWC-Lösung sind in Abb. 1 dargestellt.

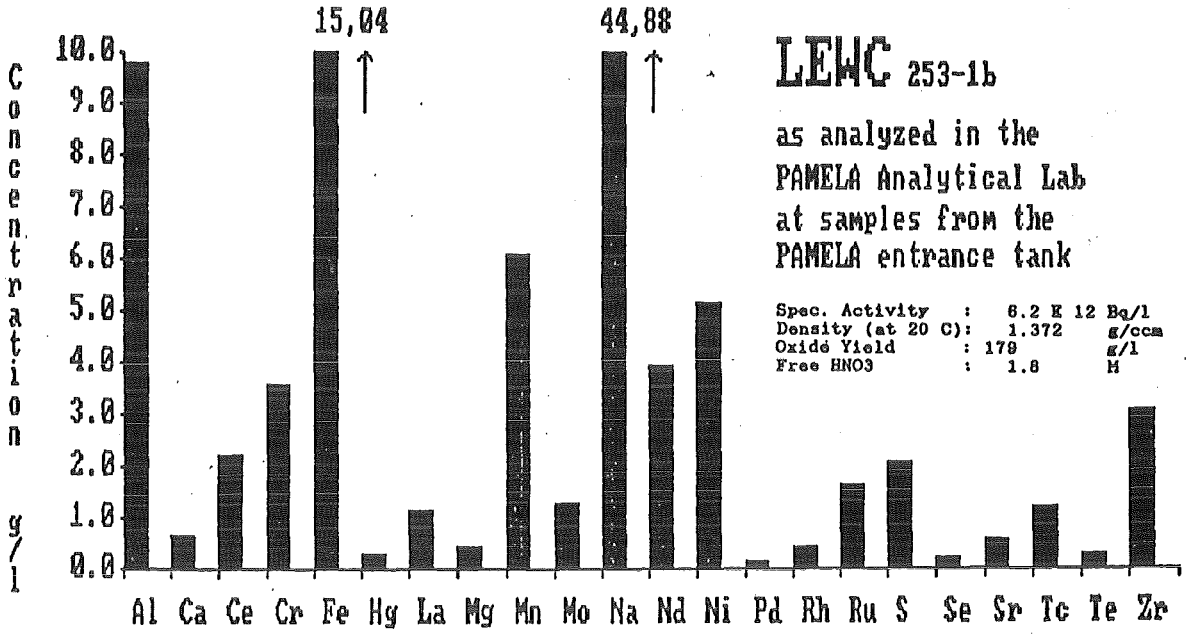


Abb. 1 : Zusammensetzung der LEWC-Abfallösung

Zur Herstellung des Glasproduktes wird im PAMELA Prozeß Glasfritte eingesetzt, die einen niedrigen Natrium-Oxid - Gehalt zum Ausgleich der hohen Natrium-Konzentration in der LEWC-Lösung hat.

2. Verfahrensbeschreibung (Abb. 2)

Die LEWC-Lösung wird mit Dampfstrahlpumpen chargenweise aus den Lagertanks der EUROCHEMIC in den Übernahmebehälter der PAMELA-Anlage gefördert. Vom Übernahmebehälter wird die Spaltproduktlösung in den keramischen Schmelzer eingespeist. Gleichzeitig rieseln Borosilikat-Glaskugeln in den Schmelzofen.

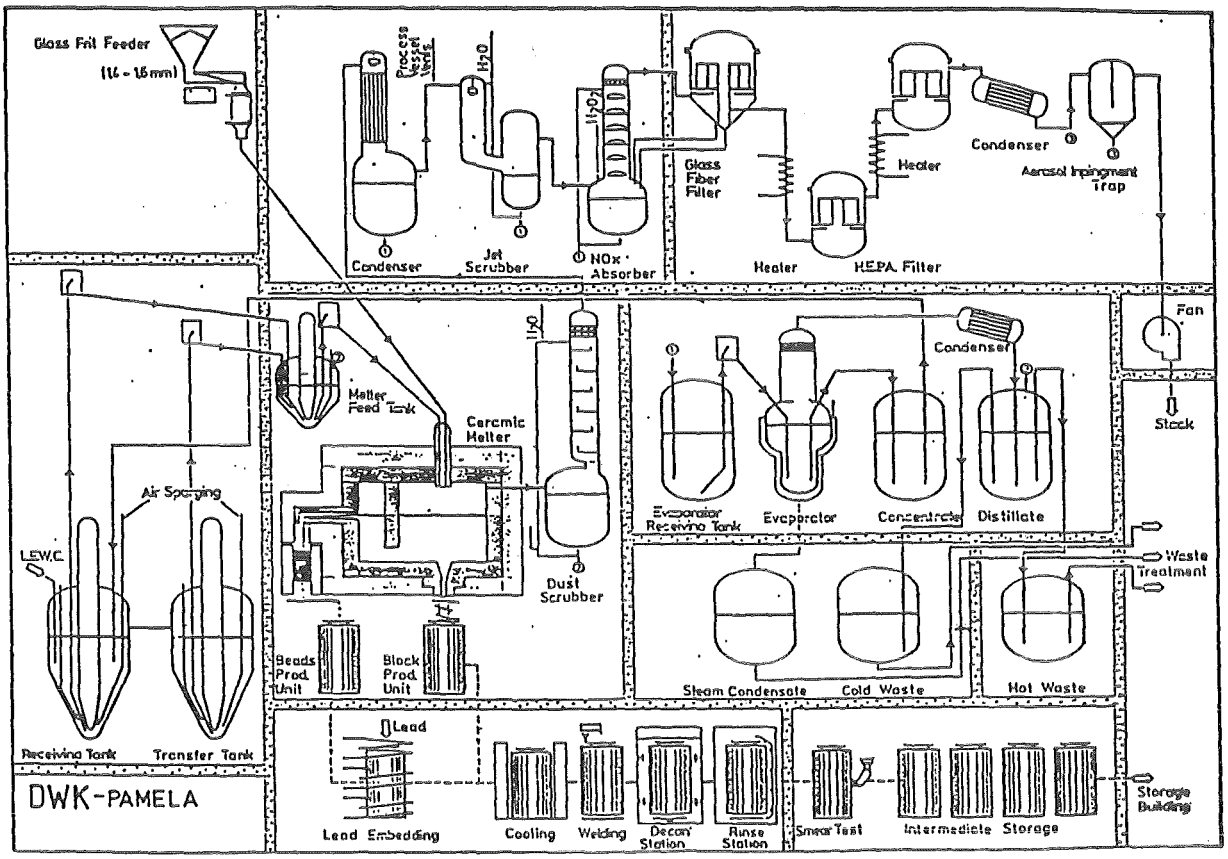


Abb. 2 : Verfahrensfließbild der PAMELA-Anlage

Das Abgas des Keramischen Schmelzers wird von mehreren in Reihe geschalteten Komponenten behandelt. Die erste Reinigungsstufe ist der Naßentstauber, dessen Aufgabe es ist, die mitgerissenen Feststoffe aus dem Abgas auszuwaschen.

Die im Naßentstauber zurückgehaltenen Feststoffe werden periodisch zum Speisebehälter des Keramischen Schmelzers zurückgeführt. Die Feststoffe, die sich im Abgasrohr ablagern, werden mit Hilfe einer Reinigungseinrichtung periodisch entfernt.
Während dieser Reinigung wird die LEWC-Einspeisung in den Keramischen Schmelzer nicht unterbrochen.

Das den Naßentstauber verlassende Abgas, welches noch die gesamte Menge der im Schmelzer entstandenen Brüden enthält, wird einem Kondensator zugeführt. Mit Kühlwasser von ca. 30 °C werden die Brüden niedergeschlagen und im unter dem Kondensator befindlichen Auffangbehälter gesammelt. Nach Befüllung dieses Behälters wird die wäßrige salpetersaure Lösung der Sekundärwastebehandlung zugeführt.

Nach der Behandlung im Kondensator wird das NO_x und radioaktive Aerosole enthaltene Abgas zusammen mit dem Behälterabgas in einen Strahlwäscher eingeleitet. Mit Hilfe von Pumpen wird eine Waschlösung bei 5 bar Druck in eine Düse gespeist, hinter dieser Waschlösung und Abgas miteinander in Kontakt gebracht werden. Auch von hier wird die Waschlösung zur Sekundärabfallbehandlung geschickt.

Die verbleibenden NO_x-Anteile werden aus dem Abgas im nachgeschalteten NO_x-Absorber ausgewaschen, um den Genehmigungswert von 1000 ppm am Kamin nicht zu überschreiten. Die Waschlösung ist 5 bis 6 molare Salpetersäure. Diese wird mit einer Pumpe über die 8 Ventilböden der Kolonne gespeist. Der Waschkreislauf wird mit Kaltwasser bei 15 °C gehalten. Zur Oxidation von NO wird zusätzlich 0,2 m H_2O_2 eindosiert.

Die Waschlösung wird periodisch, abhängig vom Aktivitätsinventar, zur Sekundarwastebehandlung gegeben.
Das Abgas am Kopfende der NO_x-Absorberkolonne besteht hauptsächlich aus Luft, HNO_3-Aerosole und sehr feinen Partikeln.

Dieser Abgasstrom wird über ein Fasermattenfilter und anschließend über zwei in Serie geschaltete Absolutfilter geführt. Die Zwischenerhitzung vor den Absolutfiltern erfolgt elektrisch.

Der Keramische Schmelzer hat zwei Glasproduktentnahmestellen, den Bodenauslauf für die Glasblockproduktion und den Überlauf für die Perlenproduktion.

Für das Glasprodukt werden zwei unterschiedliche Behältertypen (Kokillen) eingesetzt :

- Glasblockproduktion : 60 l (160 kg) fassende Behälter aus Edelstahl

- Glasperlenproduktion : Doppelmantelbehälter aus Edelstahl 90 kg Glasperlen und 350 kg Blei.

Nach der Befüllung wird der Glasblockbehälter direkt in die Kühlstation gebracht, während die mit Glasperlen gefüllte Kokille der Metalleinbettungsstation zugeführt wird. Über den Innenraum des Doppelmantels werden Bleikugeln eingeleitet, die nach Erhitzen im Induktionsofen als Bleischmelze zwischen die Glasperlen fließen.
Nach der Abkühlung in der Kühlstation von ca. 2,5 Tagen wird der Kokillendeckel verschweißt. Hieran schließt sich die Dekontamination der Außenhaut der Kokille an. Die geschieht in 2 Stufen :

- eine Behandlung im Ultraschallbad, gefüllt mit 1 molarer Salpetersäure
- eine Spülung mit vollentsalztem Wasser.

In einer gesonderten Schleuszelle wird der Wischtest zur Kontrolle über die Höhe der Kontamination vorgenommen und anschließend werden die Kokillen paarweise in einen Transportwagen gesetzt, um mit diesem in das 1500 Positionen fassende Zwischenlager transportiert zu werden.

Die Hauptkomponente des PAMELA-Prozesses ist ein elektrisch direktbeheizter keramischer Glasschmelzofen (Abb. 3) in dem die LEWC-Lösung flüssig eingespeist wird.

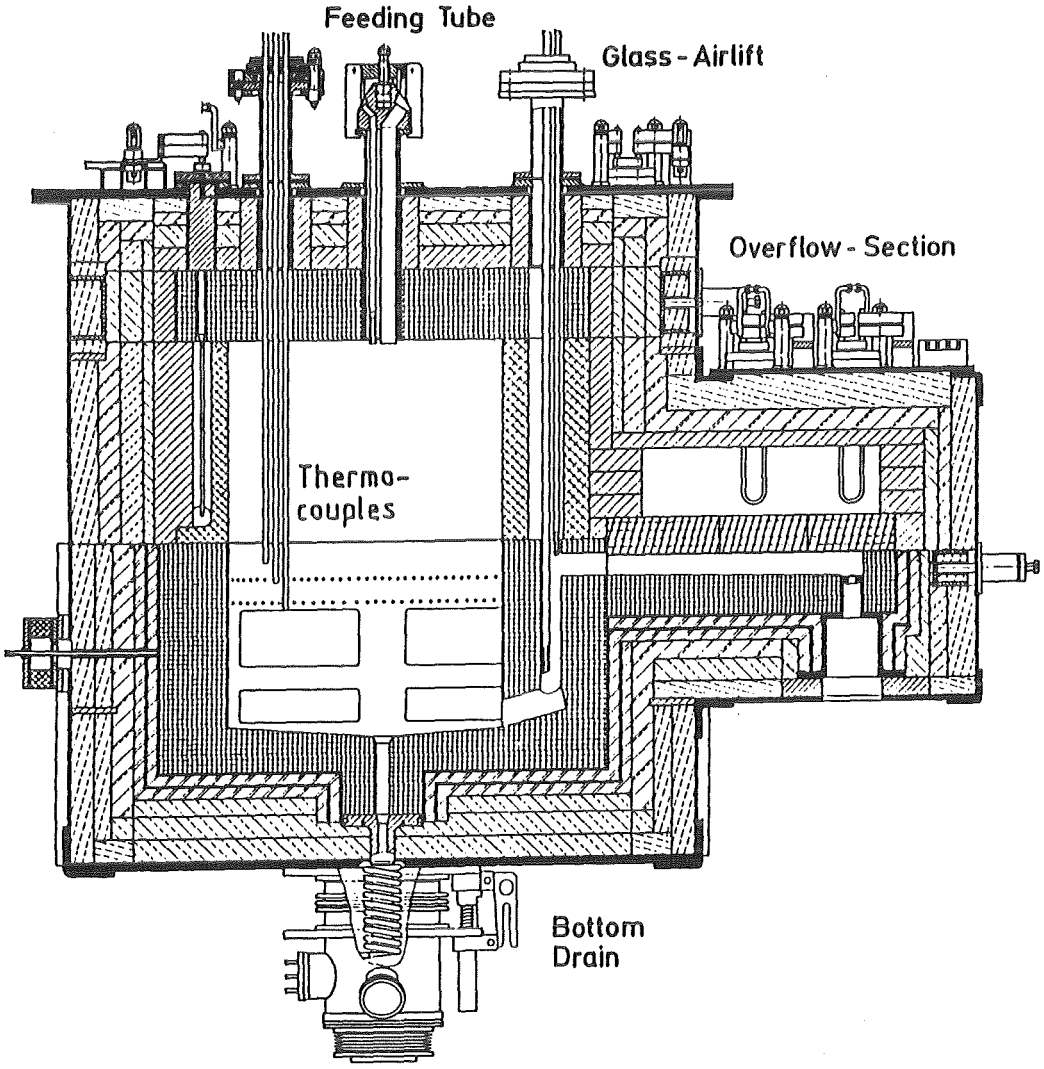


Abb. 3 : Keramischer Schmelzer

Die Schmelzbadwände bestehen aus Hochtemperaturkeramik mit einem Anteil von 30 % Chromoxid, wodurch die Korrosionsresistenz gegenüber der ca. 1150 - 1200 °C heißen Glasschmelze resultiert. Die Glasbadoberfläche ist 0,77 m^2, die Glasbadtiefe ca. 0,4 m. Die Direktheizung des Glasbades erfolgt über 4 Paar luftgekühlte Inconel 690r - Plattenelektroden. Beim maximalen Glasdurchsatz von 30 kg/h ist eine Leistungseingabe von ca. 75 kw erforderlich (55 kw über die oberen und 20 kw über die unteren Elektroden).

Der Schmelzofen ist stromgeregelt, d. h. die eingestellte Stromstärke zwischen den Elektroden wird vom elektrischen System konstant gehalten, so daß die Leistungsfreisetzung von der mit der Temperatur zunehmenden elektrischen Leitfähigkeit der Glasschmelze abhängt.

Zur Betriebsführung des Schmelzofens dienen 4 Thermoelemente, die in Inconel 690-Schutzrohren in verschiedenen Höhen im Glasbad und Oberofen angeordnet sind. Die am tiefsten in das Glasbad reichende Meßstelle 1 dient als Referenz für die Leistungseingabe in das Glasbad. Aus den mittleren Meßstellen 2 und 3 kann auf die Füllstandshöhe im Ofen und den Zeitpunkt für die Einleitung der Glasabstich geschlossen werden. Die Meßstelle 4 liegt außerhalb des Glasbades im Oberofen. Nach ihr wird die Glasbadbedeckung und damit indirekt der Feeddurchsatz eingestellt.

Die Glasabfüllung erfolgt bei der Glasblockproduktion durch den Bodenauslauf des Schmelzofens. Zum Start des Glasflusses wird der Auslaufkanal aus Inconel 690 durch eine Mittelfrequenzspule auf ca. 950 °C aufgeheizt. Die Aufheizung des Glases im keramischen Teil des Auslaufkanals (Schmelzerboden) erfolgt durch elektrische Direktheizung. Die Glasflußrate in die Kokille liegt zwischen 120-150 kg/h. Die Kontrolle der Glasbefüllung der Kokille erfolgt durch kontinuierliche Gewichtsmessung und durch zwei mit Blei umhüllte γ-Detektoren.
Der obere Detektor zeigt den maximal zulässigen Füllstand in der Kokille an, der untere ist 10 cm tiefer plaziert (Frühwarnung).

3. Prozeßkontrolle

Die Beobachtung und Steuerung der verfahrenstechnischen Einrichtungen erfolgt mit einem Teleperm-M-Leitsystem. Von Prozeßstationen werden die konventionell mit Meßumformern ermittelten Meßwerte über ein Bus-System zu den Beobachtungsstationen geführt.

Die Darstellung der Tendenz, des momentanen Wertes und auch die Bedienung erfolgt über Bildschirme.

Einen wesentlichen Beitrag zur Prozeßkontrolle leistet das Analytische Labor.
Zur Überwachung des Betriebes hat es folgende Aufgaben :

- Ermittlung stofflicher Prozeßdaten zur Kontrolle des laufenden Betriebes
- Überwachung des Abgassystems und des flüssigen Sekundär-Abfalls, insbesondere bezüglich der Einhaltung der Grenzwerte
- Bereitstellung von Stoffstromdaten für eine Materialbilanzierung mit nuklidspezifischen Dekontaminationsfaktoren für die einzelnen Komponenten des Prozesses.

Im Hinblick auf Produktqualität und nuklidspezifischer Untersuchungen des Abgassystems stellen sich folgende Aufgaben :

- Routinemäßige Bestimmung der Konzentrationen von 26 chemischen Elementen im Feed und in den Flüssigkeiten der Abgasreinigungsstrecke der PAMELA-Anlage durch ICP-Atomemissionsspektrometrie (bisher über 2500 Einzelergebnisse)

- Entwicklung und Anwendung einer Methode zur routinemäßigen Bestimmung des Wasteoxidgehalts des hochradioaktiven PAMELA-Glases durch gammaspektrometrische Analyse eines Glassplitters.

- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des hochradioaktiven PAMELA-Glases durch ICP-Atomemissionsspektrometrie nach Schmelzaufschluss.

- Untersuchungen zur Ermittlung der Rückhaltung von Aerosolen und möglicherweise flüchtigen Nukliden (vornehmlich der Elemente Ruthenium, Technetium, Selen, Tellur, Antimon und Jod) im PAMELA-Abgasreinigungssystem (in Zusammenarbeit mit dem Institut fürRadiochemie der TU München und KfK-HS).

4. Ergebnisse der aktiven Verglasungskampagne

Die PAMELA-Anlage nahm ihren heißen Betrieb nach einer ausgiebigen, einjährigen Erprobungsphase auf. In dieser Zeit wurden 2400 l simulierte Abfallösungen und ca. 100 l echte LEWC-Lösung mitgesamt 10.000 Ci zur Überprüfung der Dekontaminationsfaktoren der Abgasstrecke durchgesetzt. Zusätzlich wurde der fernhantierte Austausch des Keramischen Schmelzers und der Komponenten Mischbehälter und Naßentstauber vorgenommen.

Die 4 heißen Kampagnen zur Verglasung der 50 m^3 LEWC-Lösung sind wie folgt eingeteilt :

- 1. Kampagne vom 1. Oktober 1985 bis 4. Dezember 1985 (Glasblockproduktion)
- 2. Kampagne vom 13. Januar 1986 bis 14. März 1986 (Glasblockproduktion)
- 3. Kampagne vom 7.4.1986 bis 5.5.1986 (Perlenproduktion)
- 4. Kampagne vom 5.5.1986 bis 15.6.1986 (Verglasung der Spülwässer aus den Lagertanks)

Zwischen den Kampagnen sind Wartungsphasen zur Vornahme von Wiederkehrenden Prüfungen und Reparaturarbeiten vorgehalten.

4.1 Leistungsdaten

Die Leistungsdaten der 1. und 2. LEWC-Kampagne sind in der tabellarischen Übersicht (Tabelle 1) dargestellt .

Die Aufteilung der Volumina und der Aktivität bei der Verglasung von 1 l LEWC-Abfallösung zeigt die Abbildung 4. Die großen Mengen an flüssigem Sekundärwaste entstehen hauptsächlich bei der Dekontamination der Glasproduktbehälter.

	LEWC-Kampagne I 1.10.-4.12.85	LEWC-Kampagne II 13.1.-14.3.86,21 Uhr
Betriebsdaten, Zeitverfügbarkeit		
Gesamtbetriebszeit	1560 h	1462 h
LEWC-Einspeisezeit	1163 h	1429 h
Unterbrechungen	397 h	32 h
Zeitverfügbarkeit	75 %	97,8 %
Zugabe in den Schmelzofen		
LEWC aus Eurochemic-Lagertank	20700 l	18700 l
Verglaste -Aktivität	3,16 E14 Bq	6,70 E14 Bq
Verglaste ß-Aktivität	8,65 E16 Bq	1,235E17 Bq
Waste Oxid	2632 kg	3609 kg
Entnahme aus dem Schmelzofen		
Glasproduktion	30659 kg	22296 kg
Waste-Oxid-Gehalt im Glas	8,6 Gew.-%	10,66 Gew.-%
Glasproduktionsrate	19,6 kg/h	22,9 kg/h
Auslastung	65,4 %	75 %
Anzahl abgefüllter Kokillen	199	212
Mittleres Füllgewicht pro Kokille	154 kg	157,5 kg
Abgabe aus dem PAMELA-Gebäude an Belgoprocess		
Cold Waste	51 m^3	42,8 m^3
Hot Waste	184 m^3	151,4 m^3
Kondensat	130 m^3	126,7 m^3

Tabelle 1 : Leistungsdaten für die Verglasung von LEWC-Abfallösung

4.2 Emission

Für die Verglasung der gesamten LEWC-Abfallösung wurde von der belgischen Genehmigungsbehörde ein Abluftplanwert für ß-Aerosole von 5,2 E9 Bq und für α -Aerosole von 2,7 E7 Bq vorgegeben. Emittiert wurden während der 1. und 2. LEWC-Kampagne (ca. 80 % der Gesamtmenge an LEWC) 3.E6 Bq ß-Aerosole und 4,4.E3 Bq α -Aerosole.

Verantwortlich für diese Werte sind die Dekontaminationsfaktoren der Abgaskomponenten, die in Abb. 5 dargestellt sind.

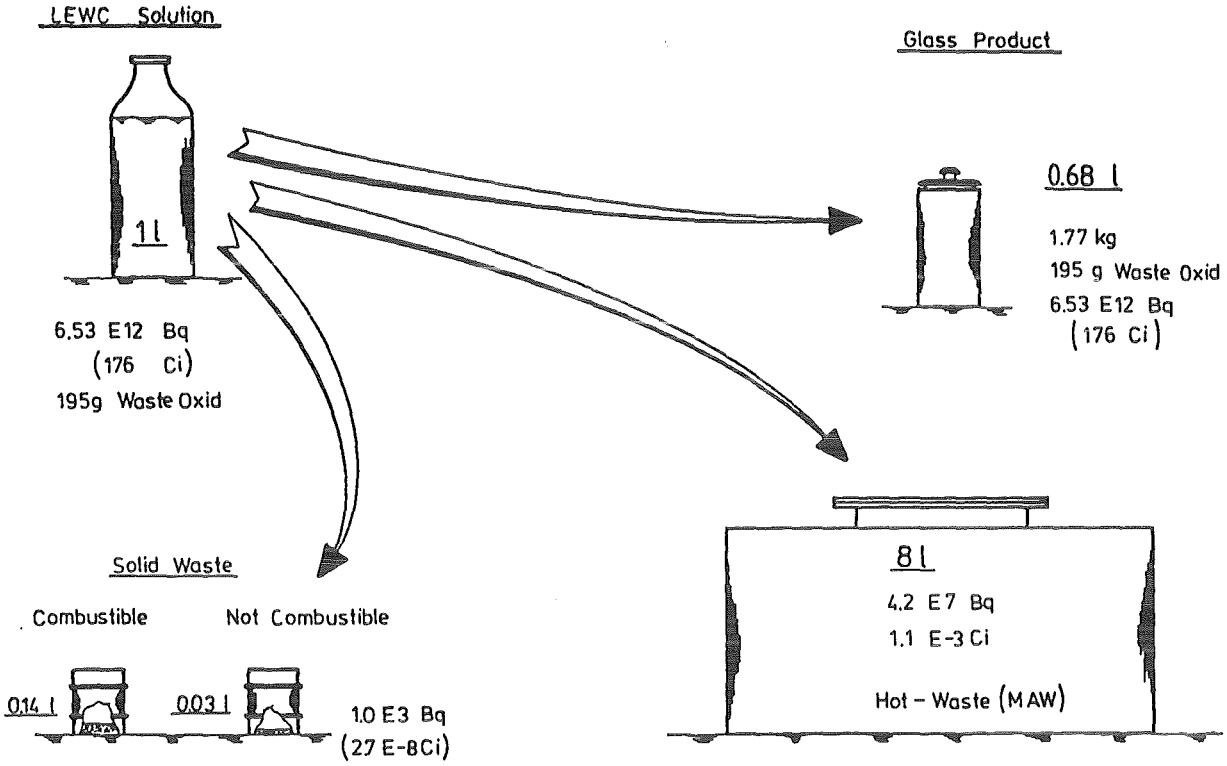


Abb. 4 : Bilanz für die Verglasung von 1 l LEWC-Lösung

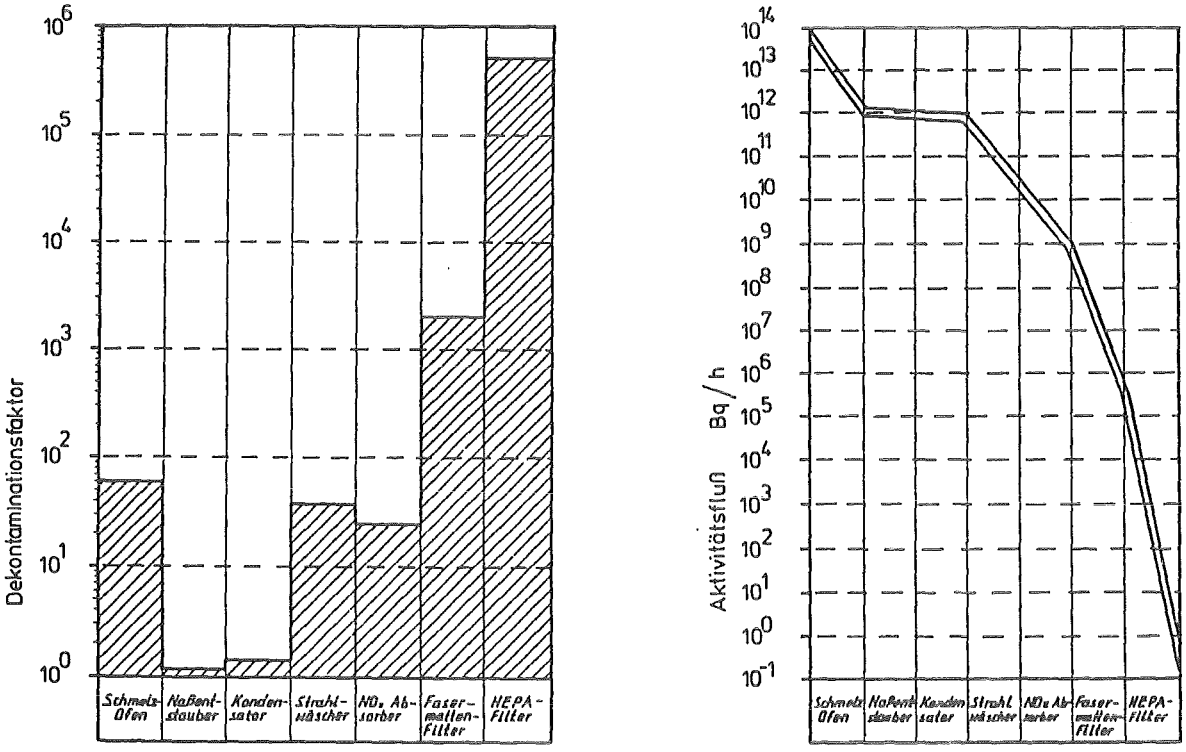


Abb. 5 : Dekontaminationsfaktoren und Aktivitätsfluß über die Abgaskomponenten

Hieraus ist ersichtlich, daß besonders die Komponenten Strahlwäscher und Fasermattenfilter einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtrückhaltung leisten.

4.3 Personendosimetrie

Die aufgenommene Kollektivdosis während der Verglasungskampagnen, d. h. Aufarbeitung von 39 m^3 LEWC-Lösung, betrug 1 Mann mSv/Woche. Hierin enthalten sind die Wartungsphasen. Das ergibt eine Einzeldosis von weniger als 0,02 mSv/Woche. Umgerechnet auf die bisherige Glasproduktion beträgt die spez. Dosisbelastung 3 E-4 Mann mSv/kg Glasprodukt oder 3,2 E-3 Mann mSv/kg Wasteoxide. Die maximale Einzeldosisaufnahme seit Beginn der heißen Inbetriebnahme beträgt 1,2 mSv.

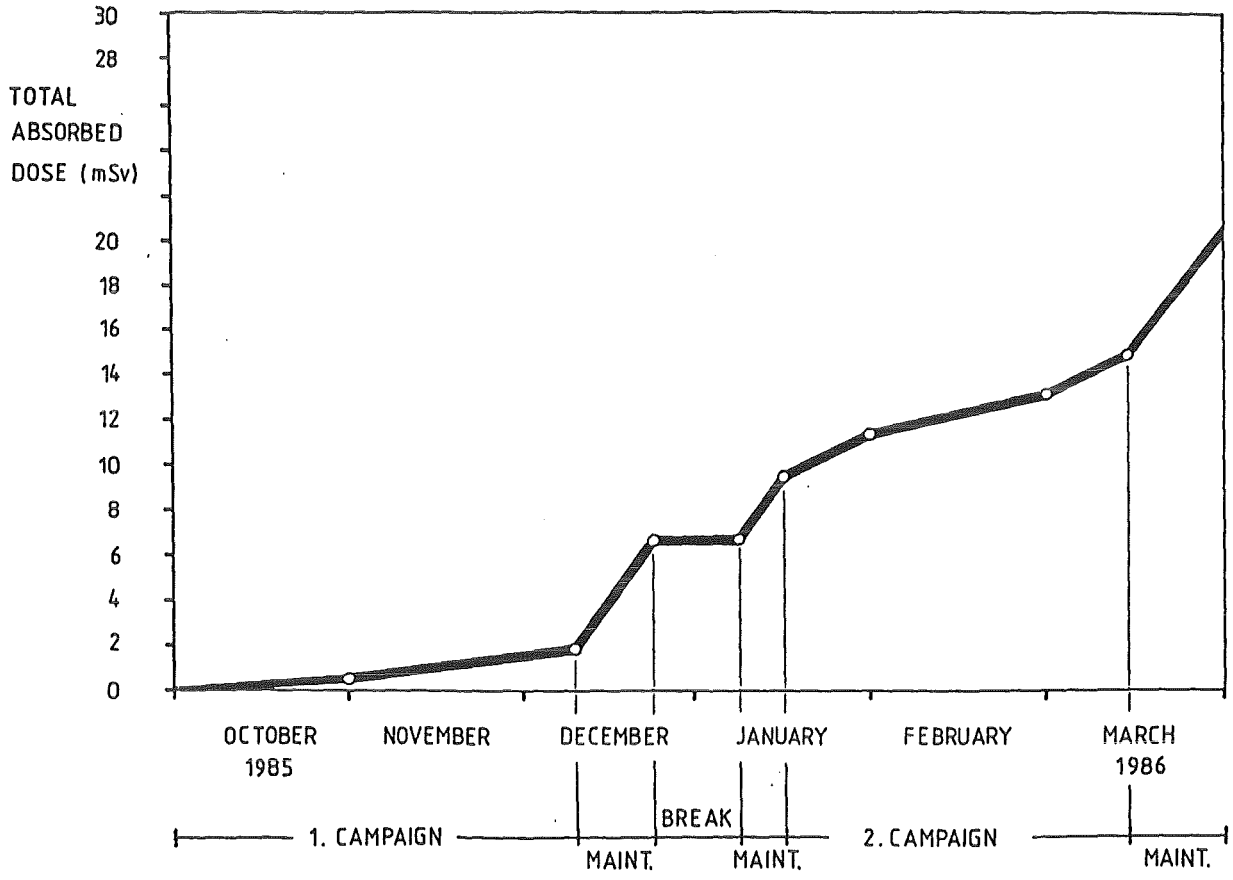


Abb. 6 : Zeitlicher Verlauf des Dosisverzehrs

5. Schlußbemerkungen

- Die PAMELA-Anlage hat termingerecht ihren heißen Betrieb aufgenommen.
- Es gab keine Schwierigkeiten, die Abfallösung aus den EUROCHEMIC-Lagertanks mit den Dampfstrahlpumpen (Düsendurchmesser 2 mm) zu fördern. Die Entnahme von Proben aus dem Eingangsbehälter der PAMELA war jederzeit möglich. Es traten keine Verstopfungen in den Air-Lift-Systemen auf
- Der Bodenauslauf des Keramischen Schmelzers funktionierte einwandfrei.
- Die Befüllung der Kokillen wird durch Gewichtsbestimmung mit Druckmeßdosen überwacht. Als redundante Füllstandsmessung sind zwei γ-Detektionssonden in verschiedenen Höhen angebracht.
- Die Luft der Zellen wurde ständig überwacht. Die Luftkontamination der Zelle des Keramischen Schmelzer betrug 30 bis 200 Bq/m^3. Die Kokillenbehandlungs- und die Schleuszelle zeigten stets weniger als 1 Bq/m^3.
- Die bisherigen Betriebsergebnisse spiegeln die Ergebnisse der vorangegangenen Forschungsarbeiten wieder. Es waren keine wesentlichen Änderungen während des heißen Betriebes vorzunehmen.

Nach den bisherigen Ergebnissen der Arbeiten in dem Institut für Nukleare Entsorgung hat die PAMELA gute Aussichten ab 1.9.1986 mit der Verglasung der 800 m^3 HEWC-Lösung ohne größere Umrüstungsmaßnahmen zu beginnen.

ZUR CHEMIE DER VERGLASUNG VON HAWC

Horst Pentinghaus
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Inhalt:

1. Einleitung

2. Grundlagen der Verglasung
   - Das Verglasungsverfahren
   - Die Abfallösung HAWC und ihre Simulation
   - Das Grundglas
   - Sicherstellung der Produktqualität und Qualitätsmerkmale der Glasprodukte

3. Ergebnisse der ersten technischen Verglasungsversuche mit HAWC-Simulat (Kampagnen V 103, V 104 und V 105)
   - Ziele und Datenübersicht
   - Produktqualität der Matrix und Verteilung der nichtlöslichen Phasen
   - Agglomerationen nichtgelöster Stoffe als unerwünschte Vorgänge beim Verglasungsprozeß
     - Auftreten der sog. Gelben Phase
     - Ablagerungen von Edelmetallverbindungen
   - Wechselwirkungen mit dem Schmelzersystem

4. Quantifizierung der den Verglasungsprozeß bestimmenden mechanischen und chemischen Vorgänge als Grundlage für Voraussagen
   - Mechanik des Einschmelzvorgangs
   - Bildung intermediärer Salzsschmelzen, Kinetik des Einschmelzens
   - der Beladungsgrad
   - Verhalten der Edelmetalle Pd(Rh) und Ru
     - Remobilisierung der Ablagerungen
   - Sauerstoffugazität des Systems und ihre Beeinflussung

5. Ausblick

6. Literatur

1. Einleitung

In der Bundesrepublik sollen die Konzentrate der hochradioaktiven Abfalllösungen (HAWC) aus der geplanten industriellen Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (WAW) in Glas verfestigt und endgelagert werden. Dazu sind sowohl das Borosilikatglas VG 98/12.2 /1/ als auch ein spezielles, einstufiges Verfahren vorgesehen, das auf einem flüssiggespeisten Keramischen Glasschmelzofen basiert /2/. Glas und Verfahren wurden im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) entwickelt. Das Verfahren selbst ist im technischen Maßstab in der PAMELA-Verglasungsanlage in MOL/Belgien bei der Verglasung eines Abfalls mit hoher Konzentration an Prozeßchemikalien (LEWC) mit dem Glas SM 513 (HMI/Berlin) aktiv erprobt worden.

Das prozeßchemische Verhalten des LEWC läßt sich nur mit Einschränkungen auf das zu erwartende Verglasungsverhalten von HAWC übertragen. Insbesondere die hohen Gehalte im LEWC-Trockenrückstand an Na_2SO_4 (8,8 Gew.-%) und an NaF (15,3%) lassen keine vollgültigen Aussagen zu. Ebenso muß der höhere Anteil an Spaltprodukten im HAWC-Glas und der damit verbundene höhere Anteil nur wenig im Glas löslicher Edelmetallphasen beachtet werden. Mit einem vollsimulierten HAWC-Simulat wurden erste technische Verglasungsversuche mit dem Ziele durchgeführt, Qualitätsprodukte zu erzeugen und Verträglichkeiten der Glasschmelze mit dem technischen System zu testen.

Beim Verglasen von HAWC muß man zwischen dem angewendeten Verfahren und den dabei ablaufenden chemischen Prozessen unterscheiden, da unerwünschte Zustände auftreten können, die die betriebene Technik, aber auch die Produktqualitält betreffen. Zwei wesentliche Vorgänge sind bei HAWC-Simulatverglasungen beobachtet worden, beide in Form von Agglomerationen. Dabei handelte es sich um das Auftreten von Relikten des Einschmelzens (Gelbe Phase) und um die Anreicherung von Edelmetallverbindungen im bodennahen Bereich der Schmelzwanne. Da in beiden Fällen chemische und mechanische Vorgänge als Ursache vermutet werden, erscheint zur Vermeidung dieser Agglomerationen eine vertiefte Kenntnis dieser Vorgänge nötig.

Die technisch-konstruktiven Maßnahmen beim Schmelzofenbau zur Vermeidung der Auswirkungen von Edelmetallanreicherungen in Bodennähe des Glasbades werden hier nicht behandelt. Die vorgestellten Arbeiten bilden die Grundlage zur Bewältigung der Aufgaben aus prozeßchemischer Sicht.

2. Grundlagen der Verglasung

Das Verglasungsverfahren

Hochradioaktive Abfallösungen können durch verschiedene Techniken verglast werden. Man kann zweistufig arbeiten und den Kalzinierungsschritt vom Schmelzen trennen. Moderne Entwicklungen gehen zu einem einstufigen Verfahren. Verdampfen, Kalzinieren und Verglasen erfolgen simultan in einem Apparat. HAWC soll mit Hilfe eines einstufigen direktbeheizten keramischen Glasschmelzofens kontinuierlich verglast werden. Abb. 1 zeigt eine solche Anlage schematisch. Der Schmelzofen wird kontinuierlich mit HAWC und diskontinuierlich mit Glaskugeln beschickt. Die heiße Schmelzbadoberfläche dient als Verdampfungsfläche für H_2O/HNO_3, wodurch die Temperaturen im Oberofen niedrig gehalten werden. Auf dem Schmelzbad bildet sich eine "Kalte Kappe" aus, in der die wesentlichen chemisch-physikalischen Vorgänge der Verglasung gleichzeitig ablaufen. Der Wärmeeintrag in die Schmelze erfolgt durch elektrische Direktbeheizung des Glasbades über eingetauchte Inconel 690-Elektroden. Konvektionsströmungen im Glasbad tragen kontinuierlich Material von der Unterseite der Prozeßzone ab und fördern die vollständige Auflösung und homogene Verteilung von un-

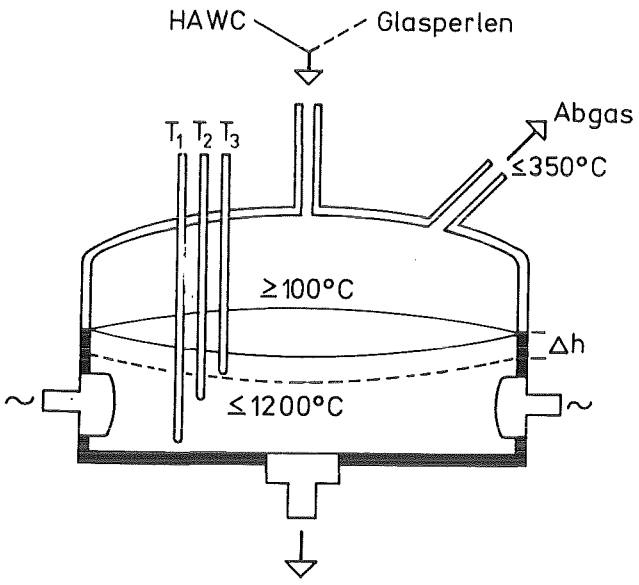


Abb. 1
Schema eines einstufigen direktbeheizten keramischen Schmelzofens

löslichen Phasen. Stoffe, die in das Abgasreinigungssystem ausgetragen werden, gelangen über Rezyklierung in den Prozeß zurück. Für die ausgetragenen und wieder rezyklierten Radionuklide ist wichtig, daß die Schmelze bezüglich dieser Elemente untersättigt bleibt, um einen internen Kreislauf zu unterbinden. Die fertige Produktschmelze wird diskontinuierlich über einen Bodenauslauf abgefüllt. Die mittlere Verweilzeit des Glasproduktes im Ofen beträgt etwa 24 h. Das ist erfahrungsgemäß eine für die Homogenisierung der Produktschmelzen mehr als ausreichende Zeit. Der Prozeß wird über die Erfassung der Stofflüsse, ihrer Raten sowie der Einhaltung bestimmter Temperaturen kontrolliert und geführt, so daß gleichbleibende Produkte mit vorher festgelegten Qualitätsstandards garantiert werden können.

Die Abfallösung HAWC und ihre Simulation

Maßgebend für die Simulationen der Spaltproduktlösungen sind die HAWC-Referenzdaten der geplanten WAW /4/. Für Laborverglasungsversuche werden in der Regel alle inaktiv verfügbaren Elemente eingesetzt, einschließlich des teuren Eu und der Edelmetalle Ru, Pd und Rh. Dennoch haben Verglasungsversuche mit Simulaten eine begrenzte Aussagekraft, da letztlich nur die aus dem echten Abfall und dem eingesetzten Grundglas resultierende Sauerstoffugazität im technischen System - in der Schmelze und im Oberofen - entscheidend für das Einschmelzergebnis ist. Auch die charakteristische Temperaturverteilung und konvektive Transportvorgänge im angewendeten technischen System sind von Bedeutung für den Verlauf des Verglasungsprozesses, so daß isotherme Laborversuche zur Verglasung nur bedingt Voraussagen für den technischen Prozeßablauf zulassen. Die überwiegende Anzahl der im HAWC enthaltenen Elemente kann in mehreren Oxidationsstufen auftreten. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Redoxpaaren sind ebenso möglich. Da die Löslichkeiten einiger Elemente, wie etwa für Cr oder Mo, zum Teil stark von ihren Oxidationszahlen abhängen, gestattet eine Beeinflussung der Sauerstoffugazität spezielle Übersättigungen zu vermeiden. Zur Simulation ist häufig der Ersatz eines oder mehrerer Radionuklide durch ein inaktives Übergangselement vorgenommen worden (z.B. Mn für Tc), was die Verhältnisse eher kompliziert als vereinfacht.

eher kompliziert als vereinfacht. Als Beispiel mag das Verhalten des Elements Tc dienen. Nach elementaren Grundregeln würde man wegen der oxidierenden Bedingungen durch Zersetzung der Nitrate im Ofensystem die Bildung von Tc_2O_7 voraussagen und damit bei gegebener Sättigung der Glasschmelze einen hohen Austrag von Tc in das Abgassystem postulieren. In der aktiven LEWC-Verglasung sind dagegen fast 70 kg Tc störungsfrei verglast worden. Die verfügbare Sauerstoffugazität in der Glasschmelze und/oder ein Elektronentransfer mit anderen Elementen hat offenbar die Bildung von Tc^{4+} favorisiert. Aus einem Ersatz des Tc durch Mn ist also keine Aufklärung des wahren Verhaltens von Tc im Schmelzofen möglich. Hieraus folgt aber auch, daß für das Verhalten von HAWC im Detail noch keine Aussage möglich ist und es offen bleibt, ob durch Einflußnahme auf die Sauerstofffugazität des Systems reagiert werden muß.

Für die durchgeführten ersten technischen HAWC-Verglasungsversuche, bei denen besonders das Verhalten der im Glas wenig löslichen Edelmetalle realitätsbezogen, d.h. unter den Bedingungen im keramischen Schmelzofen, untersucht werden sollte, wurden alle inaktiv verfügbaren Elemente eingesetzt (bis auf Rh, aus Kostengründen durch Pd ersetzt). Auch Se wurde simuliert, denn bei Simulationen müssen auch die in geringen Mengen vorhandenen Elemente berücksichtigt werden, da im Verlaufe der Standzeiten des Schmelzofens (einige Jahre) erhebliche Mengen auch von diesen Nukliden durchgesetzt werden. Innerhalb von 2 Jahren werden z.B. etwa 60 kg Se verglast, ein Element, für das aus einfachen Grundannahmen bei Sättigung der Glasschmelze ein hoher Austrag in das Abgas zu erwarten wäre.

In Tab. 1 sind die Zusammensetzungen der HAWC-Referenzlösung, des HAWC- und FKS-Simulats aufgeführt. Darüber hinaus zeigen die Histogramme in den Abb. 2a zum Vergleich die Zusammensetzung von LEWC in g/l /4/ und Abb. 2b den Oxidgehalt des HAWC in Gew.-%. Die letzte Darstellung erleichtert besonders die Betrachtung des maximalen Beladungsgrads von Glasprodukten, der für die ersten Verglasungsversuche mit HAWC-Simulat (Kampagnen V 103 bis V 105) formal 15 Gew.-% an HAW-Oxiden betrug. Da in den Simulaten die nicht inaktiv verfügbaren Elemente ersatzlos blieben

und nur Rh durch Pd ersetzt wurde, waren die aktuellen Oxidbeladungen niedriger: 11,4 Gew.-% bei Kampagne V 103, 12,5 Gew.-% bei V 104 und 13,3 Gew.-% bei V 105.

Schließlich ermöglichen die in Tab. 2 aufgelisteten Sollwerte einen Vergleich der Glasproduktzusammensetzung in den verschiedenen Kampagnen.

Element	HAWC-Referenz-Lsg. (g/l)	HAWC-Simulat (g/l)	FKS-Anteil (g/l)
Ag	0,03	0,03	0,07
Ba	2,65	2,65	-
Cd	0,14	0,14	0,02
Ce	3,70	3,70	-
Cr	0,57	0,57	-
Cs	3,54	3,54	-
Eu	0,28	0,28	-
Fe	2,19	2,19	-
Gd	0,25	0,25	-
La	1,90	1,90	-
Mn	0,06	0,06	-
Mo	5,24	5,24	0,57
Nd	6,16	6,16	-
Pd	2,01	2,58	0,45
Pr	1,78	1,78	-
Rb	0,49	0,49	-
Rh	0,57	- 1)	-
Ru	2,13	2,13	1,25
Sb	0,009	0,009	0,01
Se	0,08	0,08	-
Si	0,04	0,04	-
Sm	1,35	1,35	-
Sn	0,06	0,06	0,03
Sr	1,15	1,15	-
Tc	1,26	-	-
Te	0,74	0,74	0,16
Y	0,66	0,66	-
Zr	5,27	5,27	0,19
Rest	0,03	-	-
Aktiniden (Am, Cm, Np, Pu, U)	4,55	-	-
Verunreinigungen	0,63	0,625	-

Tabelle 1

Zusammensetzung der HAWC-Referenzlösung, des HAWC-Simulats und des FKS-Simulats /4/ bei ersten technischen Verglasungsversuchen mit HAWC-Simulat

1) ersetzt durch Pd

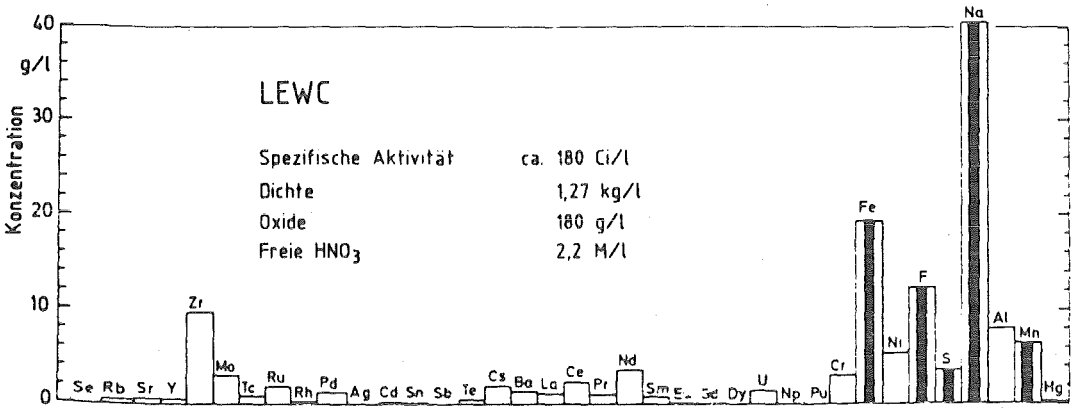


Abbildung 2a

Histogramm der Zusammensetzung von LEWC in g/l

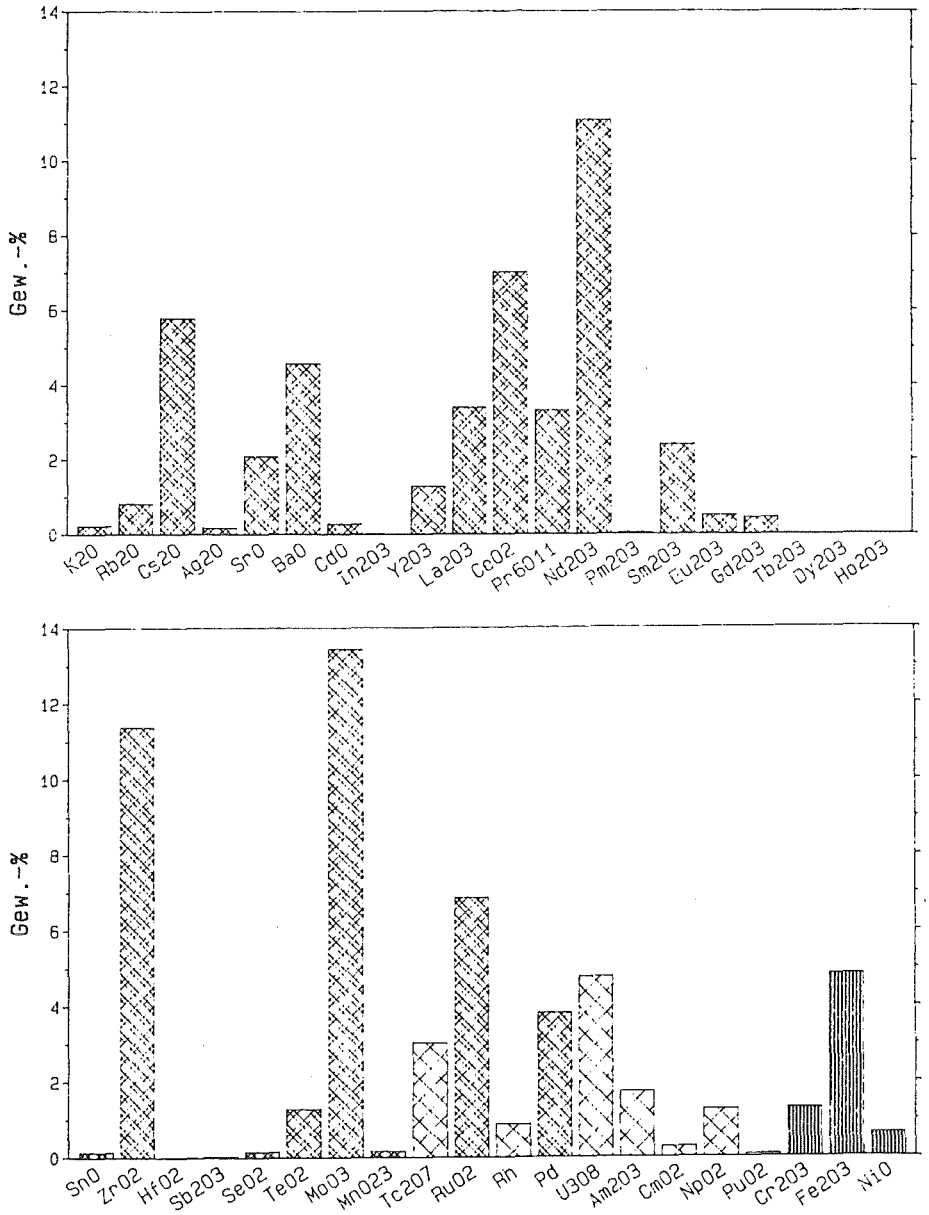


Abbildung 2b
Histogramm der HAW-Oxide in Gew.-%. Die Korrosionsprodukte sind senkrecht schraffiert. Inaktiv nicht verfügbare Elemente fehlen im Simulat, sie erscheinen im Histogramm einfach gekreuzt schraffiert. MoO_3 ist Hauptbestandteil der Oxide.

Die Simulation von FKS traf nur den chemischen Bestand, nicht jedoch den chemischen Zustand /5/. Damit wurde der volle Mo-Gehalt des HAWC im Verlaufe der Verglasung wirksam und ebenso der von Ru und Pd. Doch die Frage der gemeinsamen Verglasbarkeit von HAWC und FKS muß solange unbeantwortet bleiben, bis der echte Abfall daraufhin untersucht ist, ob der chemische Zustand unter der sich zunächst einstellenden Sauerstofffugazität im keramischen Schmelzofen erhalten bleibt und sich damit die primä-

re Partikelgröße von Edelmetallverbindungen im µm-Bereich nicht ändert, d.h., daß sich keine flüssigen Pd- bzw. Rh-telluride bilden. Zur Beantwortung dieser Fragen müssen gesondert Versuche durchgeführt werden.

Oxide	Sollwert		
	Referenz-Zusammensetzung (Gew.-%)	Glasprodukt mit HAWC-Simulat V 104 (Gew.-%)	Glasprodukt mit HAWC-Simulat+FKS V 105 (Gew.-%)
Ag_2O	0,026	0,008	0,026
Al_2O_3 2)	2,094	2,153	2,134
Am_2O_3	0,256	-	-
B_2O_3 1)	12,580	12.947	12.826
BaO	0,676	0,676	0,676
CaO 2)	3,865	3,977	3,940
CdO	0,041	0,036	0,041
CeO_2	1,039	1,039	1,039
CmO_2	0,040	-	-
Cr_2O_3	0,191	0,191	0,191
Cs_2O	0,857	0,857	0,857
Dy_2O_3	0,001	-	-
Eu_2O_3	0,074	0,074	0,074
Fe_2O_3	0,715	0,715	0,715
Gd_2O_3	0,065	0,065	0,065
HfO_2	0,001	-	-
Ho_2O_3	0,001	-	-
In_2O_3	0,001	-	-
K_2O	0,034	0,034	0,034
La_2O_3	0,509	0,509	0,509
MgO 2)	1,917	1,972	1,954
MnO_2	0,023	0,023	0,023
MoO_3	1,989	1,794	1,990
Na_2O 2)	15,848	16,310	16,159
NiO	0,092	0,092	0,092
Nd_2O_3	1,641	1,647	1,647
NpO_2	0,187	-	-
Pd	0,562	0,589	0,692
Pm_2O_3	0,006	-	-
Pr_6O_{11}	0,491	0,491	0,491
PuO_2	0,010	-	-
Rb_2O	0,122	0,122	0,122
Rh	0,131	-	-
RuO_2	1,016	0,640	1,016
Sb_2O_3	0,005	0,003	0,005
SeO_2	0,024	0,024	0,024
SiO_2 2)	45,239	46,540	46,105
Sm_2O_3	0,357	0,357	0,357
SnO	0,022	0,014	0,022
SrO	0,311	0,311	0,311
Tb_2O_3	0,001	-	-
Tc_2O_7	0,449	-	-
TeO_2	0,256	0,210	0,256
TiO_2 1)	3,655	3,762	3,727
U_3O_8	0,706	-	-
Y_2O_3	0,191	0,191	0,191
ZrO_2	1,684	1,626	1,685
HAWC-Anteil	15,000	12,519	13,336

1) Grundglasbestandteil
2) Grundglas und HAWC-Bestandteil

Tabelle 2

Sollwerte der Glasproduktzusammensetzung für GP 98/12.2 bei der HAWC-Verglasung /4/ mit formaler Glasbeladung von 15 Gew.-%

Das Grundglas

Eine Reihe in der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften recht ähnlicher Borosilikatgläser ist heute in den Ländern, die eine Hochaktiv-Verglasung betreiben oder betreiben werden, etwa Frankreich, als Endprodukt umfangreicher empirisch geführter Entwicklungsarbeiten verfügbar und vielfältig charakterisiert. In der Bundesrepublik ist im INE im Rahmen dieser Aktivitäten vor geraumer Zeit die Rezeptur für das Grundglas VG 98/12 erwachsen /1,3/, dessen Verarbeitbarkeit auf die Bedürfnisse eines keramischen Schmelzofens abgestimmt wurde, d.h. die Entwicklung orientierte sich an einer vorgegebenen Viskositätskurve für die Produktschmelze. Im Verlaufe der technischen Erprobung von LEWC-Simulaten hat sich herausgestellt, daß Produktschmelzen mit geringerer Viskosität den Verglasungsbetrieb erleichtern. Aus der daraus resultierenden geringfügigen Rezepturänderung ergab sich das neue Grundglas VG 98/12.2. Beide Zusammensetzungen sind in der Abb. 3 als Histogramm gegenübergestellt, die Viskositäten der Grundgläser zeigt die Abb. 4.

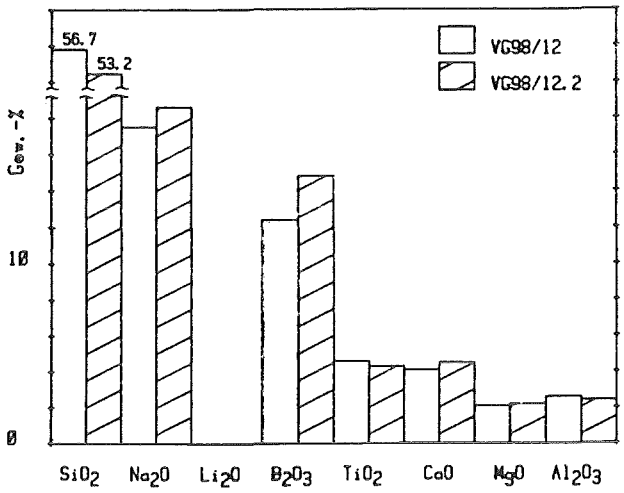


Abb. 3

Änderungen in der Zusammenssetzung der Grundfritte VG 98/12 zur Erreichung der geringeren Viskosität im technischen Verarbeitungsbereich unter Erhalt guter hydrolytischer Beständigkeit /4/

Die Grundgläser und Glasprodukte der Serie 98/12 zeichnen sich ganz besonders durch ihre Stabilität gegenüber Phasenumwandlungen aus, sie zeigen keine Flüssig/flüssig-Entmischung und sie entglasen außerordentlich langsam.

Die Entwicklung von Borosilikatgläsern für die HAWC-Verfestigung ist ausgereift und abgeschlossen. Für notwendige Anpassungen an wechselnde Erfordernisse der Verfahrenstechnik sind jederzeit geringfügige Abänderungen der Zusammensetzung möglich, ohne daß die optimierten Produkteigenschaften signifikante Qualitätseinbußen erleiden.

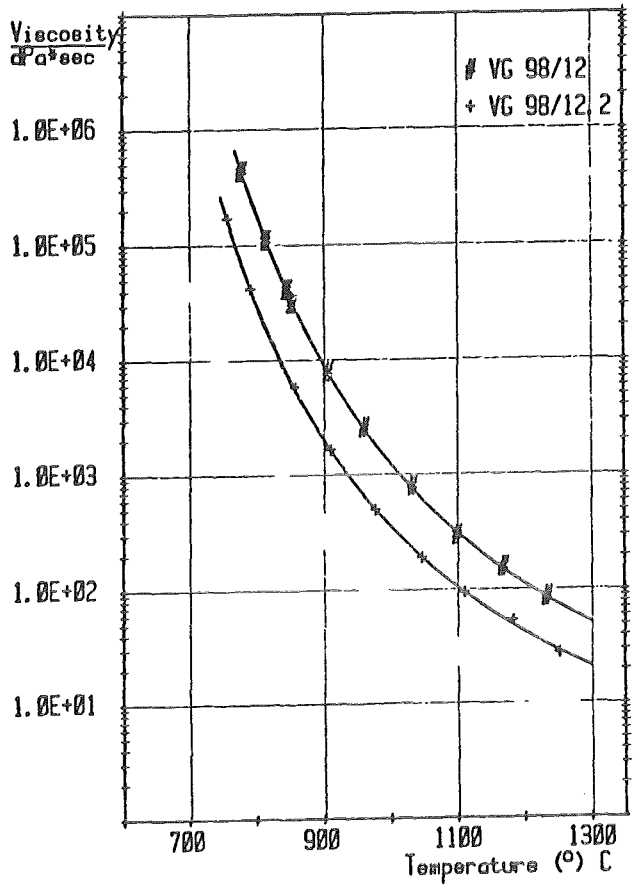


Abb. 4

Viskositäten als Funktion der Temperatur für die Ausgangsfritte VG 98/12 und die den Bedürfnissen des keramischen Schmelzofens angepasste Fritte VG 98/12.2 /4/

Sicherstellung der Produktqualität und Qualitätsmerkmale der Glasprodukte

Wenn mit Hilfe eines technischen Verfahrens Qualitätsprodukte erzeugt werden sollen, müssen die qualitätsbestimmenden Parameter des Verfahrens bekannt und die Qualität des Produkts definiert sein. Die Akzeptanz eines Verglasungsverfahrens als zuverlässige Technik zur Verfestigung von HAWC wird durch die Existenz einer Qualitätsnorm und den Nachweis von hinreichenden Qualitätsmerkmalen bestimmt. Die zur Sicherstellung der Produktqualität wesentlichen Faktoren sind in Tab. 3 zusammengestellt, die Merkmale der Produktqualität und ihre Abhängigkeiten u.a. von der Prozeßführung (P) und der Glaszusammensetzung (Rp) sind in Tab. 4 aufgelistet:

Tabelle 3:

Sicherstellung der Produktqualität

- Wahl der Rezeptur des Grundglases

  VG 98/12.2 Borosilikatglas

- Prozeßkontrolle
  Form des Grundglases:
  Körnung und Durchmesser

  Dosierraten von HAWC und/oder Grundglas

  Schmelzbadbedeckung

  Sauerstoffugazität in der Schmelze, im Oberofen
  Verweilzeit im Schmelzofen

- Thermische Nachbehandlung der Gebinde zur Monolitherzeugung

Tabelle 4:

Merkmale der Produktqualität

1. Homogenität der Glasmatrix
   (P, Verweilzeit, Glasform)

   Qualitätsmindernd sind Phasentransformationen:
   - Flüssig-Flüssig-Entmischung
   - Entglasung

   (Rp, thermische Geschichte)

2. Dispersion der nichtlöslichen Bestandteile
   (P; Verweilzeit, Glasform)
   - RuO_2
   - Pd(Rh)-Telluride

   (chemische Maßnahmen)

3. Ausmaß der Rißbildung im Gebinde
   (thermische Geschichte)

4. Hydrolytische Beständigkeit, Art der Reaktionsprodukte
   (Rp)

3. Ergebnisse der ersten technischen Verglasungsversuche mit HAWC-Simulat (Kampagnen V 103, V 104 und V 105

Ziele und Datenübersicht

Vom 5. bis zum 27. Juli 1984 wurde in der modernisierten Verglasungsanlage VA-2 des INE eine Dauerbetriebskampagne durchgeführt, in deren Verlauf 5,53 m³ HAWCSimulatlösung zu 2,52 to Glasprodukt verarbeitet wurden.

Die zentrale Fragenstellung für dieses Vorhaben galt dem Verhalten der Edelmetalle Pd, Rh und Ru im Glasbad des Schmelzofens; denn diese Elemente sind nur zu einem sehr geringen Teil in Glasschmelzen löslich. Anlaß für das kostenaufwendige Verglasungsexperiment waren Befunde in Labortiegeln, die eine ungleichmäßige Verteilung der Edelmetalle im Glasprodukt zeigten, die Bildung von Pd-telluriden und RuO_2, beide metallisch leitend, nachwiesen und auch Anreicherungen von beiden Verbindungen in Nähe der Tiegelböden erkennen ließen.

In Tab. 5 sind Einzelheiten des Ablaufs der Versuche zusammengestellt. In Abb. 5 ist die zeitliche Verknüpfung der Kampagnen wiedergegeben, die im Detail folgende Aufgaben erfüllen sollten.

Tabelle 5
Übersicht über Detailabschnitte der HAWC-Dauerversuchskampagne /4/

Versuchsabschnitt	Zweck	Fritte	Dauer (h)	mittlere Dosierrate (l/h)	dosiertes Volumen (l)	abgefüllte Glasmenge (kg)
V 100 Systemtest	Anlagentest	Glasperlen	29	-	-	293
V 101 H_2O-Dosierung	Anlagentest	Glasperlen	11	14	-	-
V 102 H_2O-Dosierung	Anlagentest	VG 98/12.2	32	18,5	-	280
V 103 HAWC-Simulat ohne Pd, Ru	Anlagentest	VG 98/12.2	150	17,5	2180	811
V 104 HAWC-Simulat	Klärung Edelmetall-Verhalten im Glasbad	VG 98/12.2	125	13,4	1670	618
V 105 HAWC-Simulat + FKS		VG 98/12.2	114	14,7	1680	1096

- V 103: Prüfung der Eignung des angepaßten Grundglases VG 98/12.2, Erprobung eines erweiterten HAWC-Simulats mit Se und Anlagentest

- V 104: Erprobung der Verglasung von edelmetallhaltigem HAWC-Simulat und Feststellung, ob Wechselwirkungen mit dem elektrischen Haushalt des Schmelzofens und Korrosion mit dessen Metallteilen und der Ofenkeramik eintreten.

- V 105: Nachweis der Verglasbarkeit von FKS zusammen mit HAWC.

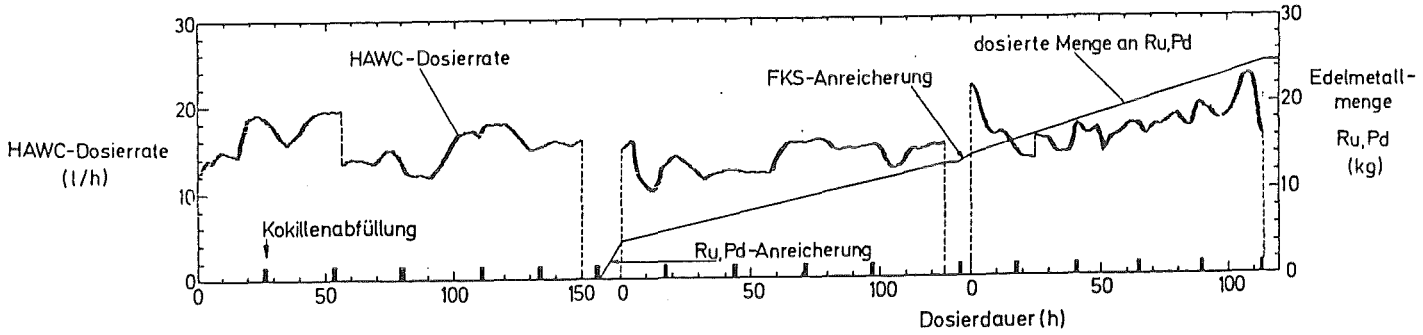


Abb. 5
Dosierrate und insgesamt dosierte Edelmetallmenge (Pd, Ru) als Funktion der Dosierdauer /4/

Produktqualität der Matrix und Verteilung der nichtlöslichen Phasen

Eine visuelle Inspektion des Pd- und Ru-freien Glasprodukts aus der ersten Kampagne V 103 zeigt ein makroskopisch blankes, homogenes Glas, das dunkelbraun gefärbt ist. Da die Homogenität eine wesentliche Produktqualität darstellt, wurde zu ihrem Nachweis, zunächst an Proben aus V 103, eine Kartierung großer Produktflächen mit Hilfe optischer Brechzahlen vorgenommen. Die ersten Messungen erfolgten wegen der offensichtlich makroskopischen Homogenität an kleinen Proben von 0.2 - 0.1 mm Durchmesser unter Verwendung eines Spindel-Tisches. Darunter versteht man eine Einbettungsmethode, bei der unter einem Mikroskop bei konstanter Wellenlänge des Lichts (gelbe Na-Linie, Na_D = 589,3 nm) die Temperatur der optischen Flüssigkeiten variierbar ist. Die bekannte Dispersion der Flüssigkeit wird zur Koinzidenzfindung ausgenützt. Die Brechzahlen können mit einem Fehler von $\pm$ 3 in der vierten Dezimalen bestimmt werden.

170 Probekörner von 17 Stellen, die in der Abb. 7 gekennzeichnet sind, wurden vermessen bei einer Gesamtvariation von 9 in der vierten Dezimalen. Diese Variation wird in Abb. 6, in der Brechzahlen gegen die HAW-Oxidbeladung aufgetragen sind, durch ein Band angezeigt, das der Konzentrationsachse parallel verläuft. Die Zusammensetzung wird zunächst als konstant angenommen und die beobachtete Variation der Brechzahlen eingefrorenen Dichteunterschieden zugeordnet. Eine Analyse der Verteilung der Brechzahlen auf der kartierten Glasproduktoberfläche liefert den Beweis für die Annahme. Die schneller abgekühlten Bereiche zeigen in der Tat die geringeren Brechzahlen, also eine eingefrorene, geringere Dichte.

Insgesamt kann man durch extreme Abkühlung unterschiedlicher Bereiche in einem Glaskörper Differenzen in den Brechzahlen in der dritten Dezimalen erzeugen. Berechnungen der Abkühlung einer Kokille, die, wie im vorliegenden Fall, in drei Schritten gefüllt wurde, zeigen klar, daß die einmal eingefrorenen Dichteinhomogenitäten durch die geringen Temperaturer-

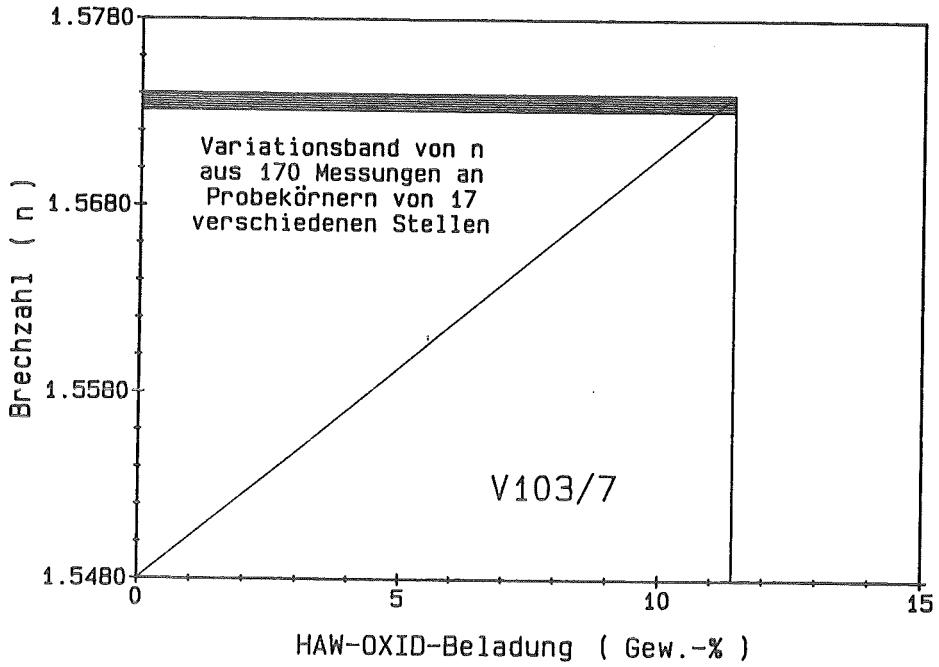


Abb. 6

Brechzahlen von GP 98/12.2 als Funktion der HAW-Oxidbeladung.

Die Verteilung der individuellen Brechzahlen auf die 17 Probenahmestellen ist charakteristisch für eingefrorene Dichteunterschiede, so daß keine chemischen Inhomogenitäten vorliegen.

Abb. 7

Schnittfläche durch die Achse der Kokille 7 aus Kampagne V 103 mit den Probenahmestellen für die Brechzahlmessungen. Die Fläche, deren Größe 110 x 43 cm mißt, zeigt über das Bruchgefüge deutlich, daß die Kokille in drei Schritten gefüllt wurde.

höhungen der nachfolgenden Füllschritte nicht mehr ausgeglichen werden können.

Da die möglichen chemischen Inhomogenitäten im untersuchten Glasprodukt unterhalb der gewählten Korngröße von etwa 0.1 mm Durchmesser liegen müssen, werden höherauflösende Methoden herangezogen werden. Jedoch steht jetzt schon fest, daß die im keramischen Schmelzofen hergestellten Glasprodukte weitaus homogener als Laborproben sind, die unter isothermen Bedingungen durch mehrmaliges Aufschmelzen und zwischengeschaltetes Brechen bereitet wurden. Die technischen Produkte weisen eine chemische Homogenität auf, wie wir sie von optischen Gläsern her kennen.

In den Kampagnen V 104 und V 105 werden Pd- und Ru-haltige HAWC-Simulate verglast. Ungelöste Pd-tellurid- und RuO_2-partikel dispergierten im Glasprodukt. Als Ausdruck der Produktqualität sind Korngrößenspektren und

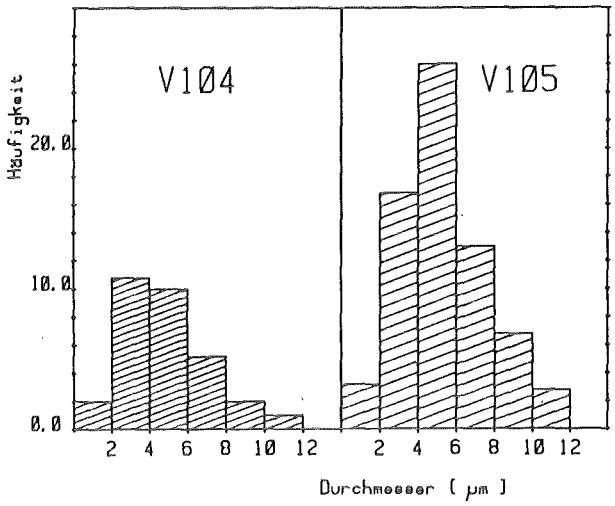


Abb. 8

Korngrößenverteilung der Palladiumtelluride in Glasprodukten GP 98/12.2 aus den Kampagnen V 104 und V 105 /4/

Verteilungsgrad vereinbart. Das gesamte Glasprodukt, das den Schmelzer passierte, wurde kontinuierlich beprobt und daraufhin analysiert. Sowohl RuO_2 als auch die Pd-telluride treten homogen verteilt auf. Bezüg-

lich des RuO_2-Kornspektrums kann qualitativ geantwortet werden, denn die primär während der Verglasung gebildeten Kristalle sind allesamt erheblich kleiner als 1 µm, idiomorph ausgebildet, und sie treten in Schwärmen auf. Für die Pd-telluride ergibt sich kampagnenspezifisch ein charakteristisches Korngrößenspektrum, wie es in Abb. 8 gezeigt wird. Die Morphologie der Pd-telluride ist kugelförmig. Die chemische Zusammensetzung der Pd-telluride bewegt sich zwischen 92Pd·8Te und 80Pd· 20Te.

Agglomerationen nichtgelöster Stoffe als unerwünschte Vorgänge beim Verglasungsprozeß

Grundsätzlich müssen bei der Verglasung von HAWC mit einem nennenswerten Beladungsgrad des Glasprodukts unlösliche Stoffe resultieren, die sich von den Edelmetallen Pd, Rh und Ru herleiten. Zusätzlich können potentiell Salze im Glasprodukt auftreten, die Relikte der Ionenschmelzen sind, die temporär im Verglasungsprozeß gebildet werden. Für beide Erscheinungsformen konnten Agglomerationen beobachtet werden. Unlösliche Produkte als Folge von Phasentransformationen während der Verglasungsphase können aus den bekannten Stoffdaten für die Reihe GP 98/12 ausgeschlossen werden.

Auftreten der Gelben Phase

Geringe Mengen von Salzen als Rückstand aus den Verglasungsvorgängen entdeckt man im Glasprodukt erst nach dem Zerlegen der Gebinde. Die Produkte der Kampagne V 103 waren frei von solchen Resten. Erste Anteile, aber auch die größere Menge, befanden sich am Boden der Kokille 8. Zeitlich ist das der Übergang in die Kampagne V 104 während der Anreicherung der Glasproduktschmelze mit Edelmetallen. Der zweite erhebliche Anteil wurde in den Kokillen 17, 18 und besonders 19 entdeckt, also nach dem Ende der HAWC-Simulatdosierung im Verlaufe der Schmelzerentleerung. Interessanterweise trat beim bzw. nach dem Übergang von V 104 nach V 105 keine Gelbe Phase auf, obwohl ja durch die FKS-Anreicherung ein höherer Mo-Anteil in die Schmelze eingetragen wurde. Insgesamt sind hier im Verlaufe der Verglasung etwa 30 Liter an intermediären Salzschmelzen gebildet wor-

den, und davon haben einige 100 ml, besonders angereichert in den genannten Kokillen, als Relikte überlebt. Aus dem Beobachtungsgut kann kein Beweis dafür hergeleitet werden, daß der Anreicherungsvorgang mit Edelmetallen auslösendes Moment für diese Agglomeration bildet. Eine Analyse der Mechanik des Einschmelzens von HAWC ist sicher von größter Bedeutung, wobei auch der Tatsache Rechnung getragen werden muß, daß z.B. in der Kokille 8 die Gelbe Phase auf dem Kokillenboden angereichert ist. Die Salzschmelze muß sich bei gefülltem Schmelzofen in dessen Bodenbereich befunden haben.

Ablagerungen von Edelmetallverbindungen

Wie bei der Gelben Phase, so sind auch die Edelmetallanreicherungen im unteren Glasbadbereich erst nach der Untersuchung der Glasprodukte nachgewiesen worden. Der in Abb. 11 erkennbare Abfall des elektrischen Widerstandes als Funktion der Zeit ist bereits während der Kampagnen festgestellt worden. Die Ergebnisse der Edelmetall-Analytik über die Kampagnen V 104 und V 105 sind in der Abb. 9 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß 67 Gew.-% des Ru und 62 Gew.-% des Pd im Schmelzofen als Rückstand vorliegen müssen. Da die Verteilung ungelöster Edelmetallverbindungen im Glasprodukt bezüglich des Dispersionsgrads und der Zusammensetzung als sehr befriedigend befunden wurden, vergl. dazu Abb. 8, kam Bohrproben aus dem Rückstand im Schmelzofen ganz besondere Bedeutung zur Aufklärung von Verteilung und stofflicher Zusammensetzung der Anreicherungen zu. Die Anreicherung von RuO_2 und Pd-telluriden im Bereich des topographisch ungünstigen Schmelzerbodens - er ist eben und liegt geringfügig unterhalb des Bodenablaufs - hat zu einer Suspension von Edelmetallverbindungen in etwa 40 l Glasproduktschmelze geführt. Diese Suspension hat bei 1200°C gegenüber der Glasproduktschmelze eine um etwa 63 dPa·sec erhöhte Viskosität. In Abb. 10 ist ein Schnittbild durch die etwa 40 mm hohe Schicht gezeigt. Charakteristisch ist die vergleichsweise dünne Verteilung der Partikel, ja es ist eine deutliche Tendenz des Auftriebs der größeren Partikel zu erkennen, so daß es schwer fiele, "oben" und "unten" dieser Schicht festzustellen. Es ist wichtig zu betonen, daß kein dichtes und damit schwer remobilisierbares Sediment vorliegt. Lediglich vereinzelte

größere Agglomerationen von Pd-telluriden können Volumina von einigen ml einnehmen. Sie sind wahrscheinlich in der kalten Kappe gebildet worden und dann erst wegen der größeren Masse entgegen den wirksamen Oberflächenkräften abgesunken. Aus der Analyse des lockeren Sediments kann keine zeitliche Anbindung an Prozeßvorgänge erfolgen.

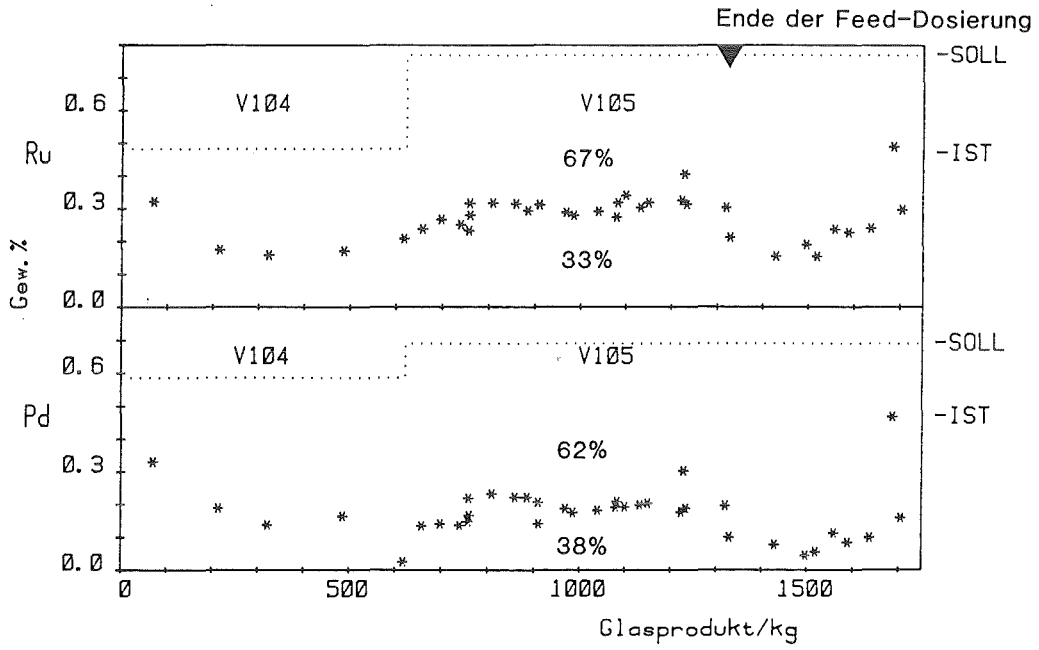
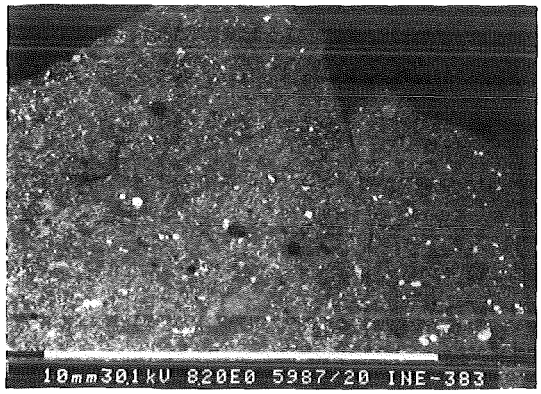


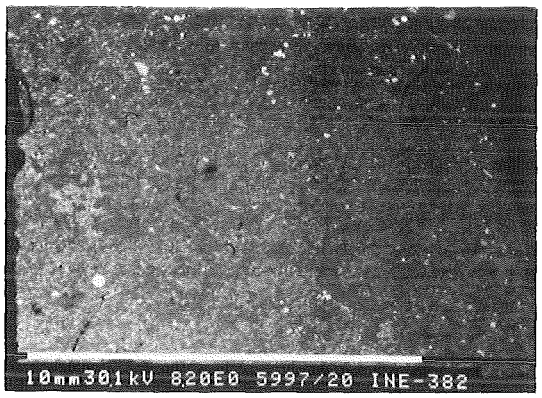
Abb. 9

Verteilung der Edelmetalle Ru und Pd auf das Glasprodukt (und Rückstand) im Verlaufe der Kampagnen V 104 und V 105. Die Ist-Werte sind trotz großer Abreicherungen den Sollwerten proportional

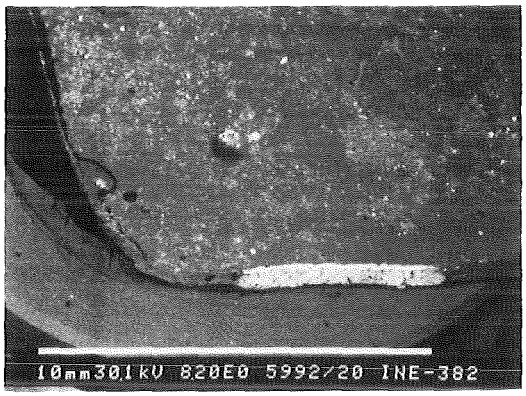


1

3



2



4

Abb. 10

Schnittbilder (von "oben" nach "unten") durch die ca. 40 mm hohe edelmetallhaltige Glasschicht auf dem Schmelzofenboden: weiß=Pd-telluride, grau = RuO_2

Wechselwirkungen mit dem Schmelzofensystem

Grundglas- und Produktschmelzen vermögen mit den Strukturmaterialien des Schmelzofensystems bei Betriebstemperaturen chemisch zu reagieren, und das individuelle Außmaß der Wechselwirkungen bestimmt letztlich die Standzeit des Ofens. Vorgänge dieser Art, etwa ein Auflösen der Ofenkeramik, verlaufen langsam, so daß sie in den kurzen Zeiträumen der Kampagnen V 103 bis V 105 nicht störend in Erscheinung treten konnten.

Im Zusammenhang mit den beobachteten Agglomerationen von Pd-telluriden und Salzschmelzen können sich wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit beider Stoffgruppen Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld im

Schmelzofen ergeben, die in einer unregelmäßigen Dissipation der Wärme im Glasbad resultieren. Da die absolute Menge an überlebenden Salzschmelzen über zwei Kampagnen nur einige 100 ml (von etwa 30000 ml der insgesamt intermediär gebildeten Volumina) betrug und dazu die Menge über den Kampagnenzeitraum noch stark schwankte, sind Änderungen des elektrischen Haushalts hierdurch nicht nachzuweisen. Wegen der gegebenen Oberflächenspannungs- und Benetzungsverhältnisse zwischen Salzschmelze und Glasproduktschmelze befinden sich geringere Mengen der Salzschmelzen trotz höherer Dichte in der Nähe der kalten Kappe und könnten dort potentiell für erhöhte Wärmefreisetzung sorgen.

Die Anreicherung der beiden metallisch leitenden Stoffe, der Pd-telluride und des RuO_2, im unteren Glasbadbereich hatte deutlichen Einfluß auf den Energieeintrag innerhalb der unteren Elektrodenebene, der geringer wurde (bei konstanter Stromstärke).

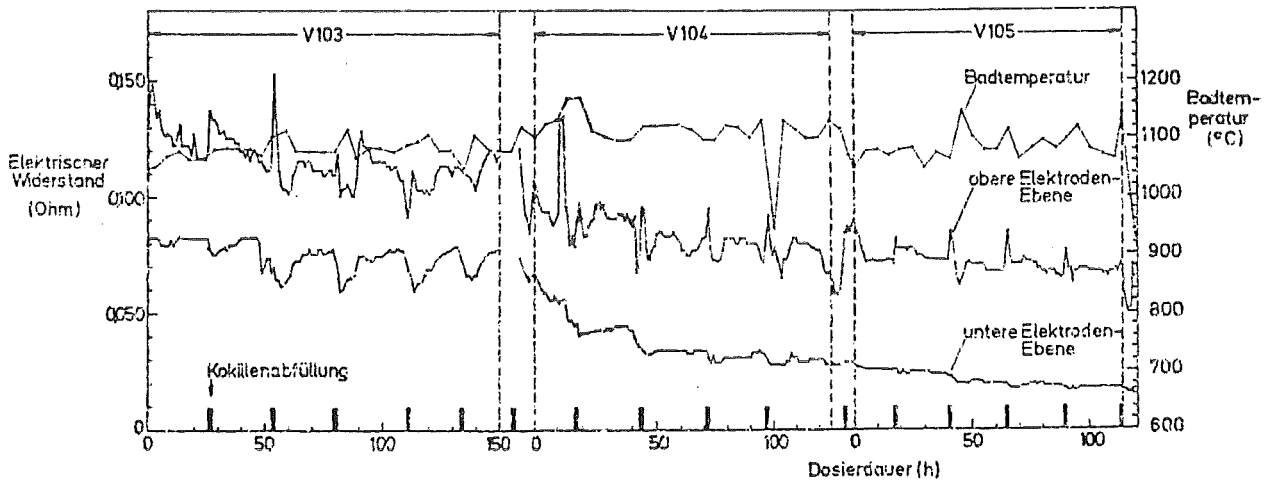


Abb. 11

Zeitlicher Verlauf der Schmelzbadtemperatur und des elektrischen Widerstandes des Schmelzbades /4/

In der Abb. 11 sind zur Verdeutlichung die elektrischen Daten über die gesamte Dosierdauer aufgezeichnet. Der elektrische Widerstand verringert sich mit der Zeit. Eine quantitative Auswertung ist aber sehr umständlich, da u.a. auch die Temperaturabhängigkeiten berücksichtigt werden müssen. Die Wechselwirkungen mit dem elektrischen Haushalt des Schmelzofens führten jedoch nicht zu einem Versagen des Systems.

4. Quantifizierung der den Verglasungsprozeß bestimmenden mechanischen und chemischen Vorgänge als Grundlage für Voraussagen

Mechanik des Einschmelzvorgangs

Eine Analyse des Verglasens liefert sofort die grobe Abfolge der Prozeßschritte

- Verdampfen von H_2O/HNO_3,
- Eintrocknen und, mit steigender Temperatur,
- eutektisches Schmelzen der Nitrate,
- Lösen der Molybdänsäure,
- thermische Zersetzung der Nitrate und Nitrosylnitratokomplexe und, zuletzt oberhalb T_e, des Erweichungspunktes
- Dominanz der Alkalimolybdatschmelzen.

Diese Sequenz von simultan ablaufenden Einzelvorgängen spielt sich im Kontakt mit dem Grundglas ab. Dadurch ist noch eine weitere Komplizierung gegeben: der Ionenaustausch zwischen den Salzschmelzen und der Glasoberfläche. Alle diese Vorgänge werden in charakteristischer Weise in zwei Bereiche geteilt.

Unterhalb des Erweichungspunktes T_e des Grundglases liegt ein mehr oder weniger lockeres Haufwerk vor, dessen sehr große Oberfläche von den nitratbetonten Salzschmelzen benetzt wird. Die resultierenden Schichtdicken liegen dabei im Zehntelmillimeterbereich. Für gleichzeitige Entgasung der thermischen Zersetzungsprodukte sind hinreichende Wegsamkeiten gegeben. Zur Veranschaulichung dienen die Abbildungen 12 a und 12 b.

Oberhalb des Erweichungspunktes T_e verschmelzen die einzelnen Glaskugeln an ihren Kontaktflächen und isolieren somit die Zwickelvolumina voneinander (Abb. 12 b). Die eingeschlossenen Volumenelemente sind bei Vorgabe nur einer Kugelgröße, etwa von 1.25 mm Durchmesser, nicht vollständig durch Salzschmelze und/oder Zersetzungsprodukte gefüllt, so daß bei weiterem Temperaturanstieg auch das Zusammenfließen anwächst und sehr kleine Flüssigkeitstropfen resultieren. Diese münden in den Konvektionsstrom

der Glasschmelze ein. Die Zwickelhohlräume können von Anfang an nach Abb. 12 weitgehend gefüllt sein, wenn Grundglas mit einem entsprechenden Korngrößenspektrum dosiert wird. In den hier beschriebenen Kampagnen wurde ein solches Kornspektrum eingesetzt. Wegen der speziellen Dosierungstechnik gelangte die kleine Kornfraktion kontinuierlich mit dem HAWC-Simulat in den Schmelzer, die größeren Glaskugeln wurden diskontinuierlich dosiert.

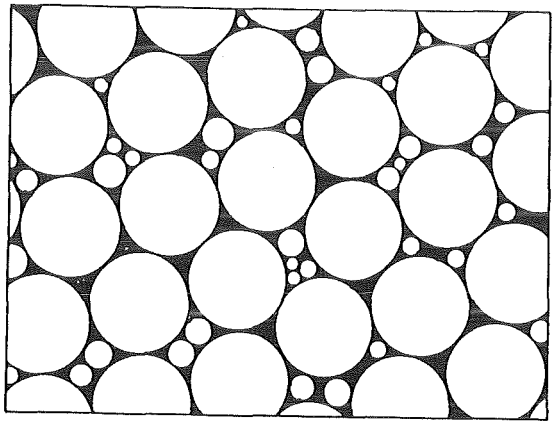


Abb. 12 a
Situation in der kalten Kappe unterhalb von T_e (595°C). Die Grundglaskugeln sind von festen Rückständen umgeben und durch Nitratschmelzen benetzt. Es erfolgen Ionenaustausch von Kationen, aber auch thermische Zersetzung von Nitratschmelzen

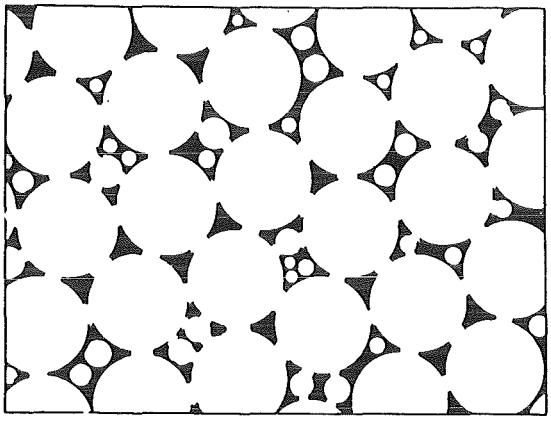


Abb. 12 b
Situation in der tieferen kalten Kappe oberhalb von T_e (595°C). Alkalimolybdatbetonte Schmelzen und Rückstände aus thermischen Zersetzungen sind nun eingeschlossen

Bisher ist keine direkte Analyse der Verhältnisse in der kalten Kappe möglich gewesen, da zwischen etwa 100°C und rund 750°C eine mechanisch sehr feste bzw. zähe Stoffmasse vorliegt. Dadurch ist eine Probenahme kaum realisierbar. Durch das geschlossene Schmelzergehäuse und nur kleine Öffnungen in der Ofendecke ist begrenzt ein instrumenteller Zugang möglich.

Wegen dieser Schwierigkeiten werden im Labor in isothermen Schritten die geschilderten Reaktionsabfolgen nachgestellt, um auch den den oder die Vorgänge der herauszuarbeiten, die zu den beobachteten Agglomerationen führten. Grundlage dazu bildet folgende Arbeitshypothese: Die kontinuierliche Dosierung des Feinkornspektrums (60-150µm) des VG 98/12.2 führt nach Überschreiten der Erweichungstemperatur leicht zur Ausbildung dichter Lagen von Grundglasschmelze, die den oberen Reaktionsraum von der höhertemperierten Glasproduktschmelze isolieren, so daß der kontinuierliche Einschmelzprozeß unterbrochen wird und ein Anwachsen von Salzschmelzen auf dieser Schicht erfolgen kann. Wegen der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit der Salzsschmelzen kann die ebenfalls erhöhte Wärmefreisetzung den Verdampfungsprozeß im Oberofen weiterhin fördern. Die resultierenden Agglomerationen an Salzschmelzen und Edelmetallverbindungen können nur temporär existieren, denn die Isolierung der Ofenbereiche wird zumindest lokal periodisch aufbrechen und dabei den spezifisch schweren Flüssigkeiten, Salzsschmelzen und Pd-telluriden, ein Absinken in tiefere Bereiche des Glasbades bis in Bodennähe ermöglichen.

Ansammlungen von Salzschmelzen im Bereich der kalten Kappe tragen erheblich zum Austrag aus diesen Schmelzen in den Abgastrakt bei. So läßt sich eine Beobachtung aus der LEWC-Simulatverglasung interpretieren. Unter den beschriebenen Dosierbedingungen mit Feinkornspektrum entstanden regelmäßig sulfatbedingte Korrosionen des Abgasrohres aus INCONEL 690. Wegen des hohen Gehalts von Na_2SO_4 im LEWC entstehen in diesem System sulfatreiche Salzschmelzen. Durch Weglassen der Feinkorndosierung und Übergang auf nur eine Korngröße von etwa 1.25 mm Durchmesser konnte der Austrag von Salzschmelzen in das Abgassystem vermindert und die Korrosion abgeschwächt werden. Laborversuche zur Abklärung all dieser Fragen sind noch nicht abgeschlossen.

Bildung intermediärer Salzschmelzen,
Kinetik des Einschmelzens

Zugang zum Verständnis der Bildung intermediärer Salzschmelzen gewinnt man über eine Betrachtung des Anioneninventars der Abfallösung. Die zunächst im HAWC verfügbaren Kationen und die Anionen zusammen bestimmen mit steigender Temperatur über die individuellen thermischen Eigenschaften der sich bildenden Salze die resultierenden Teilschmelzen. Ihre Lebensdauer hängt von der Löslichkeit in der Glasschmelze, der thermischen Stabilität der Anionen, aber auch von den herrschenden Oberflächenwechselwirkungskräften ab. Allgemein überschreiten die Löslichkeiten der thermisch stabileren Anionen in Silikatschmelzen aus strukturellen Gründen selten die Grenze von 2 Gew.-%.

Schematisch ist in Abb. 13 für LEWC und HAWC bei tiefer und hoher Temperatur (1200°C) das Anioneninventar während der Verglasung dargestellt. Die thermisch stabileren Anionen überleben temporär. Aus dem LEWC entstehen sulfat-, aus dem HAWC molybdat-betonte Salzschmelzen.

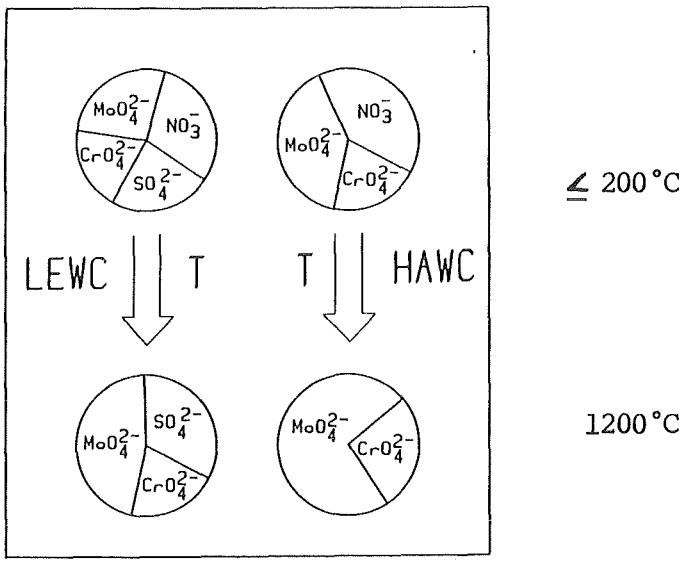


Abb. 13

Anioneninventare für LEWC und HAWC während der Verglasung bei tiefer und hoher Temperatur (1200°C)

Die Existenzbereiche der Grundschmelzen Na_2SO_4 und Na_2MoO_4 sind auf der Temperaturskala im Diagramm der Abb. 14 dargestellt. Durch das Feld A ist der feste, durch die Felder B der flüssige Zustand abgegrenzt. B' kennzeichnet den Temperaturbereich, in dem sich das Produkt im keramischen Schmelzofen befindet. Na_2SO_4 und Na_2MoO_4 sind mit ihren Schmelzen weit über die höchste Temperatur im Schmelzofen stabil.

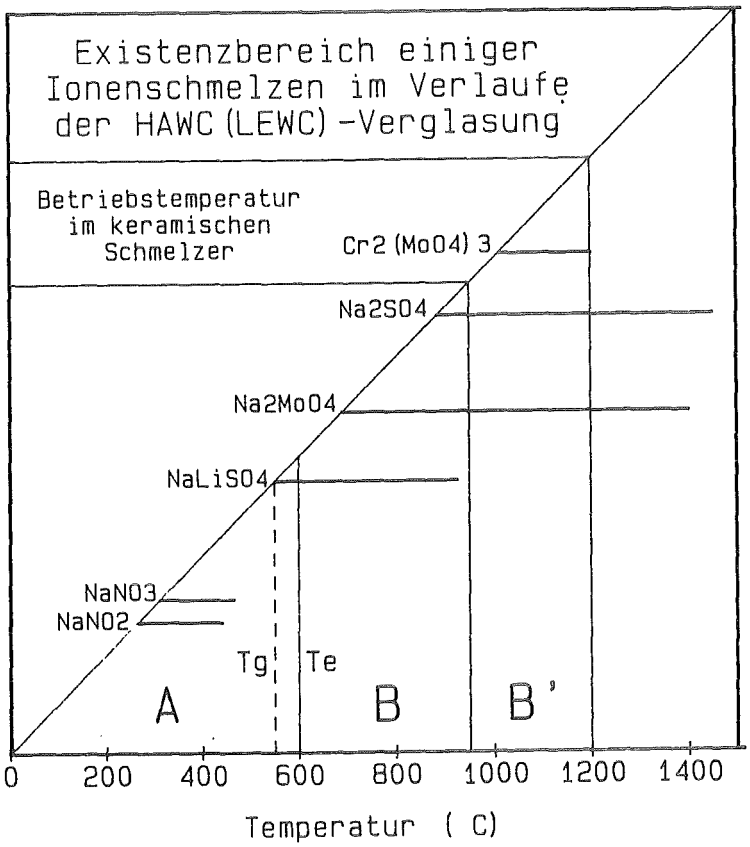


Abb. 14

Existenzbereiche wichtiger Ionenschmelzen, die im Verlaufe der Verglasung auftreten
T_g = Transformations-, T_e = Erweichungstemperatur.

Betrachtet man jedoch die Kationeninventare von LEWC und HAWC im Detail, dann zeigt sich, daß im HAWC praktisch kein Na und S vorhanden ist und sich notwendigerweise zunächst Alkali- und Erdalkalimolybdate mit den Spaltproduktkationen aus dem Feed bilden müssen. Dennoch kann die Betrachtung mit den Grundschmelzen geführt werden. Schon in der Zeit der Existenz von Nitratschmelzen, also bei niedrigeren Temperaturen, laufen Alkaliaustauschvorgänge ab, die im Falle des LEWC und des Grundglases SM 513 aus den Grundgläsern Li, Ca, Mg und für HAWC aus dem Grundglas VG 98/12.2 Na, Ca und Mg in die Salzschmelzen bringen können, je nach Lebensdauer der Teilschmelzen. Für sulfatbetonte Schmelzen bedeutet die Li-Aufnahme eine erhebliche Herabsetzung der thermischen Stabilität, da formal $NaLiSO_4$ entsteht (siehe Abb.14).

Sulfat- und molybdatbetonte Salzschmelzen unterscheiden sich nach Abb. 15 gegenüber der Glasschmelze besonders in ihren Dichten. Das hat für größere Schmelzvolumina in einem keramischen Schmelzofen die Konsequenz, daß Molybdatschmelzen sich in der Nähe des Schmelzofenbodens ansammeln können, wie innerhalb der Kampagnen V 105 und V 106 auch beobachtet werden konnte.

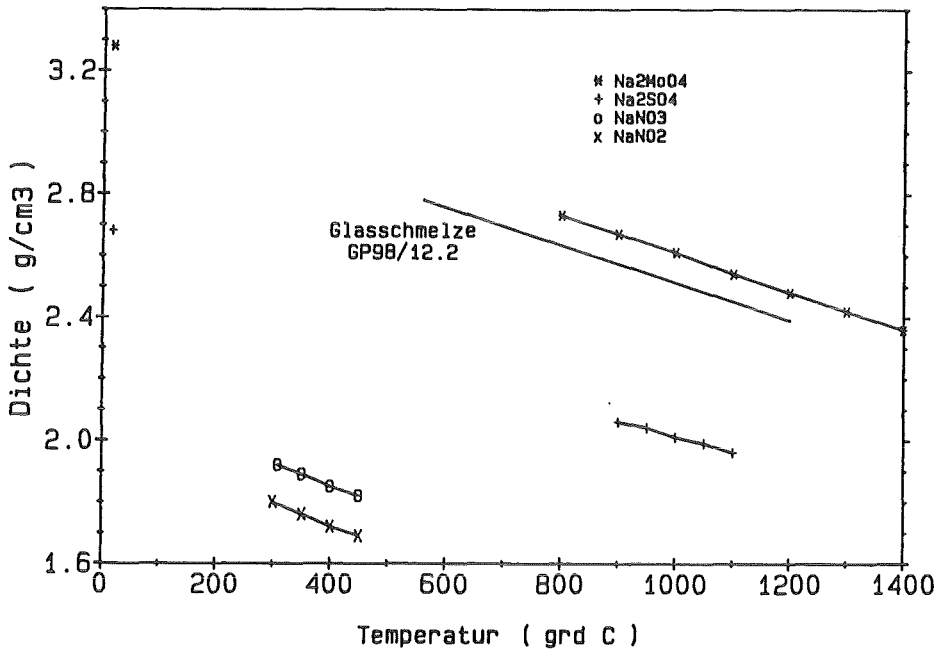


Abb. 15

Dichte einiger Salzschmelzen als Funktion der Temperatur im Vergleich mit der geschätzten Dichte der Glasproduktschmelze

Je nach Lebensdauer der Salzschmelzen, die von ihrer primären Verteilung auf die Grundglasoberfläche abhängt, kann sich die Grenzzusammensetzung deutlich von den Grundschmelzen Na_2SO_4 und Na_2MoO_4 entfernen. In Abb. 16 werden solche Grenzzusammensetzungen für beide Fälle in einem Histogramm ohne weitere Diskussion vorgestellt. Nur ein Punkt soll angesprochen werden, nämlich das Fehlen wesentlicher Konzentrationen an Seltenerdelementen, einem Hauptbestandteil des HAWC. Die Erklärung leitet sich aus der geringen thermischen Stabilität der Selteneerdnitrate her, die thermische Zersetzung läuft schneller als die Aufnahme in die Salzschmelzen. Solche Restschmelzen sind synthetisch hergestellt und in ihren Eigenschaften bestimmt worden, sie stehen als Salzgemische für Experimente zur Verfügung.

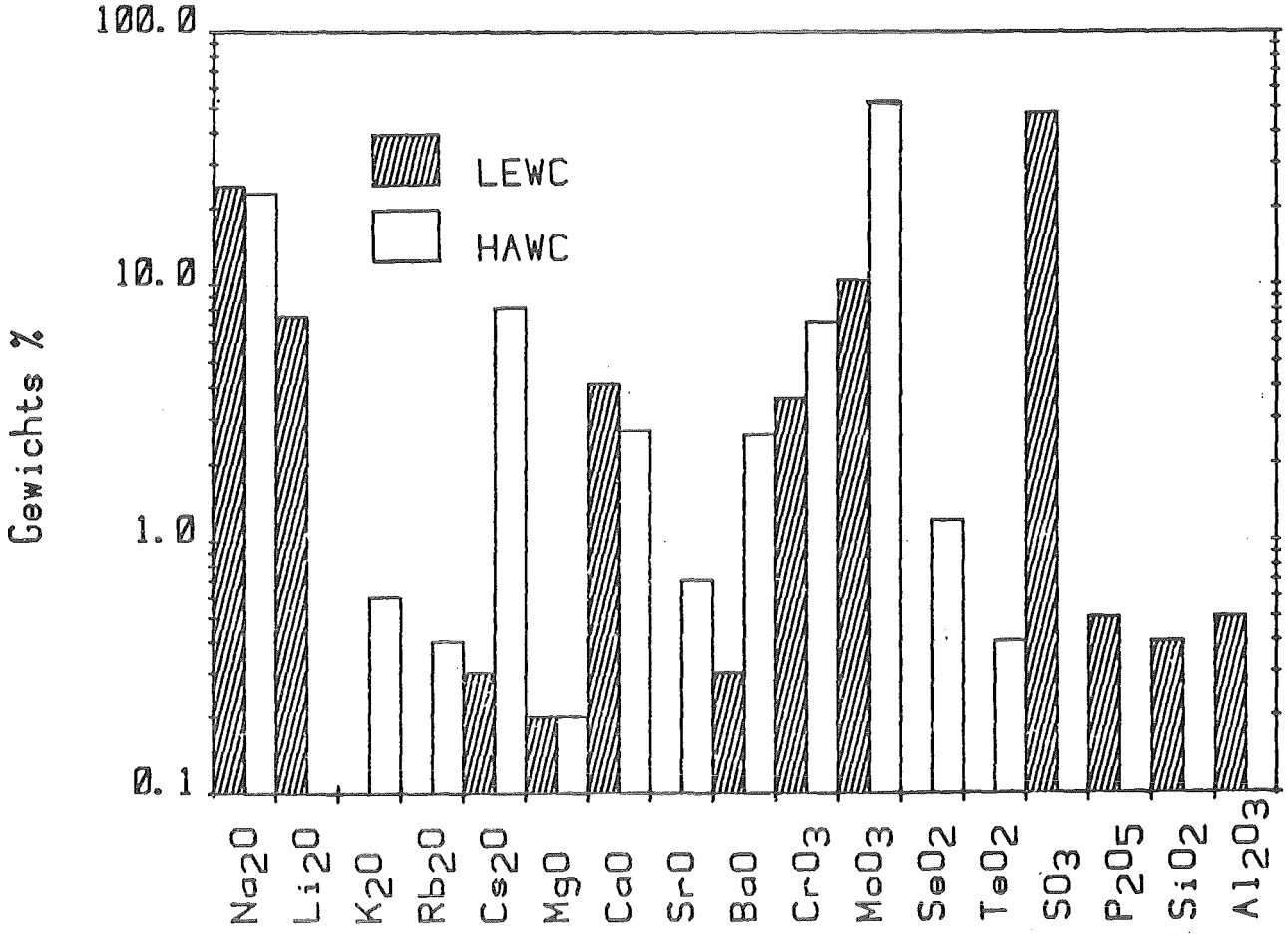


Abb. 16

Mittlere Zusammensetzung von Restschmelzen (Gelber Phase) für LEWC und HAWC

Es besteht ein großes Interesse an der Auflösekinetik solcher Schmelzen im Glasprodukt. Dazu gibt es erste experimentelle Ergebenisse aus Laborversuchen, die für 900°C in der Abb. 17 gezeigt werden. Es sind Meßdaten aus einem statischen Experiment, in dem Restschmelze aus HAWC auf eine Schmelze von VG 98/12.2 gebracht wurde, und zwar in einem Mengenverhältnis, das bei vollständiger Auflösung der Salzschmelze Untersättigung des Systems für Mo garantiert. Hier werden viele Stunden bei 900°C zur Auflösung benötigt. Ein entsprechender Versuch bei 1200°C zeigte, daß innerhalb weniger Minuten die Auflösung der Salzschmelze abgelaufen war.

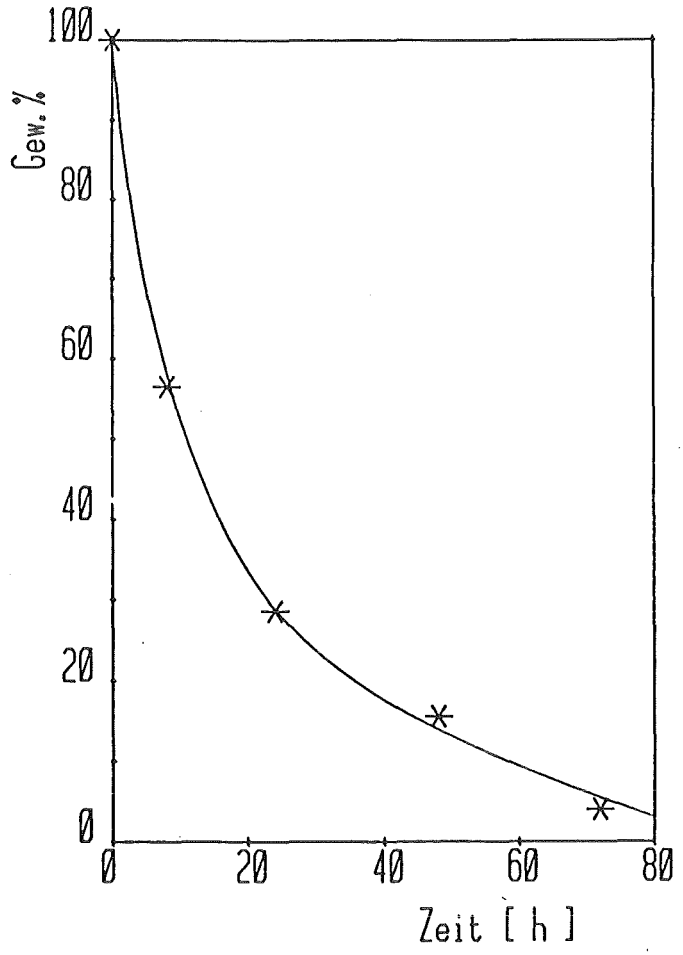


Abb. 17

Kinetik des Einschmelzens von Gelber Phase (HAWC) in VG 98/12.2 bei 900°C unter statischen Bedingungen

Der Beladungsgrad

Aus ökonomischer Sicht ist für das Glasprodukt ein möglichst hoher Beladungsgrad mit Abfalloxiden erstrebenswert. Dem stehen jedoch zwei Effekte begrenzend gegenüber. Einmal ist die geringe Löslichkeit des Elements Mo zu beachten, das Hauptbestandteil des HAWC-Oxidgemisches ist (siehe Abb. 2b), aus der bei Übersättigung permanente Bildung von Gelber Phase, also im wesentlichen von Alkalimolybdaten, erfolgt. Zweitens ist die thermische Leistung des Abfalls von signifikanter Bedeutung für den Beladungsgrad. Hieraus leitet sich in einem Endlager die höchstzulässige Temperatur in und am Abfallgebinde ab. Dieser Aspekt soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Für die Löslichkeit des Mo im 6-wertigen Zustand ist die Sättigung bei etwa 2,1 Gew.% MoO_3 im Glasprodukt erreicht, wobei die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nicht bekannt ist. Das erlaubt eine obere Beladungsgrenze mit etwa 15 Gew.-% HAWC-Oxiden, woraus eine MoO_3-Konzentration von 1,92 Gew.-% resultiert. Diese Werte gelten für ein Redoxpotential, wie es sich im keramischen Schmelzofen unter den Bedingungen der Simulatverglasung einstellt. Aus Laborversuchen ist dagegen bekannt, daß unter stärker reduzierenden Bedingungen eine höhere Löslichkeit für Molybdän in niedrigerer Wertigkeitsstufe eingestellt werden kann. Hierfür liegen in technischen Versuchen bisher keine Ergebnisse vor, auch Laborversuche sind hierzu nicht quantifiziert worden.

Nach Molybdän ist der Chromgehalt des HAWC für eine Sättigungsbetrachtung von Bedeutung. Chrom tritt dreiwertig als Korrosionsprodukt von Behältern und Rohrleitungen in den HAWC ein. Eine Sättigung für Chrom im Glasprodukt wird in den daraus normalerweise resultierenden Konzentrationen nicht erreicht. Dennoch muß man beim Verschneiden von Abfallösungen auf die Konzentration dieses Elementes achten. Eine zweite Quelle für Chrom ist die Schmelzofenkeramik in Kontakt mit dem Glasbad, aus der durch Korrosion noch zusätzlich Chrom in die Glasproduktschmelze gelangen kann. Unter Normalbedingungen erwachsen durch das Element Chrom keine nachteiligen Einflüsse auf den Verglasungsprozess.

Verhalten der Edelmetalle Pd, Rh und Ru

Aus der Kenntnis von elementarem Stoffverhalten erwartet man bei 1200°C und unter oxidierenden Bedingungen durch Zersetzung von Nitraten, daß aus den im HAWC gelösten Ionen des Pd, Rh und Ru die Metalle Pd, Rh und RuO_2 entstehen.

In Verglasungsexperimenten im Labormaßstab entstehen dagegen Pd,Rh-telluride neben dem erwarteten RuO_2. Die Morphologie der gebildeten Telluride ist dabei besonders auffallend. Die kugelförmigen Partikel zeigen an, daß unter den Bildungsbedingungen die Telluride als Flüssigkeiten vorliegen müssen. Ganz offensichtlich regiert in der Glasschmelze trotz der auf ihrer Oberfläche ablaufenden Zersetzungen unter Sauerstoffentwicklung eine drastisch geringere Sauerstoffugazität. Erst diese geringe Sauerstoffugazität ermöglicht die Telluridbildung. Damit stellt sich die Frage nach den Details des ternären Zustandsdiagramms Pd-Rh-Te im tellurarmen Bereich, um Voraussagen zu ermöglichen. Leider ist der interessierende Teil in der Literatur nicht beschrieben. Dennoch waren Ab-

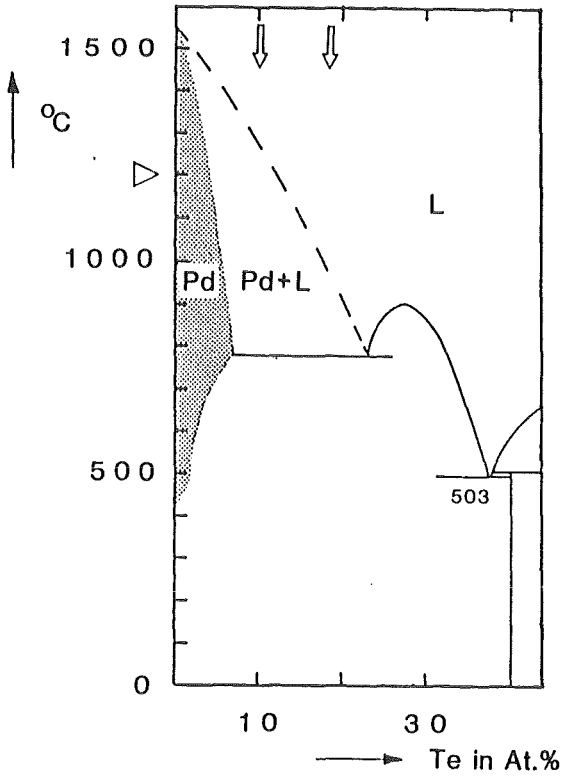


Abb. 18

Zustandsdiagramm des tellurarmen Teils im System Pd-Te

schätzungen möglich, die die Bildung von Telluridschmelzen bis zu Temperaturen von 800°C anzeigten. Inzwischen ist das zunächst abgeschätzte Zustandsdiagramm für das System Pd-Te, wie es in der Abb. 18 gezeigt wird, quantifiziert worden. Das ternäre System muß noch erarbeitet werden.

Wenn unter den thermischen Bedingungen der Verglasung die in der Abfallösung vorhandenen Mengen an Pd, Rh und Te in Wechselwirkung treten, können Pd,Rh-telluride entstehen, deren maximale Zusammensetzung 60Pd·17Rh ·23 Te entsprechen. Sie bilden Flüssigkeiten bis zu tiefen Temperaturen von etwa 800°C. Das ist in Abb. 18 durch den rechten oberen Pfeil angedeutet. Die beobachtete Gesamtvariation liegt zwischen den beiden Pfeilen. In den Glasprodukten, die den Schmelzofen im Verglasungsprozeß verlassen haben, stellt sich eine mittlere Zusammensetzung ein, die einem 93Pd·7Te entspricht. Diese Partikel sind klein und liegen im µm-Bereich, siehe Abb. 8. Es ist anzunehmen, daß diese Partikel primär gebildet wurden und keine Volumenzunahme im flüssigen Zustand erfahren haben. Es gibt starke empirische Hinweise darauf, daß die hohe Korrelation zwischen den Elementen Rh und Pd durch chemische Vorgänge verringert werden kann, etwa durch die Anwesenheit von Mn^{2+}. Gegenwärtig fehlt jede Information über die Natur der beteiligten Vorgänge.

Wesentlicher Inhalt der zu entwickelnden Maßnahme besteht in der Entkopplung der Korrelation zwischen Pd,Rh und Te, damit die primär bei der thermischen Zersetzung gebildeten Metallpartikel in ihrer Korngröße nicht anwachsen können.

Die Eigenschaften aller sich bildenden Edelmetallverbindungen der Telluride und RuO_2 sind in einem Punkte für den keramischen Schmelzofen weniger vorteilhaft: Sie sind allesamt metallische Leiter für den elektrischen Strom. Sie müssen daher durch geeignete Schmelzofenboden-Topographie mit der Glasentnahmeströmung bei der Glasabfüllung routinemäßig zum Ausfließen gezwungen werden.

Remobilisierung der Ablagerungen /6/

Am Ende der Kampagnen V103 und V104 mit edelmetallhaltigen HAWC-Simulaten und nach einem Durchsatz von zusammen 26 kg Pd und Ru verblieben etwa 62 Gew.-% des eingesetzten Pd und 67 Gew.-% des Ru im Glas in Bodennähe des Schmelzofens angereichert. Die agglomerierten Partikel von RuO_2 und PdTelluriden bildeten dort bei Abflußtemperaturen zwischen 900 und 1000°C eine lockere Suspension im Glas mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit und erhöhter Viskosität.

Es wurden 3 Spülversuche zur Remobilisierung dieser auf dem ebenen Schmelzofenboden befindlichen Suspension durchgeführt.

Die 1. Spülung verfolgte das Ziel, durch Erhöhung der Abflußtemperatur eine weitergehende Entleerung zu erreichen. Da die Viskosität des Rückstands größer als die des Glasproduktes ist, mußte die Temperatur um etwa 125°C gegenüber der normalen Abflußbedingung angehoben werden, um für diese Suspension die gleiche niedrige Viskosität der Glasschmelze zu erreichen. Zur Vermeidung der Oxidation der Palladiumtelluride wurden die Ablagerungen mit GP 98/12.2 überdeckt und der Schmelzofen damit aufgefüllt.

Ergebnisse:

- Kein Aufschwimmen der Ablagerung durch Oberflächenkräfte, wie es aus einigen Laborbefunden möglich erschien
- kein wesentliches Abfließen des Rückstands (durch ebene Topographie des Schmelzofenbodens bedingt) und
- keine Oxidation der Telluride zu Pd (PdO) und TeO_2, keine Änderung des Te-Gehalts.

Für die zweite Spülung wurde der Schmelzofen mit tellurfreiem VG 98/12.2 aufgefüllt und durch diskontinuierliches Einblasen von Stickstoff an einer Stelle des Schmelzofenbodens ein Aufwirbeln der Glasschmelze-Edelmetallsuspension versucht.

Ergebnisse:

- Keine Oxidation der Telluride und keine Abnahme des Te-Gehalts, d.h., daß die Sauerstoffugazität im Schmelzer dazu nicht ausreichte.
- sehr erheblicher Austrag von RuO_2, (ca. 6 kg = 50% des Anteils im Rückstand) und Pd-telluriden mit der Schmelze.

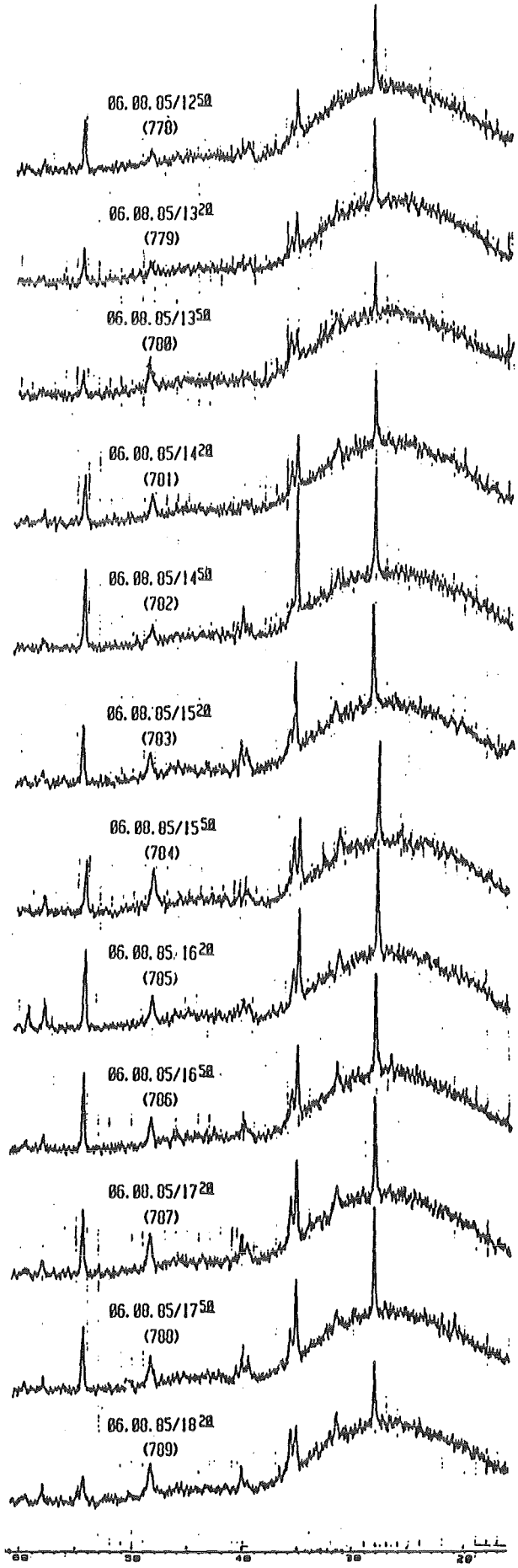
Ein dritter Spülversuch, bei dem an drei Stellen Stickstoff diskontinuierlich eingeblasen wurde, erbrachte nur einen relativ geringen Austrag an RuO_2 und Pd-telluriden, offensichtlich war der mobilisierbare Anteil erschöpft.

Bei geeigneter Schmelzerbodentopographie können offensichtlich kontinuierlich dünnere Suspensionen ausgetragen werden. Spülvorgänge unter Zuhilfenahme eines "Gasrührers" sind zur Remobilisierung wirksam.

Die Wirksamkeit der Spüloperationen wurde durch Röntgenbeugung an den im abgefüllten Glas vorhandenen Kristallarten gemessen. In Abb. 19 sind Beispiele für die Kontrolle dieser Art in Form einer Reihe von Diffraktogrammen gegeben. Die Probenahme erfolgte alle 5 Minuten vom auslaufenden Glasstrahl. Aus der Intensität bestimmter Reflexe des RuO_2-Spektrums wurde probenweise je eine Gehaltsabschätzung vorgenommen und daraus der Gesamtaustrag ermittelt. Da die Telluride offensichtlich wenig kristallin sind, schafft die Röntgenbeugung in diesem Falle direkt keine quantifizierbare Basis zur Gehaltsermittlung.

Abb. 19
Röntgendiffraktogramme von Glasproben aus der Spülung 2. Im wesentlichen sind die Reflexe des RuO_2 sichtbar, und ein kontinuierlicher Austrag von RuO_2 (und Pd-telluriden) wird belegt

K2 - SPULUNG 2


06.08.85/12 50
(778)
06.08.85/13 20
(779)
06.08.85/13 50
(780)
06.08.85/14 20
(781)
06.08.85/14 50
(782)
06.08.85/15 20
(783)
06.08.85/15 50
(784)
06.08.85/16 20
(785)
06.08.85/16 50
(786)
06.08.85/17 20
(787)
06.08.85/17 50
(788)
06.08.85/18 20
(789)
60
50
40
30
20
2ϑ (°)

Sauerstoffugazität des Systems und ihre Beeinflussung

Für die bisher im technischen Maßstab im INE durchgeführten Verglasungskampagnen sind keine Messungen der Sauerstoffugazitäten im Oberofen und in der Glasproduktschmelze durchgeführt worden. Die Abschätzungen für die im Schmelzersystem wirksamen Werte basieren auf Messungen von Ausbeuten gewisser Redox-Paare, wie etwa Fe^{2+}/Fe^{3+} und Eu^{2+}/Eu^{3+} oder der Beobachtung von Pd-telluridbildungen. Das allein ist jedoch nicht ausreichend. Mit quantitativ erstellten Diagrammen, in denen die Sauerstoffugazität gegen die Ausbeuten individueller Redox-Paare aufgetragen sind und die temperaturabhängig gemessen sind, können belastbare Voraussagen über das Grundverhalten des Systems im Verlaufe der HAWC Verglasung gemacht werden. Als Beispiel für die zu erbringende Leistung kann das Ergebnis experimenteller Arbeiten aus der Literatur /7/ mit einem Borosilikatglas (SRL-131) bei 1150°C herangezogen werden. In der Abb. 20 sind die zusammengefaßten Meßergebnisse wiedergegeben, und es ist gestrichelt ein Bereich abgegrenzt, der näherungsweise den Verhältnissen im Keramischen Schmelzofen entspricht.

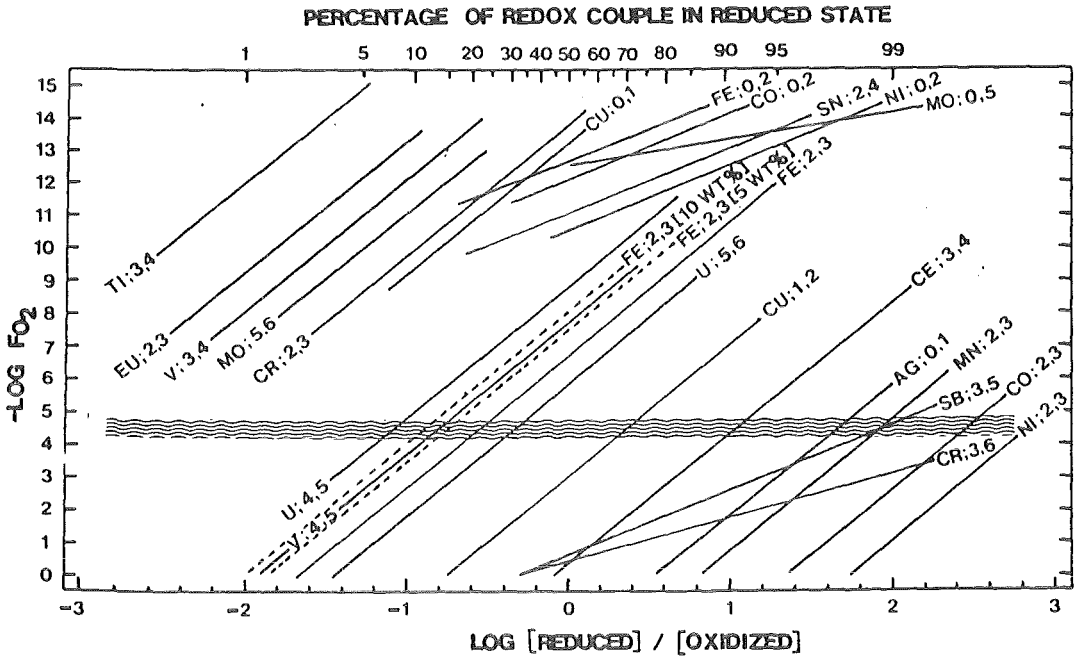


Abb. 20

Verhältnis experimentell eingestellter Sauerstoffugazität f_{O2} zu analysierten Redox-Verhältnissen für Übergangselemente in einer Borosilikatglasschmelze SRL-131 bei 1150°C /7/

Die Steigungen der Geraden in diesem Diagramm werden durch die Anzahl der Elektrodenübergänge im individuellen System bestimmt. Man müsste das Paar Tc^{4+}/Tc^{7+} etwa in der Nähe des Paares Cr^{3+}/Cr^{6+} ansiedeln. Die Ausbeuten der Redox-Paare stammen aus individuellen Experimenten, in denen jeweils ein Übergangsmetall in der Borosilikatglasschmelze bei 1150°C unter verschiedenen fO_2 gehalten wurden, d.h., Interelementwechselwirkungen sind nicht erfaßt.

5. Ausblick

Mehrjährige Erfahrungen mit der Verglasung von LEWC-, HEWC-, im geringen Umfang mit HAWC-Simulaten und von aktivem LEWC selbst haben zu einer ausgereiften einstufigen Schmelzofentechnik geführt.

Die noch bestehenden Wissensdefizite beziehen sich im wesentlichen auf die chemischen Vorgänge im Verlaufe der Verglasung. So ist eine Voraussage von Details bei der Verglasung von HAWC gegenwärtig nicht quantifizierbar. Die Vorstellungen sind aber so weit entwickelt, daß im INE konkrete Arbeitsprogramme bestehen und entsprechende Labortechnik verfügbar ist. Das sind ein keramischer Laborschmelzofen und ein Modellschmelzofen. Der erste dient für kontinuierliche Einschmelzversuche unter dynamischen Bedingungen und verfahrensspezifischen Temperaturverteilungen sowie Redoxpotentialen. Diese Einrichtungen dienen der Kostenreduzierung, da hiermit abschließende, teuere Simulatverglasungen im technischen Maßstab vorbereitet werden können. Der Modellschmelzofen arbeitet mit Modellschmelzen. Das sind Lösungen von LiCl in Glyzerin. Er liefert Einsichten bezüglich der Wechselwirkungen metallisch leitender Partikel mit dem elektrischen Haushalt eines Keramischen Schmelzofens. Schließlich sind Meßtechniken für die Bestimmung der Sauerstoffugazität verfügbar und eine Reihe analytischer Methoden zur Ermittlung der Ausbeute individueller Redoxpaare etabliert.

6. Literatur

/1/ Guber et al.; KfK 2721 (1971)

/2/ Weisenburger, S.; IEEE Transactions on Industrie Applications IA-18, S. 73-82 (1982)

/3/ Kahl et al.; KfK 3251 (1982)

/4/ Ergebnisbericht über F+E-Arbeiten 1984, INE, KfK 3886 (1985)

/5/ Kleikamp; persönliche Mitteilung

/6/ Ergebnisbericht über F+E-Arbeiten 1985, INE, KfK 4042 (1986)

/7/ Schreiber et al.; J. Am. Ceram. Soc. 49, C 106-108 (1984)

Entwicklung und aktive Demonstration des Verfahrens der Naßveraschung brennbarer plutoniumhaltiger Abfälle

H. Wieczorek, B. Oser

1. Einleitung

Brennbare plutoniumhaltige Festabfälle entstehen überwiegend bei der Herstellung von MOX-Brennelementen*) in einer Menge von etwa 15 to pro Tonne verarbeiteten Plutoniums. Ihr durchschnittlicher Plutoniumgehalt liegt bei ca. 1 kg Plutonium pro Tonne Abfall.

Bis jetzt ist deren Anfall in der Bundesrepublik Deutschland relativ klein (ca. 2 to/a). Die Abfälle werden nach Zerkleinerung in eine Zementmatrix eingebunden /1/. Ziel dieser Behandlungstechnik ist die Immobilisierung des Plutoniums und Volumenreduktion.

Da sich 80% des Plutoniums in 20% des Abfalls verteilen /1/ und eine Abtrennung der plutoniumreicheren Abfallfraktion einfach ist, erscheint es aus ökonomischen und ökologischen Gründen sinnvoll, eine Plutoniumrückführung in den Brennstoffkereislauf durchzuführen.

2. Verfahrensübersicht

Für die Rückführung des Wertstoffes Plutonium wurde eine Reihe von thermischen Verfahren modifiziert /2/. Dabei fällt das Plutonium in der Form

---

*) Mischoxidbrennstoff: ca. 25 Gew.-% Pu-239, 75% Uran-238

eines schwer löslichen Oxides an, das einer weiteren komplexen Aufarbeitung bedarf /3/. Bei Abfällen aus der MOX-Brennstoffherstellung werden neuerdings Versuche unternommen, durch Waschen das Plutonium vom Abfall abzulösen, um es dann bei den thermischen Verfahren aufzuarbeiten /4/. Das Verfahren der Naßveraschung, deren grundlegende chemische Abläufe seit langem bekannt sind, oxidiert die Abfälle und schließt gleichzeitig das Plutoniumoxid der Abfälle in ein lösliches Produkt auf, aus dem es relativ einfach in die für die Rezyklierung benötigte Form umgesetzt werden kann /5-6/.

3. Ziel der Entwicklungsarbeiten

Ziel der Arbeiten war es daher, das Verfahren der Naßveraschung für hochplutoniumhaltige Abfälle und die dafür benötigten Komponenten zu entwickeln und deren Funktionalität durch einen aktiven Demonstrationsbetrieb nachzuweisen.

Die aktive Demonstration erfolgte im Rahmen eines gemeinsamen Projektes von KfK und Eurochemic Mol/Belgien durch die Naßveraschung von ca. 800 kg Abfall mit ca. 7 kg Plutonium von März 1983 bis Juli 1985.

4. Grundlagen der Prozesse

Der Prozeß der Naßveraschung beruht auf der oxidativen Zersetzung des Abfalls (Mischung aus PVC (60%), Neopren (25%), Polyäthylen und Zellstoff (15%), Chlorgehalt 20-0 Gew.-%) mittels konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure bei einer Temperatur von 250°C. Dabei werden die Materialien - formal gesehen - zuerst durch die Schwefelsäure verkohlt und anschliessend durch die Salpetersäure oxidiert. Unter diesen Bedingungen wird Plutoniumoxid relativ schnell (ca. 8 h) ohne Zugabe weiterer Hilfsstoffe in das relativ leicht lösliche Plutoniumsulfat umgesetzt /6/. Die chemischen Reaktionen, die dabei ablaufen, sind vielfältig und komplex /7/. Sie lassen sich vereinfacht durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

$$C_mH_n + n/2\ H_2SO_4 \longrightarrow mC + n/2\ SO_2 + n\ H_2O$$
$$C + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ SO_2 + CO_2 + 2\ H_2O$$
$$3\ C + 4\ HNO_3 \longrightarrow 4\ NO + 3\ CO_2 + 2\ H_2O$$
$$PuO_2 + 2\ H_2SO_4 = Pu(SO_4)_2 + 2\ H_2O$$

Der Oxidationsprozeß ist, da Säure und Wasser verdampft wird, endotherm.

Es entstehen gasförmige und feste Reaktionsprodukte. SO_2, NO und HCl (entsteht bei der Zersetzung chlorierter Stoffe wie PVC und Neopren) werden zusammen mit den anderen gasförmigen Oxidationsprodukten aus dem Reaktor ausgetragen und aufgearbeitet. Schwefelsäure und Salpetersäure werden in den Prozeß zurückgeführt.

Die festen Produkte werden zusammen mit der Reaktionssäure so lange im Reaktor zurückgehalten, bis das Plutonium zu Plutoniumsulfat umgesetzt ist. Da die Löslichkeit des Plutoniumsulfats in der Reaktionssäure (91%ige Schwefelsäure) bei 0,2 g/l liegt /6/, reichert sich das Plutonium nach Überschreitung des Löslichkeitsprodukts im festen Rückstand an.

Die Feststoffe werden von der Reaktionssäure durch Filtration abgetrennt. Die Säure wird in den Prozeß zurückgeführt. Aus dem Filterkuchen kann das Plutonium durch geeignete Verfahren abgetrennt und gereinigt werden /5-6/.

5. Verfahrenskonzept

Für den Prozeß der Naßveraschung sind bisher eine Reihe von Varianten entwickelt worden bzw. befinden sich in der Entwicklung /8/. Sie unterscheiden sich in der Anwendung (Abfallart) und Zielsetzung.

Dem KfK-Verfahren /9/ liegt folgendes Konzept zugrunde:

a) Zur Erhöhung der Betriebssicherheit des Systems wurde die Hauptreaktion des Prozesses, die Oxidation des Abfalls, auf zwei unterschiedliche Abläufe verteilt, die zeitlich und örtlich getrennt voneinander realisiert werden:

   - Einrühren des Abfalls in kalte konzentrierte Schwefelsäure, um die organische Struktur zu verkohlen und

   - nachfolgende Oxidation der Produkte in Schwefelsäure bei 250°C mit Hilfe von Salpetersäure.
     Mit dieser Verfahrensweise soll erreicht werden, daß etwaige Fremdstoffe, die u.U. die Sicherheit des Prozesses der Oxidation gefährden könnten, wie z.B. Äthylenglykol, in der ersten Teilreaktion gefahrlos abreagieren.

b) Zur Erreichung eines hohen Durchsatzes wird der Abfall auf eine Partikelgröße von 3 mm zerkleinert und in den Reaktor unterhalb der Oberfläche der Reaktionssäure eingetragen.

c) Da die Oxidation des Abfalls und die Konversion des Plutoniumoxids in Plutoniumsulfat zeitlich sehr unterschiedlich sind, wurde aus Sicherheits- (hoher Pu-Bestand in der Anlage) und Kostengründen (großes Reaktorvolumen) ein Satzbetrieb realisiert.

d) Zur Reduktion der Menge an Sekundärabfall und Einhaltung der Abgasgrenzwerte werden die sauren Bestandteile des Abgases: Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, vollständig abgetrennt und Schwefel- und Salpetersäure in den Prozeß rückgeführt.

Im Vergleich zu den anderen Verfahren zeigt das KfK-Verfahren Unterschiede in der Vorbehandlung des Abfalls (Feinzerkleinerung und Herstellung einer Abfallschlämme aus Abfall und kalter Schwefelsäure), Rückhaltung von Chlorwasserstoff und Abtrennung des Pu-haltigen Rückstands.

6. Aktive Demonstrationsanlage

Dem Konzept, den Auslegungsdaten und den Apparatekonstruktionen lagen Betriebsergebnisse und Erfahrungen einer inaktiv betriebenen Versuchsanlage zugrunde.

Die Anlage wurde für einen Durchsatz von 10 kg Abfall pro Tag ausgelegt. Diese Kapazität ergab sich aus dem für die Anlage zur Verfügung stehenden Raum und der zu behandelnden Abfallmenge.

Die Kritikalitätssicherheit der Apparate entlang des Plutoniumpfades wurde durch die geometrische Anordnung gewährleistet.

6.1 Ringreaktor

Bedingt durch die unterschiedliche Reaktionskinetik und des Sedimentationsverhaltens von Abfall und plutoniumhaltigen Rückstand wurde ein Reaktor konstruiert, der einen schnellen Reaktionsablauf der Abfalloxidation und der Konversion des Plutoniumoxids zu Plutoniumsulfat ermöglicht (Vermeidung der Pu-Absetzung). Der Reaktor besteht aus Rohren der Nennweite von 40 bis 150 mm, die zu einem Ring der Armlänge 1 x 1 m geformt sind (Abb. 1). Er hat einen Inhalt von 15 l.

Er hat drei Betriebszonen: die Zugabe von Abfall und Salpetersäure im unteren Bereich eines der vertikalen Arme, die Heizungszone (Infrarot-Strahlungsheizung) über der Abfallzugabe und die Entgasungszone im oberen horizontalen Arm.

Die Entleerung des Reaktionsinhalts erfolgt durch ein im untersten Teil des Reaktors installiertes Ventil.

6.2 Aufbau

In Abb. 2 ist das vereinfachte Apparatefließbild der Anlage dargestellt. Sie besteht aus den folgenden Funktionseinheiten zur

- Herstellung einer Schlämme aus Abfall und kalter konzentrierter Schwefelsäure,
- Naßveraschung des Abfalls im Ringreaktor,
- Abscheidung von Schwefelsäuretröpfchen im Kondensator,
- Oxidation von NO und SO_2 und Abscheidung der Säuren HNO_3, H_2SO_4 und HCl (zwei Stufen),
- Abscheidung von restlichen Säuregasen im Alkaliwäscher,
- destillative Aufbereitung von Kondensat aus dem H_2SO_4-Tröpfchenabscheider und den Waschlösungen der zwei Waschkolonnen zur wiederverwendbaren Schwefel- und Salpetersäure,
- Trennung des plutoniumhaltigen Rückstands von der Reaktionssäure durch Druckfiltration.

6.3 Konstruktionsmaterial

Durch das Zusammenwirken von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bei 250°C im Reaktor kommen als Konstruktionsmaterialien nur Tantal, Glas bzw. emaillierter Stahl in Frage. Die Anlage wurde aus Glas, die Filtrationseinheit (chloridfreies Medium) aus Edelstahl gefertigt. Als Dichtung wurde Teflon (PTFE) verwendet. Kleinkomponente, wie z.B. Hüllrohre für Thermoelemente wurden aus Tantal gefertigt.

7. Ergebnisse

7.1 Verfahren

7.1.1 Produkte des Abfalls

Abgas

Tabelle 1 zeigt eine Auflistung der Produkte und deren Mengen. Bei oxidierenden Bedingungen reagiert die Kohlenstoffstruktur des Abfalls vorwiegend zu Kohlendioxid ab. Der Gehalt an Kohlenmonoxid ist kleiner als 2 Vol.-%. Pro 1 kg naßveraschten Abfall werden ca. 1 Nm^3 Abgas (gereinigt) gebildet.
Aus chlorhaltigen Abfällen, wie PVC und Neopren entsteht neben den Kohlenstoffprodukten Chlorwasserstoff. Vermutlich bildet sich auch Chlor (in ppm-Mengen), wie Untersuchungen des Kondensats aus dem gereinigten Abgas nach Verlassen der Anlage zeigten.

Feststoff

Der Feststoff besteht aus den anorganischen Bestandteilen des Abfalls, die je nach der chemischen Eigenschaft ggf. zu Sulfat umgesetzt wurden.

Die Feststoffmenge ist abhängig vom Chlorgehalt des Abfalls. Bei der Naßveraschung des plutoniumhaltigen Abfalls von Eurochemic fielen 320 g/kg Abfall an. Der entsprechende Chlorgehalt betrug ca. 12 Gew.-% (bei 30% Chlor im Abfall wurden 140 g Feststoff erhalten). Der durch Druckfiltration bei 8 bar und einem Filter von 10 µm Porenweite gewonnene Rückstand erscheint trocken. Er enthält jedoch 60-70 Gew.-% Schwefelsäure. Der unlösliche Feststoffanteil beträgt 15-30 Gew.-%.

Konversion des Plutoniumoxids zu Plutoniumsulfat

Die Löslichkeit von Plutoniumoxid in Mineralsäuren hängt entscheidend von der Temperatur ab, bei der es hergestellt wurde. Pu-Oxide, die bei Temperaturen höher als 850°C gesintert wurden, sind in kochender Salpetersäure (110°C) praktisch unlöslich /10/.

Das Pu-Oxid der Eurochemic-Abfälle wurde bei 450°C kalziniert. Nach 8 h unter den Bedingungen der Naßveraschung, jedoch ohne Zugabe von Salpetersäure, war es vollständig aufgelöst (Pu-Gehalt im unlöslichen Rückstand 0,1%).

Auch höher geglühte Pu-Oxide (700-800°C) wurden innerhalb von 12 h bei den oben genannten Bedingungen vollständig aufgelöst, wie Ergebnisse einer Betriebskampagne zum Aufschluß von plutoniumhaltigen Verbrennungsaschen zeigte /12/. Der Pu-Gehalt im unlöslichen Rückstand betrug ca. 1% des Gesamtplutoniums.

7.1.2 Verteilung von Säuren in den Abgasreinigungskomponenten

In Tabelle 2 ist die Verteilung der Säuren in den Komponenten der Abgasreinigung dargestellt.

Der im Kondensator integrierte Wärmetauscher kühlt das Abgas von 250°C auf ca. 45°C ab. Dabei kondensiert eine Mischsäure mit einer H^+-Ionenkonzentration von 10,3 M/l aus, die vorwiegend aus Schwefel- und Salzsäure besteht.

Im ersten Wäscher wird das Abgas durch Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung oxidiert. Die Säurekonzentration der Waschlösung ist wegen der Tendenz zum Austrag von Salpetersäure und Salzsäure in dem ersten Wäscher auf 6 M/l begrenzt. In diesem Wäscher wird der größte Teil der Salpetersäure und die restliche Schwefelsäure abgeschieden.

Im zweiten Wäscher ($H^+ \geq 4$ M/l), wird im Vergleich zu den vorangestellten Komponenten nur noch eine kleine Menge an Säure abgeschieden.

Überraschend war das Auftreten von beträchtlichen Mengen an Chlorid und Nitrat im Alkaliwäscher. Offensichtlich oxidiert das H_2O_2 nicht nur NO, sondern auch Chlorid, wobei das gebildete Chlor mit Stickoxid zu Nitrosylchlorid reagiert. Diese Verbindung zerfällt im alkalischen Medium unter Neutralisation zu Chlorid und Nitrit. Derartige Reaktionsabläufe sind bei den gegebenen Bedingungen begünstigt /13/.

Durch die Verwendung von Luft zur Oxidation der Abgase könnte verhindert werden, daß Chlorid bis in den Alkaliwäscher durchschlägt.

7.1.3 Sekundärabfall

Beim Betrieb der Anlage wurden feste und flüssige Sekundärabfälle gebildet. Wegen des Demonstrationscharakters der Anlage hat jedoch nur der flüssige Sekundärabfall einen gewissen Aussagewert hinsichtlich der Leistung des Verfahrens.

Da das aus den Abfällen freigesetzte Chlor in der Abgasreinigung als Salzsäure vollständig abgetrennt wird, bestimmt sein Gehalt im Abfall die Menge an Sekundärabfall.

Im Sekundärabfall befindet sich auch eine zur Salzsäure äquivalente Menge an Salpetersäure (azeotropes Gemisch).

In Tabelle 3 sind die produzierten Mengen an Sekundärabfall dargestellt /12/. Pro Kilogramm naßveraschten Abfall wurden 2,3 kg mit NaOH neutralisierter Sekundärabfall, gelöst in 12 l Wasser, erhalten. Achtzig Prozent davon entfiel auf die Säurerückgewinnung. Bei der Plutoniumfeinreinigung wurde pro Kilogramm Abfall 0,7 kg Salz, gelöst in 4 l Wasser, produziert.

Eine Reduktion dieser Sekundärabfälle um 2/3 ist möglich, wie inaktive Tests im Technikumsmaßstab und aktive Tests im Labormaßstab zeigten. Bei der Denitrierung des SalpeterSalzsäuregemisches aus der Säurerückgewinnung mit Ameisensäure konnte eine fast vollständige Zerstörung der Salpetersäure erzielt werden. Neben dieser Möglichkeit können auch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie z.B. destillative Aufarbeitung der Waschlösung aus dem 2. Abgaswäscher, den Sekundärabfall zusätzlich reduzieren. Auch beim Alkaliwäscher ist noch Entwicklungspotential vorhanden.

7.1.4 Medienverbrauch

In Tabelle 4 ist der Medienverbrauch aufgelistet.
Der spezifische Verbrauch an HNO_3 (55 Gew.-%) betrug im Mittel 5,6 l pro 1 kg naßveraschten Abfall.

Die spezifische Menge an rezyklierter Säure betrug 1,23 l/kg Abfall, das sind 22% des Verbrauchs. An Frischsäure wurde in das Gesamtsystem, das neben der Abfallnaßveraschung aus der Pu-Rezyklierung und Neutralisation des Sekundärabfalls besteht, 4,9 l/kg Abfall eingeführt (Lagerdaten).

Schwefelsäure ist neben dem Befüllen des Reaktors (mit Reaktorüberlaufsäure) hauptsächlich zur Herstellung der Abfallschlämme benutzt worden. Der Verbrauch war 4,5 l/kg Abfall. Gemäß Buchführung wurden 1,3 l/kg rezykliert. Der Frischsäurebedarf zum Ausgleich der Verluste (an plutoniumhaltigen Rückstand anhaftende Schwefelsäure 0,15 l/kg Abfall) betrug 1,1 l/kg.

Der Verbrauch an Wassserstoffperoxidlösung betrug 5,2 l/kg Abfall.

7.1.5 Verteilung der Alphaaktivität in der Anlage

In Tabelle 5 sind die spezifische Alphaaktivität der einzelnen Prozeßströme sowie der für jede Komponente berechnete Dekontaminationsfaktor dargestellt.

- Spezifische Alphaaktivität
  Die Menge an Plutonium ist entlang des Plutoniumpfades Reaktor-Filter mit bis $2{,}0 \cdot 10^{11}$ Bq pro kg Rückstand am höchsten. Die Konzentration an Pu = von 207 mg/l und Am = 40,7 mg/l führt zu der relativ hohen Alphaaktivität von $0{,}74 \cdot 10^{9}$ Bq/l im Filtrat.

  Bei den flüssigen Sekundärabfällen: Waschlösung des Alkaliwäschers und Kopfprodukt der Salpetersäureabtrennung sind die spezifischen Alphaaktivitäten kleiner $3{,}7 \cdot 10^{5}$ Bq/l und damit innerhalb der Grenzwerte für den sogenannten Warmwaste von Eurochemic.

Die Alphaaktivität des endgereinigten Abgases vor Eintritt in das Absolutfilter beträgt 0,37 Bq/m³.

- Dekontaminationsfaktoren (DF)
  Die höchsten DF's auf der Abgasseite wurden durch den Kondensator ($DF = 2{,}5 \cdot 10^3$) und Brinckfilter ($DF = 10^4$) erzielt. Zusammen mit den Wäschern konnte somit ein Gesamt-DF von höher 10^{10} erzielt werden.

  Auf der Seite der flüssigen Sekundärabfälle wurde für das Gemisch der Waschlösung aus dem Alkaliwäscher und Kopfprodukt aus der HNO_3-Rezyklierung ein Gesamt-DF von höher 10^6 erzielt.

7.2 Anlage

7.2.1 Kummulierter Abfalldurchsatz

In Abb. 3 ist der Abfall- und Plutoniumdurchsatz im Verlaufe des Betriebes der Anlage dargestellt. Drei charakteristische Betriebsphasen können unterschieden werden. In der Anfangsphase (bis Mitte 1983) wurde ein mittlerer Tagesdurchsatz von 3 kg Abfall erzielt und die Pu-Menge im Abfall betrug (5 g/kg). Die zweite Betriebsphase, die sich praktisch bis Juli 1984 erstreckte, war gekennzeichnet durch eine Reihe von Interventionen, hauptsächlich an der Komponente für die Feedzubereitung. In dieser Phase wurde ein mittlerer Abfalldurchatz von nur 2,5 kg/d erzielt. Nach Durchführung von kleinen Verbesserungen konnte in der dritten Betriebsphase der mittlere Tagesdurchsatz auf 4,5 kg bei einem Plutoniumdurchsatz von 37 g/d gesteigert werden.

Bei störungsfreiem Betrieb wurden Tagesdurchsätze bis 10,5 kg Abfall erreicht. Der maximale Tagesdurchsatz an Plutonium betrug 176 g.

7.2.2 Betriebserfahrungen

Der Betrieb war gekennzeichnet durch eine ausgezeichnete Leistung des Ringreaktors, was die Abfallumsatzrate und den Plutoniumoxid-Aufschluß

anbelangt und eine Reihe von Störungen hauptsächlich bei der Förderung der Abfallschlämme in den Reaktor. Die Störungen waren zurückzuführen auf die Verstopfung der Feedleitung durch Abfallpartikel bzw. Plutonium (bei inaktivem Testbetrieb nicht beobachtet). In vielen Fällen (126 von 184 Tagesbetriebssätzen) konnte die Verstopfung durch Verdünnung der Abfallschlämme mit Schwefelsäure behoben werden. In den anderen Fällen war ein Ausbau der Feedleitung notwendig.

7.2.3 Verhalten von Konstruktionswerkstoffen

Von besonderem Interesse ist der Konstruktionswerkstoff für den Reaktor. Glas zeichnete sich durch eine hohe Korrosionsresistenz aus. Allerdings ist dieses Material empfindlich gegen mechanische und thermische Beanspruchung. Insgesamt 28 mal wurden in der Anlage Glaskomponenten ausgetauscht, davon 2 mal der gesamte Reaktor.

Ergebnisse von Untersuchungen von Korrosionserscheinungen an Tantalteilen bestätigten, daß dieser Werkstoff sowohl WIG-geschweißt wie auch vorgespannt keine spezifische Korrosion im oben genannten Reaktionsmedium aufweist. Der festgestellte Flächenabtrag nach 3205 h Expositionszeit bei 250°C lag innerhalb der Maßtolerenz für das Halbzeug. Daraus errechnet sich ein Flächenabtrag von maximal 0,1 mm/a.

Bei Teflon konnte nach 270 h Expositionszeit im plutoniumhaltigen Medium der Naßveraschung und Einwirkung von Alphastrahlung von rund 1 Joule pro cm^2 exponierter Fläche keine strahleninduzierte Wirkung festgestellt werden.

8. Zusammenfassung

Mit der Naßveraschung von 800 kg Abfall und Rückgewinnung von 6,3 kg Plutonium in einer halbtechnischen Anlage konnte die Eignung des Verfahrens und der Anlagenkomponenten für die Behandlung von brennbaren hoch-plutoniumhaltigen Abfällen nachgewiesen werden.

Mit dem eigens für dieses Verfahren konstruierten Reaktor konnten hohe Umsatzraten an Abfall und Plutonium erzielt werden.

Durch die erzielten Dekontaminationsfaktoren für das gereinigte Abgas von 10^{10} und für die flüssigen Sekundärabfälle von höher 10^{6} sind die Forderungen der belgischen Genehmigungsbehörde bei weitem erfüllt worden.

Pro 1 kg naßveraschten Abfall wurden 2,3 kg Sekundärabfall erhalten. Eine Reduktion auf 1,3 kg ist bei Hinzuschaltung eines einfachen Prozeßschrittes im halbtechnischen Maßstab nachgewiesen worden (Denitrierung).

Der Demonstrationsbetrieb war durch eine Reihe von Störungen im Bereich der Feedzubereitung gekennzeichnet. Diese Störungen waren anlagenspezifisch. Durch Änderung der Konstruktion können sie - wie in inaktiven Tests nachwiesen - behoben werden.

Der für den Reaktor verwendete Werkstoff Glas verursachte Probleme wegen seiner mechanischen und thermischen Empfindlichkeit.

Tantal, das als Werkstoff für Kleinteile verwendet wurde, kann - wie Korrosionsuntersuchungen gezeigt haben - für die Herstellung des Reaktors verwendet werden.

9. Literatur

/ 1/ W. Stoll, V. Schneider, F. Ledebrink;
Alpha Waste Arisings in Fuel Fabrication; Proceedings of a CEC Seminar an the Acid Digestion Process for Radioactive Waste, Geel, Belgium, 28. Sept. 1982

/ 2/ B.L. Perkins;
Inicineration Facilities for Treatment of Radioactive Wastes: a Review, LA-6252, (1976)

/ 3/ T.C. Johnsen;
Recovery of Plutonium form Incinerator Ash at Rocky Flats, RFP-2520, (1976)

/ 4/ F.W. Ledebrink, J.D. Willkins, H. Wieczorek, G. Gasparini;
Plutonium Recovery from Alpha Waste; Proceedings of the Second European Community Conference an Radioactive Waste Management and Disposal, Luxemburg, April 22-26, 1985

/ 5/ R. Swennen, H. Cuyvers, J. van Geel;
The Treatment of Alpha Waste at Eurochemic by Acid Digestion - Feed Pretreatment and Plutonium Recovery; Proceedings of the CEC-Seminar on the Acid Digestion Process for Radioactive Waste, Geel, Belgium, September 28, 1982

/ 6/ B. Stojanik, H.-D. Greiling, K.H. Lieser;
Auflösung von Plutoniumdioxid bei der Naßverbrennung von plutoniumhaltigen Abfällen mit Schwefelsäure und Verfahren zur Abtrennung von Plutonium aus schwefelsauren Lösungen
BMFT-FB-K 85-001, (1985)

/ 7/ R.E. Lerch;
Acid Digestion of combustible Wastes: A Status Report, HEDL-TME 75-5, (1975)

/ 8/ R.E. Lerch, C.R. Allen, A.G. Blasewitz, E. Meastas;
Acid Digestion of Combustible Nuclear Wastes, Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 2, pp 265 - 277, 1981

/ 9/ R. Swennen, H. Wieczorek;
Treatment of combustible alpha waste at Eurochemic using acid digestion and a plutonium recovery process,
IAEA-CN-43/44, Vienna 1984

/10/ Th. Dippel, W. Bähr;
Dissolution of Plutonium Oxide of FBR-fuels by Nitric Acid, Rep. KfK 673, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1967)

/11/ R. Swennen;
Verification of Measured Quantities of Plutonium in Solid Wastes, EUR, 1976

/12/ R. Swennen;
pers. Mitteilung

/13/ M. Mandic, H. Wieczorek;
Chemical Reactions in the Acid Digestion Process of Chlorinated Organic Materials (in press)

Anlage zu den Abbildungen und Tabellen

Abb. 1: Ringreaktor zur Naßveraschung von Alpha-Abfällen
Höhe = Breite = ca. 100 cm

Abb. 2: Aktive Demonstrationsanlage ALONA
Apparatefließbild, vereinfacht

Abb. 3: Kummulierter Abfall- und Plutoniumdurchsatz
während des aktiven Demonstrationsbetriebes

Tabelle 1: Produkte der Naßveraschung von Alpha-Abfällen

Tabelle 2: Verteilung von Säuren in den Komponenten
der Abgasreinigung

Tabelle 3: Produzierter Sekundärabfall bei der Naßveraschung
von Alpha-Abfällen

Tabelle 4: Medienverbrauch bei der Naßveraschung von Alpha-Abfällen

Tabelle 5: Verteilung der Alpha-Aktivität in der Anlage und er-
zielte Dekontaminationsfaktoren

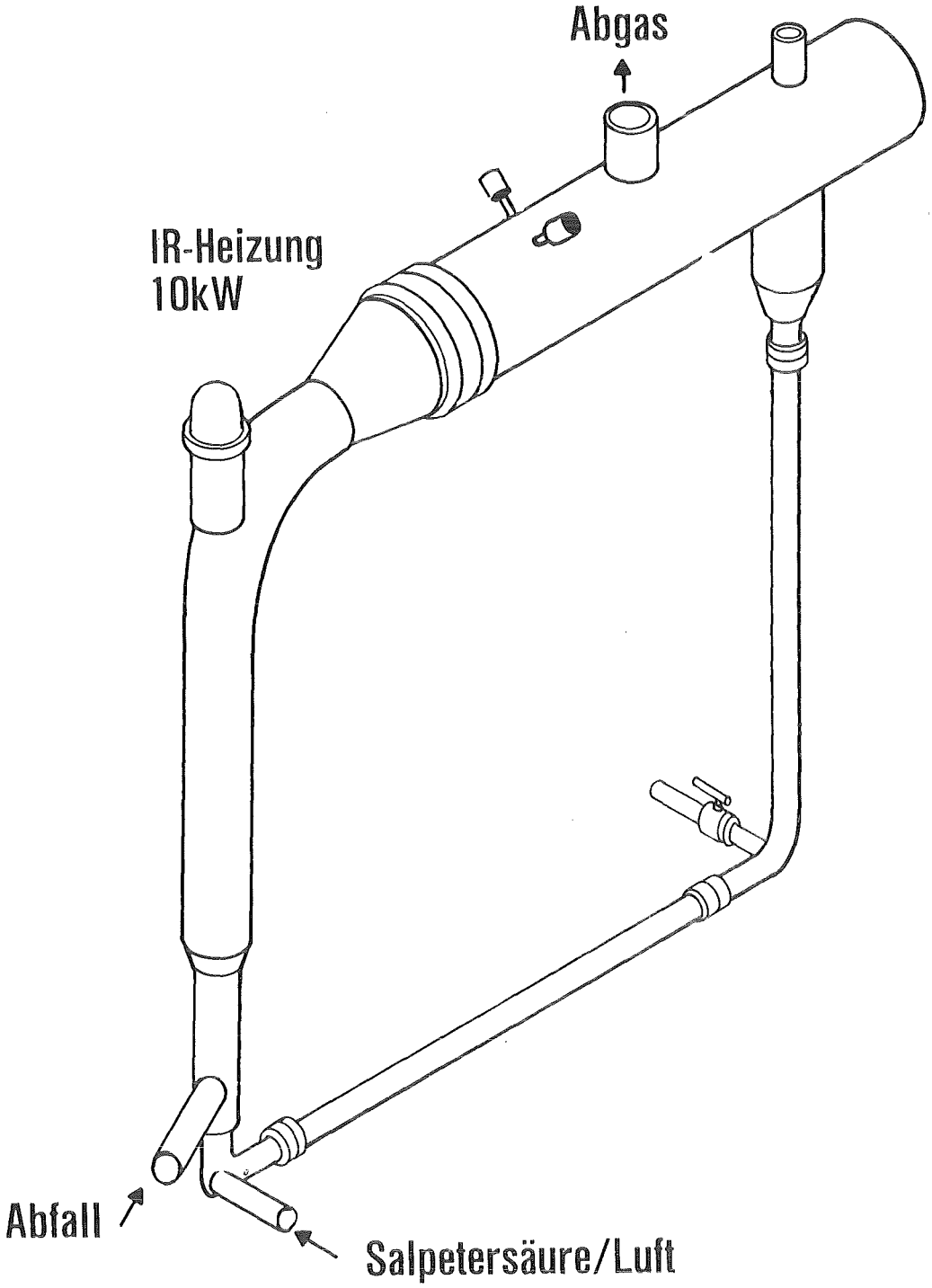


Abb. 1

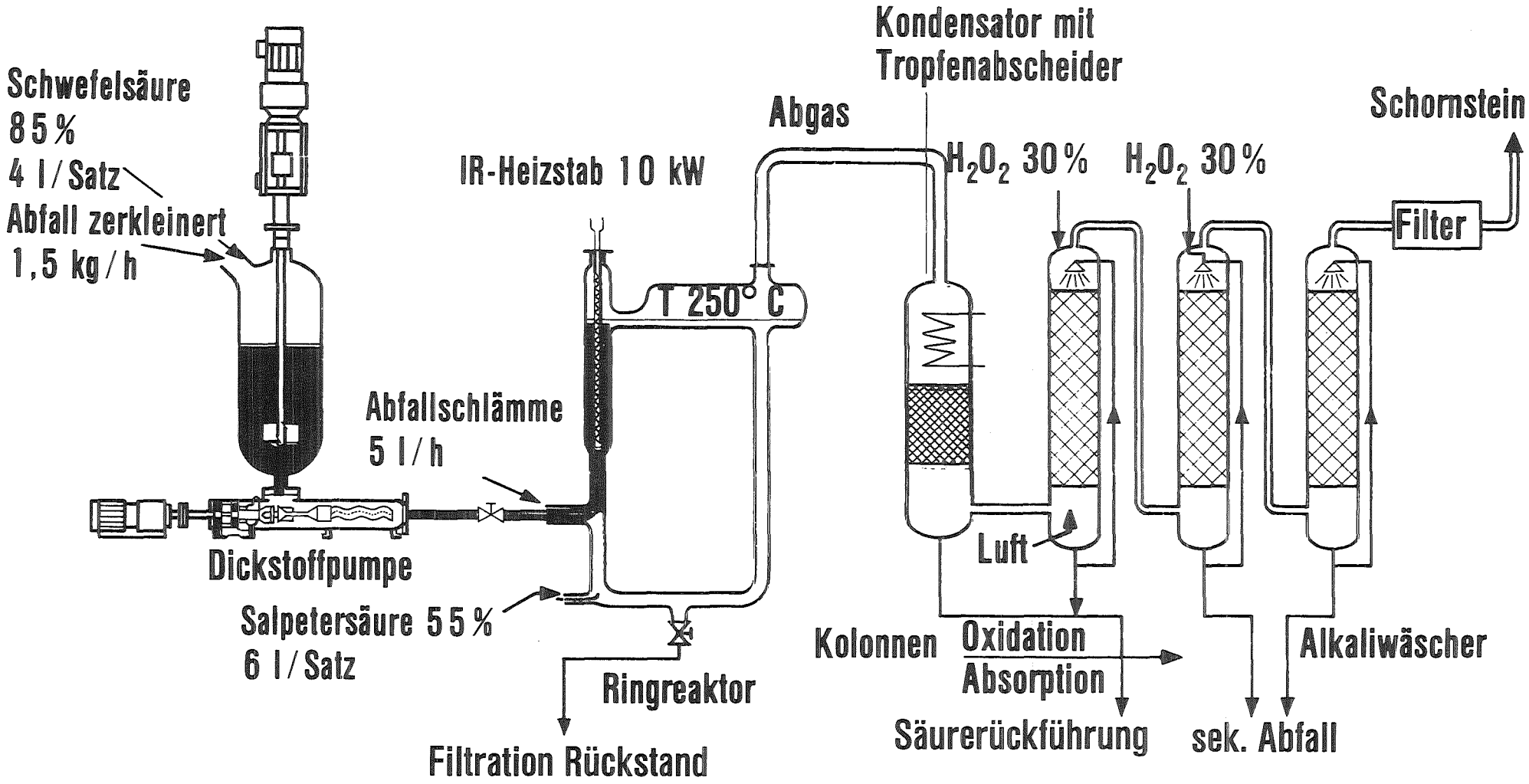


Abb. 2

Aktive Versuchsanlage ALONA

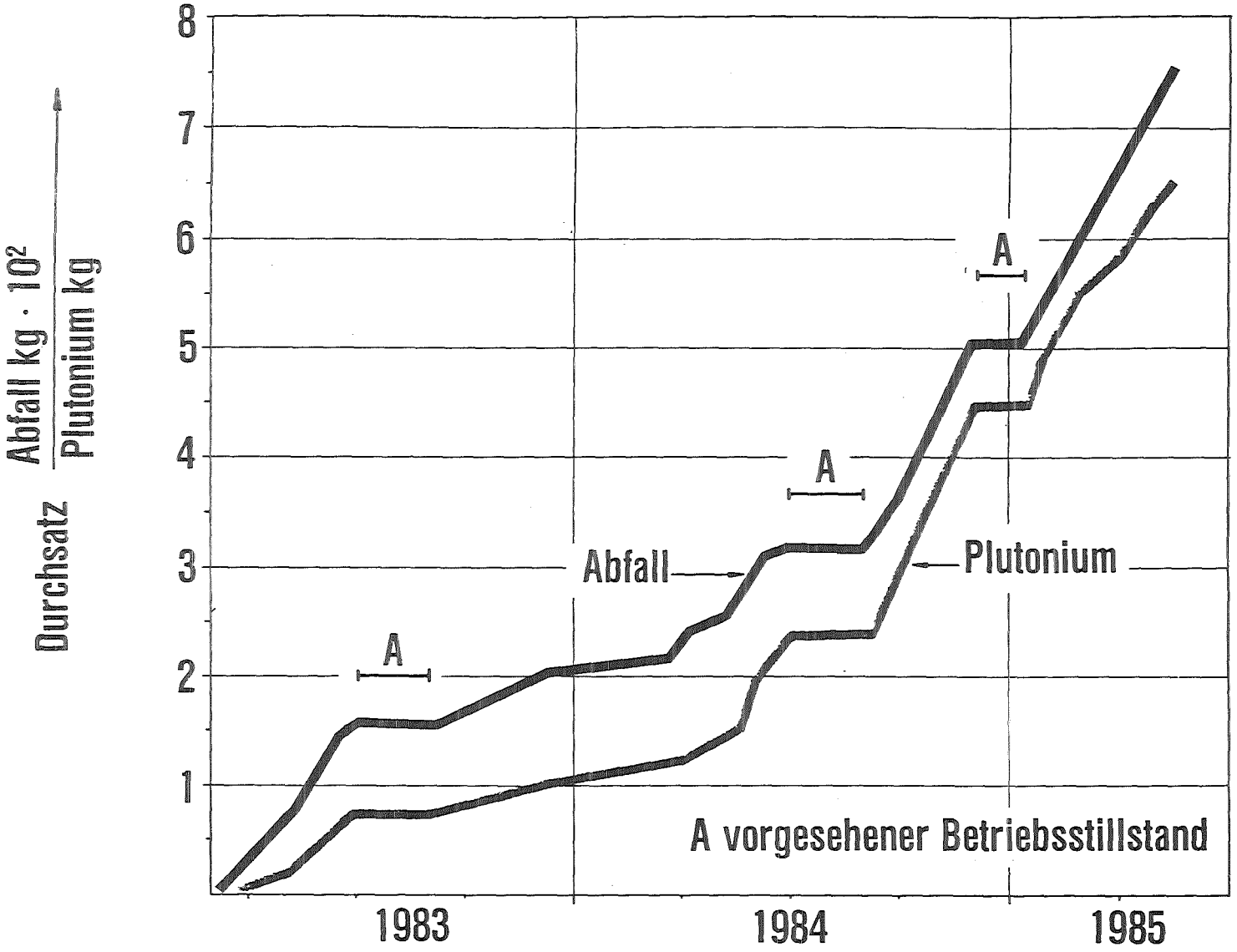


Abb. 3 **Anlage ALONA Verlauf des aktiven Demonstrationsbetriebs**

Abgas gereinigt:

– Menge	1 Nm^3/kg Abfall
– Qualität	CO_2, CO 2 %, N_2O 2 %, brennbare Gase < 5 %
– α-Aktivität	0.37 Bq/m^3 (β/γ=0.18 Bq/m^3)

Feststoff:

Menge	320 g/kg Abfall
– unlösl. Rückstand	53 g/kg Abfall (16 %)
– H_2SO_4 aufhaftend	190-220 g/kg Abfall (60-70 %)
– Kationen	Al > Si > Fe > Zu > Mg
– Plutonium (Verlust im unlösl. Rückstand)	0.7 (0.9)* %

* Pu-haltiger Verbrennungsrückstand von Alpha-Abfällen

Naßveraschung von Alpha-Abfällen von Eurochemic Mol/Belgien

Tab. 1

Verteilung von Säuren in der Abgasreinigung

Art \ %	Kondensator	1. Wäscher	2. Wäscher	Alkaliwäscher	Verluste
H_2SO_4	86	8	1	–	5[1)]
HNO_3	13	55	2	2	28[2)]
HCl[3)]	47	2	3	30	–

1) im Pu-haltigen Rückstand
2) als N_2O ins Abgas
3) Anfall beim gesamten Betrieb 98.5 kg = 13 Gew.-% des Abfalls

Tab. 2 **Anlage ALONA, aktiver Betrieb**

Flüssiger Sekundärabfall (bezogen auf 1 kg Abfall)

	Volumen l/kg	Salzfracht*) kg/kg
Säurerückgewinnung	8.0	1.85 (80 %)
2. Abgaswäscher	0.5	0.20 (9%)
Alkaliwäscher	3.5	0.25 (11 %)
	Σ 12.0	Σ 2.30
Pu-Rückgewinnung	4.0	0.7

*) als Natriumsalz

Tab. 3 **Anlage ALONA, aktiver Betrieb**

HNO_3 (55 Gew.-%)	
– Verbrauch für die Naßveraschung von 1 kg Abfall	5.6[1] (4.8)[2] l
davon:	
–rezyklierte Säure	1.23 l
– Frischsäure	4.9[3] l
H_2SO_4 (85 Gew.–%)	
– Verbrauch für die Naßveraschung von 1 kg Abfall	4.5[1] l
davon:	
– rezyklierte Säure	1.3 l
– Filtrat	2.3 l
– Frischsäure	1.1 l
H_2O_2 (30 Gew.-%)	
– Verbrauch für die Naßveraschung von 1 kg Abfall	5.2[1] (4.7) l

1) arithmetischer Mittelwert über die gesamte Betriebskampagne

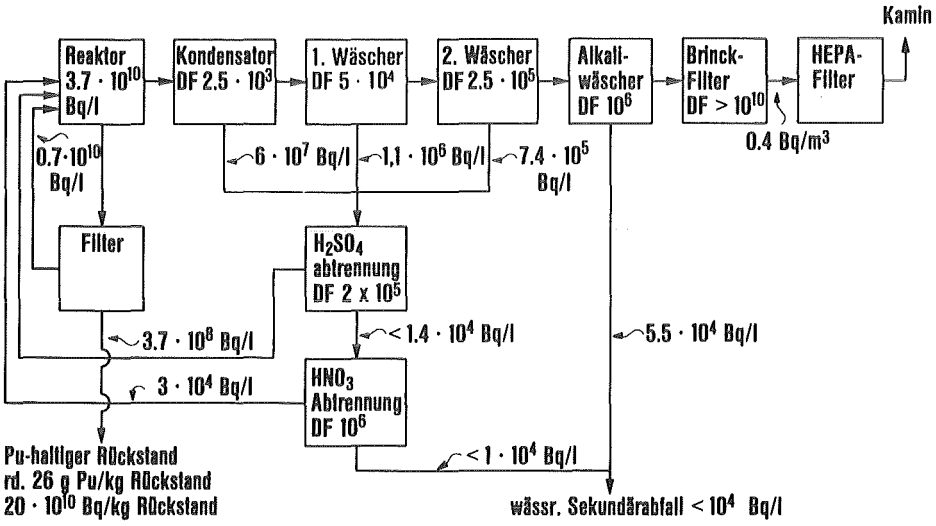
2) Werte in Klammern: inaktiver Testbetrieb

3) Verbrauch des Gesamtsystems, einschl. Pu-Rückgewinnung

KfK

Anlage ALONA, aktiver Betrieb, Medienverbrauch

Tab. 4



Anlage ALONA, Deko-Faktoren und Verteilung der Alpha-Aktivität

Tab. 5

PWA-Statusbericht 1986

Ergebnisse aus dem Betrieb der Bündelschere

Peter Kunze, Werner Kirsch

Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe,
Betriebsgesellschaft mbH, Postfach 1263,
7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

1. Einleitung

In der geplanten Deutschen Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf soll die mechanische Zerkleinerung der Brennelemente vor dem Extraktionsprozeß in einer Bündelschere erfolgen.
Scheren dieses Typs, die in der Lage sind, ganze Brennelementbündel ohne Vorzerlegung direkt zu zerschneiden, wurden u.a. in den USA, in England, Italien, Japan und nicht zuletzt in Frankreich erfolgreich eingesetzt.
Die Versuchsanlage der WAK in Karlsruhe arbeitet dagegen mit einer Einzelstabschere, der eine Zerlegung der BE vorausgeht.

Da das ausländische Know-how auf dem Gebiet der Bündelschere direkt nicht zur Verfügung stand, wurde - aufbauend auf den Erfahrungen der WAK und gefördert von BMFT - ein solcher Scherenprototyp in Zusammenarbeit mit der Firma Thyssen Henschel entwickelt und gebaut.

Im Technikum für Komponentenerprobung, der TEKO in Karlsruhe, wird diese Bündelschere im Auftrag der DWK in einem mehrjährigen Versuchsprogramm verfahrenstechnisch und maschinentechnisch getestet.

2. Versuchsgut (Abb.1)

Als Versuchsgut stehen Dummy-Brennelemente vom Typ SWR und DWR zur Verfügung. Sie ähneln in ihrem Schnittverhalten, wie umfangreiche Vorversuche gezeigt haben, den abgebrannten Brennelementen.
Um darüber hinaus auch Langzeittests machen zu können, die insbesondere Aufschluß über den Verschleiß an den Gleitleisten, an der Hydrauliksteuerung und an den Hydraulikzylindern liefern sollten, wurden zusätzlich Stabbündel aus Baustahl St 37 geschnitten.

3. Bündelschere (Abb.2)

Die Bündelschere wird in der Aufarbeitungsanlage in einer Heißen Zelle mit Fernbedienung eingesetzt. Die Schere besteht aus einem horizontal angeordneten Magazin, das die Brennelemente aufnimmt und schrittweise dem Messer zuführt. Dieses schneidet die Brennstäbe in 5 cm lange Abschnitte, die durch ein Fallrohr in Richtung Auflöser fallen.
Zwei Vorverdichter fixieren die Brennstäbe während des Schneidens. Die Vorverdichter und das Messer werden horizontal von Hydraulikzylindern bewegt. Die Bündelschere kann Brennelemente mit und ohne Endstücke zerschneiden.

4. Untersuchungsschwerpunkte und Ergebnisse

Die Schwerpunkte des Erprobungsprogramms waren die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen. Dabei wurden sowohl DWR- als auch SWR-Dummy-Brennelemente mit Porzellanpellets sowie Stabbündel aus Baustahl als preiswertes Simulat geschnitten.

4.1 Messerauswahl (Abb.3)

Aus vier verschiedenen Messerformen wurde ein Messer nach folgenden Kriterien ausgesucht:

- Schnittkraft
- Schnittgutgröße
- Öffnungsquerschnitt der Brennstababschnitte

Das erste untersuchte Messer hatte eine um 11° gegen die Vertikale geneigte Schneide. Im Abstandshalterbereich der DWR-Dummy-BE überstiegen die Schnittkräfte bei weitem das Leistungsvermögen der Schere von 3 MN.
Von drei weiteren Messertypen mit abgestuften Messerschneiden wurde ein einmal gestuftes Messer ausgewählt, dessen zweite Schneide gegenüber der ersten Schneide um 70 mm zurückversetzt ist. Alle nachfolgenden Ergebnisse beziehen sich auf diesen Messertyp.

4.2 Betriebsdaten (Abb.4)

Seit Inbetriebnahme der Bündelschere im Frühjahr 1983 bis Ende 1984 wurden insgesamt 9 Versuchskampagnen durchgeführt.
Dabei wurden etwa 22000 Lastschnitte ausgeführt, bei denen ca. 150 t Brennstoffäquivalent geschnitten wurden.

4.3 Umrüsten der Schere für SWR- und DWR-BE

Die ursprüngliche Ausrüstung der Bündelschere sieht vor, beim Schneiden von SWR-Brennelementen die Schere umzurüsten. In der dritten Versuchskampagne konnte gezeigt werden, daß die SWR-Brennelemente auch in der DWR-Ausrüstung der Bündelschere erfolgreich geschnitten werden können. Dies gilt sowohl für das Schneidverhalten des Brennelementbündels wie auch für das Schnittgut.

4.4 Schnittkräfte (Abb.5)

Die Schere kann Schnittkräfte bis zu 3 MN erzeugen. Die erforderlichen Schnittkräfte unterscheiden sich sehr stark, je nach Brennelementtyp und Schnittlage (Pelletbereich und Abstandshalter). Die erforderlichen Schnittkräfte sind für DWR-BE am größten. Die Schnittkräfte stiegen zu Beginn des Betriebes um ca. 15 % an. Sie blieben dann sowohl im Abstandshalterbereich (DWR-BE ca. 2,8 MN), als auch im Pelletbereich (DWR-BE ca. 1,6 MN) weitgehend konstant.

4.5 Messerverschleiß (Abb.6)

Der Messerverschleiß beeinflußt die Standzeit bzw. den Messerwechselzyklus.
Das Stufenmesser und das feststehende Gegenmesser zeigen über die gesamte Betriebszeit nur einen geringen, gleichmäßigen Verschleiß. Nach dem Schneiden von 150 t Brennstoffäquivalent liegt der Gewichtsverlust beim Messer bei weniger als 40 g und beim Festmesser bei ca. 20 g. Dies sind 0,16 bzw. 0,08 % ihres Gesamtgewichtes.
Die Standzeit der Messer kann noch nicht abschließend beurteilt werden. Trotz gerundeter Messerkante nach dem Schneiden von 150 t Brennstoffäquivalent wurde noch eine gute Schnittqualität festgestellt.

4.6 Gleitleistenverschleiß (Abb.7)

Der Messerschlitten ist auf selbstschmierenden Gleitleisten gelagert. Der Gleitleistenverschleiß ist sehr gering. Den höchsten Verschleiß hat die Leiste 1, Messerseite, Messerschlittenunterseite, mit etwa 5 g nach 150 t Brennstoffäquivalent. Den geringsten Abrieb hat die Leiste 1, Reihe 4, Messerseite, Messerschlittenoberseite mit weniger als 1 g. 1 g Verschleiß entspricht im Durchschnitt einer Dickenabnahme von 5 µm. Ein Wechseln der Gleitleisten wird nach einem Abrieb von 5 mm notwendig, d.h. nach etwa 1 kg Gewichtsverschleiß. Dieser Verschleiß wäre für die am stärksten beanspruchte Leiste theoretisch nach etwa 30 000 t geschnittenem Brennstoffäquivalent erreicht.

4.7 Gleitleistentemperatur

Die Gleitleistentemperatur kann Aufschluß über die Reibverluste in der Messerträgerlagerung liefern.
Anhand von Temperaturmeßstreifen konnte keine Temperaturerhöhung über 37°C festgestellt werden.

4.8 Öffnungsquerschnitte des Schnittgutes (Abb.8 und 9)

Ein ausreichender freier Querschnitt der Brennstabhülsen ist für den Zutritt der Lösesäure wichtig. Wenn die freien Querschnitte über 25 % des ursprünglichen Kreisquerschnittes liegen, wird dadurch keine Verlängerung der Auflösezeit verursacht. Es wurden keine Hülsen gefunden, die auf beiden Seiten ganz geschlosen waren. Einige Hülsen waren auf einer Seite geschlossen und hatten auf der anderen Seite einen offenen Querschnitt von 25 %. 27 % der SWR- und 44 % der DWR-Hülsen waren auf beiden Seiten zu 100 % offen.
Ein negativer Einfluß auf die Auflösezeit des Brennstoffes aus den Hülsen ist durch die erreichten Öffnungsquerschnitte der Hülsen nicht zu erwarten.

4.9 Schnittgutgröße

Bei Schnitten im Abstandshalterbereich können größere, vom Abstandshalter zusammengehaltene Hülsenpakete entstehen.
Durch das ausgewählte Stufenmesser werden diese Hülsenpakete jedoch weiter zerkleinert.
Die größten Bruchstücke eines DWR-Abstandshalterpaketes haben die Abmessungen 50 x 130 x 140 mm. Ein Verstopfen des Fallrohres oder des Auflöserkorbes ist somit nicht zu befürchten.

4.10 Längere Stababschnitte (Abb.10)

Beim Schneiden eines Brennelementes können einzelne, längere Stababschnitte nach dem Schneiden des letzten Abstandshalters in den Auflöser fallen. Dabei unterscheidet sich die Länge je nachdem, ob mit oder ohne Kopfstück geschnitten wird.
Die meisten Stäbe sind dabei 10-25 cm lang und enthalten keinen Brennstoff (Plenumbereich).

4.11 Späneanteil (Abb.11)

Beim Schneiden der Brennelemente entstehen, insbesondere auch im Abstandshalterbereich, Metallspäne, die in den Auflöserkorb und z.T. auch in die Feedlösung gelangen.
Pro Tonne geschnittenem Brennstoffäquivalent erhält man ca. 4,3 kg Zirkaloyspäne , die kleiner als 8 mm sind.
75,7 Gew % der Späne liegen in der Siebfraktion von 8-2,5 mm, 13,6 Gew % liegen zwischen 2,5 und 1,6 mm 6,6 Gew % zwischen 1,6 und 1 mm und 4,1 Gew % liegen unter 1 mm.

4.12 Staubanfall im Scherengehäuse (Abb.12)

Beim Schneiden der Brennelemente wird aus den offenen Brennstäben Staub freigesetzt. Dieser fällt teilweise zwischen Messer und Scherengehäuse und muß in den Auflöser geleitet werden.
Der Staubanteil liegt bei porzellangefüllten DWR-Brennelementen bei etwa 1 %, bei SWR-Brennelementen bei 0,8 - 2 %.

4.13 Plenumschnitte

Im Plenumbereich erzeugt die Bündelschere leere, an beiden Enden weitgehend verschlossene Hülsen. Durch Kochversuche, die eine Haupt- und eine Nachauflösung simulieren, wurde die Wasseraufnahme in den Hülsen ermittelt.

Die Flüssigkeitsaufnahme in den Plenumschnitten der DWR-Brennelemente beträgt aus der simulierten Hauptauflösung 2,6 l Flüssigkeit, bezogen auf eine Auflösercharge von 1 t Brennstoff. Bei SWR-Brennelementen sind es 1,2 l Flüssigkeit.

Daraus lassen sich folgende Brennstoffverluste im Plenumbereich abschätzen:

0,09% für DWR-BE

0,04% für SWR-BE

4.14 Optimierung des Stufenmessers

Die genaue Analyse des Kraftverlaufs beim Schnitt zeigte, daß die Schnittkräfte der zweiten Schneide um 30% größer sind als an der ersten Schneide des Stufenmessers.
Durch eine Variation der Messerform konnten die Schnittkräfte erfolgreich vergleichmäßigt werden. Gleichzeitig vermindert sich die maximale Schneidkraft z.B. beim Abstandshalterschnitt des DWR-Dummy-Brennelementes von ca. 2,8 auf 2,1 MN.
Das neue Stufenmesser hat eine Stufenhöhe von 80 mm, wobei die beiden Schneiden gleich lang sind.

5. Weiteres Vorgehen

Während der Erprobung der Prototyp-Bündelschere haben sich einige betriebs- und hantierungstechnische Punkte gezeigt, die durch konstruktive Änderungen verbessert werden können. Diese sind z.B. die Staubabführung, die Vorverdichter, die Leckluftmenge und nicht zuletzt die Fernhantierungstechnik. Diese Änderungen sind in einem Maßnahmenkatalog zusammengefaßt. Die Konstruktionsentwürfe liegen vor. 1986 wird die Bündelschere gemäß diesen Änderungen umgebaut. Im Jahr 1987 soll dann der Erfolg dieser Maßnahmen nachgewiesen werden.

Schon jetzt kann aufgrund der erarbeiteten Ergebnisse gesagt werden, daß die Entwicklung der deutschen Bündelschere erfolgreich war.

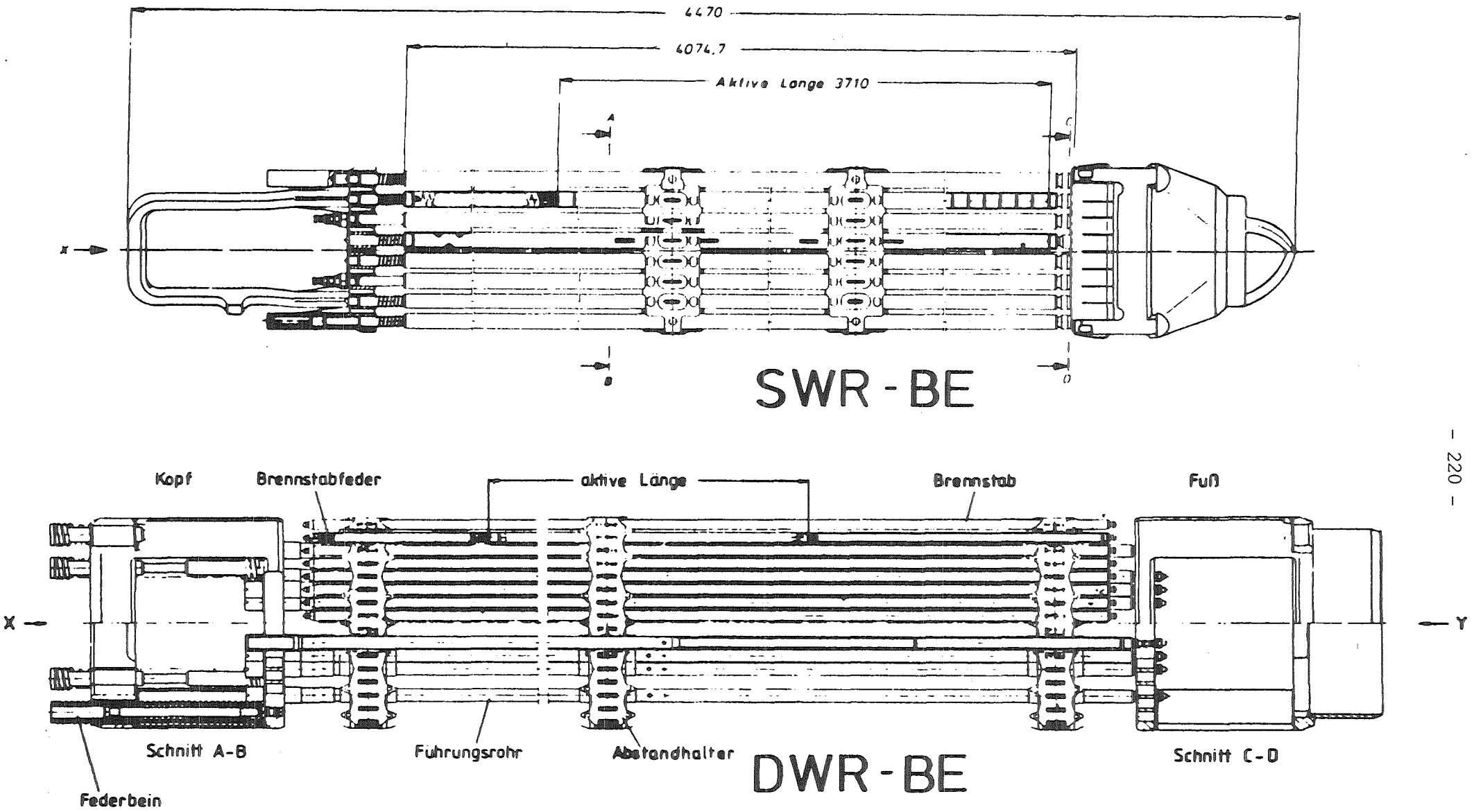
6. Literatur

/1/ W. Kirsch, P. Kunze
Versuchsbericht der Schnittkampagen I
BÜS-Teststand
WAK interner Bericht

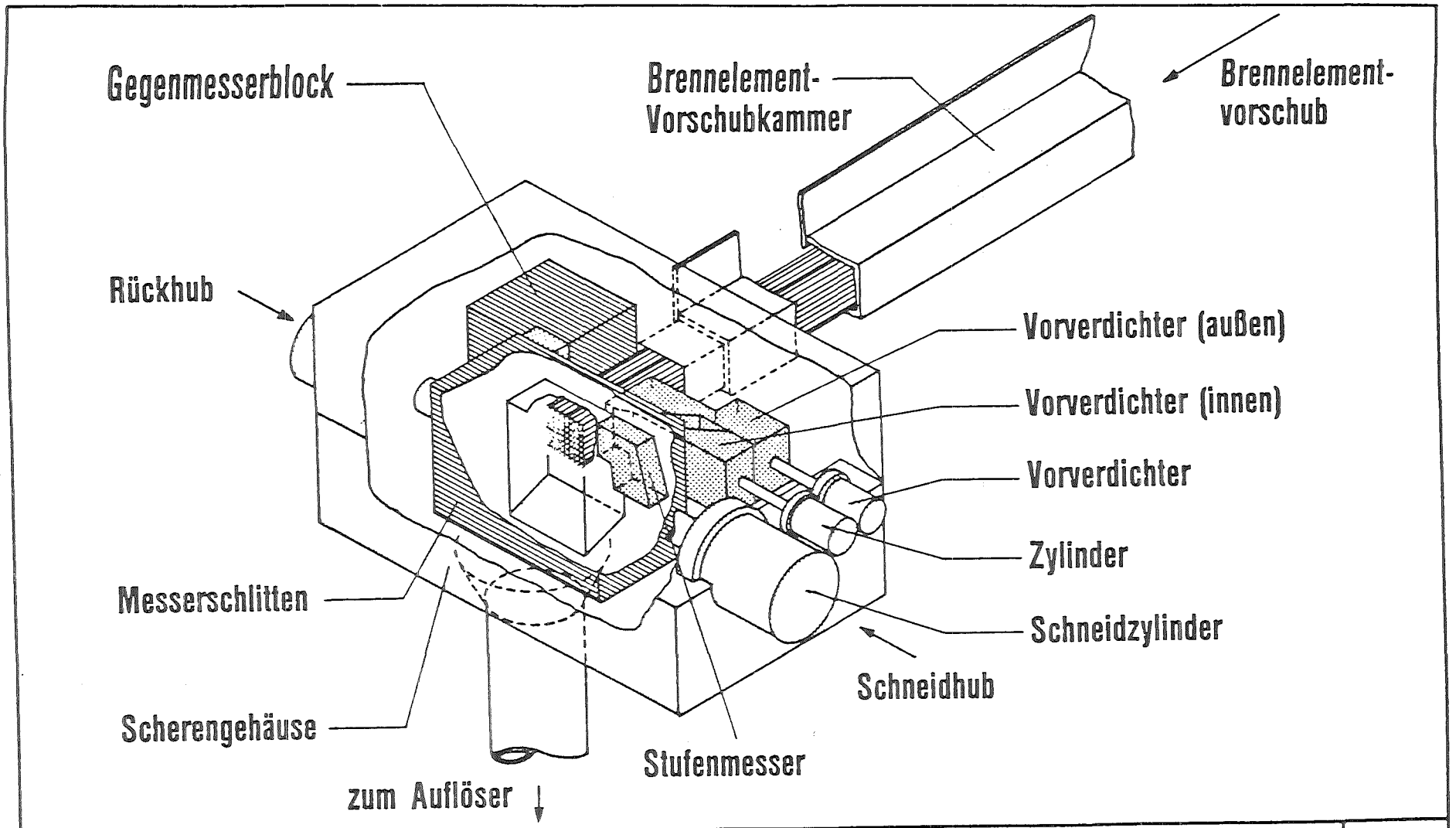
/2/ W. Kirsch
Versuchsbericht der Schnittkampagne II
BÜS-Teststand
WAK interner Bericht

/3/ W. Kirsch
Erfahrungsbericht I Bündelscherenteststand
WAK interner Bericht

/4/ W. Kirsch
Versuchsbericht der Schnittkampagnen
I-IV/84 BÜS-Teststand
WAK interner Bericht



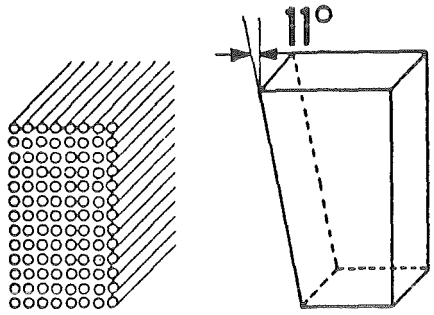
WAK	Leichtwasserreaktor - Brennelemente	WAK Bericht	
		Abb.: 1	
		gez / gepr	Zeichnungsnummer:



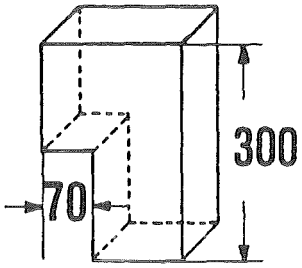
WAK

Bündelscherenkonzept mit Doppelzylinder Messerantrieb

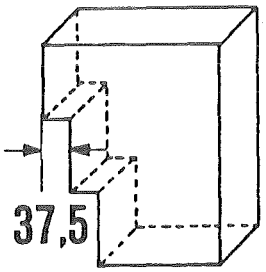
Abb. 2
2/86



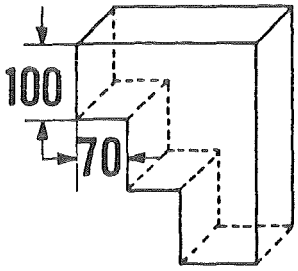
Messertyp I (Schrägmesser)



Messertyp II (1-stufig)



Messertyp III (2-stufig)



Messertyp IV (2-stufig)

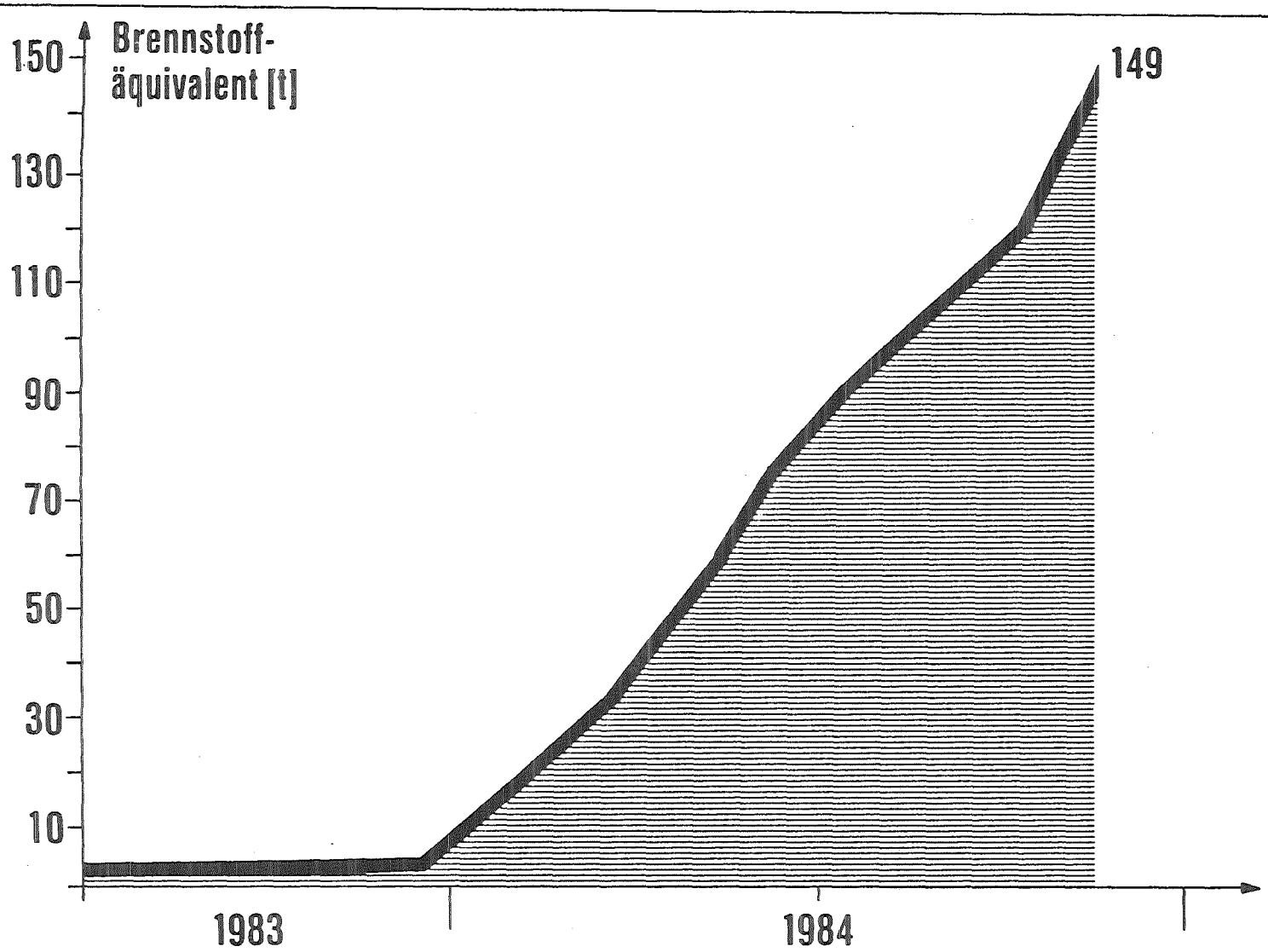
	Schnittkräfte in MN Messertyp			
	I	II	III	IV
DWR / Pelletbereich	2,4	1,6	1,5	1,1
DWR / Abstandshalter	4,6	2,5	2,7	1,7

WAK

Bündelschere, verschiedene Messertypen und Schnittkräfte

Abb. 3

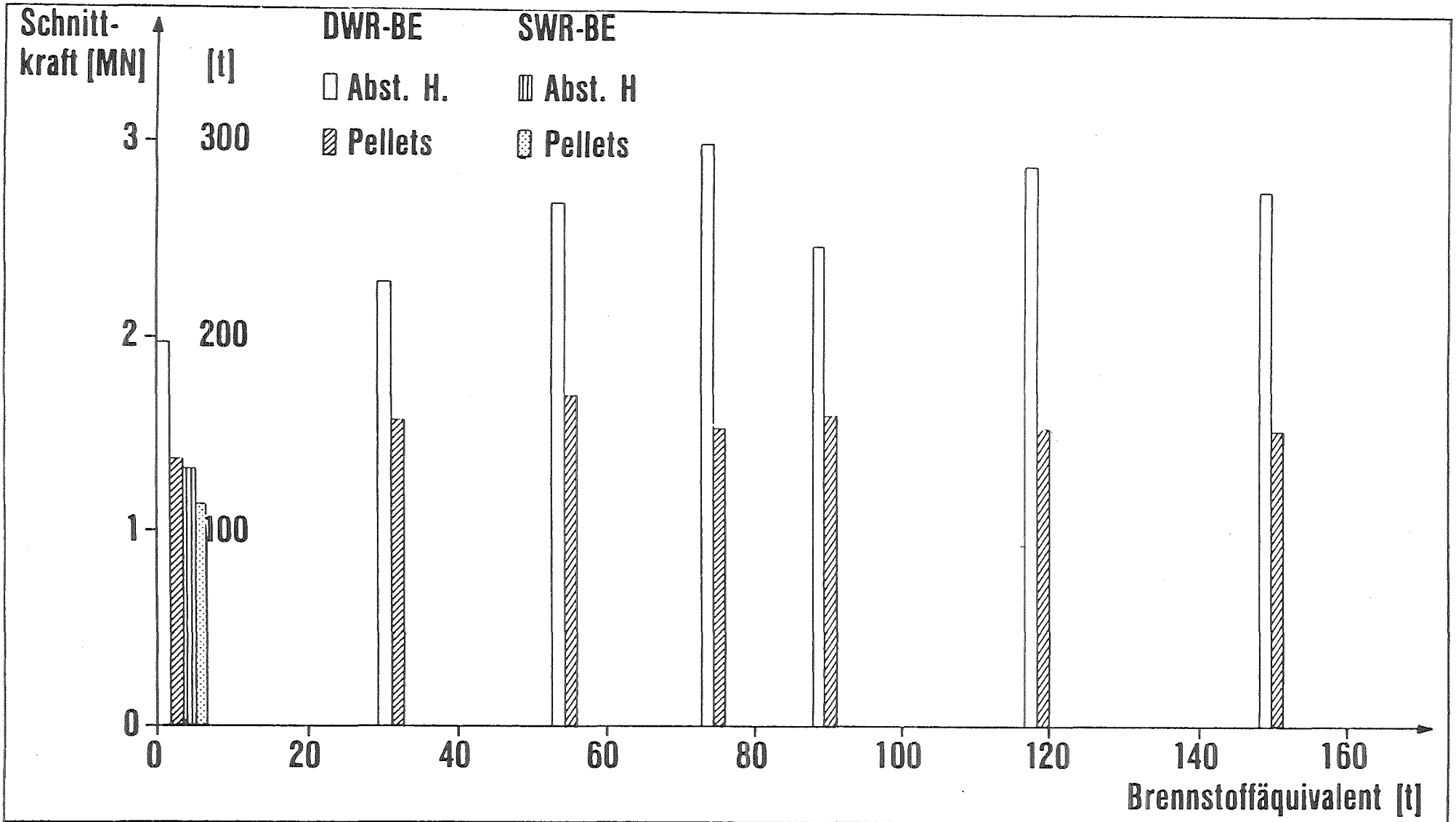
2/86



WAK

Bündelschere: geschnittenes Brennstoffäquivalent

Abb. 4
2/86

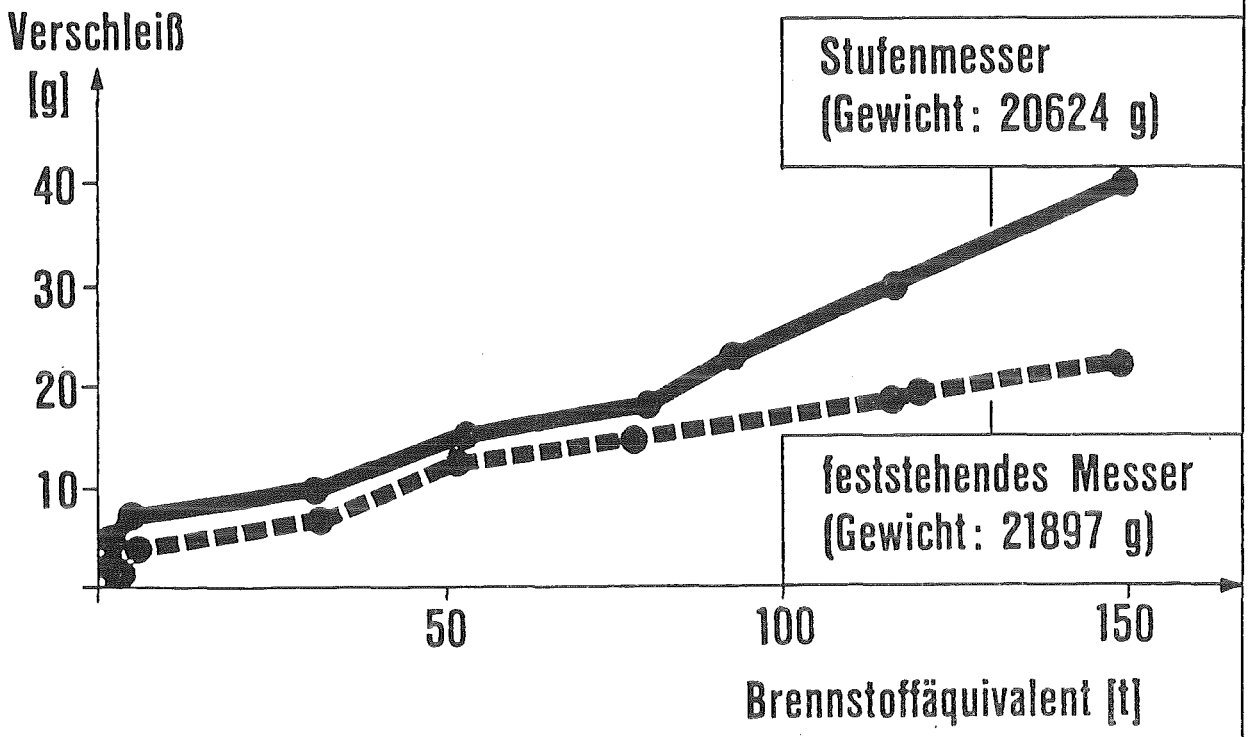


WAK

Bündelschere: Entwicklung der Schnittkräfte als Funktion der geschnittenen Brennstoffmenge

Abb. 5

2/86

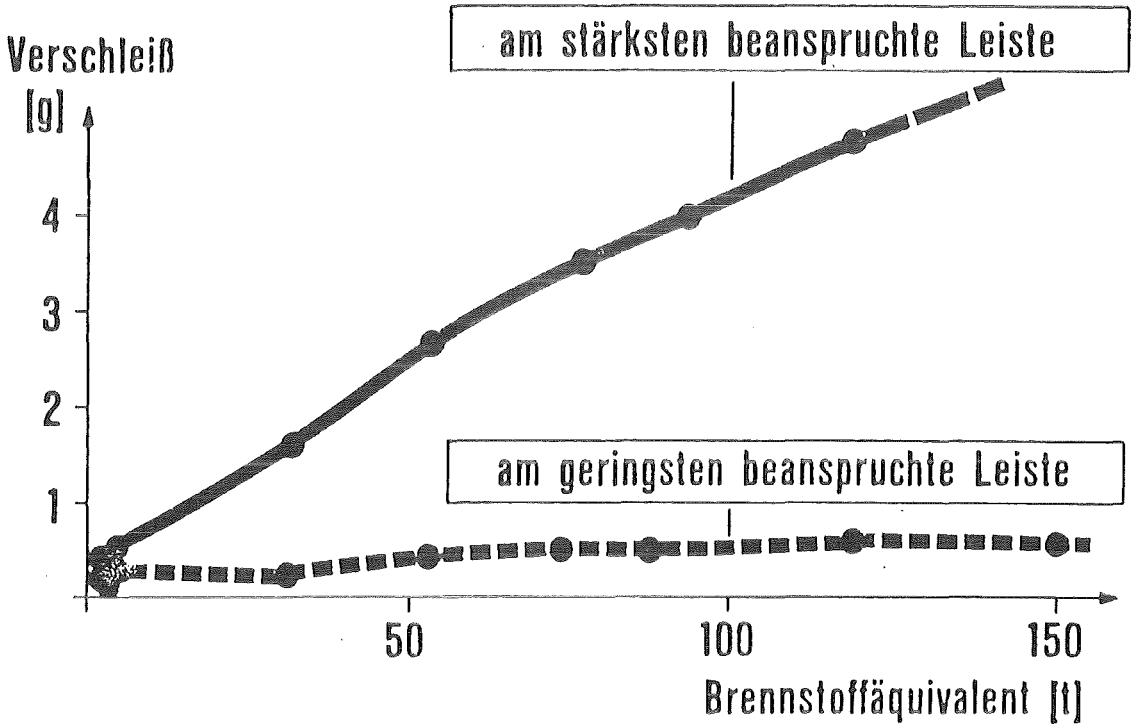


WAK

Bündelschere: Messerverschleiß als Funktion der geschnittenen Brennstoffmenge

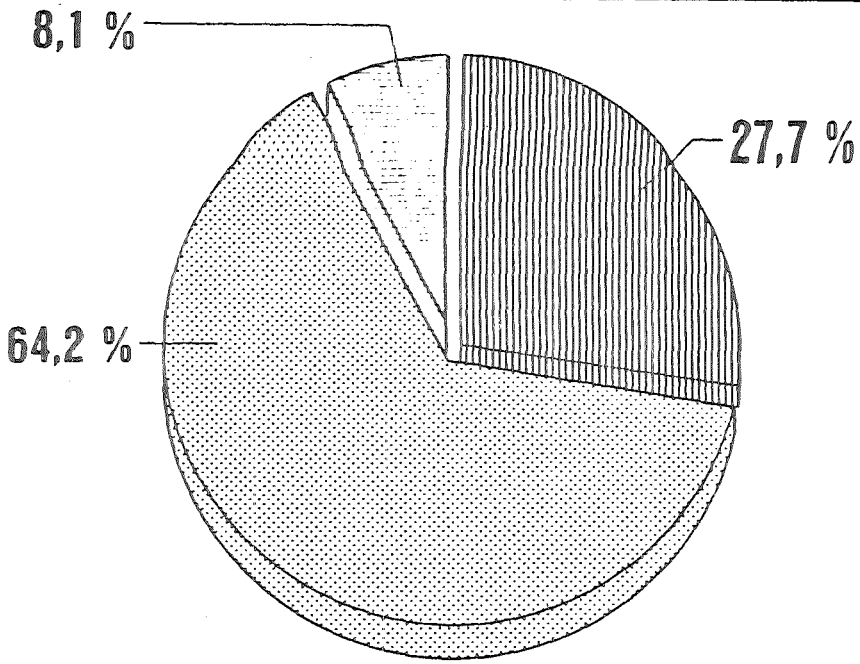
Abb. 6

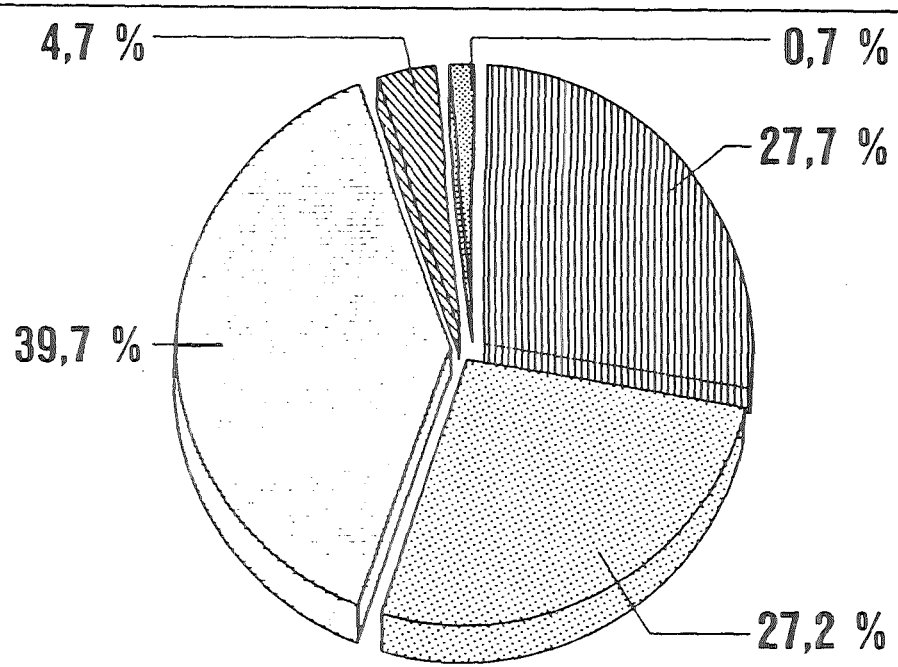
2/86



1 g Verschleiß entspricht
im Durchschnitt einer Dicken-
abnahme von 5 µm

WAK	Bündelschere: Gleitleistenverschleiß als Funktion der geschnittenen Brennstoffmenge	Abb. 7 2/86





Aufteilung der jeweils größeren Öffnung der Hülsen

- → 100 % offen: 27,7 %
- → 75-100 % offen: 64,2 %
- → 50- 75 % offen: 8,1 %
- → 25- 50 % offen:
- → 0- 25 % offen:

Aufteilung der jeweils kleineren Öffnung der Hülsen

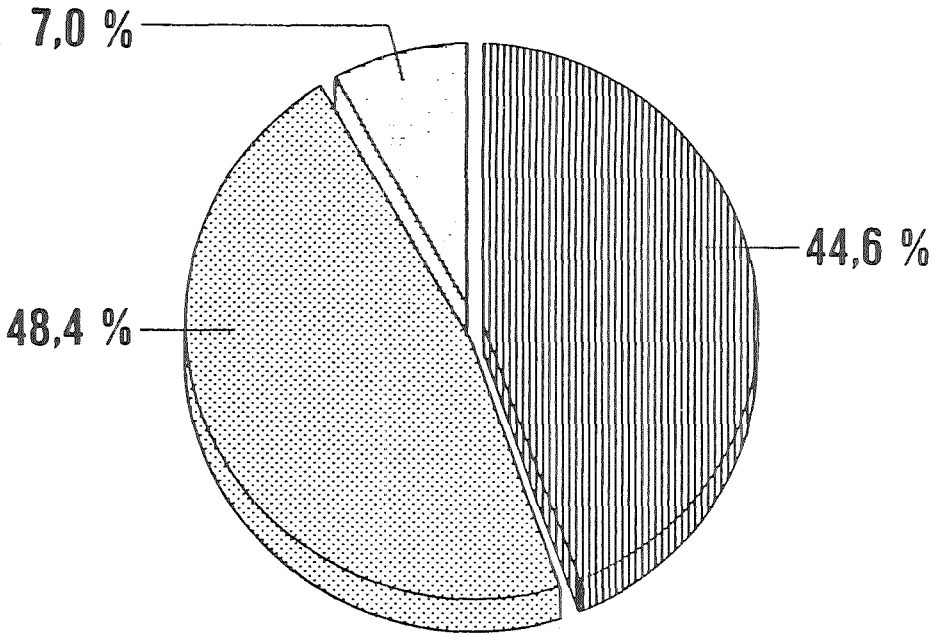
- → 100 % offen: 27,7 %
- → 75-100 % offen: 27,2 %
- → 50- 75 % offen: 39,7 %
- → 25- 50 % offen: 4,7 %
- → 0- 25 % offen: 0,7 %

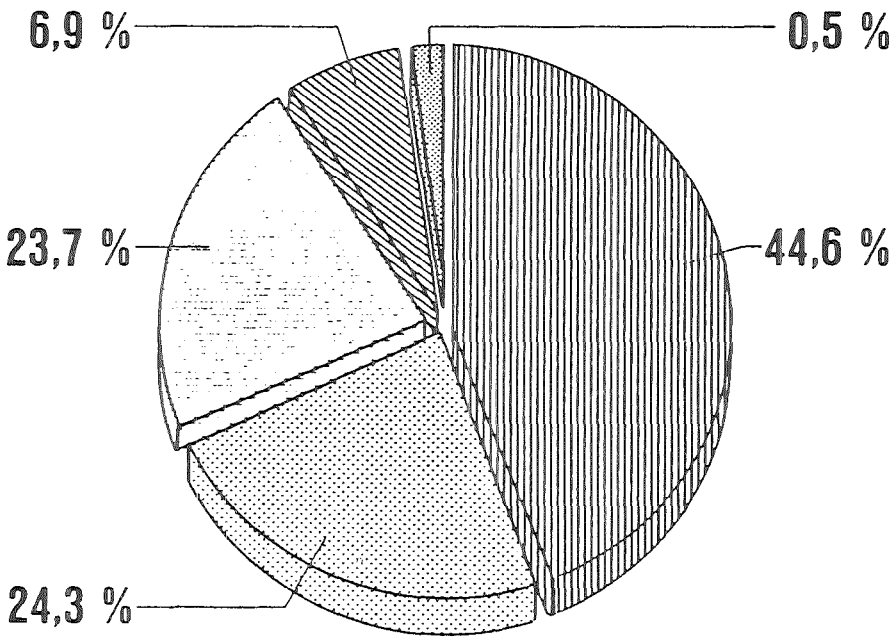
WAK

Bündelschere: Freie Öffnungsquerschnitte der SWR-BE-Hülsen (Porzellanpellets) nach 3,5 t Brennstoffäquivalent

Abb. 8

2/86





Aufteilung der jeweils größeren Öffnung der Hülsen

- → 100 % offen: 44,6 %
- → 75-100 % offen: 48,4 %
- → 50- 75 % offen: 7,0 %
- → 25- 50 % offen:
- → 0- 25 % offen:

Aufteilung der jeweils kleineren Öffnung der Hülsen

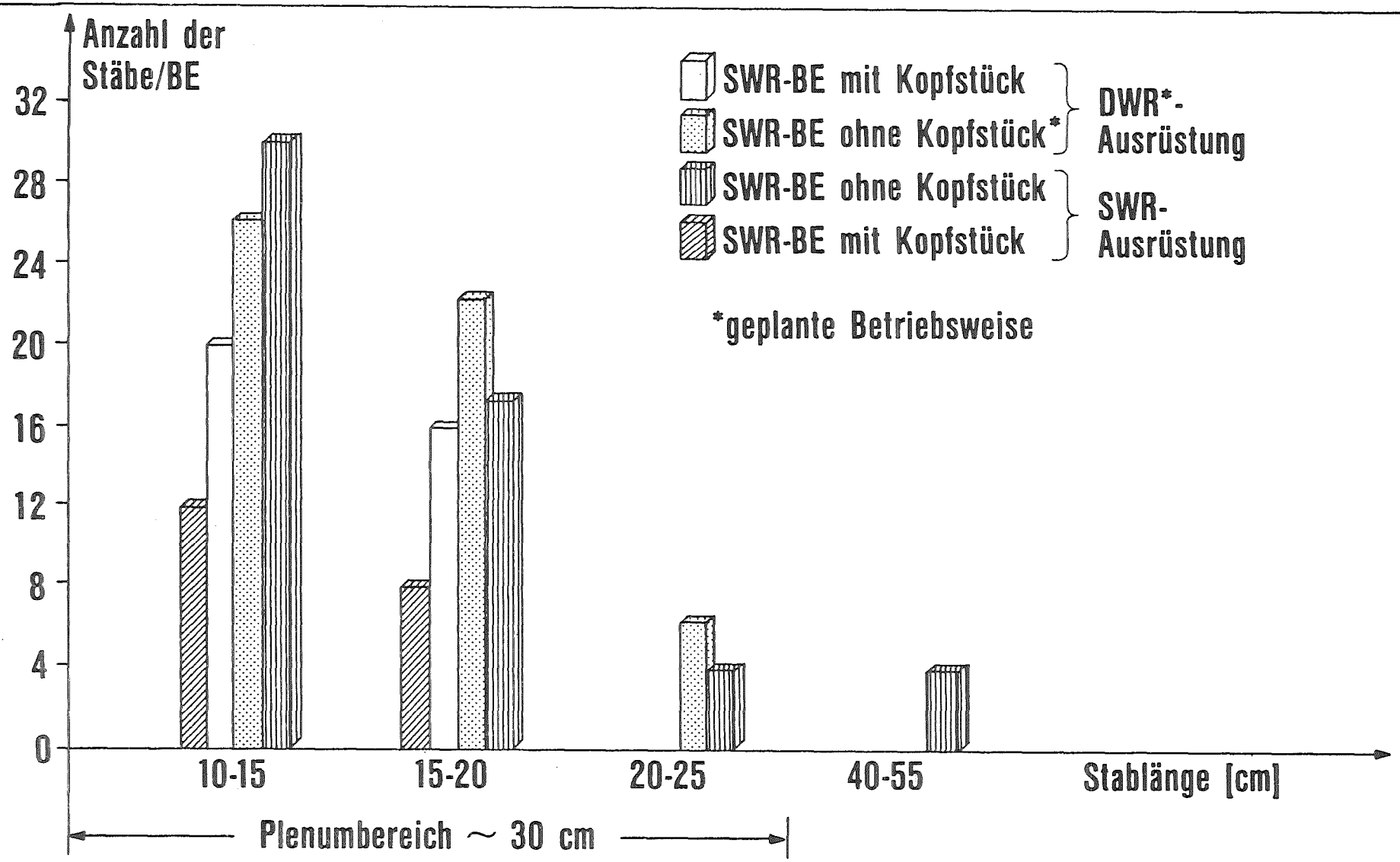
- → 100 % offen: 44,6 %
- → 75-100 % offen: 24,3 %
- → 50- 75 % offen: 23,7 %
- → 25- 50 % offen: 6,9 %
- → 0- 25 % offen: 0,5 %

WAK

Bündelschere: Freie Öffnungsquerschnitte der DWR-BE-Hülsen (Porzellanpellets) nach 90 t Brennstoffäquivalent

Abb. 9

2/86

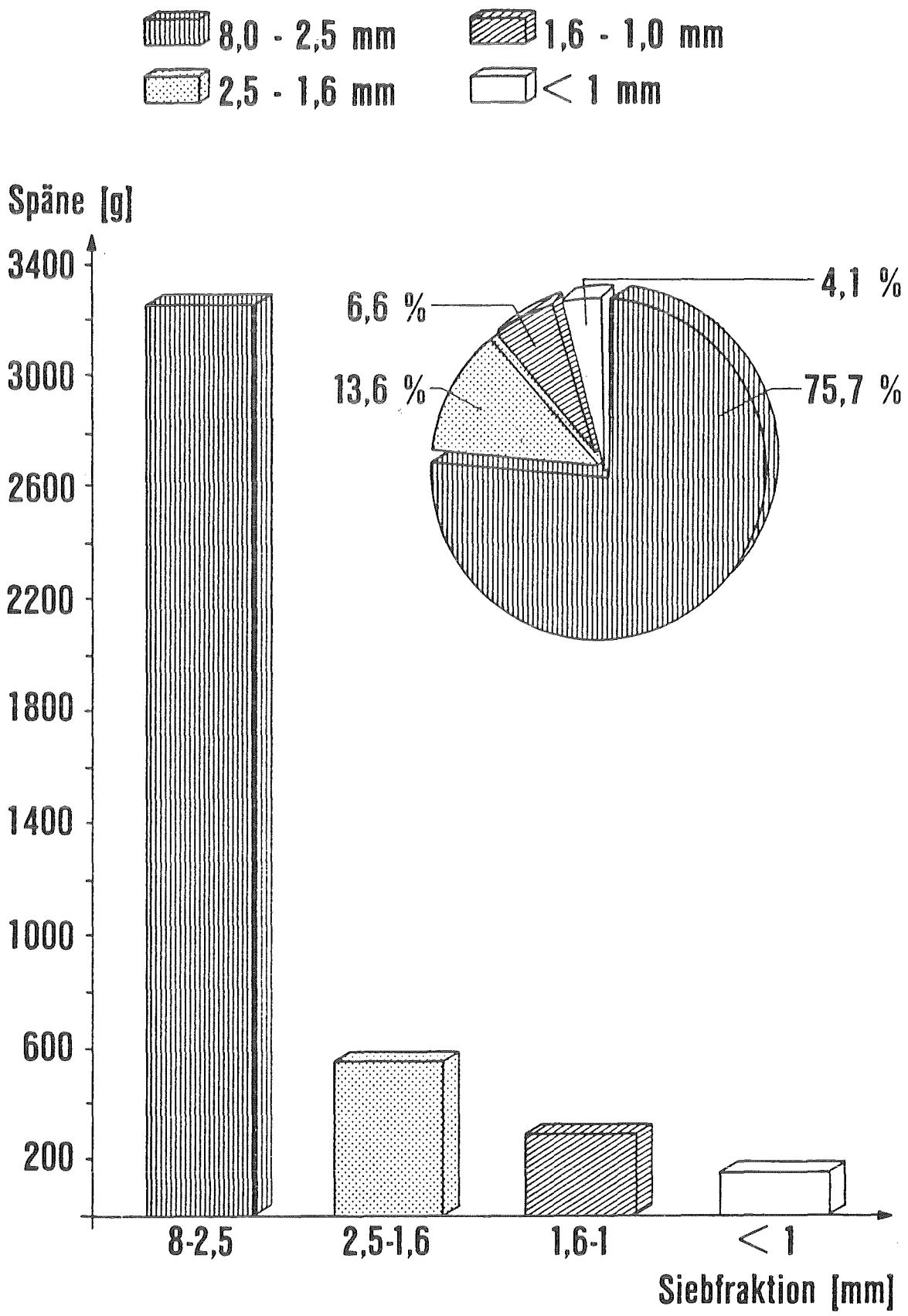


WAK

Bündelschere: Längere Stabstücke am Ende der SWR-Brennelemente im Plenumbereich

Abb. 10

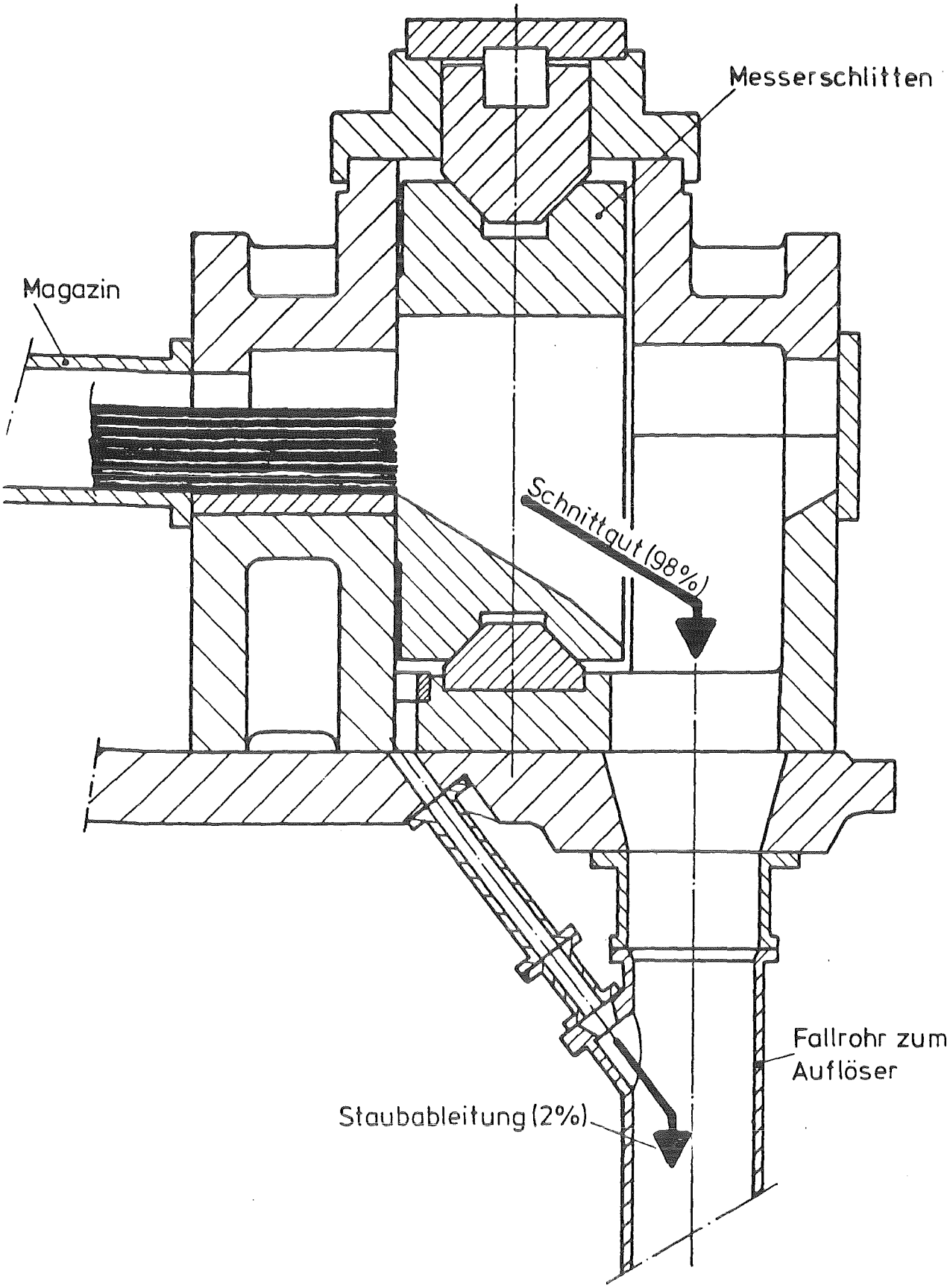
2/86



WAK

Bündelschere:
Späneanteil pro t Brennstoffäquivalent (DWR-BE)

Abb. 11
2/86



WAK	Bündelscherengehäuse mit Staubableitung	WAK Bericht	
		Abb.: 12	
		gez 8.11.85 GKi	Zeichnungsnummer.
		gepr. 8.11.85 WKi	

MESSUNGEN ZUR AEROSOLENTWICKLUNG BEIM DURCHMISCHEN UND FÖRDERN VON LÖSUNGEN DER WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE

J. Furrer, R. Krissel*, H. Leibrecht**, A. Linek
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

F.-J. Herrmann, B. Nemes, B. Stojanik
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

1. Einleitung

Verfahrensbedingt fallen bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter LWR-Brennelemente nach dem PUREX-Prozeß zwei verschiedene Abgasarten an:

- Das Auflöser-Abgas aus dem Bereich der mechanischen BE-Zerlegung und der Auflösung der Brennstoff-Teilstücke in siedender Salpetersäure. Charakterisiert ist es durch einen relativ geringen Mengenstrom von etwa 50 -150 m^3/h und durch hohe Anteile an Schadstoffen

- und das Behälter-Abgas aus dem Bereich der Extraktion und der Verarbeitung von Spaltprodukten und Aktiniden (u.a. Uran, Plutonium). Charakterisiert ist es durch einen relativ hohen Mengenstrom von etwa 500 - 5000 m^3/h und durch niedrige Anteile an Schadstoffen.

---

* delegierter Ingenieur der Fa. NUKEM, Hanau

** delegierter Ingenieur der Fa. Kraftanlagen, Heidelberg

Da das höchste Gefährdungspotential vom Auflöser-Abgas ausgeht, lagen bisher alle Anstrengungen bei der Bewältigung der hierbei anstehenden Reinigungsprobleme. Dies schlägt sich auch in der Zahl des darüber verfügbaren Datenmaterials nieder. Weniger genau sind die Eigenschaften des Behälter-Abgases bekannt. Ziel der im LAF bisher durchgeführten Arbeiten ist die Beschreibung wichtiger Abgasbestandteile des Behälter-Abgases in Hinblick auf ihre Abscheidung. Literatur, die sich ausschließlich mit den Problemen des Behälter-Abgases befaßt, ist nicht verfügbar. Das Behälter-Abgas wurde bisher bei Gesamtanlagenbeschreibungen nur am Rande berücksichtigt.

Zur besseren Übersicht der vorhandenen Abgasquellen beim PUREX-Prozeß zeigt Tab. 1 einzelne Prozeßstufen, die abgasmäßig entsorgt werden müssen. Abhängig von den jeweils herrschenden Betriebszuständen sind die wahrscheinlichen Abgasbestandteile aufgeführt.

Bisher liegen nur vereinzelt Kenntnisse zur Aerosolquellstärke und der damit verbundenen Massenkonzentration in den einzelnen Teilstrecken und in den Sammelstrecken der Behälter-Abgase vor. Aus diesem Grunde wurde im LAF ein Programm durchgeführt, das sowohl die Bestimmung der Aerosole an ihrem Entstehungsort im inaktiven Betrieb als auch die Messung der Aerosole im aktiven Betrieb in Zusammenarbeit mit der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe berücksichtigt.

Die durchgeführten Untersuchungen haben das Ziel, den bei der Planung und Bau beteiligten Institutionen, Genehmigungsbehörden und Gutachtern belastbares Datenmaterial zur zuverlässigen Vorausberechnung von Aerosolemissionen und zur optimalen Auslegung von Abgasstrecken zur Verfügung zu stellen.

2. Untersuchungen zu Aerosolquellstärken und Massenkonzentrationen bei verfahrenstechnischen Prozessen der Wiederaufarbeitung in einer inaktiven Versuchsanlage

Es ist bekannt, daß verfahrenstechnische Operationen stärkere partikelförmige Kontaminationen der Abgase verursachen. Insbesondere bei Siede- und Begasungsvorgängen in Prozeßbehältern, aber auch beim Fördern mit Airlift und Dampfjetpumpen und bei Waschvorgängen in Boden- und Füllkörperkolonnen finden an den Phasengrenzflächen (flüssig-gasförmig) Prozesse statt, die je nach Konzentrationen, Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung und je nach den aerodynamischen Verhältnissen oberhalb der Flüssigkeit unterschiedlich starke Aerosolbildung in flüssiger und fester Form zur Folge haben. Da es sich hierbei meist um radioaktive Aerosole hoher spezifischer Aktivität handelt, sind besondere Untersuchungen zu Möglichkeiten der Abschwächung bzw. Verhinderung dieser Vorgänge erforderlich.

2.1 Laboruntersuchungen

Erste Untersuchungen zur Aerosolentwicklung aus Lösungen beim Rührluftbetrieb in Rund- und Slabbehältern sowie beim Fördern mit einem Airlift wurden im Labormaßstab durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Aerosolentwicklung beim Rührluftbetrieb in einem 50 l Behälter ließen bereits wesentliche Einflüsse betrieblicher (Luftdurchsatz, Gasbelastung), geometrischer (Füllhöhe) und stofflicher (Konzentration) Parameter auf die Aerosolquellstärke und Aerosolgrößenverteilung erkennen.

Weitergeführt wurden die Untersuchungen mit realistisch simulierten Lösungen; das Gemisch wurde mit dem Extraktionsmittel TBP ergänzt, das in Spuren in den Prozeßlösungen verbleibt und die Oberflächenspannung stark erniedrigt (1, 2).

Abb. 1 zeigt den bei Rührluftbetrieb für einen zylindrischen Behälter (Volumen: 50 l, Ringdüse 180 mm O, Bohrungen 1 mm) typischen Verlauf der Rohgas-Aerosolkonzentration. Mit zunehmender Gasbelastung ($G = 1 - 30\ m^3_N hm^2$ steigt die Massenkonzentration der Aerosole nahezu linear an.

Die weiteren Einflüsse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Füllhöhe: Eine längere Verweilzeit des Aerosols im Behälter durch niedrigeren Füllstand und größeres Gasvolumen verstärkt die Wirkung der inneren Abscheidemechanismen durch verbesserte Agglomeration und Sedimentation.

- Lösungskonzentration: Eine Erhöhung der Salzkonzentration (von 10 auf 30 %) führt zu einer verstärkten Aerosolbildung, die einem überproportionalen Anstieg (5 - 10-fach) des Aerosolaustrages bewirkt.

- Das oberflächenaktive Extraktionsmittel TBP hatte in einer zusätzlichen Meßreihe bei einer Konzentration von 200 ppm durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung von etwa 70 - 75 auf 40 - 45 dyn / cm im mittleren bis hohen Gasbelastungsbereich eine Zunahme der Aerosolmassenkonzentration um den Faktor 5 - 10 zur Folge. Hauptsächlich werden Partikeln < 1 µm ausgetragen, wobei aber die weniger zahlreichen großen Partikeln bis 6 µm den Hauptanteil an der Partikelmasse bewirken.

Erste Messungen der resultierenden Aerosolmassenkonzentration beim Betrieb eines aus Glasteilen gefertigten Labor-Airlifts für einen Nenndurchsatz der Lösungen von 100 l/h und der Luft von 500 l/h, bestehend aus Airliftdüse, vertikalem Förderrohr und Entgasungsbehälter zeigt Abb. 2. Ähnlich wie beim Rührluftbehälter hat eine erhöhte Lösungskonzentration auch hier eine Zunahme der Aerosolproduktion zur Folge. Verfahrenstechnische Änderungen wie Variation des Düsendurchmessers und der Ausläufe im Entgasungsbehälter hatten nur geringen Einfluß.

Das Maximum der Partikelmassenverteilung wurde bei 10%iger Lösung zwischen 1 und 2 µm gemessen, wobei die Salzpartikeln zwischen 0,12 und 6 µm lagen.
Fortgeführt wurden diese Untersuchungen an der technischen Anlage BEATE (Behälter-Abgas-Teststand).

2.2 Versuche und Ergebnisse mit BEATE

BEATE ist eine technische Anlage zur Simulierung von Produktion, Transport und Abscheidung partikel- und gasförmiger Bestandteile in Behälterabgasen. Die Anlage besteht aus einem beheizbaren Prozeßbehälter mit diversen in der Kerntechnik üblichen Förder- und Rühreinrichtungen und aus einer Abgasstrecke mit Kondensator, Erhitzer und Schwebstoffilter. In Bereichen, wo größte Betriebssicherheit zu gewährleisten ist, wird die Förderung und Durchmischung der Lösungen häufig mit Hilfe von Druckluft (Airlift, Rührluft und Pulsluft) vorgenommen. Gegebenenfalls werden Dampfjets zur Förderung eingesetzt, sofern die Erhitzung und Verdünnung der Lösungen aufgrund des kondensierenden Dampfes in Kauf genommen werden kann. Das Fließschema der Anlage ist in Abb. 3 dargestellt. Es zeigt die wichtigsten Komponenten, Rohrleitungen und Probenahmestellen. Zur Beobachtung der Vorgänge im Innern des Hauptbehälters (Abb. 4) ist dieser mit mehreren Glasfenstern ausgestattet. Des weiteren sind alle Abgasleitungen bis zum Erhitzer, der Airlift und der Kondensator aus Glas gefertigt und nicht isoliert, so daß visuelle Beobachtungen möglich sind (Abb. 5). Die Betriebsparameter der Versuche wurden wie in Tab. 2 aufgeführt eingestellt.

2.2.1 Probenahme und Meßmethoden

Für die Aerosoluntersuchungen werden Abgasteilströme an den in Abb. 3 als GP bezeichneten Gasprobenahmestellen durch Sonden isokinetisch aus den Rohrleitungen entnommen. Nach der Trocknung in einer Heizstrecke wird der Teilstrom durch ein Kernporen-

filter gezogen. Die mit den Feststoffpartikeln beaufschlagten Probenahmefilter werden zur Ermittlung der Massenkonzentration und der Aerosolgrößenverteilung sowie der Elementbestimmung gravimetrisch und mit dem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) sowie mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ausgewertet.

Die Salzmengen in den Kondensatproben der Lösungsprobenahmestellen LP werden ebenfalls mit dem AAS bestimmt.

2.2.2 Aerosolquellstärken und Restaerosol

Die Förderluft des Airlifts wurde auf 4,5 m_N^3/h (Auslegungsluftdurchsatz) eingestellt, was bei der gegebenen Untertauchung von 40 % einen Lösungsvolumenstrom von ca. 0,6 m^3/h durch das Steigrohr (NW 40) in den Entgasungsbehälter ergab.

Zum weiteren Transport des Aerosols in der Hauptabgasleitung wurden zusätzlich noch 40 m_N^3/h Spülluft (SL) zugegeben, wobei 2 Möglichkeiten zu unterscheiden waren:

a) Trockene Spülluft, durch Zugabe der SL in die Abgasleitung

b) feuchte Spülluft, durch Zugabe der SL in den Dampfraum des Hauptbehälters.

Die Aerosolquellstärke des Airlifts, gemessen an GP-AL, betrug 214 mg/h, die Massenkonzentration des Feststoffes errechnete sich damit zu 47,6 mg/m_N^3.

Unter der Voraussetzung, daß während der Aerosolmessungen ein Gleichgewicht herrscht zwischen der Nitratmenge, die mit dem Kondensat aus den Rohrleitungen (RK) und dem Kondensator (KK) abgezogen wird und der an den Rohrwandungen abgeschiedenen Nitratmenge, dürfen die gemessenen Nitratströme bilanziert

werden. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Anlage im stationären Betrieb ist und die Kondensatströme RK und KK vorhanden sind.

Tab. 3 zeigt die Meßergebnisse der Airliftversuche, wobei die angegebene Aerosolquellstärke über die Massenbilanz bei feuchter Spülluft berechnet wurde. Bei trockener Spülluft gilt diese Bilanz nicht, da der Kondensatstrom auf dem Wege zu LP-RK austrocknete. Auf die Aerosolquelle selbst hat die Spülluft jedoch keinen Einfluß, so daß in beiden Fällen von einer Quellstärke von 224 mg/h ausgegangen werden kann. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit den direkt gemessenen 214 mg/h. Es fällt auf, daß die Restaerosolmenge nach dem Kondensator stark von der Spülluftart abhängt. Feuchte SL erhöht den Kondensatanfall, wodurch auch mehr Nitrate abgeschieden werden. Der Gesamtabscheidegrad erhöht sich von 94 auf 99 %.

Bei der Förderung einer Roh-Feed-Lösung von 60 ^{o}C und einem Alkalinitratgehalt von 33 % wurden Messungen zum geförderten Flüssigkeitsvolumen und der Partikelkonzentration in Abhängigkeit vom Treibluftvolumenstrom des Airlifts durchgeführt. Der Abb. 6 ist zu entnehmen, daß das geförderte Flüssigkeitsvolumen nahezu linear mit der Treibluft des Airlifts im gemessenen Bereich bis 5,4 m_N^3/h Treibluft ansteigt, während die Partikelkonzentration im Abgas des Airliftbehälters zwischen 3 und 4,5 m_N^3/h Treibluft ein Maximum von 77 mg/m_N^3 durchschreitet. Dies ist auf die hohe Tröpfchenkonzentration, die eine zusätzliche Koagulation und Sedimentation großer Tropfen herbeiführt, zurückzuführen.

Beim Rührluftbetrieb wird der Luftdurchsatz zweckmäßigerweise auf die Oberfläche der durchströmten Lösung bezogen und als Gasbelastung G bezeichnet. Im vorliegenden Fall war die Gasbelastung G = 20 m_N^3/h m^2, was hier einem absoluten Volumenstrom von 40 m_N^3/h Rührluft (RL) entspricht. Analog zu den Airliftversuchen wurde auch wieder 40 m_N^3/h trockene bzw. feuchte Spülluft zugemischt.

Die Nitratmassenbilanzierung konnte hier für beide Spülluftarten durchgeführt werden, da jeweils genügend Kondensat anfiel. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse.

Bei Verwendung von trockener SL kamen von der ursprünglichen Aerosolquellstärke 112 mg/h (2,8 mg/m_N^3) noch 2 mg/h (0,05 mg/m_N^3) nach dem Kondensator an. Dies entspricht einem Abscheidegrad von 98 %.

Die feuchte Spülluft bewirkt eine Erhöhung der vertikalen Gasgeschwindigkeit im Dampfraum des Hauptbehälters, so daß mehr durch die Rührluft erzeugte Tröpfchen ausgetragen werden können. Erwartungsgemäß war die Aerosolquellstärke hier mit 680 mg/h deutlich größer als im ersten Falle. Die Verbesserung des Abscheidegrades durch verstärkte Kondensation wurde auch bei Rührluftbetrieb beobachtet. Nach dem Kondensator waren noch 7,2 mg/h vorhanden, was einen Abscheidegrad von 99 % ergibt.

Am Schwebstoffilter der Klasse S wurde bei Rührluftbetrieb (20 m_N^3/h m^2) ein Dekontaminationsfaktor von 5 x 10^4 ermittelt. Die mittlere Anströmgeschwindigkeit des auf 100 °C erwärmten Abgases betrug 1,3 cm/s.

Während des bestimmungsgemäßen Pulsatorbetriebes, d.h. bei schwingender Flüssigkeitssäule im Pulsatorrohr ohne Luftaustritt am unteren Ende, konnten keine Aerosole in der Pulsabluft gemessen werden.

Erst der Störfallbetrieb, 2 s langes Durchschlagen in jeder Periode, zeigte Quellstärken unterhalb von 0,2 mg/h, gemessen in der Hauptabgasleitung.

Beim stationären Betrieb des Dampfjets tragen die An- und Abfahrzyklen zu einer Erhöhung der Aerosolquellstärke um den Faktor 6 bei, während im Normalbetrieb 0,3 mg/h gemessen wurden.

3. Aerosolmessungen im Behälter-Abgas der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)

Im Rahmen des Aerosolmeßprogrammes im Behälter-Abgassystem der WAK wurden Aerosolmessungen im Behälter-Abgassystem des hochaktiven Wastelagers (HWL) durchgeführt.

Es wurde u.a. die Aktivitätskonzentration des Abgases roh- und reingasseitig und die Dekontaminationsfaktoren (DF) der fernbedienbaren Schwebstoffilter der Klasse S bestimmt.

Der Aufbau des Behälter-Abgassystems des HWL ist in Abb. 7 dargestellt. Das Abgas aus den wässrigen und organischen mittelaktiven Wastebehältern (MAW) und aus den hochaktiven Wastekonzentratbehältern (HAWC) setzt sich aus Leckageluft der Sumpfabsaugung der MAW-Behälter, der Pulsabluft sowie der Spülluft der HAWC-Behälter zusammen (Leckluft: 110 m^3/h, Puls- und Spülluft ca. 60 m^3/h). Kleine Beiträge lieferte die Rührluft zur Homogenisierung der Behälterflüssigkeit (ca. 2 m^3/h) und die Meßluft. Der Volumenstrom wurde mit 175 m^3/h im Betrieb bestimmt. In der Zuluft und der Abluft der Schwebstoffilter der Klasse S wurden roh- und reingasseitig Teilströme in einer α-dichten Handschuhbox (Abb. 8) auf verschiedene Aerosolabscheider gezogen (Abb. 9) und analysiert. Die Analysen erfolgten durch "γ-gross" Messungen, durch γ-spektrometrische Bestimmung einzelner ausgewählter Nuklide wie Ce-144, Cs-134/137 und Ru-106 sowie durch Untersuchungen am REM mit einer Mikrosonde.

Die Ergebnisse einiger ausgewerteter Versuche sind für das HWL-Abgas in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Meßwerte des HWL-Abgases zeigen in der Zuluft zu den Schwebstoffiltern Aerosolkonzentrationen zwischen $1,4 \times 10^3$ und $9,9 \times 10^4$ Bq/m^3. Reingasseitig wurden Aerosolkonzentrationen von $5,0 \times 10^{-2}$ und $3,4 \times 10^0$ Bq/m^3 je nach Betriebszustand gemessen. Hauptsächlich wird die Vergleichmäßigung der rohgasseitig gemessenen Werte durch die vorgeschaltete Füllkörperwaschkolonne hervorgerufen. Frühere

Messungen /5/ vor der Inbetriebnahme der LAVA-Waschkolonne zeigten eine gute Abscheidung für größere Teilchen. Die Waschkolonne selbst wirkte als Sekundär-Aerosolbildner und erzeugte Teilchen $< 0,2\ \mu m$, die mit dem Abgas weiter getragen wurden. Der Dekontaminationsfaktor der Kolonne wurde für Partikeln von $\geq 0,5\ \mu m$ mit DF ≥ 10 bestimmt. Die sich aus den Messungen ergebenden Dekontaminationsfaktoren liegen für die fernbedienbaren Schwebstoffilter der Klasse S im HWL-Behälter-Abgassystem zwischen DF: $1,2 \times 10^4$ und $6,0 \times 10^5$ (geforderter DF: 3×10^3).

Die Auswertung der Dekontaminationsfaktoren der Einzelnuklide Ce-144, Cs-134, Cs-137 und Ru-106 erbrachten übereinstimmende Ergebnisse, wobei die Mengenverhältnisse der Nuklide konstant blieben. Eine Anreicherung eines Nuklids im Abgas konnte aus den vorgegebenen Lösungszusammensetzungen nicht festgestellt werden. Die Aerosolbeladungen des HWL-Abgases in der Zuluft zu den Schwebstoffiltern der Klasse S wurden aus der Aktivität zu $< 5\ \mu g/m^3$ berechnet.

4. Schlußfolgerungen

Mit den beschriebenen Messungen im Labor, an BEATE und in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe konnten dem planenden Ingenieur und der Genehmigungsbehörde erstmals belastbare Daten zur Auslegung von Abgasreinigungseinheiten und zur Berechnung der Emission einer Wiederaufarbeitungsanlage für abgebrannte Brennstoffe zur Verfügung gestellt werden.

Die Aerosolquellstärken der Rühr- und Fördereinrichtungen einer Wiederaufarbeitungsanlage sind von der Anzahl und Größe der beim Betrieb entwickelten Gasblasen und von der Transportabluft abhängig. Bei feuchter Transportluft, die mit 100 % r.F. die Behälter verläßt, ergeben sich in den Rohrleitungen und Kondensatoren Taupunktunterschreitungen, die eine erhöhte Abscheidung der Tropfen bewirken. Erhöhte Aerosolquellterme werden beim Luftrühren und Luftfördern gemessen. Wichtig ist beim

Luftrühren eine optimale Einstellung der Gasbelastung im bestimmungsgemäßen Betrieb, da mit steigender Gasbelastung erheblich höhere Aerosolkonzentrationen im Abgas auftreten.

Beim Airliftbetrieb nimmt die Aerosolkonzentration zunächst mit steigendem Luftdurchsatz zu. Beim 1,2-fachen des bestimmungsgemäßen Luftdurchsatzes von 4,5 m^3/h zeigte sich eine Abnahme der Aerosolkonzentration, die auf erhöhter Agglomeration der Tröpfchen und dadurch erhöhter Sedimentation beruht.

Die niedrigen Volumenströme aus den Airliftberuhigungsbehältern ermöglichen es am Ausgang jedes Beruhigungsbehälters zur Reduktion des Quellterms passive Abscheider zur Tropfenrückhaltung zu installieren. Hier könnte man mit sehr geringem Aufwand die Aerosole direkt am Entstehungsort abscheiden und in den Prozeß zurückführen.

Die Dampfjetförderung wäre durch die geringe Aerosolentwicklung im bestimmungsgemäßen Betrieb eine ideale Fördermethode, wenn nicht die Nachteile der Erwärmung und Verdünnung der Flüssigkeiten in Kauf genommen werden müßten.

Die Messungen im HWL-Abgas der WAK ergaben eine gute Übereinstimmung mit den in der BEATE ermittelten Werten. Bei der Annahme, daß ein Kondensator und eine Waschkolonne jeweils mittlere Dekontaminationsfaktoren von 10 erzielen, ist der WAK-HWL Aerosolgehalt von $< 5\ \mu g/m^3$ Feststoff aus den Versuchen an BEATE einwandfrei nachvollziehbar. Ebenfalls decken sich die Dekontaminationsfaktoren der Schwebstoffilter der Klasse S, die zwischen 10^4 und 10^5 im HWL-Abgas und an BEATE gemessen wurden.

5. Literatur

/1/ R. HEGER et al;
"Bestimmung der Quellterme von Aerosolen bei verfahrenstechnischen Operationen im Wiederaufarbeitungsprozeß".
KfK-Nachrichten Jahrg. 14 3/82 S. 143-147.

/2/ R. HEGER, Th. WÄSCHER;
"Charakterisierung der Aerosolemissionen im Behälterabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage".
Jahrestagung Kerntechnik, Berlin 1983,
ISSN 0720-9207, S. 423-426.

/3/ J. FURRER, R. HEGER, E. RIECHE;
"Aerosolentwicklung beim Rühren und Fördern von Lösungen mit Luft und Dampf in der WAA".
Europ. Konferenz: Behandlung der Abluft in kerntechn. Anlagen, Luxemburg, Oktober 1985.

/4/ R. HEGER, J. FURRER, E. RIECHE;
"Aerosolentwicklung beim Durchmischen und Fördern von Lösungen".
Chem. Ing. Techn. 57 (1985) Nr. 11, S. 979-980.

/5/ FURRER, J.; LINEK, A.; HUNSINGER, H.; OBERST, A.;
"Ermittlung der Abscheideleistung für gasgetragene Partikeln an einer Waschkolonne".
KfK-Nachrichten, Jahrgang 15, 1/83, p. 36-38.

Tab. 1: Aufteilung der Abgase einer WAA

Auflösung	Aerosole, NO_x, I, H-3, Kr-85
Head-End Extraktion HA-Teil HAW-Behandlung	Aerosole, Org., Spuren NO_x, I, (H-3)
Verglasung Denitrierung	Aerosole, NO_x, I
Extraktion Pu-Teil MAW-Behandlung	Aerosole, Org., (NO_x), (I)
U-Reinigung	Aerosole, Org., (I)
LAW-Behandlung	Aerosole, Org., (I)

BEATE

Betriebsparameter

Zusammensetzung der simulierten Prozeßlösung	Salpetersäure: 3 Mol/l Alkalinitrate: ca. 100 g/l bzw. 330 g/l Verhältnis Na: Cs: Li = 1:0,1:0,005
Volumen der Lösung	1 m^3
Temperatur der Lösung	60 °C
Rührluft	40 m_N^3/h
Gasbelastung	20 m_N^3/m^2h
Spülluft	40 m_N^3/h
Pulsatorperiode	78 s, Luftverbrauch 1,5 m_N^3/h
Airliftförderung	ca. 0,6 m^3/h bei 4,5 m_N^3/h Luftzufuhr
Dampfjetförderung	1,5 m^3/h bei 30 kg/h Dampfzufuhr

Tabelle 2

BEATE

Aerosolmassenströme, -konzentrationen und Rückhaltefaktoren RF während der Airliftversuche;

Luftdurchsatz des Airlifts:	4,5 m_N^3/h
Volumenstrom der Spülluft:	40 m_N^3/h
Konzentration der Lösung:	100 g/l
Temperatur der Lösung:	60 °C

Masse der Alkalinitrate	Aerosol-quelle		Aerosol vor Kondensator		Aerosol nach Kondensator	
trockene Spülluft						
m (mg/h)	224		126		13	
C (mg/m_N^3)	49,8		28		2,9	
RF		1,8		9,7		$\Sigma = 17$
feuchte Spülluft						
m (mg/h)	224		85		2,3	
C (mg/m_N^3)	49,8		19		0,51	
RF		2,6		37		$\Sigma = 96$

Tabelle 3

BEATE

Aerosolmassenströme, -konzentrationen und Rückhaltefaktoren RF während der Rührluftversuche;

Gasbelastung:	20 m_N^3/m^2 h
Volumenstrom der Rührluft:	40 m_N^3/h
Volumenstrom der Spülluft:	40 m_N^3/h
Konzentration der Lösung:	100 g/l
Temperatur der Lösung:	60 °C

Masse der Alkalinitrate	Aerosol-quelle		Aerosol vor Kondensator		Aerosol nach Kondensator	
trockene Spülluft						
m (mg/h)	112		13,6		2	
C (mg/m_N^3)	2,8		0,35		0,05	
RF		8		7		Σ = 56
feuchte Spülluft						
m (mg/h)	680		80		7,2	
C (mg/m_N^3)	17		2,0		0,18	
RF		8,5		11		Σ = 94

Tabelle 4

Meßperioden Nr. (Tage)	Konzentration $\bar{C}_{Roh}$ (Bq/m^3)	Konzentration $\bar{C}_{Rein}$ (Bq/m^3)	Dekontaminations-faktoren
1 (1 d)	1,9 E + 4	1,6 E ± 0	1,2 E + 4
2 (1 d)	3,0 E + 4	5,0 E - 2	6,0 E + 5
3 (8 d)	3,4 E + 4	1,1 E - 1	3,2 E + 5
4 (8 d)	6,7 E + 4	1,4 E - 1	5,0 E + 5
5 (8 d)	6,2 E + 4	1,7 E - 1	5,3 E + 5
6 (7 d)	4,0 E + 4	1,2 E - 1	3,3 E + 5
7 (8 d)	1,4 E + 3	3,2 E - 1	4,4 E + 3
8 (8 d)	6.9 E + 3	3,2 E - 1	2,2 E + 4
9 (8 d)	2,6 E + 3	5,9 E - 2	4,4 E + 4
10 (8 d)	9,9 E + 4	3,4 E ± 0	3,0 E + 4

Tabelle 5: Dekontaminationsfaktoren des Schwebstoffilters der Klasse S und mittlere Roh- und Reingaskonzentrationen im HWL-Abgas der WAK im bestimmungsgemäßen Betrieb.

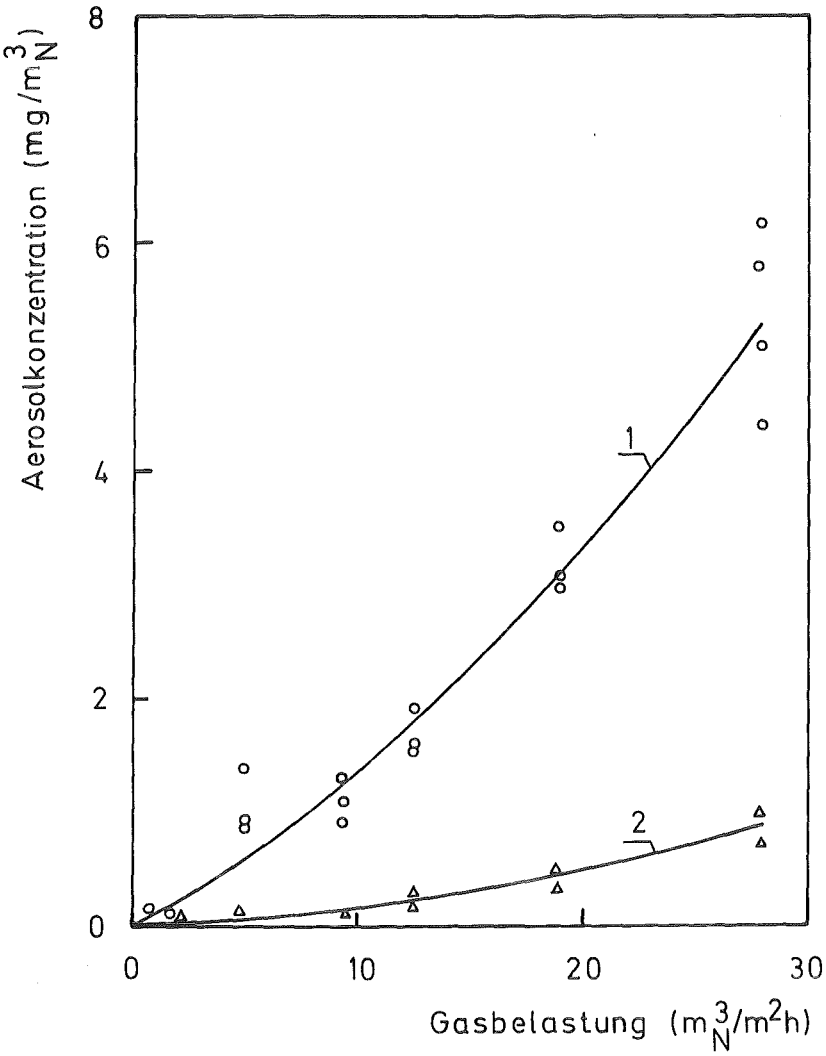


Abb. 1:

Abhängigkeit der Feststoff - Aerosolkonzentration von der Gasbelastung einer salpetersauren Natriumnitratlösung (10 % HNO_3, 10 % $NaNO_3$) bei Rührluftbetrieb (50 l Behälter)

1. mit, 2. ohne Zusatz von 0,02 % Tributhylphosphat

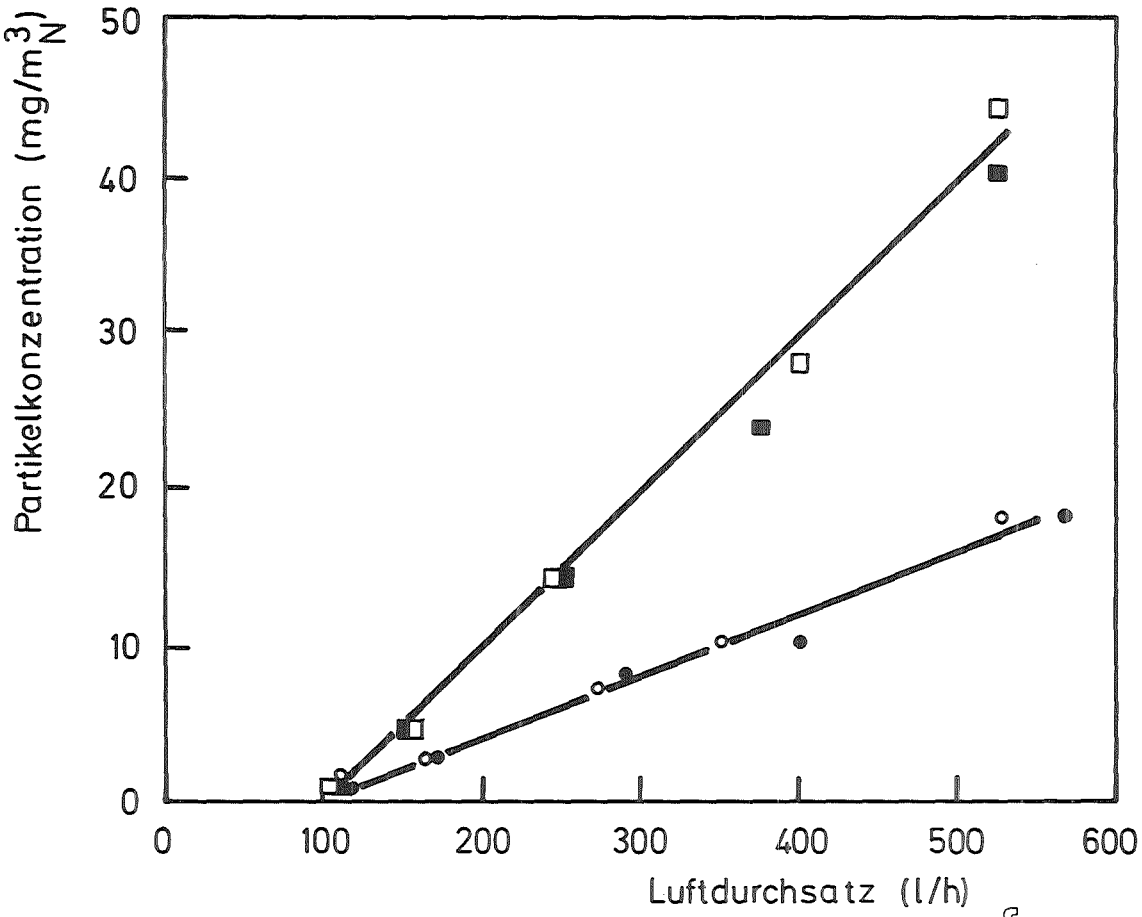


Abb. 2:

Partikelkonzentration im Abgas eines Laborairlifts in Abhängigkeit vom Luftdurchsatz des Airlifts bei
Ø der Düse: □ 2,5 mm, ■ 3,5 mm (30 % $NaNO_3$ - Lsg.),
Ø der Düse: ○ 2,5 mm, ● 3,5 mm (10 % $NaNO_3$ - Lsg.)

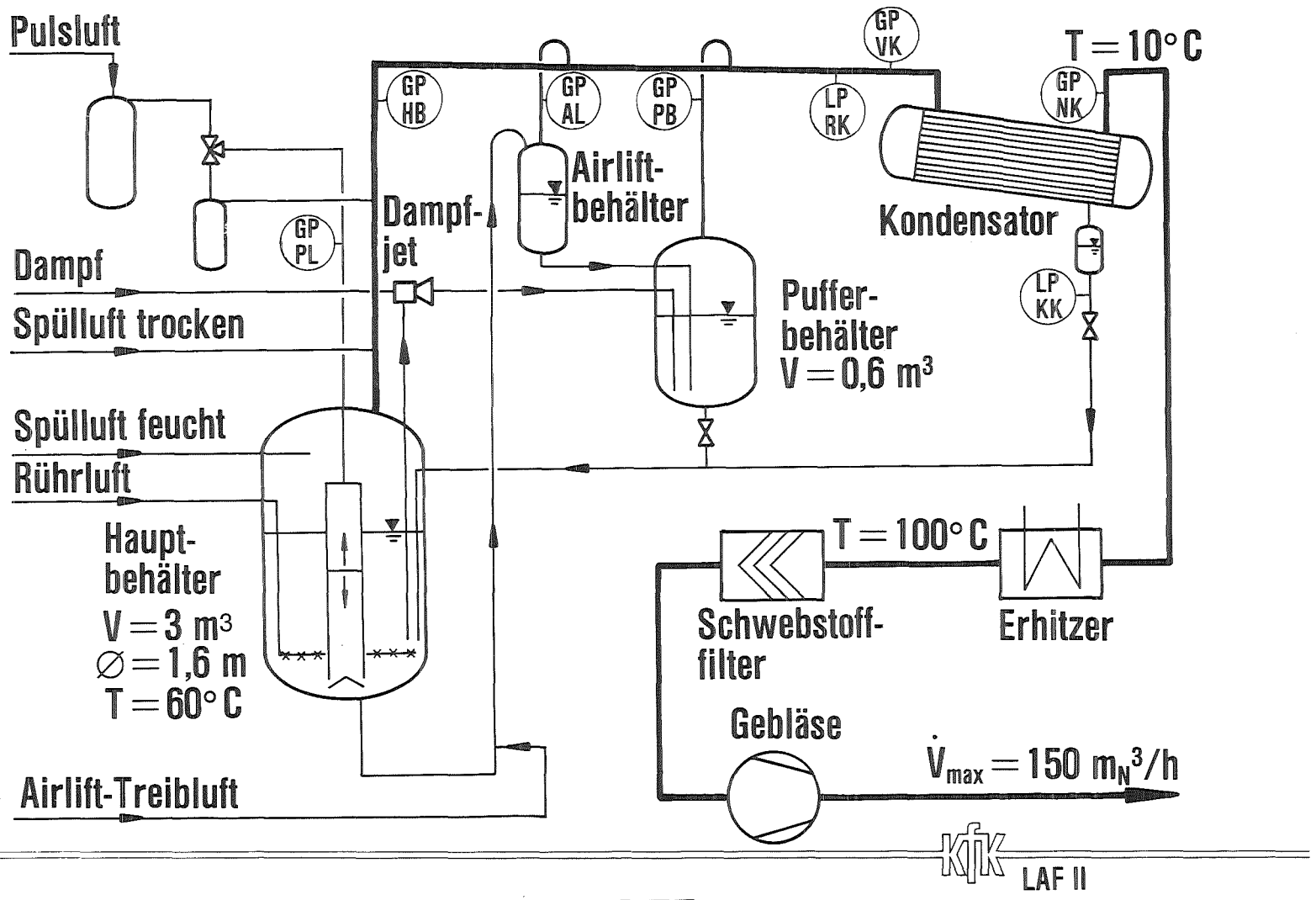


Abb. 3: **Schema der Testanlage BEATE**

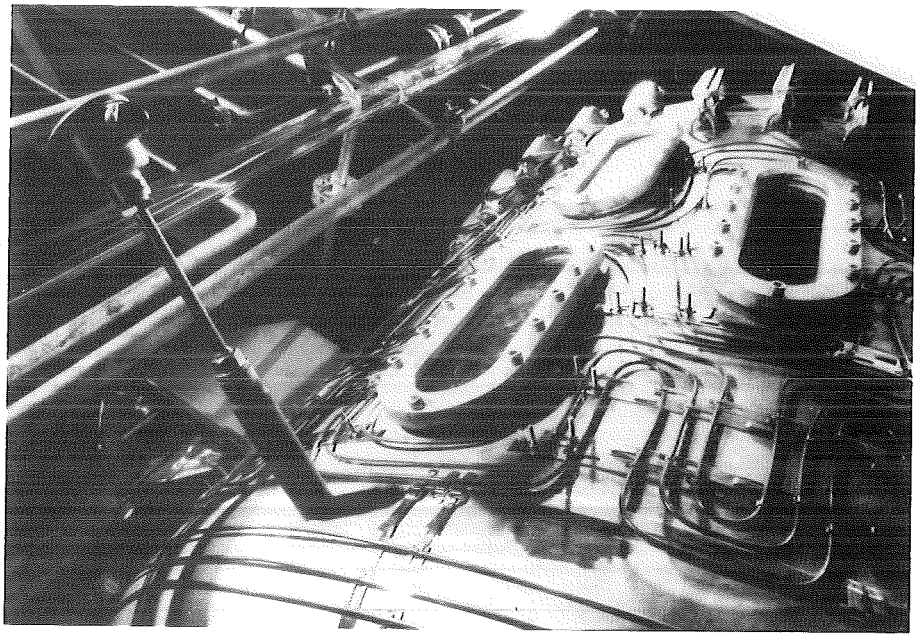


Abb. 4: Hauptbehälter mit Sichtfenstern

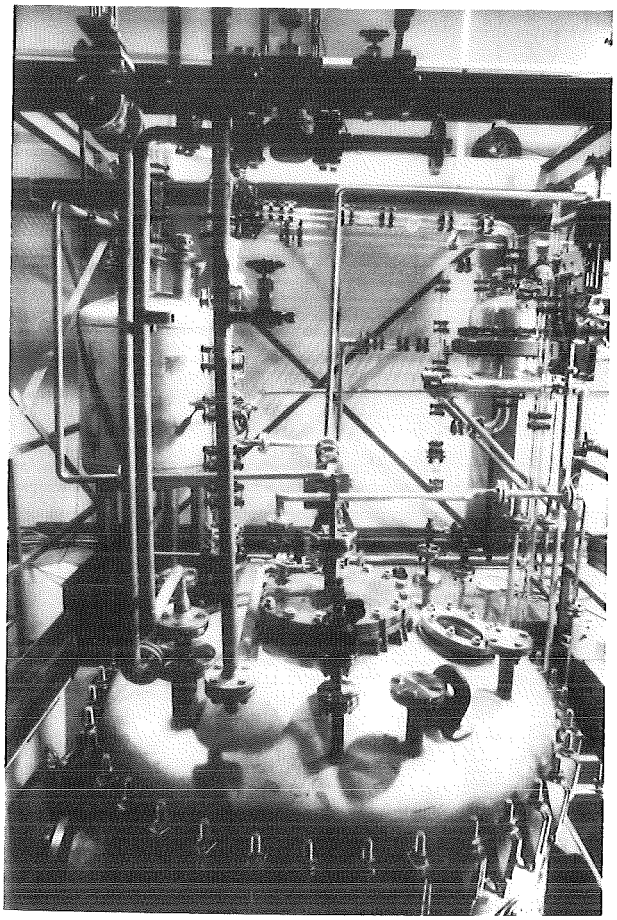
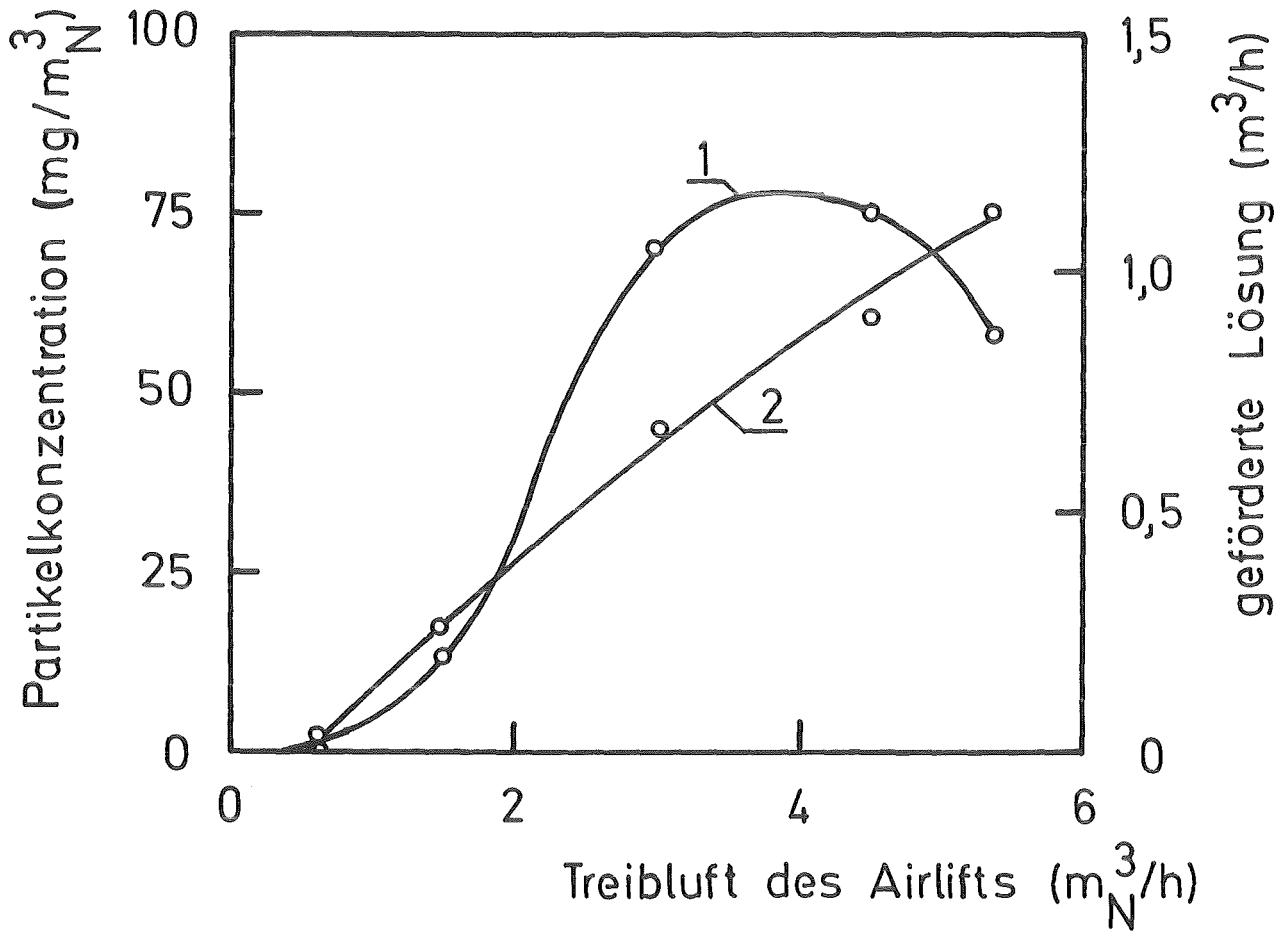


Abb. 5: Teil des Behälterabgas-Teststandes BEATE



KfK LAF II

Abb. 6:

Partikelkonzentration (Kurve 1) im Abgas des Airlift-Behälters und geförderter Volumenstrom einer simulierten Roh-Feed-Lösung (Kurve 2) in Abhängigkeit vom Treibluft-Volumenstrom des Airlifts;
Temperatur der Lösung: 60 °C, Konzentration der Lösung: 3 m HNO_3, 33 % Alkalinitrate

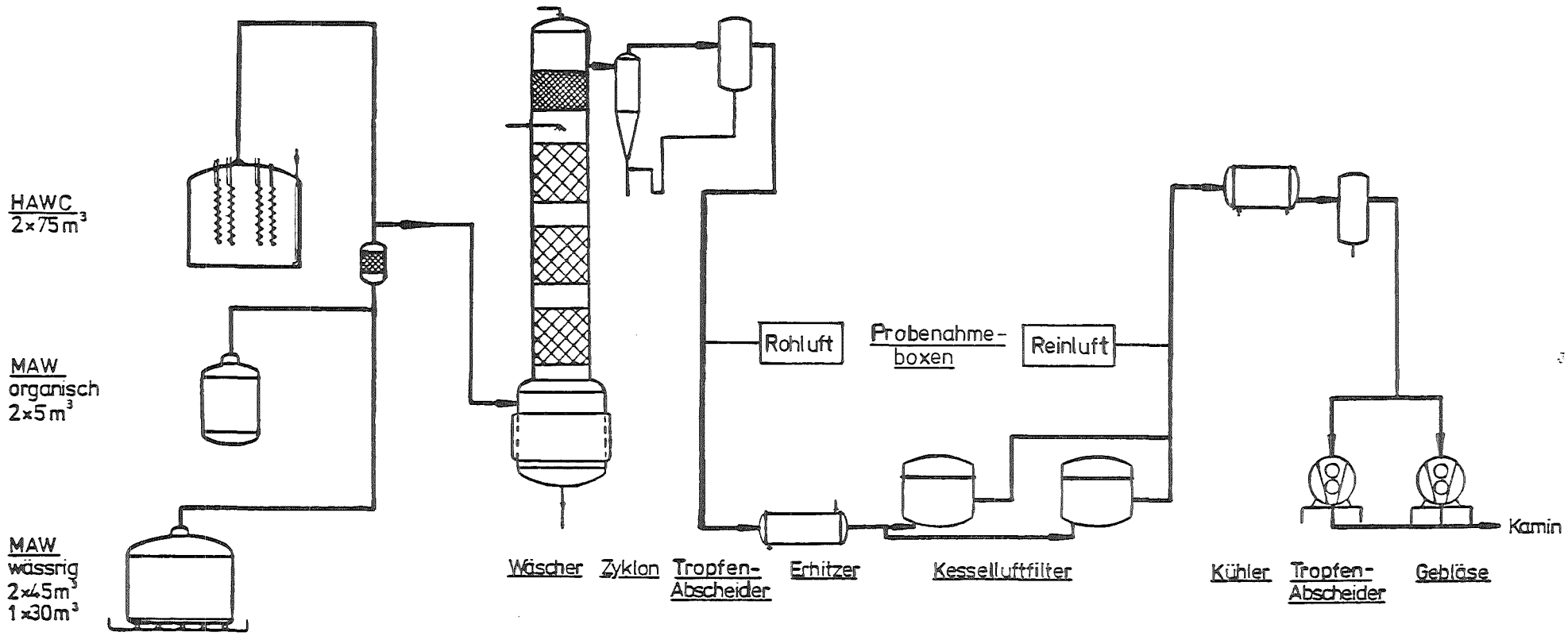


Abb.7: Fließbild HWL-Behälterabgassystem

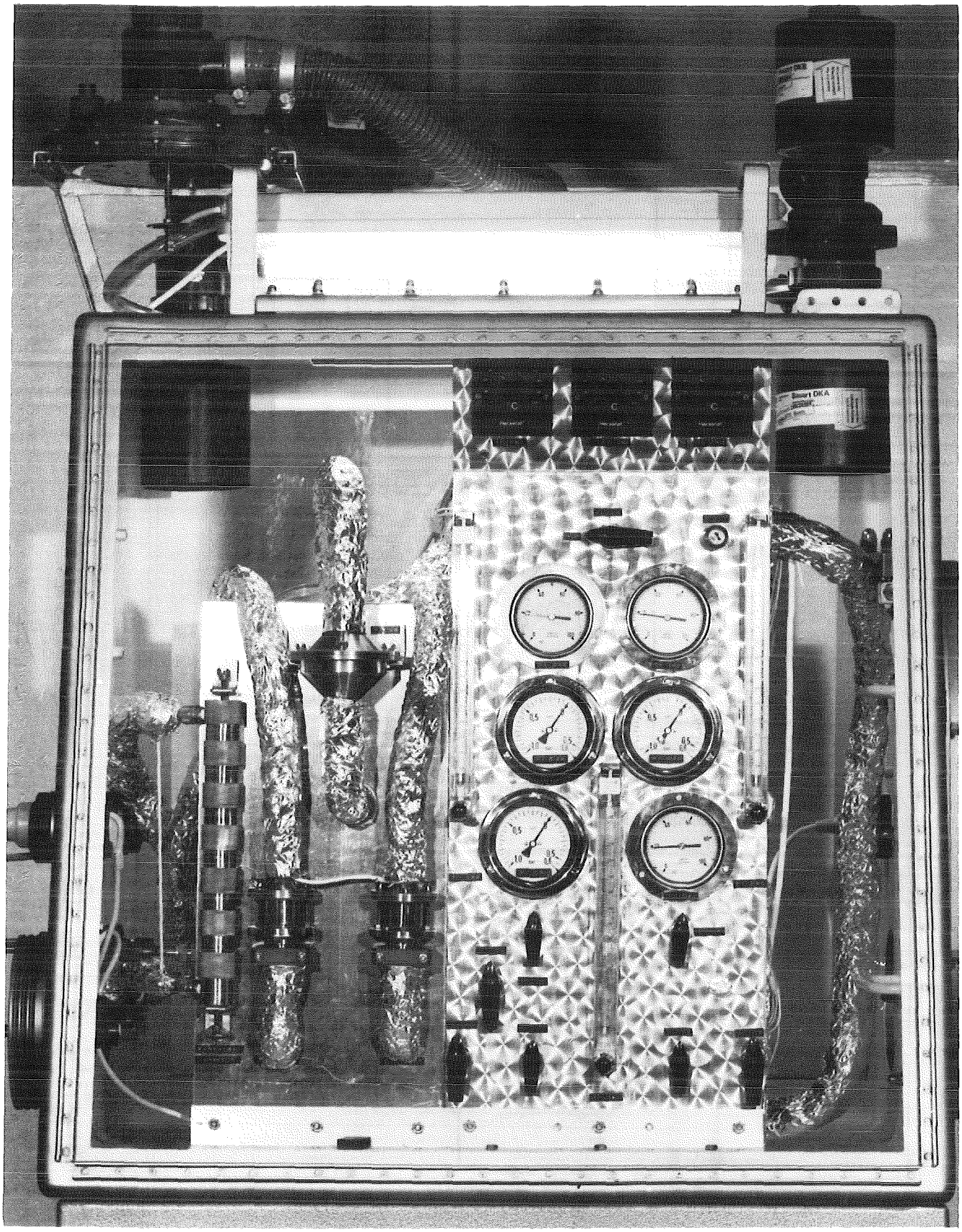


Abb. 8: Aerosolprobenahmestation WAK

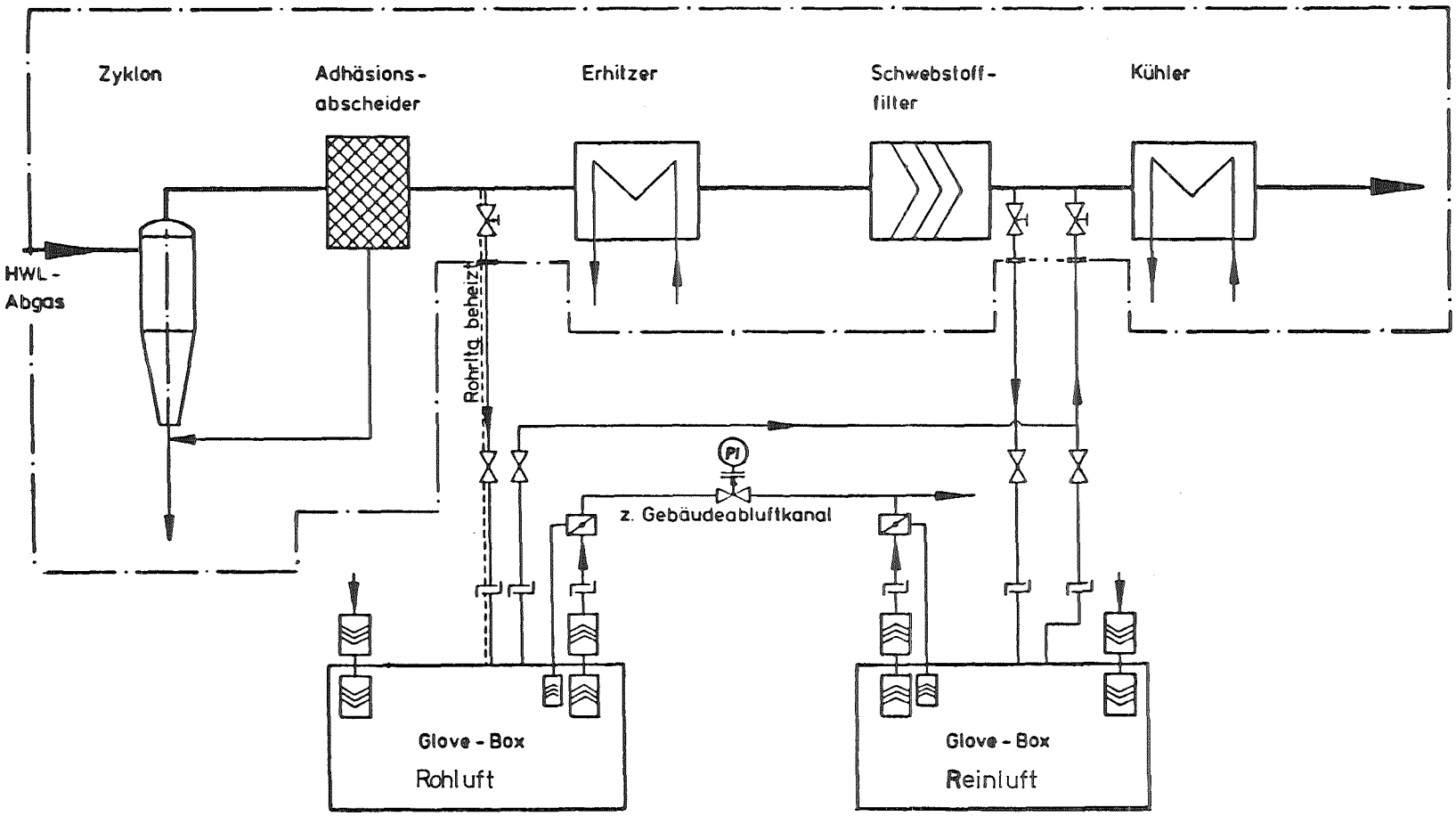


Abb.9: Anschluß der Glove-Boxen an das HWL-Behälterabgassystem

FIXIERUNG UND LAGERUNG DES SPALTKRYPTONS IN METALLEN

T. Fritsch, E. Henrich, J. Römer

I. EINLEITUNG

Als Vorsorgemaßnahme für künftige Großanlagen soll an der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf die Rückhaltung Konditionierung und Lagerung von Spaltkrypton demonstriert werden.[1] Erst bei einer Abtrennung müssen aufkonzentrierte Kr-Inventare verarbeitet werden. Deshalb wird man durch die Verfahrenswahl dafür sorgen, daß der Umgebungsschutz nicht auf Kosten des Arbeitsschutzes erfolgt.

Die Fixierung von Spaltkrypton in Metallen mit Ionenzerstäuberpumpen wurde 1974 von Harwell/UK vorgeschlagen.[2] Sie wird seither dort[3] und bei PNL/USA[4] für den technischen Einsatz weiterentwickelt. Der Fixierungsprozeß erfolgt drucklos und etwas oberhalb Raumtemperatur durch eine kontinuierliche Gasentladung. Das Endprodukt ist ein kompaktes Stück Metall und kann drucklos gelagert werden. Solche Verfahrensmerkmale tragen der Sicherheit beim Umgang mit radioaktiven Stoffen besonders Rechnung. Darum wurden im IHCH nach Grundlagenuntersuchungen im Rahmen einer Dissertation[5] seit 1980 in kleinem Rahmen anwendungsorientierte PWA Arbeiten durchgeführt. Der Zweck war eine prinzipielle Eignungsprüfung des Verfahrens, um eine eigene Erfahrungsgrundlage zur Beurteilung der umfangreicheren Entwicklungen in Harwell und PNL zu schaffen.

Die wesentlichen Ergebnisse und der momentane Entwicklungsstand der anwendungsorientierten Arbeiten sind im Folgenden zusammengefaßt.

II. VERFAHRENSPRINZIP DER KRYPTON-IONENZERSTÄUBERPUMPEN

Das Konstruktions- und Funktionsprinzip der Zerstäuberpumpen[6,7] wird durch den vereinfachten Längs- und Querschnitt in Abb.1 erläutert. Zwischen zwei konzentrischen Metallrohren brennt bei rund 1 Pa in einem ca. 3cm breiten Ringspalt eine Kr-Glimmentladung. Vom dicken Innenrohr werden pro Monat bei -2 bis -3kV Zerstäubungsspannung 1-2 cm Metall abgestäubt. Es wächst auf der Innenseite des Außenrohres als kompakte Metallschicht auf. Legt man auch an das Außenrohr eine negative Spannung von einigen 100 V, bleiben viele der auftreffenden Kr-Ionen in der wachsenden Metallschicht stecken und werden dadurch weggepumpt. Der Bruchteil eingebauter Kryptonatome ist materialabhängig und wächst mit der Implantationsspannung. Das Brennen der Gasentladung wird durch eine kontinuierliche, vom Entladungsdruck geregelte Kryptonzufuhr unterhalten, sonst erlischt sie außerhalb eines breiten Betriebsdruckbereiches von selbst. Nichtedelgase werden sogar noch schneller weggepumpt, so daß alle in die Pumpe gelangenden Gase chemisch oder physikalisch, diffuionsfest im Metall fixiert werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß Edelgase wie Kr meist als 10-100 Å kleine Mikroblasen gespeichert werden.[3]

Als Speichermatrix sind viele, besonders aber hochschmelzende Metalle oder Legierungen geeignet. Eine Vorauswahl kann man aufgrund der mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit sowie von Verfügbarkeit, Preis und Verarbeitbarkeit treffen. Damit kommen bevorzugt Metalle und Legierungen der ersten Übergangsreihe des Periodensystems und einige weitere mit Schmelzpunkten über 1000°C in Frage (s. Abb.2).

Die engere Auswahl aus dem breiten Materialspektrum muß experimentell erfolgen. Neben den lagerrelevanten Eigenschaften sind möglichst geringe Zerstäubungs- und Implantationsspannungen erwünscht, der spezifische Energieverbrauch in kWh pro NL Kr soll niedrig und die spezifische Pumprate in NL Kr pro m² Abstäubfläche und h soll hoch sein. Brauchbare Speicherdichten liegen zwischen etwa 0,1 bis maximal 0,3 Nm³ Kr pro L Metall. Bei einer Speicherdichte von 0,15 Nm³ Kr pro L Metall heizt

beispielsweise ein 7a altes Spaltkrypton die Metallmatrix adiabatisch mit rund 20°C/h auf. Konditioniertes Spaltkrypton gehört deshalb zur hochaktiven Abfallkategorie. Die verbrauchten Pumpen dienen direkt als Lagergebinde; sie können beispielsweise durch Naturzug luftgekühlt werden.

III. ENTWICKLUNG VON LABORPUMPEN

Wesentliche Arbeitsziele der Laborpumpenentwicklung waren:
- Entwicklung von Zerstäuberpumpen mit rund 1kW Leistung
- Auswahl und Charakterisierung geeigneter Speichermetalle
- Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen der Pumpen

1. Auswahl einer Verfahrensvariante

Die unterschiedlichen Konstruktions- und Verfahrensalternativen wurden zuerst in verschiedenartigen Pumpentypen geprüft. Es wurde eine Variante ausgewählt, bei der sowohl die Pumpenkonstruktion als auch die Stromversorgung relativ einfach bleiben. Ein Vergleich mit der Harwell- und der PNL-Variante in Abb.3 zeigt die allen Verfahren gemeinsame Ringspaltgeometrie der Pumpen. Die Stromversorgung der Harwell-Pumpe muß durch eine Hochleistungsumschalter periodisch in weniger als 1 s umgepolt werden; Metallzerstäubung und Kryptoneinschuß erfolgen nacheinander. In der US/PNL-Pumpe wird die Gasentladung durch Elektronenemission aus einem zusätzlichen Glühdraht unterstützt; dadurch wird der Betriebsdruck reduziert und die Pumprate erhöht. In unserer Pumpe brennt eine selbständige Glimmentladung mit kontinuierlicher Stromversorgung.[8]

2. Konstruktionsprinzip der Laborpumpen

Die vereinfachte Konstruktion einer Laborpumpe mit den wichtigsten Daten ist in Abb.4 skizziert. Das 4 cm dicke innere Kathodenrohr hat bei den verschiedenen Pumpenversionen eine Länge von 0,10; 0,12; 0,18 oder 0,26 m. Die Abstäubflächen unverbrauchter Kathoden liegen zwischen 0,012 und 0,03 m² und sind ein Maß für die erreichbaren Pumpraten. Der optimale

Druckbereich der Glimmentladung ist durch die Ringspaltbreite von 3 cm auf Werte um größenordnungsmäßig 1 Pa festgelegt.

Die elektrische Leistung wird mit Kühlwasser vor allem vom inneren Kathodenrohr abgeführt; das Außenrohr und insbesondere die Anode beanspruchen nur wenig Kühlleistung. Die Kühlwasserversorgung erfolgt über gut 10 m lange isolierende Schläuche ("Potentialschlauch"). Gas-und Vakuumleitungen sind über kurze Isolatoren angeschlossen.

An den Stirnseiten sind Außenrohr, Innenrohr und Anode mit durchschlagsfester Isolation vakuumdicht untereinander verbunden. Ein Kurzschluß durch Zustäuben des Isolators wird durch 2 Maßnahmen verhindert:

1. In den rund 1mm engen Labyrinthspalten kann aufgrund der Gasentladungsgesetze (Paschen-Gesetz) bei Betriebsdruck keine Entladung brennen.[6]

2. Der Isolator sieht durch die gewundenen Labyrinthspalte keine Entladung.

Konstruktion, Fertigung, Montage und Justierung der Stirnseitendetails mit allen Versorgungsanschlüssen erfordern wegen der engen Toleranzen große Sorgfalt.

3. Betriebsverhalten der Pumpen

Die Pumpraten wachsen nach Überschreiten eines Schwellenwertes der Zerstäubungs- und Implantationsspannung kräftig an. Bei relativ hohen Pumpraten wird ein Bereich optimaler Betriebsspannungen mit geringem Energieverbrauch pro NL gepumptes Kr erreicht.

Zwischen einem oberen und einem unteren Abreißdruck brennt die Gasentladung im Ringspalt selbständig; außerhalb dieses Druckbereiches erlischt sie von selbst. Der breite Betriebsdruckbereich erleichtert eine automatische Pumpendruckregelung. Die Pumprate wächst im unteren Druckbereich etwa druckproportional an und flacht oberhalb 1 Pa infolge

Rückstäubung ab. Rückstäubung heißt, daß abgestäubte Metallatome durch Stöße im Gasraum wieder zur Ausgangskathode zurückdiffundieren und dadurch verlorengehen.

Das Foto (Abb.5) einer längs aufgeschnittenen Pumpe zeigt, daß von einer zylindrischen Titankathode (rechts) nach rund 700 h Betriebszeit im Mittel rund 2 cm des Durchmessers abgestäubt werden. Auf der Innenseite des Außenrohrs ist eine dicke Ti-Schicht aufgestäubt, die rund 0,15 Nm^3 Krypton pro L Ti-Metall enthält.

4. Zusammenfassung wesentlicher Betriebsergebnisse

Die optimalen Betriebsbedingungen und Betriebsdrucke für verschiedene Metalle wurden mit einer Reihe von Laborpumpen experimentell ermittelt. In den Abb.6 bis 9 sind die Meßdaten einiger Laborpumpen zusammengestellt. Im linken Diagramm sind die Kr-Pumpraten in Nm^3/h und im rechten Diagramm ist der Energieverbrauch in kWh pro NL Krypton als Funktion der Implantationsspannung für verschiedene Zerstäubungsspannungen als Parameter dargestellt.

Der Entladungsdruck wurde dabei immer im optimalen Betriebsbereich von knapp 1 Pa eingeregelt. Er wird so hoch gewählt, daß die Energieverluste durch Rückstäubung gerade noch keine Rolle spielen. Deshalb kann man aus dem Minimum des Energieverbrauches im rechten Diagramm die optimalen Betriebsspannungen entnehmen und die zugehörige, von der Pumpengröße unabhängige Pumprate in NL Krypton pro m^2 und h im linken Diagramm ablesen. Im Bereich des geringsten Energieverbrauches zeigt die Zerstäubungsspannung in der Regel nur ein flaches Optimum zwischen 2-4 kV aber die Implantationsspannung ein ausgeprägtes Optimum meist für Werte unter 1 kV.

Eine beliebige Steigerung der Pumprate durch Spannungs- oder Druckerhöhung ist wenig sinnvoll, weil der spezifische Energieverbrauch dann wieder ansteigt. Die Pumprate ist jedoch im Bereich vernünftiger Betriebsbedingungen flexibel genug, um Kr-Flußschwankungen, die von ungleichmäßiger Brennstoffauflösung herrühren, zumindest teilweise

ausgleichen zu können. Die Materialeigenschaften werden durch diese verschiedenen Betriebsbedingungen nur wenig beeinflußt.

5. Vergleich kristalliner und amorpher Kr-Metallprodukte

Im Betriebsoptimum wurden für alle untersuchten Reinmetalle, wie beispielsweise für Ti in Abb.6, hohe Implantationsspannungen und ein hoher Energieverbrauch gefunden. Bei den Zr-Legierungen in Abb.7, 8 und 9 waren sowohl die Implantationsspannungen als auch der Energieverbrauch rund 2 - 3 mal niedriger. Ursache ist die röntgenamorphe Struktur dieser Legierungen. Das zweidimensionale Kugelmodell in Abb. 10 veranschaulicht die geordnete Struktur der kristallinen Reinmetalle mit dichter Kugelpackung. Mischt man mehr als etwa 20 Atomprozent großer Atome wie Zr unter ein kleinatomiges Basismetall wie Fe, Ni oder Cu wird ein geordneter Gitteraufbau verhindert. Es entsteht eine röntgenamorphe Legierung wie beim Kugelmodell in Abb. 11. In die offenen Zwickel dieser Struktur werden Kr-Atome leichter eingebaut.[9] Solche "Metallgläser" werden auch für andere Zwecke, wie Magnetblasenspeicher, Trafokerne, kristallkorngrenzenfreie Werkstoffe etc. seit einigen Jahren intensiv untersucht.

Aus der Abb. 12 kann man entnehmen, daß die Herstellung der Kathodenrohre am einfachsten durch Einsetzen von Zirkonblechstreifen erfolgt. Nach einiger Zeit ragen sie im Abstäubgleichgewicht über das leichter abstäubbare Basismetall heraus. Zr wurde gewählt, weil es von allen Metallen mit großem Atomdurchmesser am einfachsten kommerziell erhältlich und gut bearbeitbar ist.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 13 zeigen oben die kristalline Struktur von aufgestäubtem Ti und Cu und unten die blasenartig aufgebrochene Oberfläche der bei rund 1000° C ausgeheizten Proben. Die Nahaufnahme einer Oberflächenblase in Abb. 14 veranschaulicht das Wachsen und Vereinigen von Kr-Mikroblasen beim Ausheizen von Titan. Die röntgenamorphen Zr-Legierungen in Abb. 15 zeigen glasartige Bruchflächen (oben) und eine Schwammstruktur nach dem Ausheizen des Krypton (unten).

6. Charakterisierung der Produkteigenschaften

Zur Beurteilung der Produktqualität ist die Kr-Speicherdichte sowie die thermische, mechanische, chemische und radiolytische Stabilität von Bedeutung. Die wesentlichen Untersuchungen und Beobachtungen sind nachfolgend zusammengefaßt.

6.1. Speicherdichte und Speicherform des Kryptons in Metallen:

Der Kryptongehalt einer Probenmenge wurde volumetrisch oder durch Gewichtsverlust beim Aufschmelzen oder Ausheizen über 1000° C bestimmt. Konzentrationsmessungen im Oberflächenbereich durch XPS oder α-Rückstreuung zeigten, daß der Kryptongehalt bereits nach wenigen Atomlagen konstant bleibt. Beim Pumpen im Bereich des geringsten Energieverbrauchs wurden für die meisten Metalle hohe Speicherdichten zwischen 0.1 - 0.2 Nm^3 Krypton pro L Metallmatrix gemessen. Durch höhere oder niedrigere Implantationsspannungen werden größere oder kleinere Speicherdichten erzeugt.

In elektronenmikroskopischen Aufnahmen von kristallinen Metallen findet man das Krypton in 10 - 100 Å kleinen Mikroblasen. In röntgenamorphen Fe/Zr-Legierungen deuten Neutronenbeugungsmessungen jedoch eine mehr statistische Kr-Verteilung an.[10]

6.2. Thermische Stabilität der Kr-Metallprodukte

Durch stufenweises Aufheizen großer Probenmengen in einer geschlossenen Vakuumkammer wurde die Änderung der quasistationären Ausgasraten mit der Temperatur durch Messung des Druckanstieges und massenspektrometrische Gasanalyse verfolgt. Die quasistationären Ausgasraten charakterisieren den Materialkern, sind weitgehend frei von Oberflächeneffekten und deshalb recht unempfindlich gegenüber den Herstellungsbedingungen. Sie sind aber stark materialabhängig, wie die 4 Beispiele in Abb. 16 zeigen. Eine Extrapolation der Kr-85-Freisetzung auf 100 a Lagerzeit ergibt aufgrund dieser Werte einen Freisetzungsbruchteil unter 1 % für Cu bis ca. 250° C oder für Ti bis ca. 400° C Lagertemperatur. Als grobe

Faustregel kann man annehmen, daß die thermische Stabilität mit dem Metallschmelzpunkt oder der Rekristallisationstemperatur der amorphen Legierungen zunimmt. Aus dem hochschmelzenden Ta wurde beispielsweise bis 1000° C keine nennenswerte Kr-Freisetzung beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen wurden an dick (1mm) aufgestäubten Schichten meist geringere Ausgasraten gemessen, was auf verminderte Oberflächeneffekte schließen läßt.

Heizt man die Proben im linearen Temperaturgradienten im Verlauf von ca. 1h auf 1000° C wird bei einer Kr-Durchflußmessung zuerst eine geringfügige Kr-Freisetzung aus der Probenoberfläche beobachtet. Ein stärkeres Ausgasen setzt erst oberhalb des ca. 0.4fachen absoluten Metallschmelzpunktes ein. Diese Selbstdiffusionstemperatur der Metalle ist eine materialspezifische Eigenschaft und unabhängig vom implantierten Edelgas.

6.3 Mechanische Eigenschaften der Kr-Metallprodukte

Die Speichermatrix haftet als kompaktes, dickes Metallrohr in gutem thermischem Kontakt auf der Innenwand des äußeren Pumpenzylinders. Diese "Rohr in Rohr"-Geometrie ist auch bei reduzierter Duktilität des aufgestäubten Materials gegen mechanische und thermische Belastungen recht stabil. Die Materialhaftung wird durch Vorreinigen der Pumpeninnenwände mit einer Diodenglimmentladung mit inaktivem Kr verbessert.

Wegen ihrer leichten Ionisierbarkeit und chemischen Reaktivität werden Verunreinigungen im Kr schneller weggepumpt. Bei Ti wurden bis zu 20 Volumenprozent Luft sogar eine leichte Steigerung der Kr-Pumprate beobachtet.[11] Durch die Getterwirkung der frischen Ti-Schichten wuchs jedoch um den Gaseinlaß ein sprödes, leicht abplatzendes Material auf, ohne daß die thermische Stabilität nennenswert beeinträchtigt wurde. Eine Begrenzung der nicht edelgasförmigen Kr-Verunreinigungen auf Werte unter 1 Volumenprozent wird wegen dieser Beeinträchtigung der Materialeigenschaften als Vorsichtsmaßnahme angesehen.

Beim Brechen einer Kr-beladenen Cu-Matrix im Vakuum wurde Kr nur aus rund 100 A dicken Nachbarschichten der Bruchfläche freigesetzt.[11] Daraus kann man errechnen, daß selbst bei einer unwahrscheinlichen mechanischen Zerstörung der Matrix in 0.1 mm kleinen "Metallsand" weniger als 1 Promille des Kryptons freigesetzt wird.

6.4 Chemische und radiolytische Stabilität der Kr-Metallprodukte

Die chemische und radiolytische Stabilität der Produkte entspricht weitgehend den entsprechenden Metallen und Legierungen. In amorphen Legierungen sind noch geringere Radiolyseeffekte zu erwarten als in kristallinem Material. Sehr dünne abgeschälte Fe 67/Zr 33-Schichten waren an der Luft, ähnlich wie Drehspäne, entzündbar. Darum werden Fe/Zr-Legierungen nicht als Speichermatrix in Betracht gezogen.

IV. ENTWICKLUNG VON TECHNIKUMSPUMPEN

Durch Maßstabsvergrößerung der Laborpumpen um eine gute Größenordnung wurde geprüft, wie sich optimale Betriebsparameter, Pumpraten, Energieverbrauch sowie die Pumpenauslegung auf einen technischen Maßstab übertragen lassen:

- Eine Vergrößerung des **Pumpendurchmessers** unter Beibehaltung der Ringspaltbreite von 3 cm darf aufgrund der Gasentladungsgesetze kaum einen Einfluß auf Betriebsdaten und Produkteigenschaften haben.
- Eine **Pumpenverlängerung** ist wegen der unterschiedlichen Entfernung zu den Stirnseitenanoden nicht so einfach. Das zeigt der Vergleich (s. Abb. 17) einer bei -0.9 kV Implantationsspannung verbrauchten Ti-Kathode links mit einer bei -0.4 kV verbrauchten Cu/Zr-Kathode rechts; nur letztere ist relativ gleichmäßig über die Gesamtlänge abgestäubt.

1. Voruntersuchungen zur Maßstabsvergrößerung

Für Vorversuche wurden 2 verlängerte Pumpen mit Sichtschlitz im Außenrohr zur visuellen Beobachtung der Gasentladung in Glasrezipienten eingebaut. Eine 0.7 m lange Pumpe mit ungekühlten Elektroden wurde

kurzzeitig bei Niederlast und eine 0.3 m lange Pumpe mit wassergekühlten Elektroden im Dauerbetrieb bei Vollast gefahren. Ein gleichmäßiges Leuchten der Gasentladung über die Pumpenlänge wurde nur für Zerstäubungsspannungen oberhalb der 4fachen Implantationsspannung beobachtet, auch wenn nur eine der beiden Stirnseitenanoden in Betrieb war. Solche Voraussetzungen sind nur bei den niedrigeren Implantationsspannungen der röntgenamorphen Zr-Legierungen (und für andere "Metallgläser") erfüllt. Darüber hinaus kann man aus Abb. 18 ablesen, daß die Cu70/Zr30-Legierung im Betriebsoptimum relativ niedrige Spannungen, den niedrigsten Energieverbrauch und die höchsten Pumpraten zeigt, sodaß auch unter Einbeziehung der Produkteigenschaften die Auswahl des Referenzmaterials einfach ist.

Aus diesem Cu70/Zr30-Material sowie zum zusätzlichen Vergleich aus Fe70/Zr30 wurden je eine 1 m lange Pumpe mit 0.3 m^2 Abstäubfläche gebaut, deren Gas-, Kühlwasser- und Elektroversorgung nur noch von einer Stirnseite aus erfolgt. Abb. 19 zeigt ein Foto der Fe/Zr-Kathode mit der Versorgungsstirnseite und Abb. 20 das Einführen in den äußeren Pumpenzylinder. Als Orientierungshilfe kann man sich vorstellen, daß eine Einzelpumpe dieser Größe den täglichen Kr-Anfall der WAK-wegpumpen kann. Das bestätigt die maximale Pumprate von 0.6 NL Krypton pro h bei 2.75 kV Zerstäubungsspannung in Abb. 21. Ein Vergleich mit den Labordaten zeigt darüber hinaus, daß gerade die optimalen Betriebsbedingungen in guter Näherung übertragbar sind.

Ein Dauerbetrieb der Laborpumpen war relativ problemlos erreichbar. Beim Betrieb der größeren Fe/Zr-Technikumspumpe traten trotz korrekter Elektrodenisolation und Justierung häufig Störungen auf. Die Pumpe wurde in unregelmäßigen Zeitabständen von h von der Sicherheitsverriegelung der Stromversorgung abgeschaltet, konnte aber in der Regel wieder normal angefahren werden. Ursache war die überempfindlich ausgelegte Sicherheitsverriegelung der Hochspannungsversorgung im Verbund mit einer mangelhaften Materialhaftung an der Wand. Vor allem beim Anfahren platzten häufig in Anodennähe kleine Materialflitter ab, die durch gelegentliche, meist harmlose Überschläge zum Ansprechen der

Sicherheitsabschaltung führten. Diese Störungen wurden erst durch Kühlen des Außenrohrs mit siedendem Wasser in den Griff bekommen. Bei der höheren Aufstäubtemperatur wuchs ohne nennenswerte Reduktion der Pumprate ein dichtes, glänzendes und besser haftendes Material auf, bei dem auch innere Materialspannungen weitgehend abgebaut waren. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei Aufstäubtemperaturen oberhalb des ca. 0.2fachen absoluten Materialschmelzpunktes eine dichtere Materialstruktur entsteht.

Die Technikumspumpe mit dem Cu70/Zr30 Referenzmaterial (siehe Abb. 22 und 23) wurde deshalb von vornherein mit luftgekühltem Außenrohr ausgelegt, wobei dessen Temperatur über die Gebläseleistung einfach regelbar ist. Die ersten Betriebsergebnisse bei gut einem Drittel der vorgesehenen Nennleistung sind in Abb. 24 zusammengestellt. Die Daten der entsprechenden Laborpumpe sollen zeigen, was bei der stufenweisen Leistungssteigerung noch erreichbar ist. Dieser Pumpentyp soll für einen Verbundbetrieb mit der Edelgaswäsche in unseren Technikumsanlagen zur Abgasreinigung (TEA) ertüchtigt und bereitgehalten werden.

4. Bemerkungen zum internationalen Entwicklungsstand

- In den USA hat man sich bereits 1981 nach einer Bewertung von alternativen Fixierungsverfahren für die Weiterentwicklung der Kr-Ionenzerstäuberpumpen in den technischen Maßstab entschieden.[12] Die Arbeiten wurden PNL übertragen; das Referenzmaterial ist eine amorphe Ni/La Legierung.
- Wie wir aus Harwell hören, laufen dort nach rund 10jähriger Entwicklung prozessorgesteuerte Prototypen im Dauerbetrieb, mit denen Ni Materialschichten über 2 cm Dicke aufgestäubt werden.[3] Der heiße Kurzzeitbetrieb einer Pumpe mit radioaktivem Spaltkrypton ergab keinen Einfluß auf das Betriebsverhalten; das Lagerverhalten dieser Pumpe wird weiter untersucht. Der Energieverbrauch dieser Ni-Pumpen ist rund 4mal größer als derjenige unserer Cu/Zr-Pumpen.
- Aufgrund dieser Vorarbeiten kann man erwarten, daß eine Entwicklung von technischen Pumpen mit amorphen Speichermatrices wie Cu/Zr rechtzeitig und mit übersehbarem Aufwand realisierbar sein dürfte.

Im Vergleich zu unseren Technikumspumpen beträgt die Maßstabsvergrößerung für technische Pumpen noch rund eine halbe Größenordnung und betrifft fast nur den unkritischen Pumpendurchmesser. Eine Weiterentwicklung wäre - besonders für ein chemisches Institut - nur zusammen mit einer Industriefirma vernünftig, die moderne Zerstäubungstechniken bereits für andere Zwecke einsetzt.

V. SKIZZE EINES ANWENDUNGSKONZEPTS

Wie man sich eine praktische Anwendung vorstellen kann, ist stark vereinfacht in Abb. 25 skizziert. In einer für Instandhaltung zugänglichen Zelle mit separater Lüftung werden mehrere fahrbare bleiabgeschirmte Pumpen parallel betrieben. Die Auslegungspumprate entspricht dem mittleren täglichen Kr-Anfall (rund o.1 Nm^3 Kr pro t Brennstoff) plus einer Reserve für Wechsel oder Ausfall von Pumpen. Ein schwankender Kr-Anfall bei sehr ungleichmäßiger Brennstoffauflösung, kann durch einen kleinen Zwischenpuffer geglättet werden.

Eine Pumpe ist nach knapp einem Monat verbraucht und wird dann durch eine neue ersetzt; defekt gewordene Pumpen werden ohne Reparatur ausgewechselt. Personaleinsatz ist nur beim periodischen Pumpenwechsel erforderlich; die Pumpenstandzeit und Pumprate ist flexibel. Beim Wechsel werden Gas-, Kühlwasser- und Elektroanschlüsse entkoppelt, die Pumpe in ein abgeschirmtes Zwischenlager gefahren, aus der Bleiabschirmung herausgenommen und die Versorgungsstirnseite fernbedient mit einer Kappe zugeschweißt. Dadurch wird ein vollständiges 2. Containment für die sichere Lagerung erzeugt. In die leere Abschirmung wird eine neue Pumpe eingesetzt. Bei entsprechender Abschirmung ($\geqslant$ 0.1 m Pb) ist auch ein manueller Pumpenwechsel prinzipiell denkbar. Das An- und Abfahren der Pumpen erfolgt mit Ar oder normalem Kr, um die Rohrleitungen aktivitätsfrei zu spülen und das Endprodukt zusätzlich in aktivitätsfreien Materialschichten einzuschließen.

Von den Labor- und Technikumspumpen auf eine geeignete technische Pumpengröße extrapolierte Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1

Extrapolierte Daten für eine technische Pumpe

REFERENZMATERIAL:	70% Cu / 30% Zr, Kr-Speicherdichte ca. 0.15 Nm^3/l
PUMPENGEOMETRIE:	Innenkathode Ø 0.3 m Länge 1.2 m Wandstärke ⩾ 3 cm, Ringspalt 3 cm
BETRIEBSBEDINGUNGEN:	Zerstäubungsspannung ca. -3kV Implantationsspannung ca. -0.4 kV Betriebsdruck ca. 1 Pa
PUMPRATE:	4 Nl/h Kr, maximal ⩾ 5 Nl/h
ENERGIEVERBRAUCH:	⩽ 20 kWh/Nl Kr, einschließlich Hilfseinrichtungen
PUMPENKAPAZITÄT:	ca. 3 Nm^3 Kr, bei 2 cm Abstäubdicke (entspricht ca. 25 t U)

Für eine 350 jato-WA mit 2.4 tato Eingangsstufe ergeben sich daraus:
- 4 parallel betriebene Pumpen mit ca. 300 kW Gesamtleistungsbedarf
- 14 verbrauchte Pumpen und ein Energieverbrauch von ca. $7 \cdot 10^5$ kWh/a.

VI. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Fixierung des Kryptons in Ionenzerstäuberpumpen ist bisher das einzige Konditionierungsverfahren, das bei allen Schritten ohne hohen Druck, ohne hohe Temperatur und ohne Akkumulation von unfixiertem Krypton auskommt und dadurch der Sicherheit besonders Rechnung trägt. Das Produkt ist ein kompaktes Stück Metall und kann direkt in den verbrauchten Pumpen drucklos gelagert werden. Der äußere Pumpenkörper bildet ein 2. Containment. Form und Volumen der verbrauchten Pumpen ist mit ca. 20 bar Druckgasflaschen vergleichbar.

Vor einer Anwendung müssen die bisherigen Entwicklungsarbeiten vor allem durch die Bearbeitung der folgenden beiden Schwerpunkte ergänzt werden:
- Erhöhung der Zuverlässigkeit des Pumpenbetriebs
  durch Detailverbesserungen an Stromversorgung und Pumpe
- Entwicklung und Erprobung einer technischen Pumpe

Eine Weiterentwicklung ist nur zusammen mit einem Anwender und einem fachkundigen Industriepartner sinnvoll. Die ausgezeichneten Sicherheitsmerkmale der auch für andere Zwecke angewandten neuen Technik sind ein Anreiz dafür.

LITERATUR

/ 1/ Stellungnahme der "Reaktorsicherheitskommission" RSK vom 22.06.1984 zu den konzeptrelevanten sicherheitstechnischen Fragestellungen der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage.

/ 2/ R.S. Nelson, S.F. Pugh, M.J.S. Smith, D.W. Clelland; British Patent No.1, 485, 266 (1974)

/ 3/ D.W. Whitmell; 18th DOE Nucl. Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore, (1984) Proceedings S. 667

/ 4/ G.L. Tingey, E.D. McClanahan, M.A. Bayne, W. Gray; IAEA-SM-245/31 (1980)

/ 5/ H.J. Schmidt, Dissertation Uni Heidelberg (1980)

/ 6/ W.D. Westwood; Progress in Surface Science, Vol. 7/2 (1976) S. 71 - 111

/ 7/ W. Hebel, G. Cottone (CEC editors); Methods of Krypton-85 Management, series Vol. 10 (1983)

/ 8/ E. Henrich, T. Fritsch, A. Wolff, H.J. Schmidt; KfK-Nachrichten, Jahrgang 14/2 (1982) S. 109

/ 9/ J.J. Cuomo, R.J. Gambino, J. Vac. Sci. Techn. 12 (1975) 79

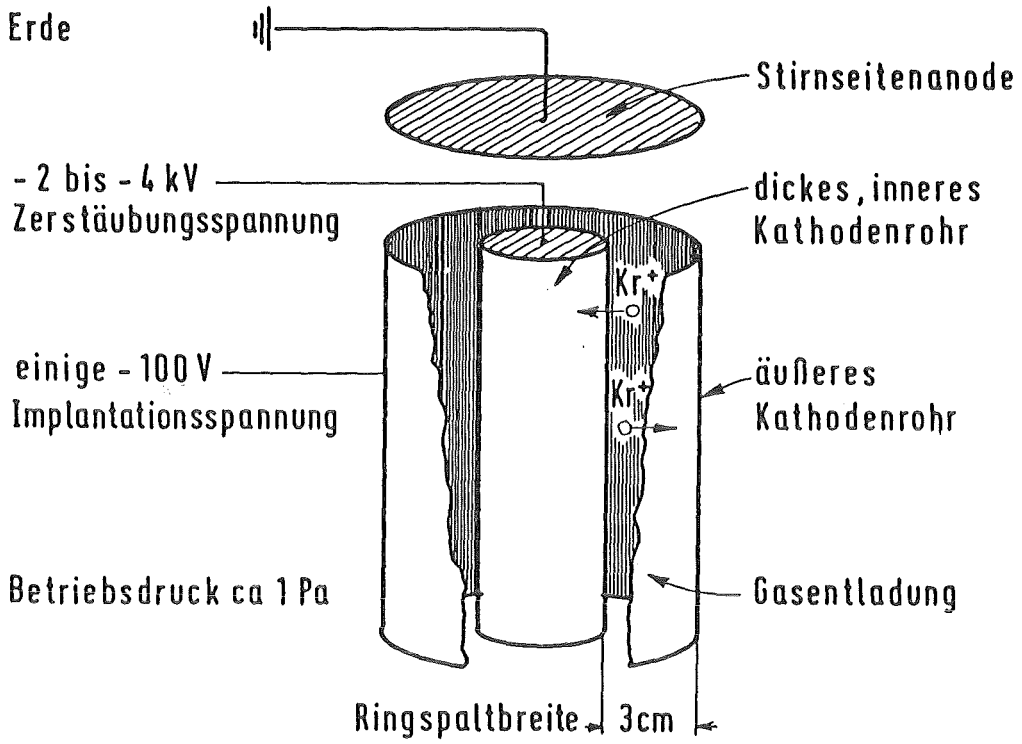
/10/ H.J. Schmidt, E. Henrich, T. Fritsch, F. Gompf, B. Renker, E. Mohs, Proc. Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Grenoble (1980), Seiten 886 - 889

/11/ H.J. Schmidt, E. Henrich, F. Baumgärtner, 16th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego, Proceedings S. 1019 (1980)

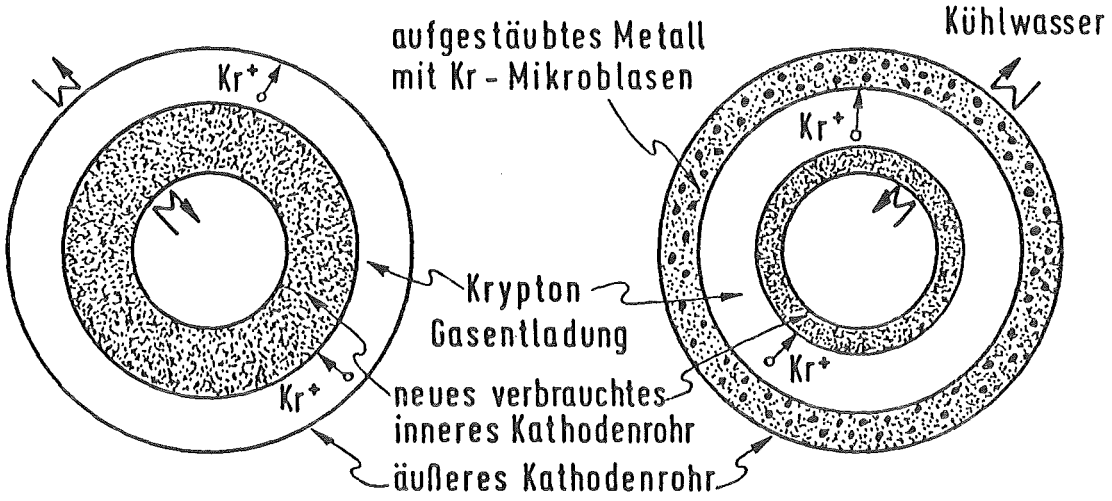
/12/ G.L. Tingey, E.D. McClanahan, J.M. Lytle, N.R. Gordon, R. W. Knoll in "Methods of Kr-85 Management" Vol.10 (1983) /7/ S.229.

LISTE DER ABBILDUNGEN

Abb. 1: Verfahrensprinzip der Krypton Ionenzerstäuberpumpen
Abb. 2: Schmelzpunkte geeigneter Metalle
Abb. 3: Vergleich von Verfahrensvarianten
Abb. 4: Konstruktionsskizze der Laborpumpen
Abb. 5: Längsschnitt durch eine verbrauchte Ti-Laborpumpe
Abb. 6: Betriebsdaten der Ti-Laborpumpe
Abb. 7: Betriebsdaten der Fe/Zr-Laborpumpe
Abb. 8: Betriebsdaten der Ni/Zr-Laborpumpe
Abb. 9: Betriebsdaten der Cu/Zr-Laborpumpe
Abb.10: Kugelmodell eines kristallinen Metalls
Abb.11: Kugelmodell einer röntgenamorphen Legierung
Abb.12: Kathodenrohre zur Herstellung amorpher Zr-Legierungen
Abb.13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen kristalliner Kr-Metallprodukte
Abb.14: Nahaufnahme einer aufgebrochenen Ti-Oberfläche
Abb.15: Elektronenmikroskopische Aufnahmen amorpher Kr-Zr-Metallprodukte
Abb.16: Kr Ausgasraten verschiedener Kr-Metallprodukte
Abb.17: Vergleich eines verbrauchten Ti- und einer Cu/Zr-Kathodenrohrs
Abb.18: Pumpraten und Energieverbrauch verschiedener Materialien
Abb.19: Fe/Zr Kathodenrohr der Technikumspumpe
Abb.20: Gesamtansicht der Fe/Zr Technikumspumpe
Abb.21: Betriebsdaten der Fe/Zr Technikumspumpe
Abb.22: Cu/Zr Kathodenrohr der Technikumspumpe
Abb.23: Aufbauprinzip der Cu/Zr-Technikumspumpe
Abb.24: Erste Betriebsergebnisse der Cu/Zr Technikumspumpe
Abb.25: Skizze eines Anwendungskonzepts



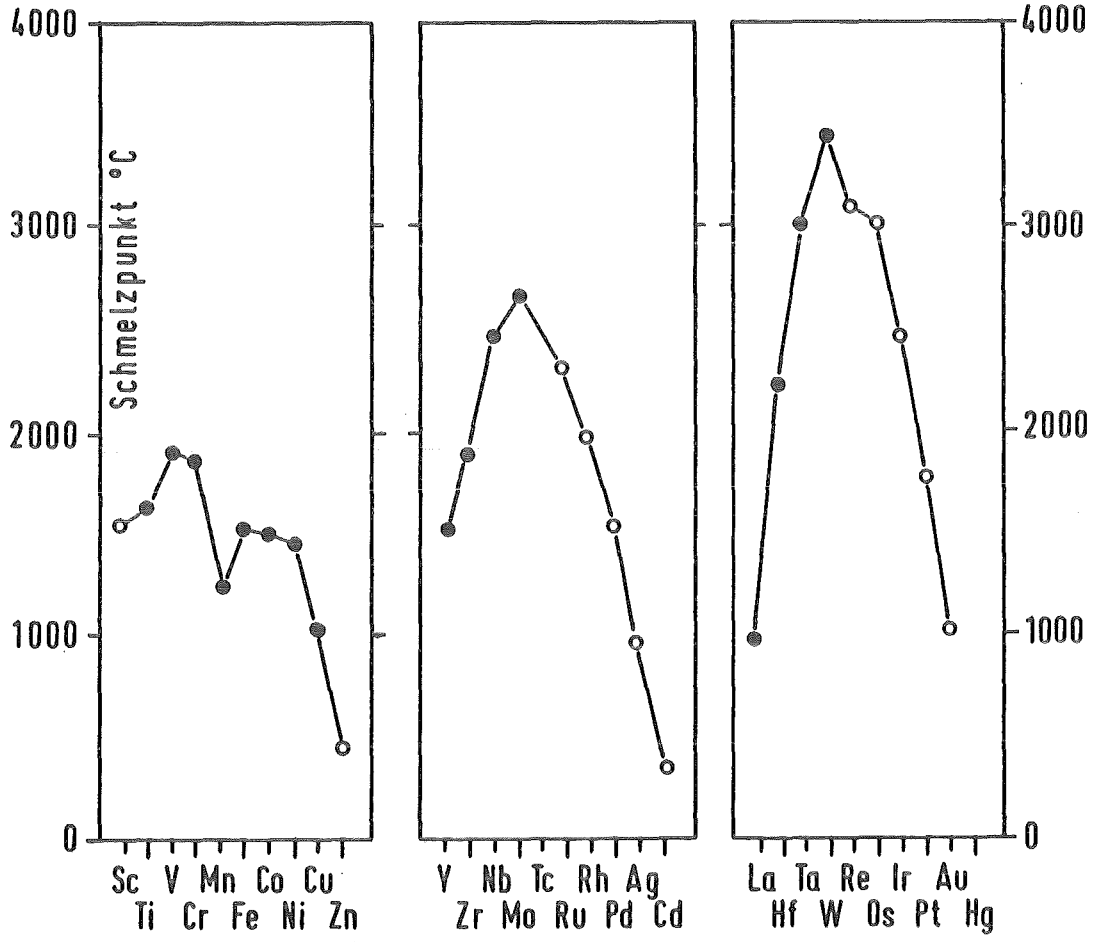
PUMPENLÄNGSSCHNITT

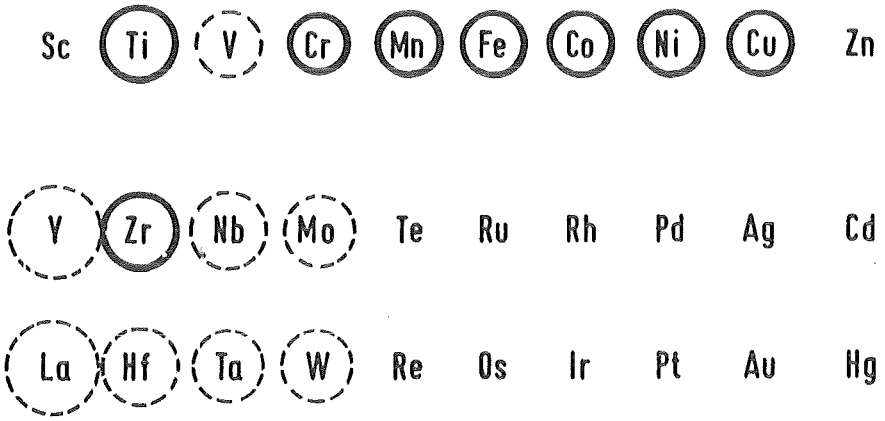


PUMPENQUERSCHNITT

IHCH

Abb.1 VERFAHRENSPRINZIP DER KRYPTON-IONENZERSTÄUBERPUMPE

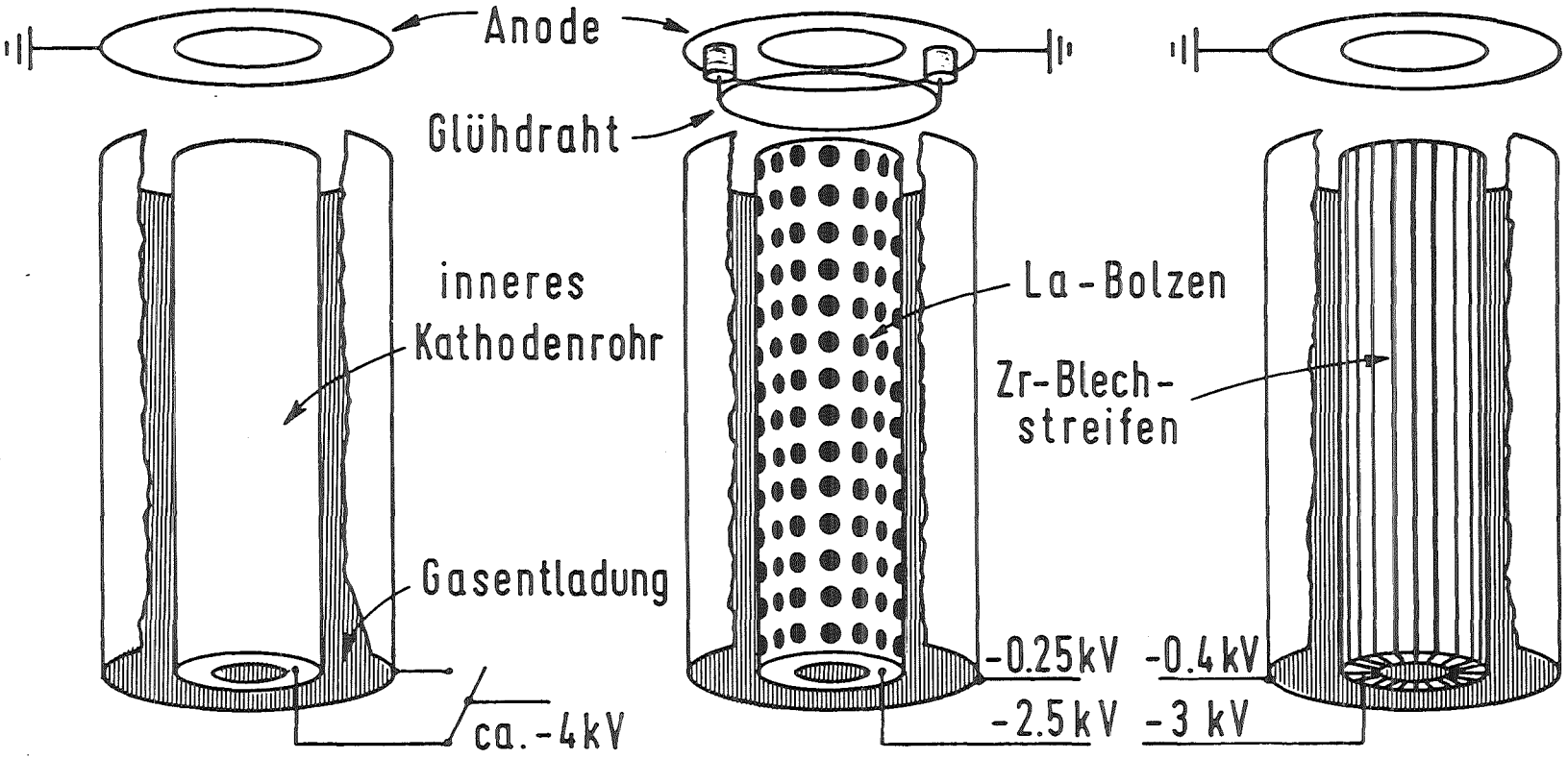




Atomdurchmesser sind proportional Kreisdurchmesser

KfK IHCH

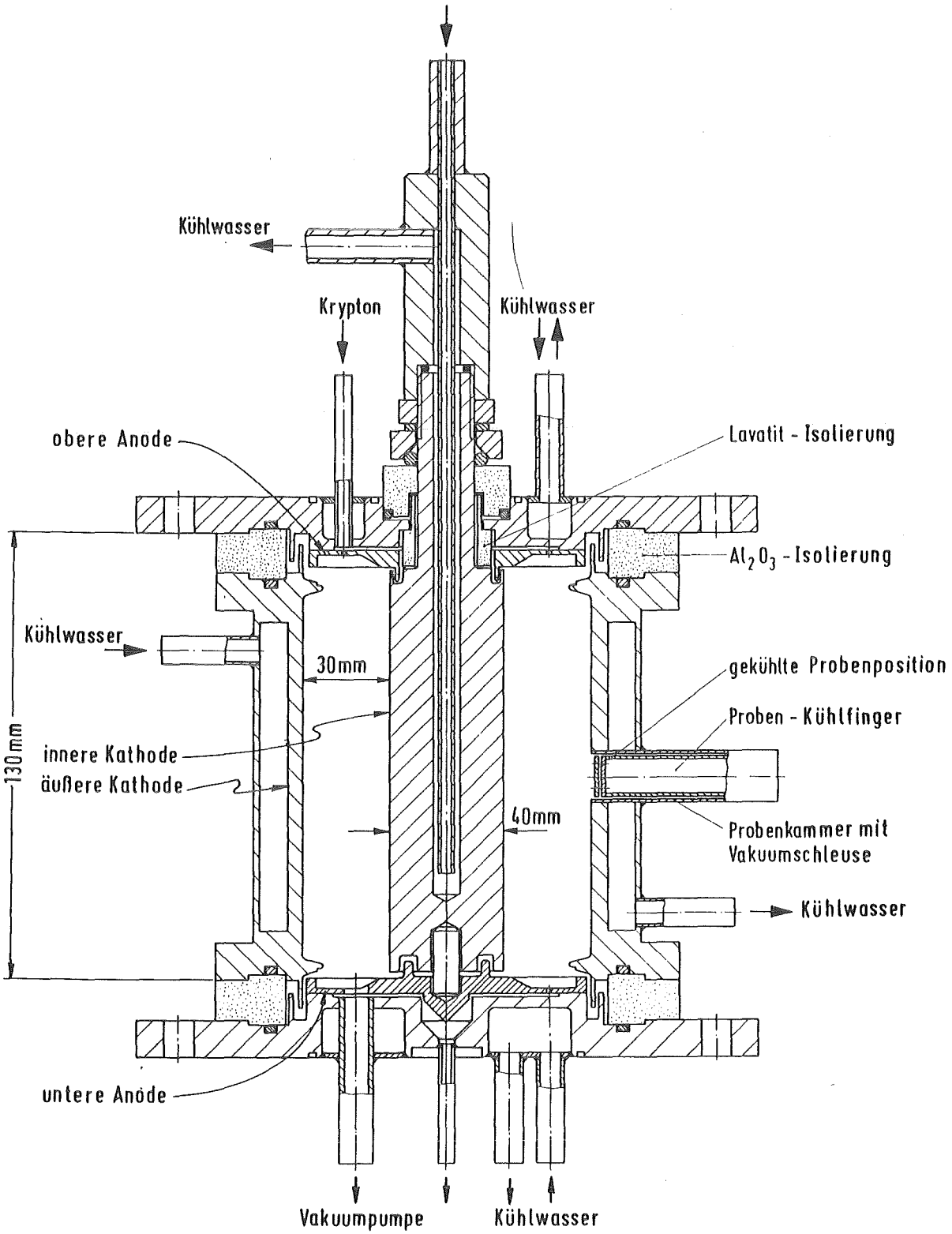
Abb.2 SCHMELZPUNKTE GEEIGNETER METALLE



	HARWELL	PNL	KfK
Referenzmatrix:	Ni	Ni/La	Cu/Zr
Entladung:	selbständig ~10 Pa	unterstützt, ~0.1 Pa	selbständig, ~ 1 Pa
Umschaltung:	periodisch < 1s	keine	keine

IHCH

Abb.3 VERGLEICH VON VERFAHRENSVARIANTEN



KfK IHCH

Abb.4 KONSTRUKTIONSSKIZZE DER LABORPUMPE

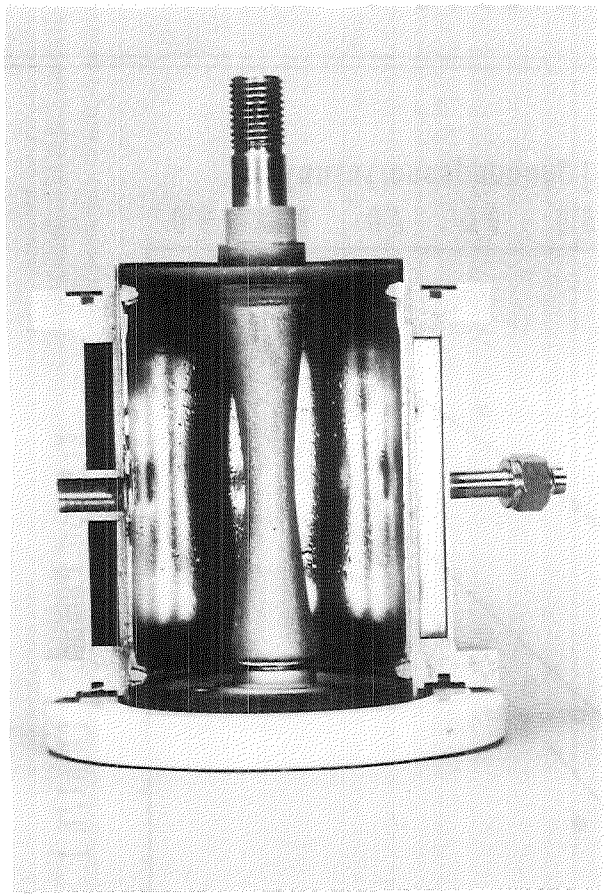


Abb. 5 Längsschnitt durch eine verbrauchte Ti-Laborpumpe

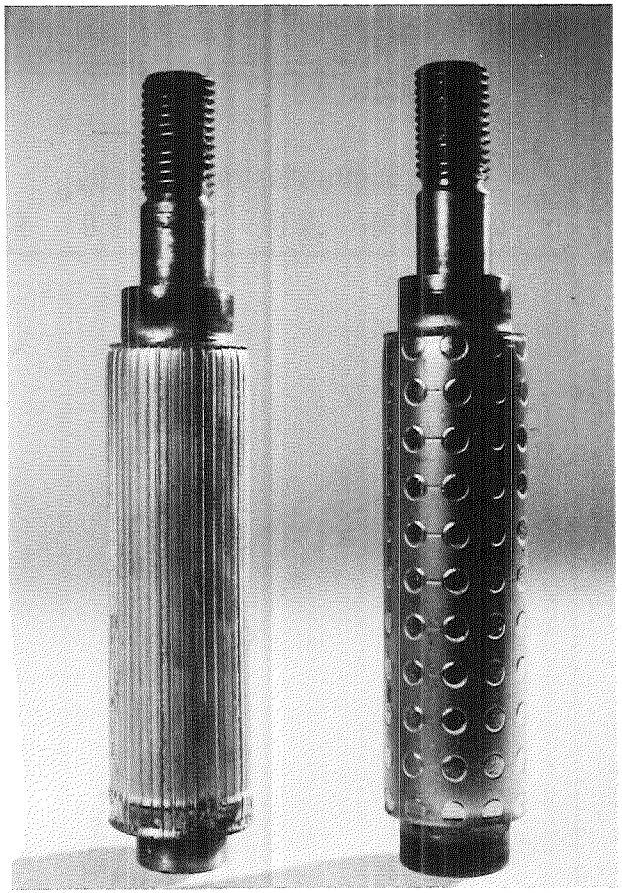
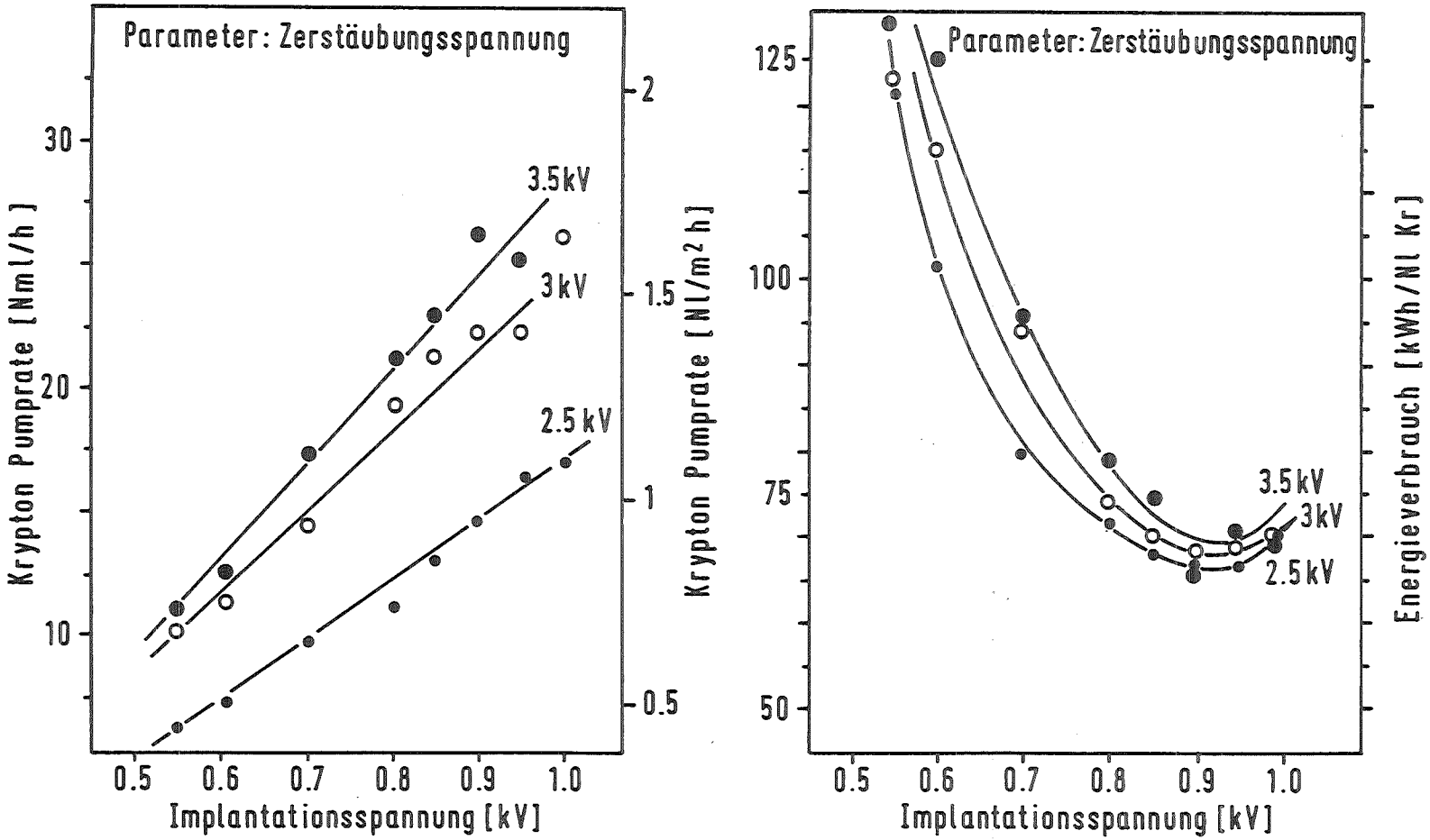


Abb. 12 Kathodenrohre zur Herstellung amorpher Zr-Legierungen



KfK IHCH

Abb. 6 BETRIEBSDATEN DER Ti LABORPUMPE

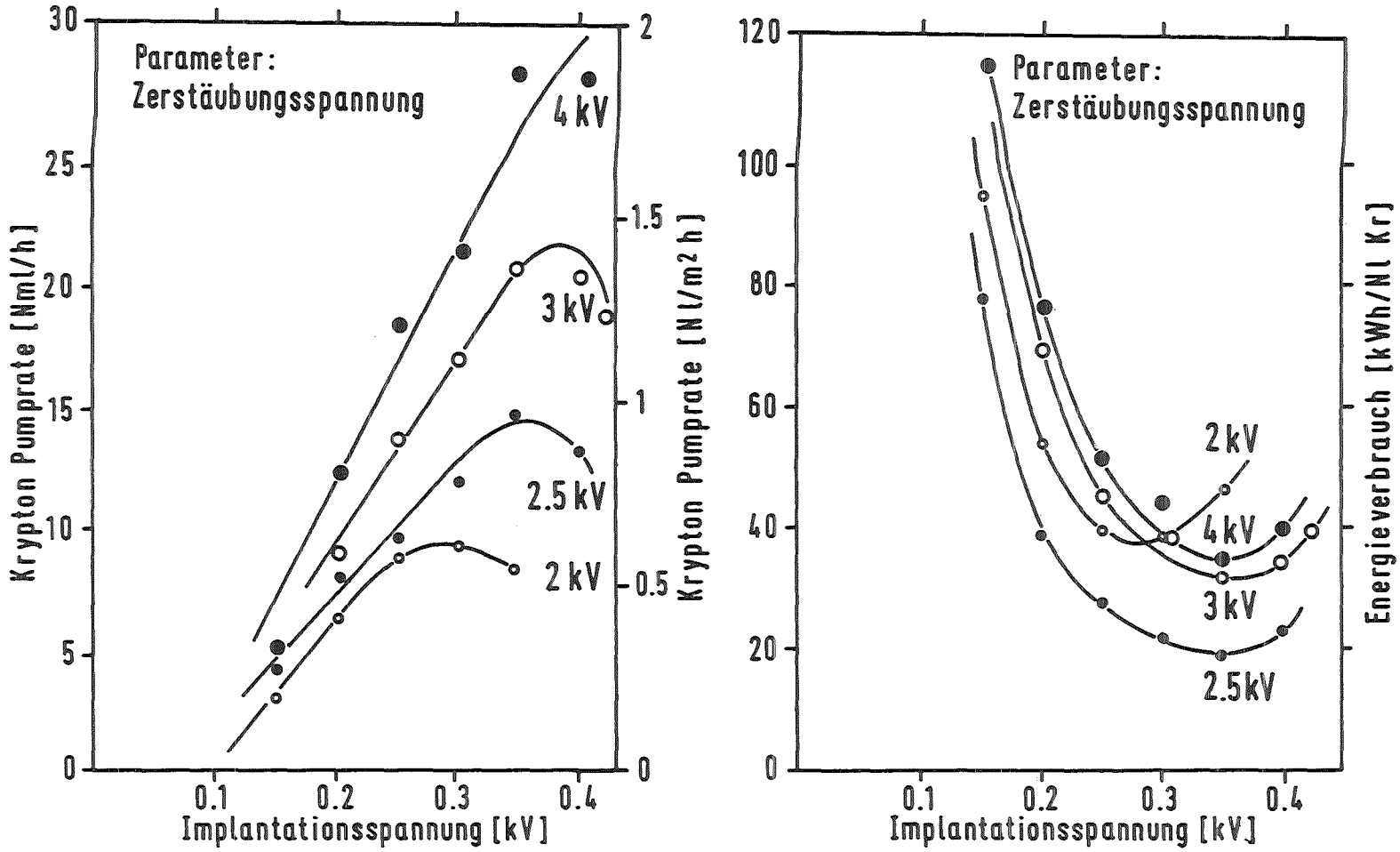
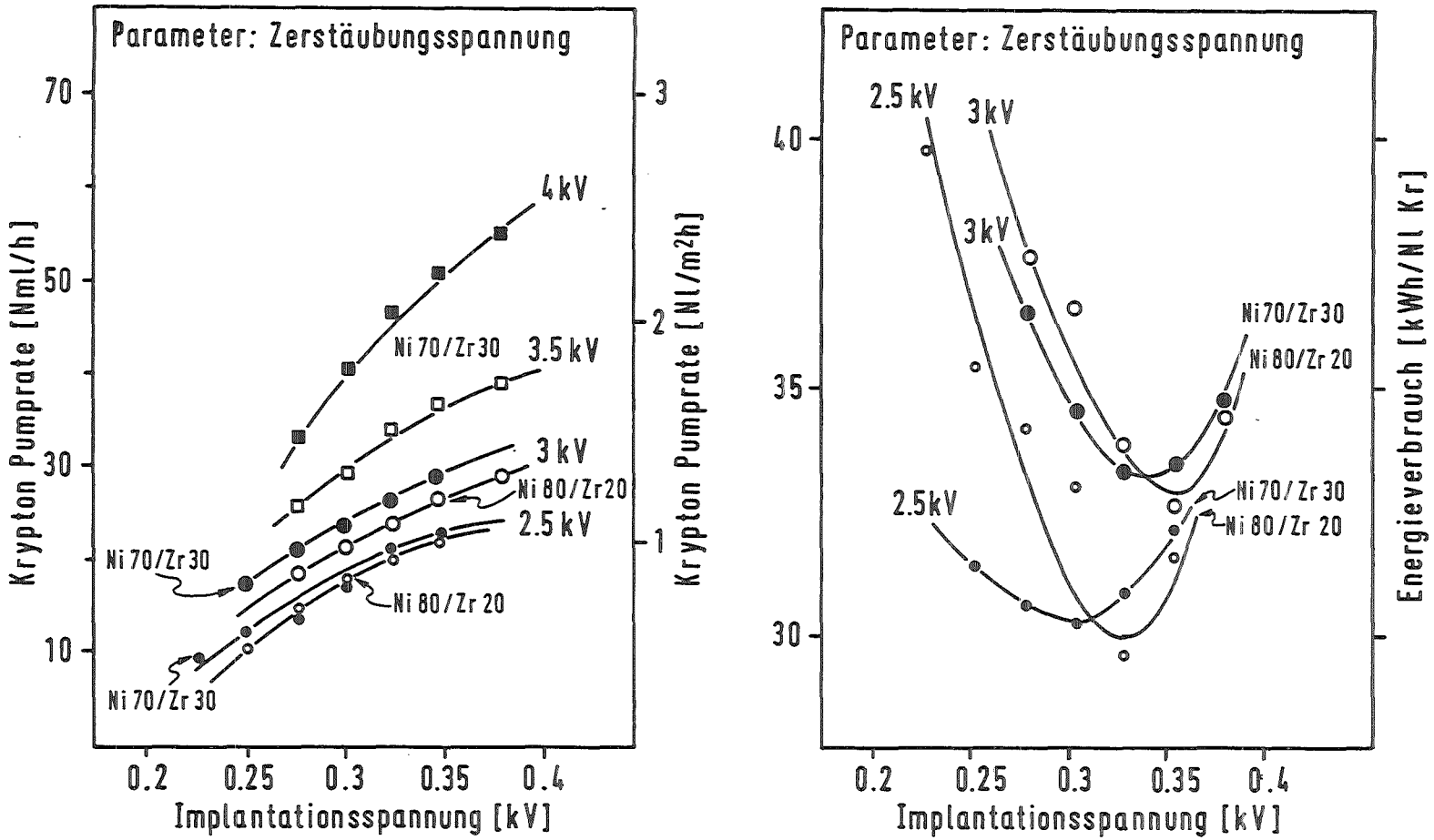


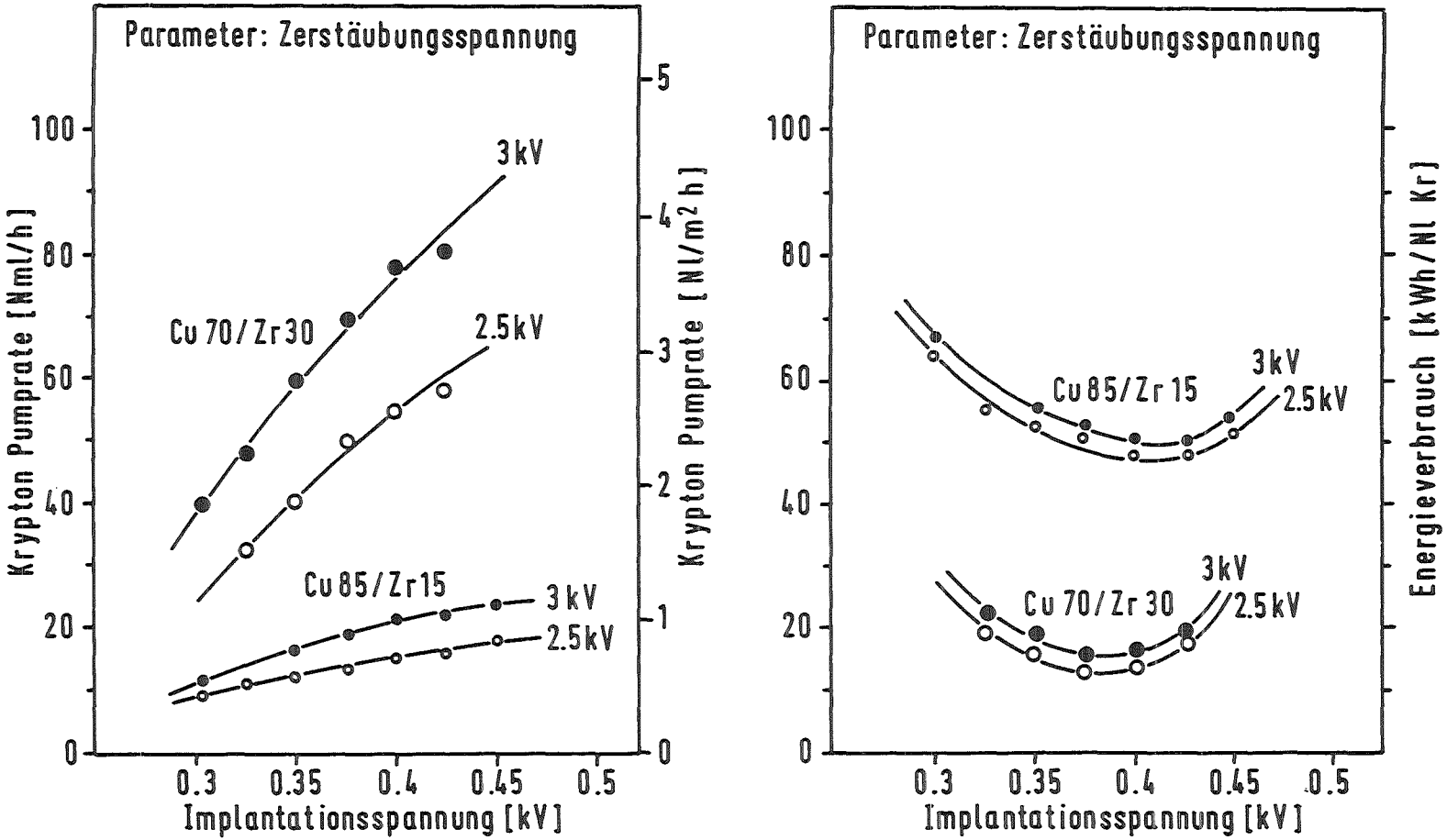
Abb.7 BETRIEBSDATEN DER Fe 80/Zr 20 LABORPUMPE

KfK IHCH



KfK IHCH

Abb.8 BETRIEBSDATEN DER Ni 80 / Zr 20 UND Ni 70 / Zr 30 LABORPUMPEN



KfK IHCH

Abb.9 BETRIEBSDATEN DER Cu85/Zr15 UND Cu70/Zr30 LABORPUMPEN

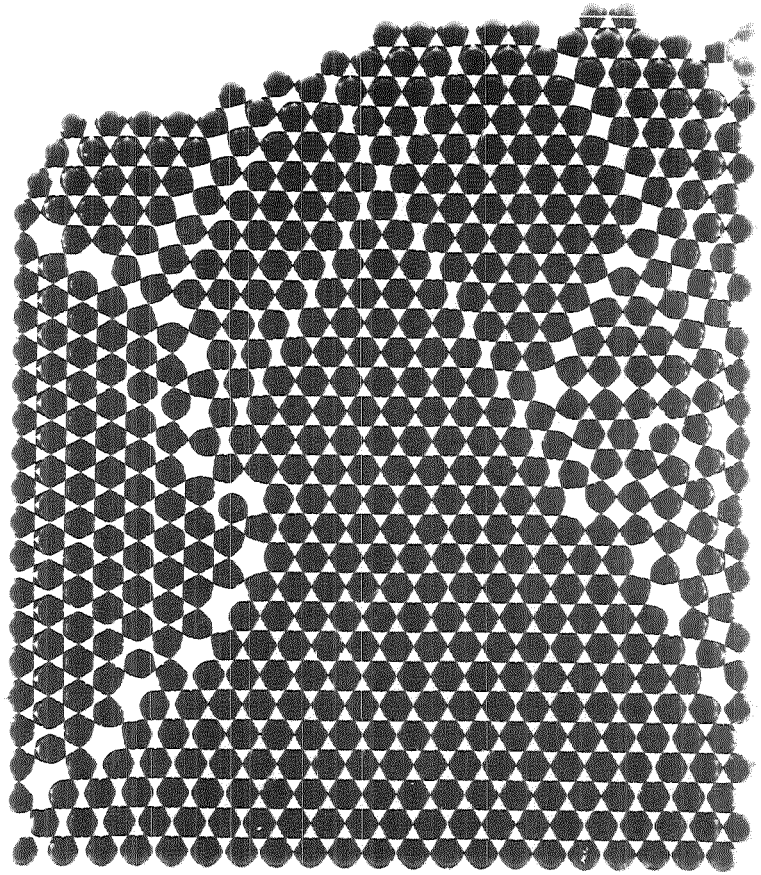


Abb. 10 Kugelmodell eines kristallinen Metalls

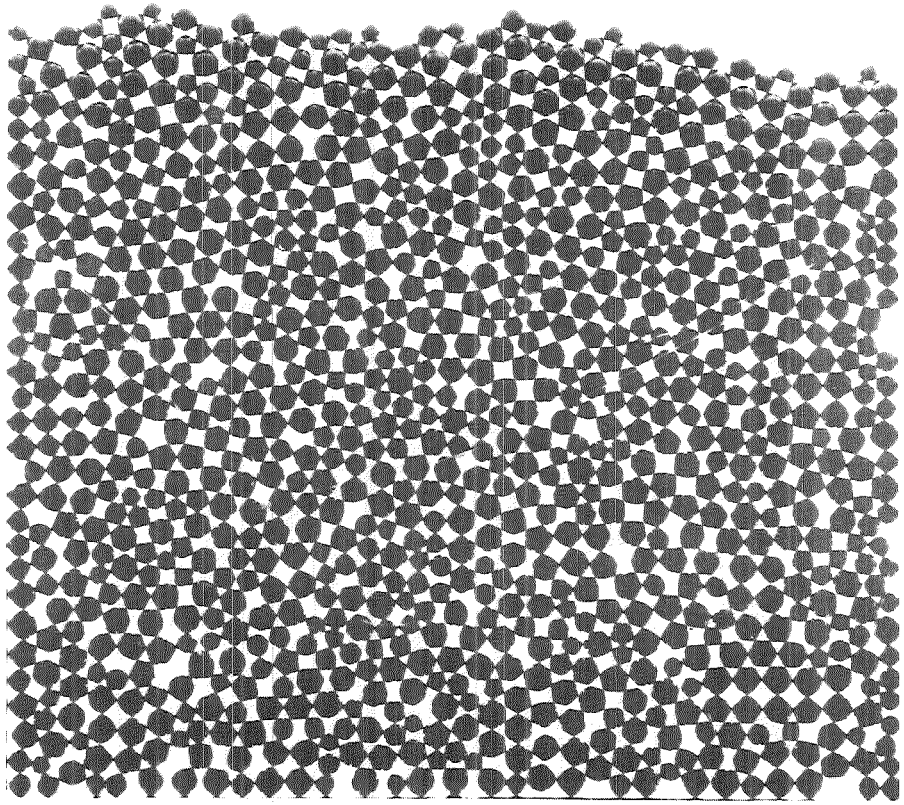


Abb. 11 Kugelmodell einer röntgenamorphen Legierung

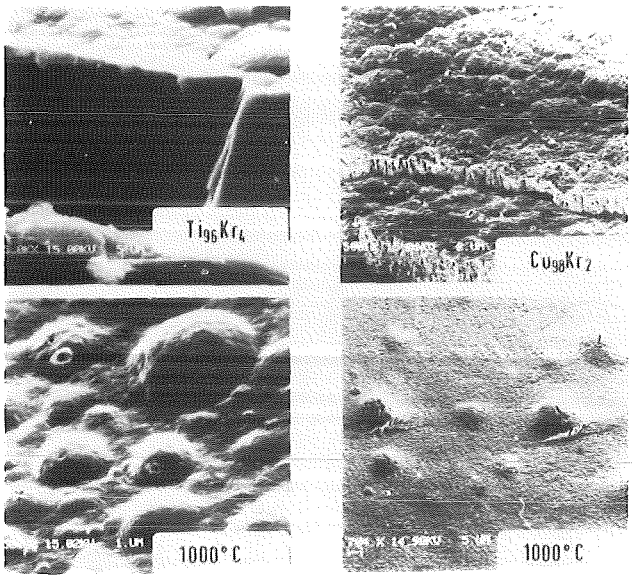


Abb. 13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen kristalliner Kr - Metallprodukte

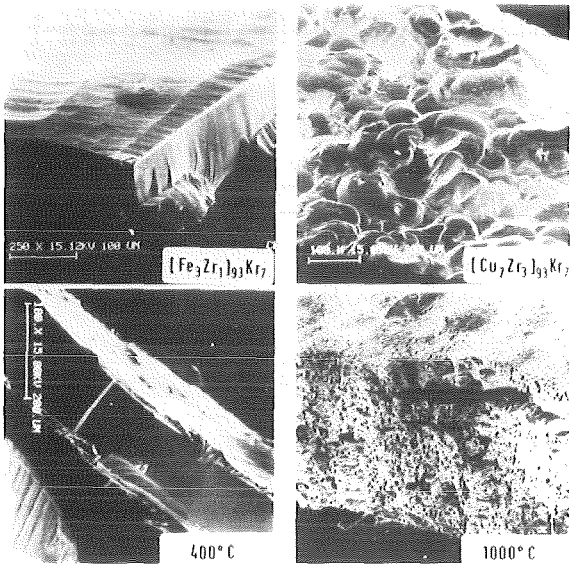


Abb. 15 Elektronenmikroskopische Aufnahmen amorpher Kr - Zr - Metallprodukte

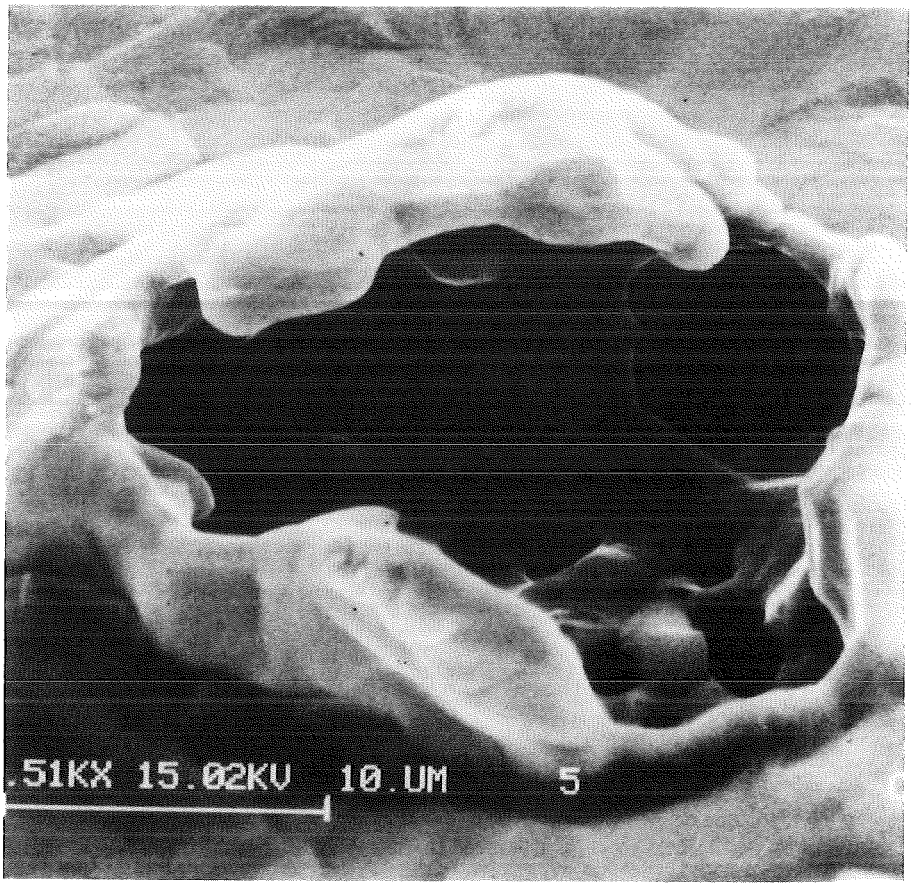
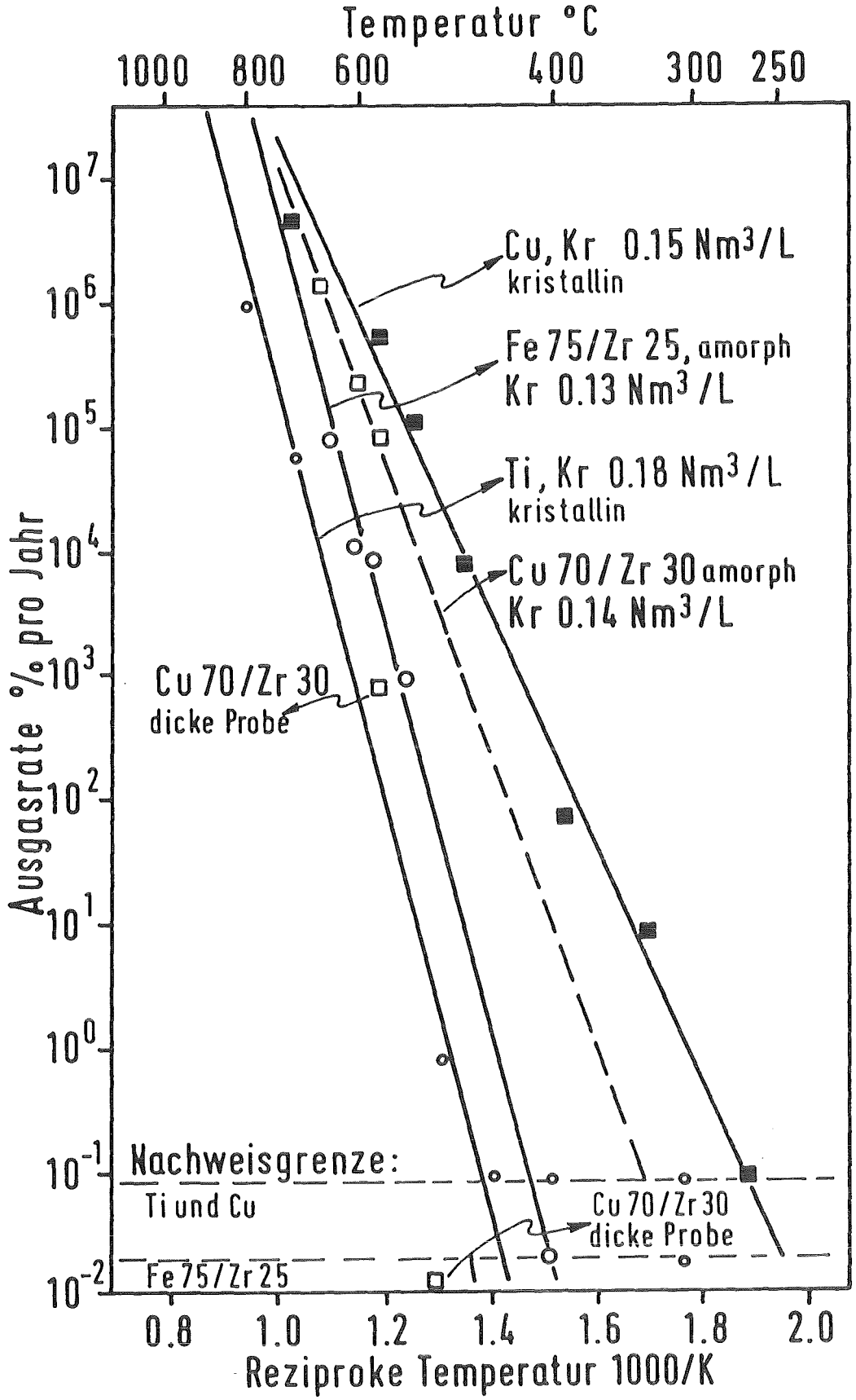


Abb.14 Nahaufnahme einer aufgebrochenen Ti-Oberfläche



KfK IHCH

Abb.16 QUASISTATIONÄRE Kr-AUSGASRATEN VERSCHIEDENER METALLPRODUKTE

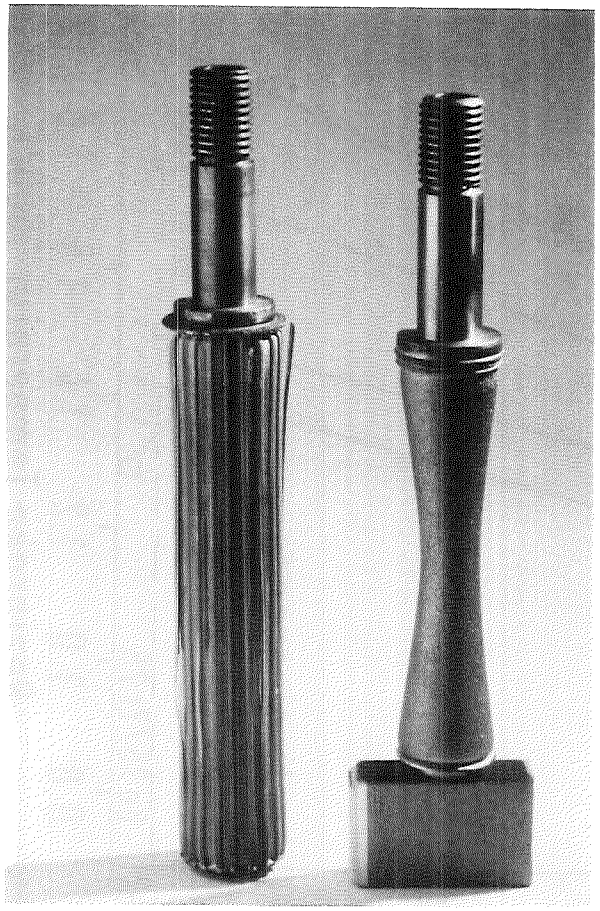


Abb. 17 Vergleich eines verbrauchten Ti- und eines Cu/Zr-Kathodenrohrs

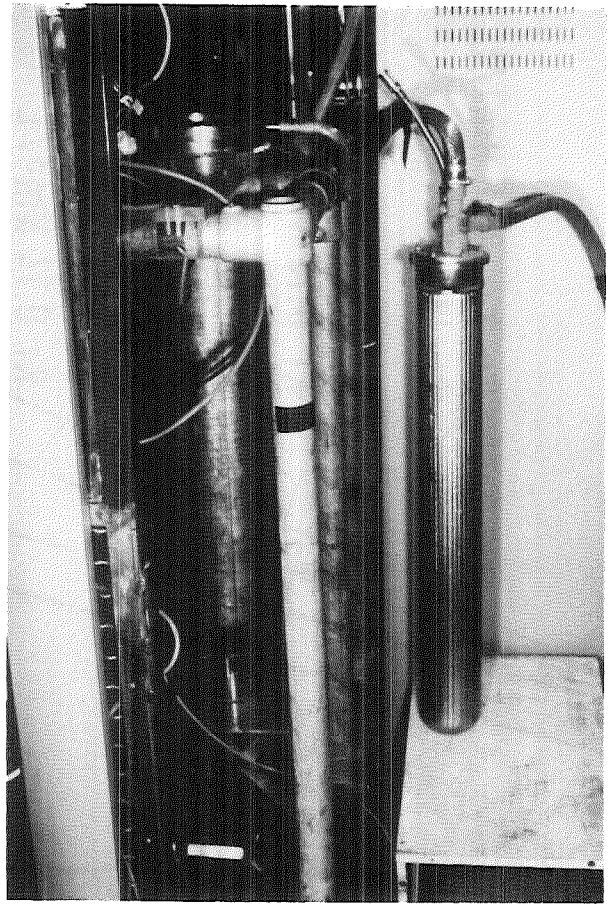
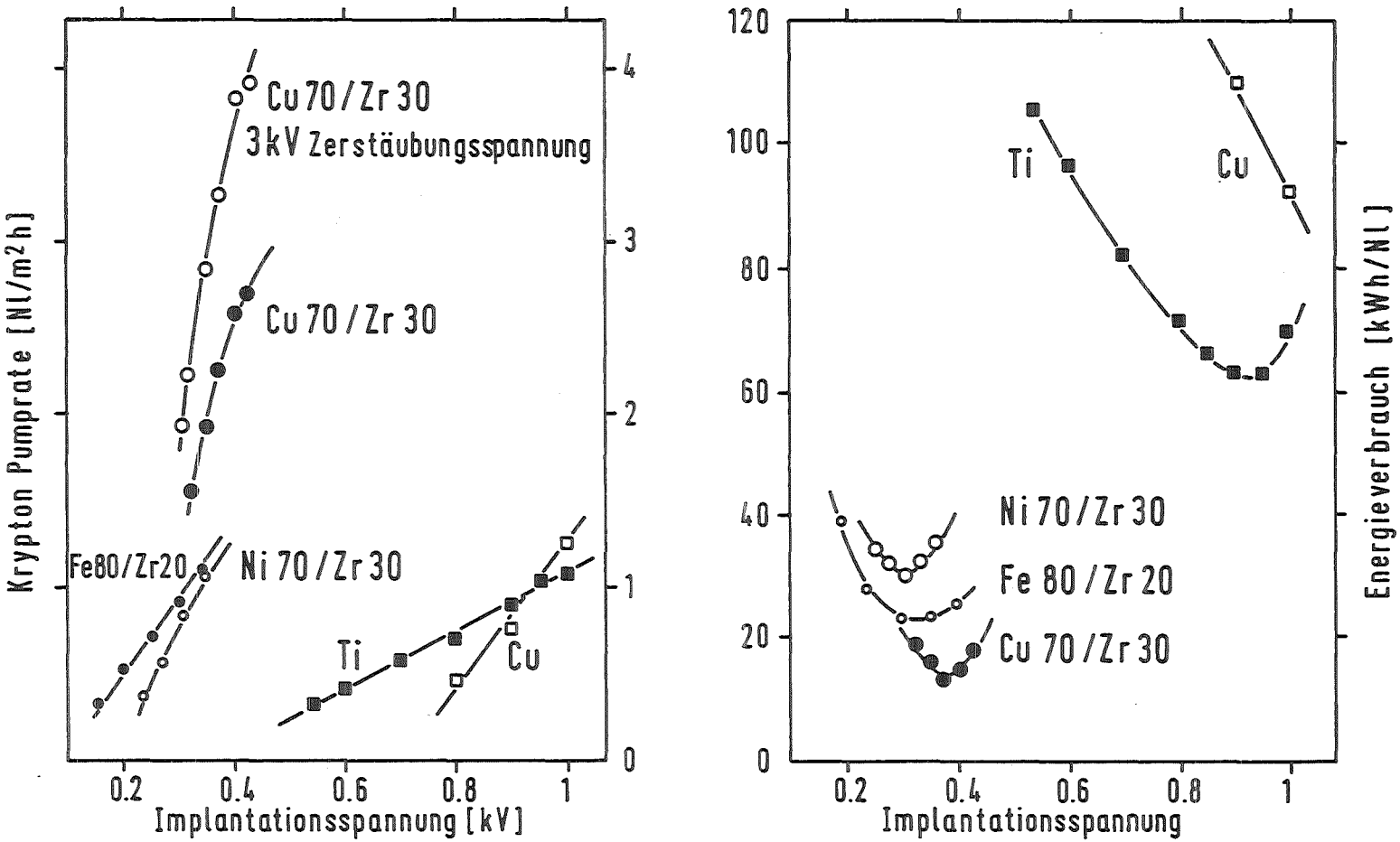


Abb. 19 Fe/Zr Kathodenrohr der Technikumspumpe



KfK IHCH

Abb.18 PUMPRATEN UND ENERGIEVERBRAUCH VERSCHIEDENER MATERIALIEN BEI 2.5 kV ZERSTÄUBUNGSSPANNUNG

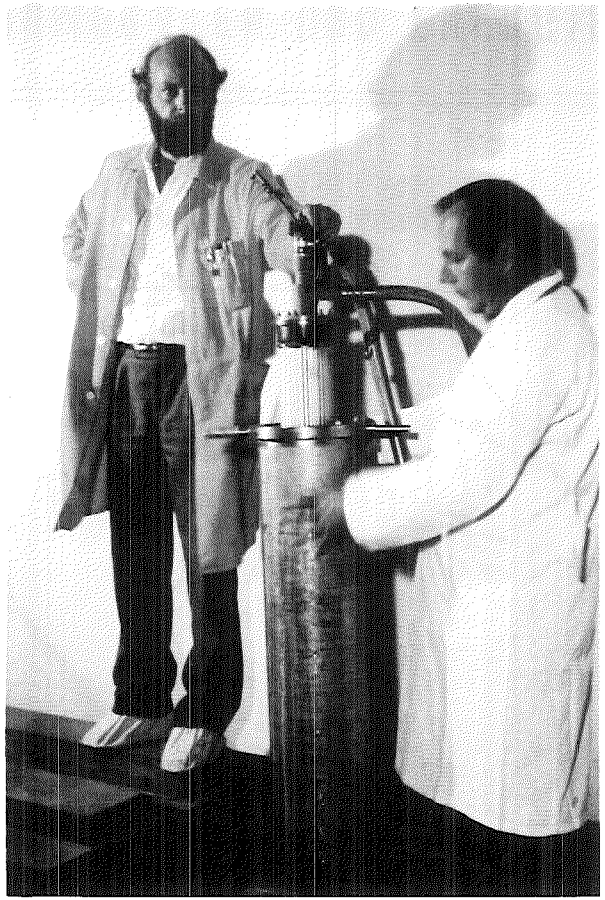


Abb. 20 Gesamtansicht der Fe/Zr - Technikumspumpe

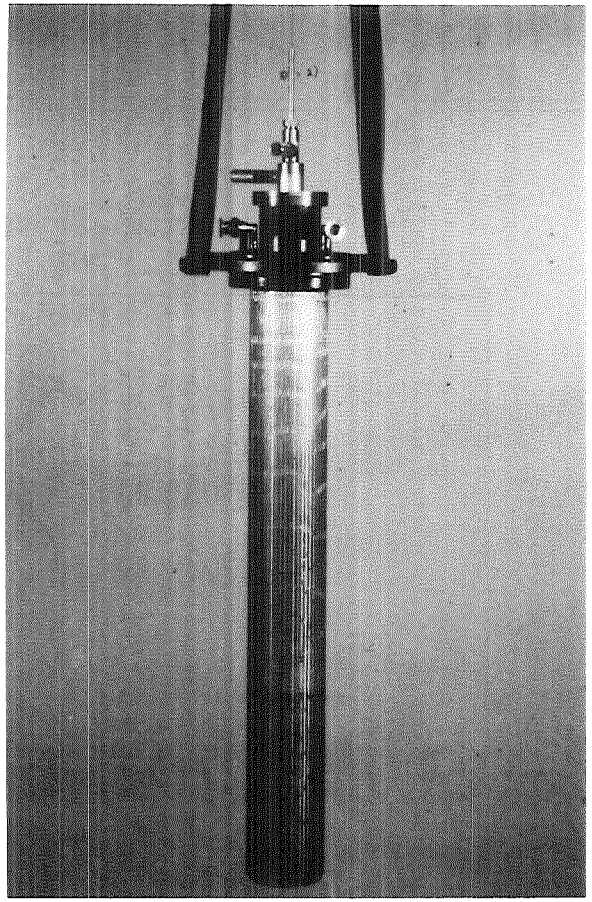
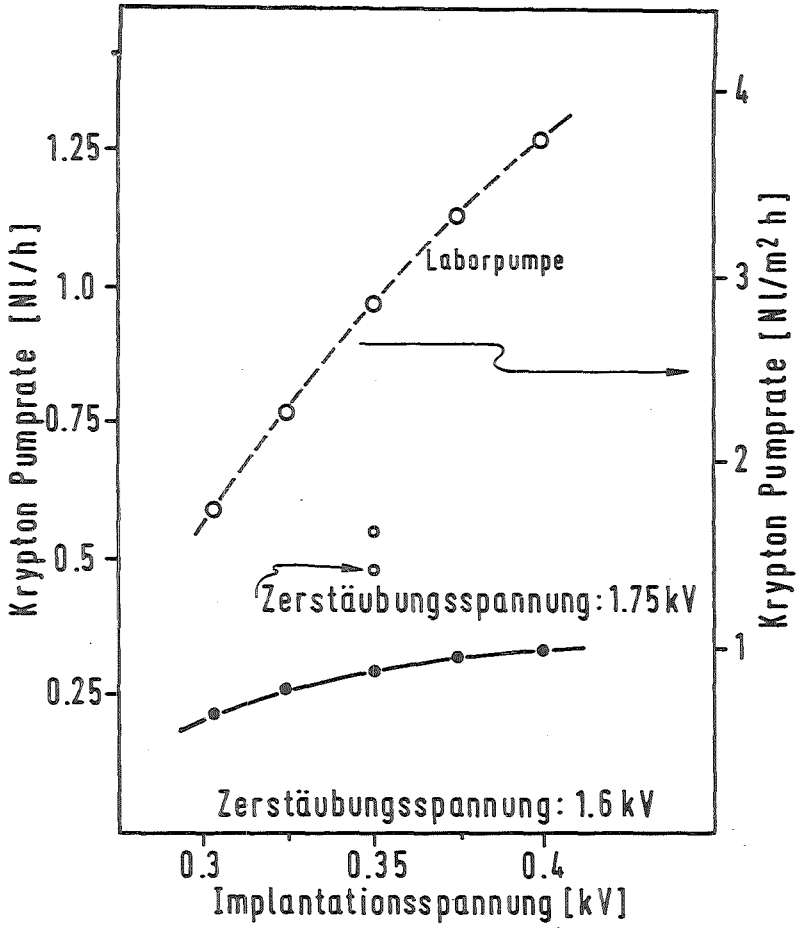
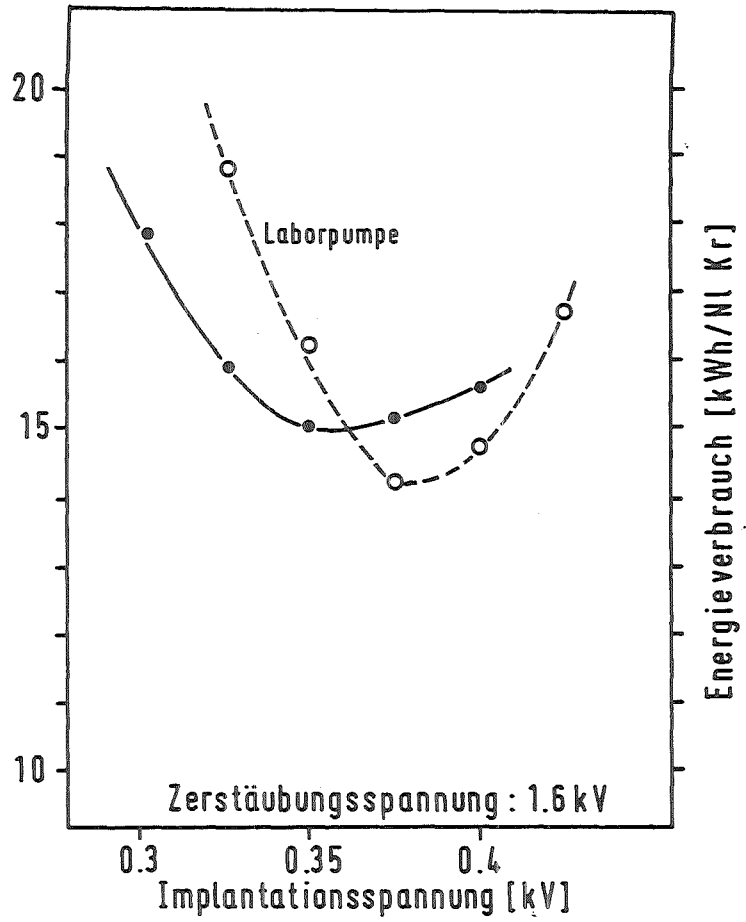


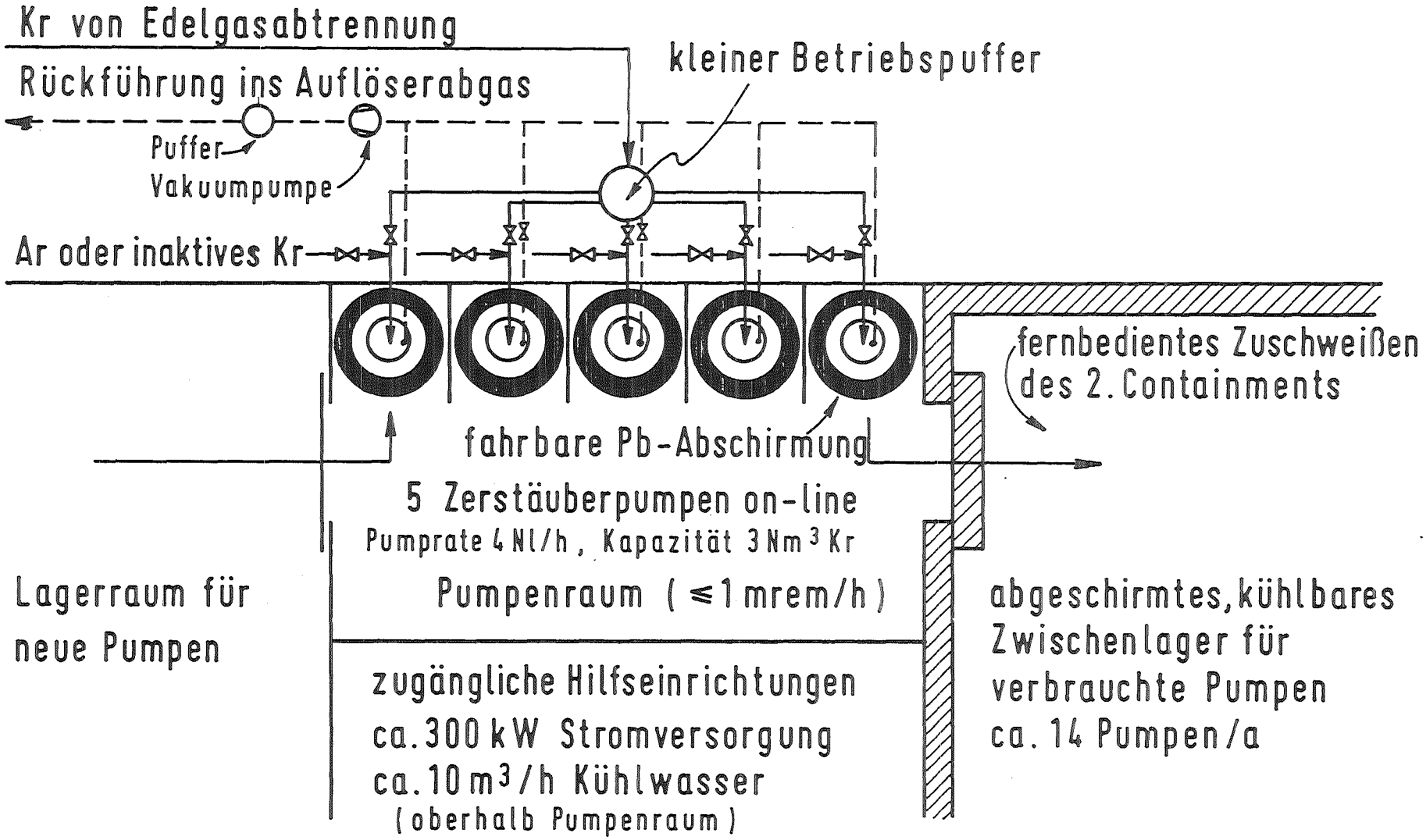
Abb. 22 Cu/Zr Kathodenrohr der Technikumspumpe





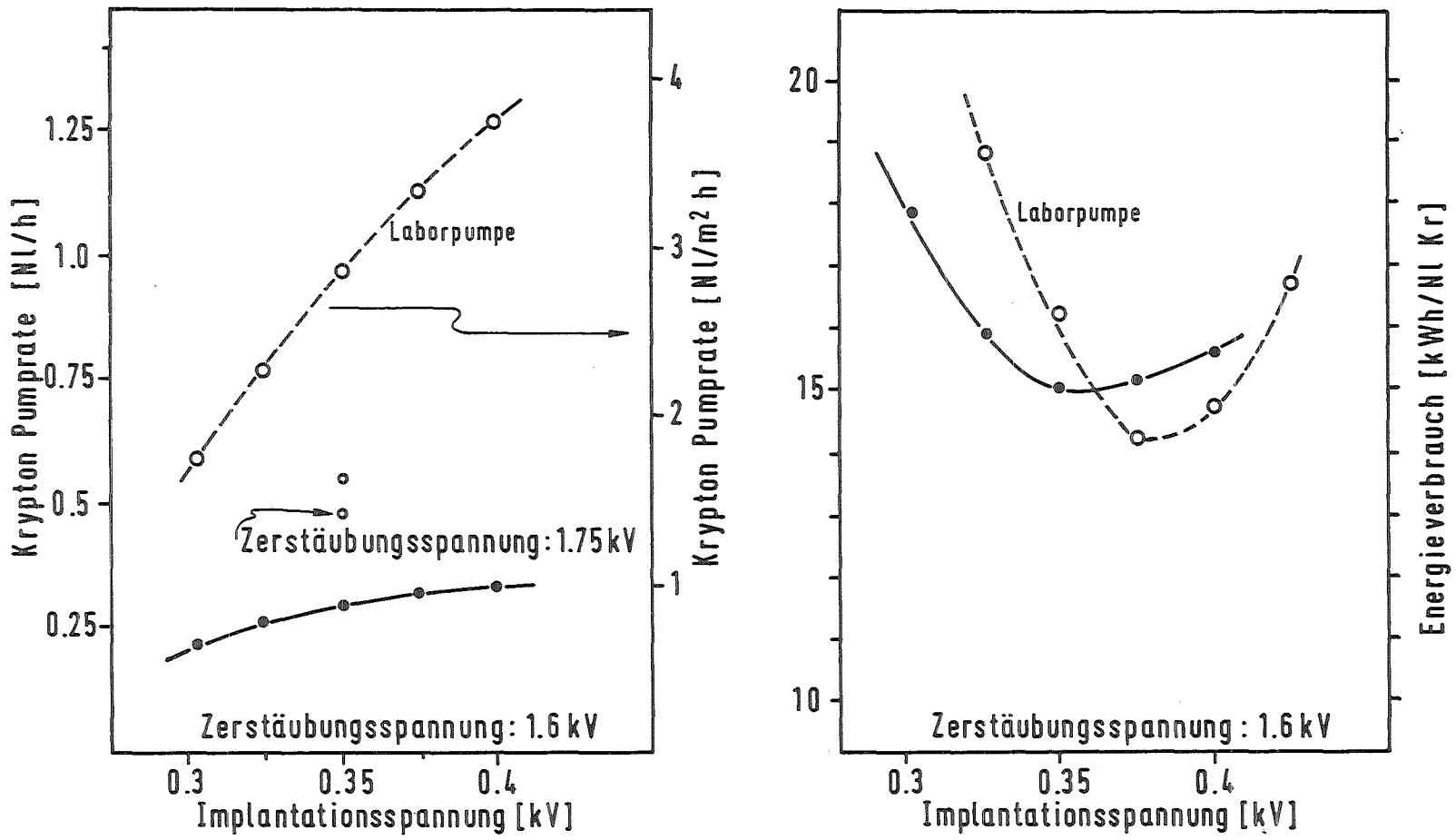
KfK IHCH

Abb.24 ERSTE BETRIEBSDATEN DER Cu70/Zr30 TECHNIKUMSPUMPE



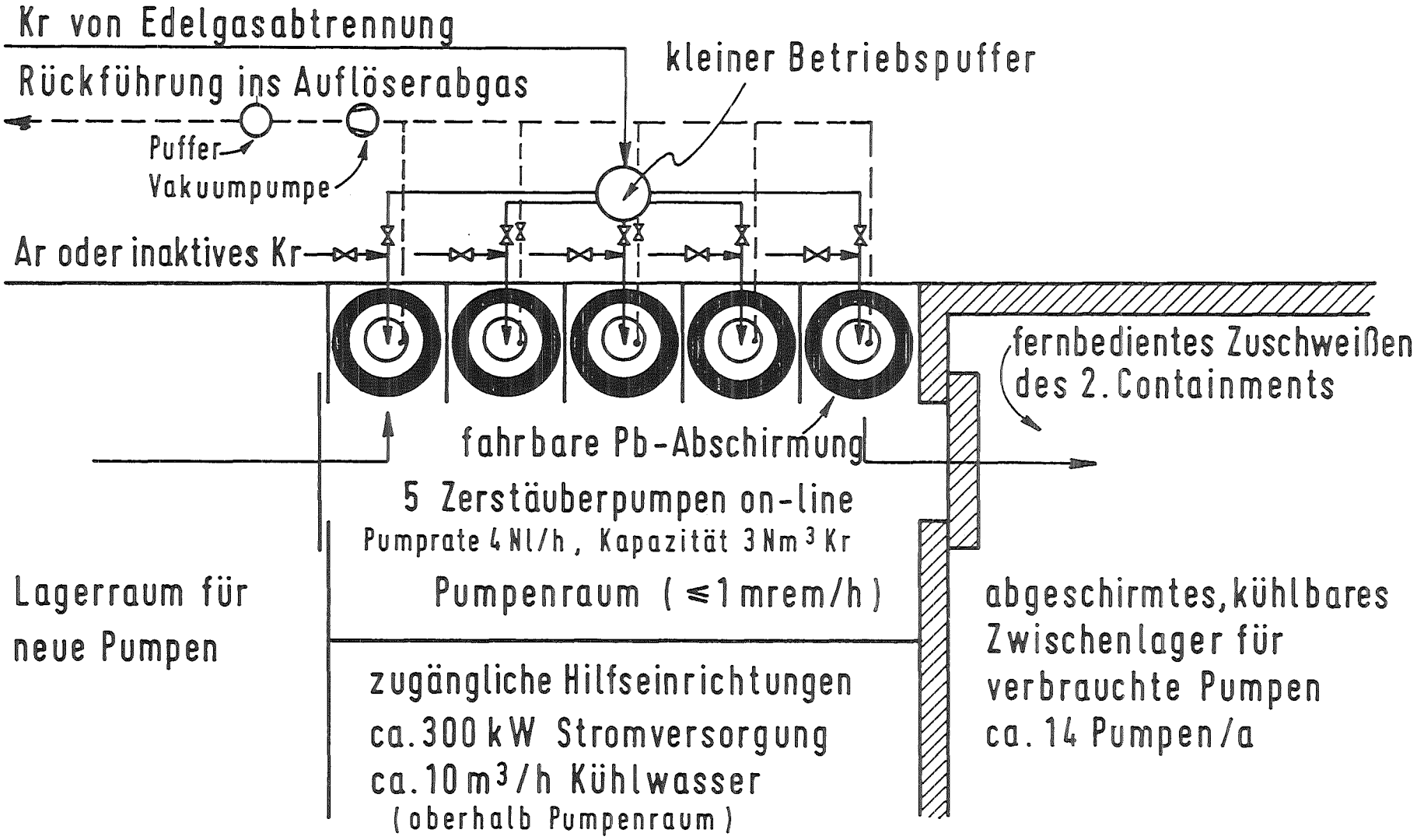
kfk IHCH

Abb.25 SKIZZE EINES ANWENDUNGSKONZEPTS
(für 350 jato, 2.4 tato WA)



KfK IHCH

Abb.24 ERSTE BETRIEBSDATEN DER Cu70/Zr30 TECHNIKUMSPUMPE



IHCH

Abb.25 SKIZZE EINES ANWENDUNGSKONZEPTS
(für 350 jato, 2.4 tato WA)

Thermische Spaltgasfreisetzung aus abgebrannten LWR-Mischoxidbrennstoffen

Sameh A. Ali, U. Berndt und W. Mödritscher
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

Einleitung

Die thermische Verflüchtigung des Tritiums aus den abgebrannten Brennelementabschnitten durch Oxidation des Urandioxids mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 350 °C und 600 °C /1-6/ ist ein seit langem erwogener und kontrovers diskutierter Prozeßschritt.

Die Befürworter der Voloxidation vertreten die Ansicht, daß die Abtrennung des Tritiums vor der Auflösung des Brennstoffs, d.h. vor seiner Verschmierung in den Extraktions- und Abfallströmen ein Gebot der Logik sei. Die Gegner der Voloxidation vertreten bis dahin berechtigterweise den Standpunkt, daß die bereits in einem Schritt erzielbare nahezu quantitative Tritiumseparation nur unter Inkaufnahme einer unerwünschten Aufsplitterung der Abgasbehandlungsmaßnahmen zur Krypton- und Jodrückhaltung vorgenommen werden kann. Beide Elemente werden bei der Oxidation des Urandioxids zum voluminöseren orthorhombischen Gitter des U_3O_8 lediglich zu 40 % - 60 % freigesetzt.

Diesen Einwand berücksichtigend wurde im Rahmen des Projekts für Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung versucht, durch abwechselnde Oxidations- und Reduktionsschritte eine möglichst weitgehende Austreibung von Jod und Krypton zu erreichen. Das angestrebte Ziel stellt die logische Fortsetzung eines zuvor erfolgreich abgeschlossenen Vorhabens /7/ zur Entwicklung eines kontinuierlich arbeitenden Voloxidationsofens für einen Durchsatz von ca. 5 kg Kernbrennstoff pro Stunde dar einschließlich der Bilanzierung der bei einem einzigen Oxidationsschritt aus abgebrannten Brennelementabschnitten freigesetzten Spaltgase. Während in den 1980 abgeschlossenen Arbeiten die technologischen Aspekte den Schwerpunkt bildeten, stellte hier die Ausarbeitung einer optimierten chemischen Prozeßführung die Hauptaufgabe dar.

Experimente und Versuchsergebnisse

In ersten Untersuchungen wurde der Einfluß verschiedener Prozeßparameter wie die Gitterveränderung bei den Oxidations-/Reduktionsprozessen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre, den Reaktionstemperaturen sowie der Kontaktzeit zwischen dem Brennstoffoxid und dem Oxidations-/Reduktionsgasgemisch untersucht. In Abb. 1 ist die stattfindende Veränderung des Sauerstoff-/Uranverhältnisses während der Oxidation von UO_2 mit Luft bei verschiedenen Temperaturen und Kontaktzeiten mit dem oxidierenden Medium aufgetragen.

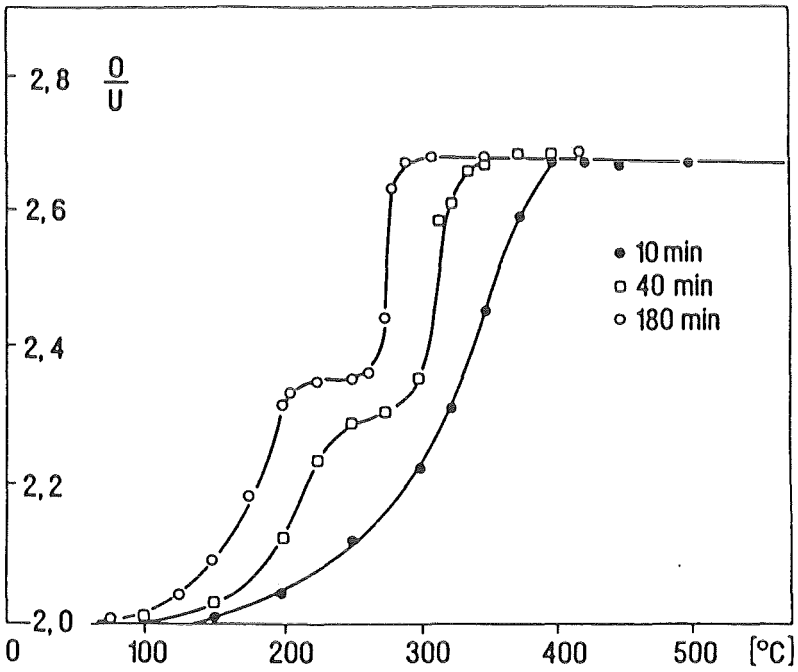


Abb. 1 Abhängigkeit der UO_2-Oxidation mit Luft von der Temperatur und der Kontaktzeit

Es zeigt sich, daß bereits ab Temperaturen oberhalb 70 °C eine merkliche Oxidation einsetzte und daß bei 300 °C eine nahezu vollständige Umsetzung nach 180 min erfolgt ist. Besonders interessant ist das bei langsamer Aufheizung deutlich erkennbare Plateau im Sauerstoff-/Uranverhältnis, das auf die Bildung einer bei diesen Temperaturen stabilen Zwischenverbindung des tetragonalen U_3O_7 hindeutet. Über diese Zwischenverbindung wurde in der Literatur berichtet /8/.

Die anschließenden Experimente dienten zur Ermittlung der stattfindenden Veränderungen an U_3O_8 in Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxidatmosphäre. In Abb. 2 sind die erzielten Ergebnisse dargestellt. Aus dem Verlauf der beiden Reduktionskurven ist die Überlegenheit von CO unverkennbar.

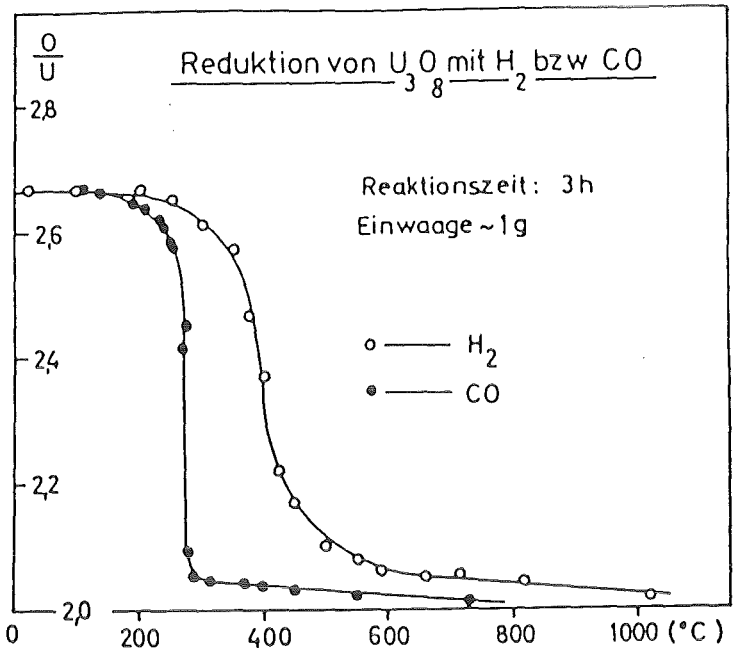


Abb. 2 Reduktionsausbeute von U_3O_8 mit H_2 bzw. CO bei verschiedenen Temperaturen. Die Kontaktzeit zwischen dem Kernbrennstoff und dem Reduktionsgas war stets 180 Minuten

Die Anwendung von CO würde nach diesen Ergebnissen zu deutlichen Einsparungen an Energie und am Ofenmaterial führen; ob dieser Vorteil auch bei der Spaltgasverflüchtigung aus abgebrannten Brennelementabschnitten zum Tragen kommt, sollte durch nachfolgende Untersuchungen überprüft werden. Die bei der Reduktion des U_3O_8 entstehenden Reaktionsprodukte Wasser bzw. Kohlendioxid lassen sich problemlos aus dem Ofen entfernen und von den im heißen Prozeß zu erwartenden Spaltprodukten ohne größeren Aufwand reinigen.

Vor der Aufnahme von Experimenten mit abgebrannten Brennelementabschnitten sollten noch die jeweils für einen Teilschritt notwendigen Oxidations- bzw. Reduktionszeiten in Gegenwart der entsprechenden Gasatmosphäre ermittelt werden. Nur so lassen sich die optimalen Reaktionszeiten bzw. die Brennelementabschnittlängen abschätzen.

In Abb. 3 sind die in reiner Sauerstoff- bzw. Luftatmosphäre auftetenden Veränderungen in ruhenden UO_2-Schichten bei verschiedenen Kontaktzeiten aufgetragen.

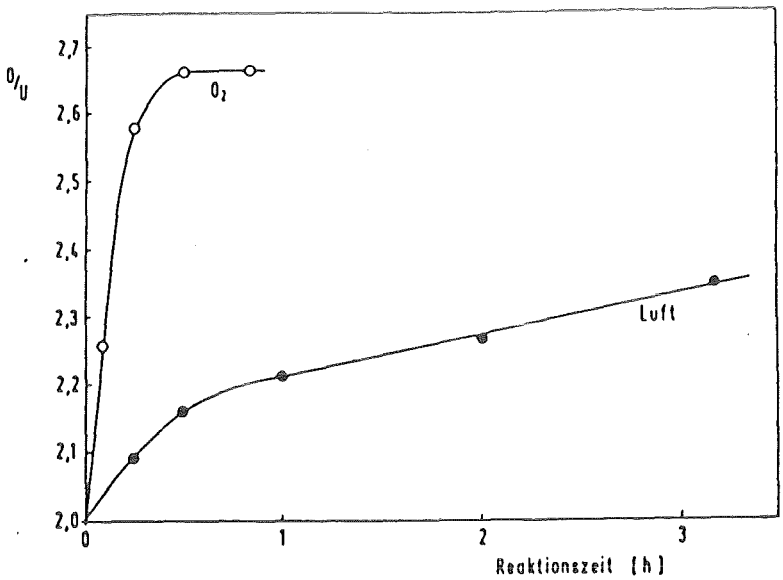


Abb. 3 Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeiten von Luft und reinem Sauerstoff in ruhenden 90 mm hohen UO_2-Schichten bei 400 °C

Aus dem Verlauf der Oxidationskurven ist zu entnehmen, daß in reiner Sauerstoffatmosphäre eine Kontaktzeit von 30 min genügt, um eine ruhende 40 mm UO_2-Schicht vollständig zu oxidieren. Betrachtet man einen BE-Abschnitt von gleicher Länge, so wäre die Hälfte dieser Zeit ausreichend. Die Anwendung von Luft als Oxidationsmittel ist wegen der langsameren Reaktionskinetik und der großen Stickstoffmenge nicht sinnvoll. Die Gegenwart des Stickstoffs führt zu höheren Abgasdurchsätzen und erfordert aufwendigere Abgasfilterungsmaßnahmen. Der vergleichbare Verlauf der U_3O_8-Reduktionskurven in einer CO-Atmosphäre ist in Abb. 4 dargestellt. Hier ist das Sauerstoff-/Uranverhältnis in ruhenden, verschieden hohen U_3O_8-Schichten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit reiner CO-Gasatmosphäre aufgetragen. Aus diesen Daten können die notwendigen Kontaktzeiten des Uranoxids mit dem CO bzw. die maximal möglichen Uranoxid-Schichthöhen bei Vorgabe einer bestimmten Prozeßdauer ermittelt werden. Es muß jedoch vermerkt werden, daß nach dem ersten Voloxidationsschritt der Brennstoff in Pulverform vorliegt und die Einhaltung einer Uranoxidschichtdicke von 5 mm keinerlei technische Probleme bereitet, so daß in einem beweglichen Ofen vollständige Umsetzungen innerhalb von ca. 30 min erreicht werden können.

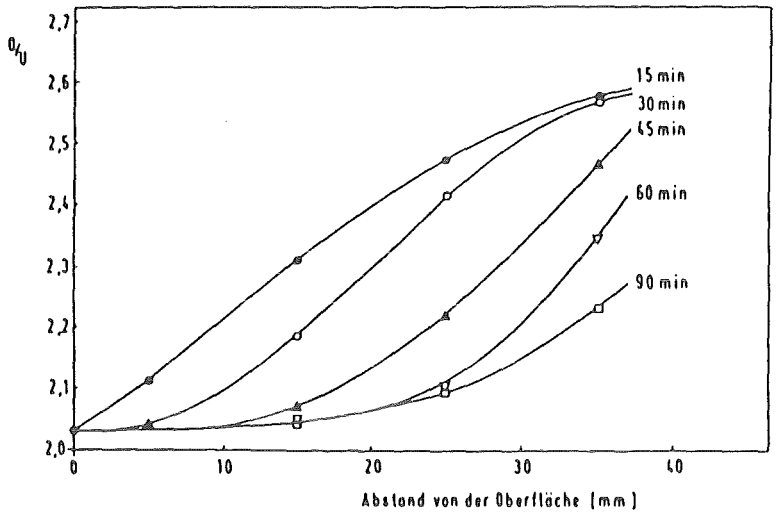


Abb. 4 Einfluß der Uranoxidschichtdicke auf die Reduktionskinetik von U_3O_8 mit CO bei 400 °C

Ein häufig diskutierter Aspekt ist der Einfluß der Voloxidation auf das Löseverhalten des behandelten Brennstoffs. Angaben bezüglich eines deutlich verbesserten Löseverhaltens nach der Oxidation stehen andere /9,10/, wenn auch vereinzelt entgegen, daß durch Voloxidation eine Verschlechterung eintritt. Zur Klärung dieser Frage wurden Experimente mit selbsthergestellten auf 700 °C bzw. 1500 °C geglühten Oxidgemischen durchgeführt.

Es zeigte sich, daß Brennelemente, die weder bei der Herstellung noch zu einem späteren Zeitpunkt höheren Temperaturen ausgesetzt waren, keine Veränderung im Löseverhalten erfahren; dagegen verbesserten sich die Löseeigenschaften hochgeglühter Oxide nach einem Oxidationsschritt beträchtlich. In Abb. 5 sind die erforderlichen Lösezeiten von Oxidgemischen verschiedener Zusammensetzung in 8 M und 14,8 M HNO_3 unter veränderten Vorbehandlungsbedingungen aufgetragen.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, bewirkt die Oxidation bereits ab 2 % Pu-Anteil eine signifikante Verbesserung des Löseverhaltens der zuvor bei höherer Temperatur (1500 °C) geglühten Oxide. Dieser Effekt ist auch bei Pu-Gehalten von 20 % unverkennbar.

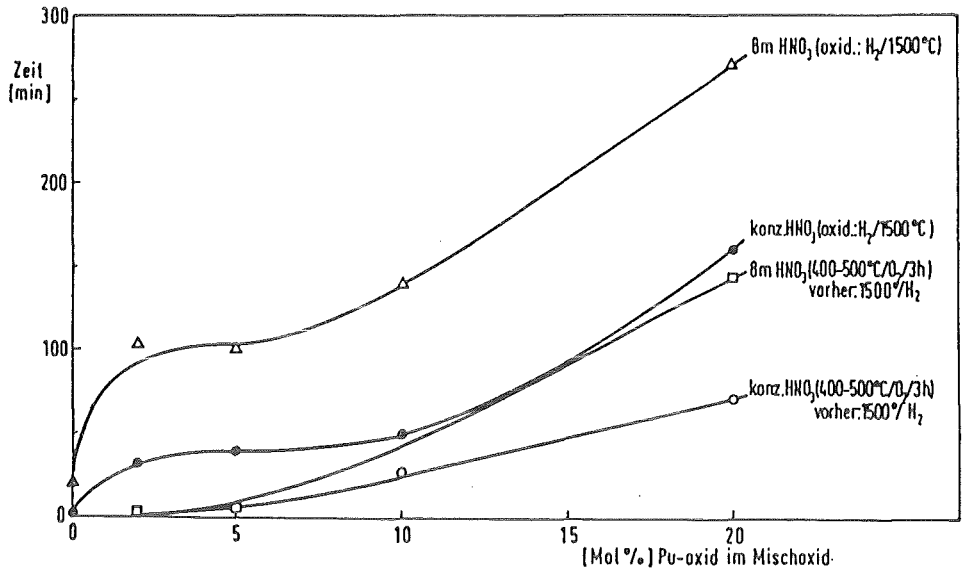


Abb. 5 Lösegeschwindigkeit von oxidierten und nichtoxidierten U/Pu-Mischoxiden in 8 M und 14,8 M HNO_3

Experimente mit abgebranntem Kernbrennstoff

Ausgehend von den ermittelten Daten für die Oxidations-/Reduktionsbedingungen konnten nun die heißen Experimente aufgenommen werden. Das eingesetzte Material entstammte einem KWO-Brennelement mit einem Abbrand von ca. 35000 MWd/t, einem Plutoniumgehalt von 3,5 % und einer Abkühlzeit von ca. 2 Jahren zu Beginn dieser Versuche. Die thermische Behandlung des Brennstoffs erfolgte in einem von außen beheizten, vertikal schwingendem Edelstahlrohr von 30 cm Länge und einer lichten Weite von 2 cm, das unten verschlossen war. Abb. 6 ist eine Fotografie des Ofens während des Betriebes in der heißen Zelle. - Der schematische Aufbau der gesamten Versuchsanordnung ist in Abb. 7 dargestellt.

Die Zudosierung der oxidierenden bzw. reduzierenden Gase erfolgte von außen. Die Abgase des jeweiligen Prozesses wurden mit einem Heliumgasstrom aus dem Ofen getrieben und noch in der heißen Zelle an Glaswolle und Sintermetallfritten vom Staub befreit. Der so gereinigte Gasstrom gelangte aus der Zelle über eine Edelstahlleitung in eine Handschuhbox. Dort wurde als erstes das Jod an einer auf 70 °C erwärmten mit $AgNO_3$ imprägnierten Matrix "AC-6120" zurückgehalten. Der jodfreie Gasstrom durchwanderte einen auf 120 °C erwärmten BTS-Kupferoxid-Katalysator; dabei wurde noch vorhandener elementarer Wasserstoff zu Wasser

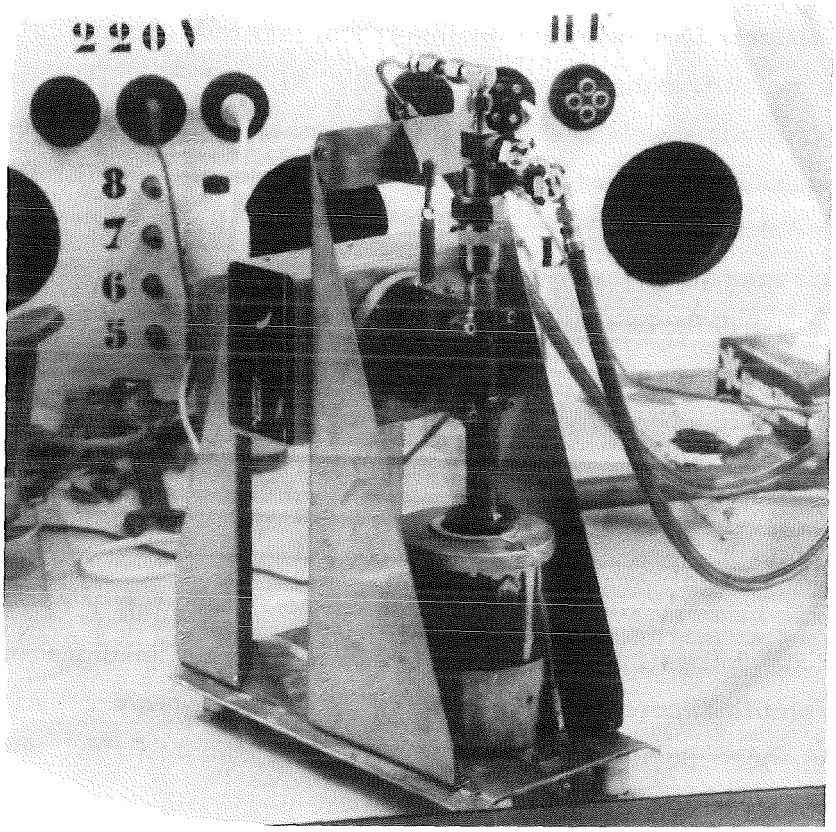


Abb. 6 Versuchsofen während des Betriebes in der heißen Zelle

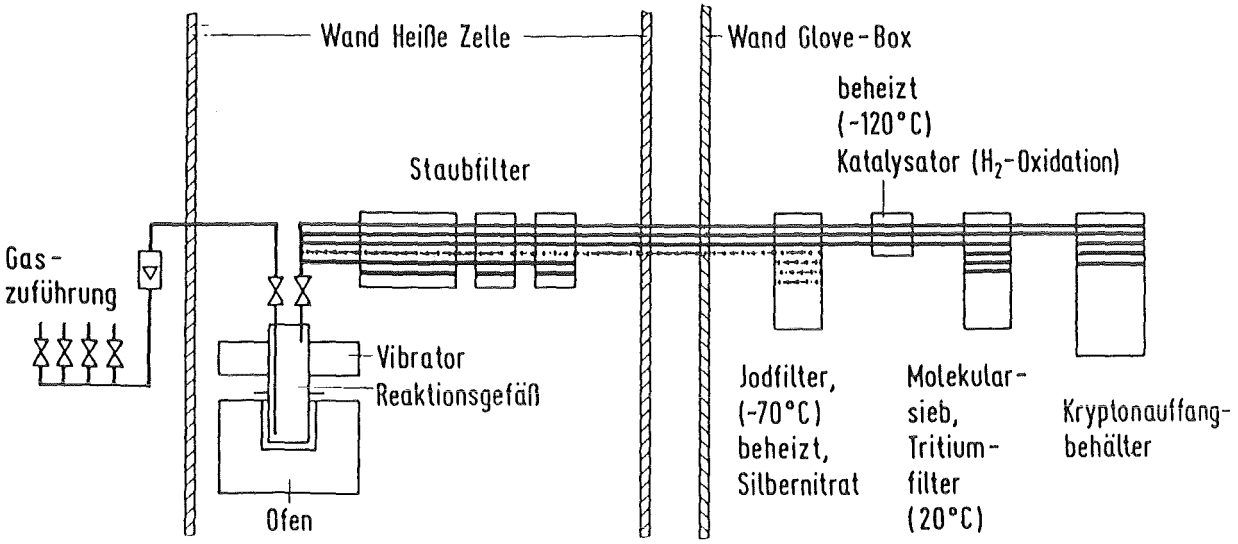


Abb. 7 Schematische Darstellung der heißen Prozeßapparatur

oxidiert und gemeinsam mit dem als HTO vorliegendem Tritiumanteil an einem Molekularsieb fixiert. Das noch im Heliumträgergasstrom mitgeführte Krypton wurde in einem Auffangbehälter gesammelt, so daß die Bestimmung des freigesetzten Kryptons sowohl im Abgas des Prozesses als auch beim Lösen eines Anteils des umgesetzten Brennstoffs durchgeführt werden konnte. Die Bilanzierung des Tritiums und des Jods erfolgte ausschließlich über den Weg der Auflösung in HNO_3 und Bestimmung der jeweiligen Aktivität in einem Aliquot der Lösung. Die Tritiumaktivität wurde in Destillaten der Kernbrennstofflösungen gemessen; dafür waren zwei aufeinander folgende Destillationen notwendig, wobei die zweite in einer sauberen Handschuhbox vorgenommen werden mußte. Erheblich aufwendiger war die Bilanzierung des Jods. Aufgrund der langen Abkühlzeit des Materials kam eine Aktivitätsmessung nicht in Frage; so wurde ein Teil der Kernbrennstofflösung mit Natriumnitrit versetzt, das freigesetzte Jod im He-Strom bei 120 °C ausgetrieben und in zwei aufeinander folgenden Vorlagen mit 1 m Natronlauge aufgefangen. Die Jodbestimmung in den NaOH-Lösungen erfolgte nach einem neuen, extrem empfindlichen Verfahren /11,12/, dazu wurden die vollständig in der J^--Form vorliegenden Jodionen chromatographisch aufkonzentriert und nach der Elution mit einer ionensensitiven Elektrode gemessen.

Das von der Kraftwerksunion angelieferte Material wurde in drei Chargen von je 14,6 g aufgeteilt. Die ersten beiden sollten einen Direktvergleich zwischen der CO- und der H_2-Reduktion liefern, die dritte Charge wurde für erste Optimierungsmaßnahmen am günstiger ablaufenden System vorgesehen. Oxidationsmedium bei allen Experimenten war reiner Sauerstoff. Es zeigte sich, wie aus den nachfolgenden Daten zu entnehmen ist, daß der O_2-/H_2-Prozeß deutlich bessere Kryptonfreisetzungswerte liefert und daß nur in diesem System eine Jodverflüchtigung zu realisieren war. In Abb. 8 sind die im Brennstoff noch vorhandenen Tritiumanteile nach jedem Prozeßschritt aufgetragen. Der 100 %-Wert ist bei dieser Berechnung, und bei allen folgenden, die jeweils im Brennstoff vor Aufnahme der thermischen Experimente ermittelte Aktivität bzw. Konzentration; ebenfalls ist festzuhalten, daß der erste Prozeßschritt stets die Oxidation war.

Besonders auffällig sind die deutlich besseren T-Verflüchtigungsausbeuten im H_2-haltigen System; für die Prozeßführung bedeutsam ist die bereits beim ersten Schritt erzielbare, nahezu quantitative T-Freisetzung bei 600 °C. Löseversuche mit diesem Material zeigten die gleichen signifikanten Verbesserungen im Löseverhalten wie die bei 450 °C oxidierten Chargen. Deutlich langwieriger im Vergleich zum Tritium war die vollständige Entfernung von Krypton und Jod. In Abb. 9 sind die nach jedem Prozeßschritt im Brennstoff verbliebenen

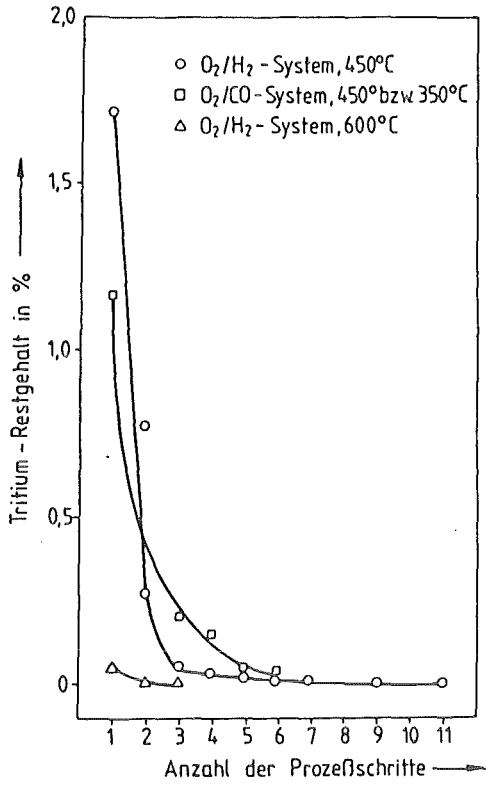


Abb. 8
Thermische Tritiumfreisetzung aus abgebranntem Mischoxidbrennstoff.
Abbrand: 35 000 MWd/t, PuO_2-Anteil: 3,5 %, Kontaktzeit mit der jeweiligen Gasphase: 2 Stunden

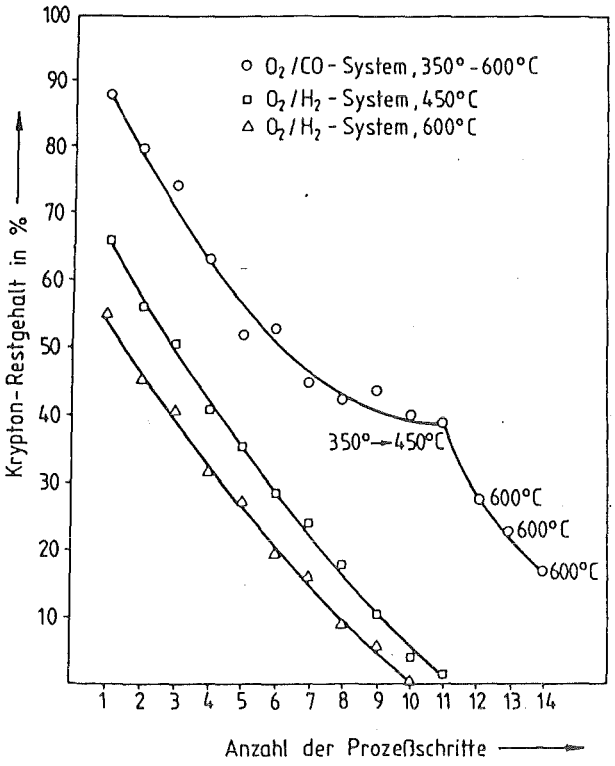


Abb. 9
Thermische Kryptonfreisetzung aus abgebranntem Mischoxidbrennstoff.
Abbrand: 35 000 MWd/t, PuO_2-Anteil: 3,5 %, Kontaktzeit mit der jeweiligen Gasphase: 2 Stunden.

Kryptonanteile prozentual aufgetragen. Der Knick im Verlauf der O_2-/CO-Kurve ist auf die verbesserte Kr-Verflüchtigung bei 600 °C zurückzuführen; die zuerst eingeleitete Temperaturerhöhung von 350 °C auf 450 °C bei der Reduktion führte zu keiner merklichen Verbesserung. Hier konnte ein nahezu geradliniger Abfall des Kr-Gehaltes im Brennstoff beobachtet werden. Versuche im letzten Zyklus durch weitere Erhöhung der Temperatur die Kryptondesorption zu beschleunigen, brachten keine Veränderung. Festzuhalten ist hier die Tatsache, daß durch einen fünffachen Oxidations-/Reduktionszyklus in O_2- bzw. H_2-Gasatmosphäre bei einer Temperatur von 600 °C eine vollständige Abtrennung des Kryptons erreicht werden kann. Unter diesen Bedingungen läßt sich, wenn auch etwas langsamer, das Jod aus dem Brennstoff entfernen. In Abb. 10 sind die nach jedem Prozeßschritt im Brennstoff noch verbliebenen Jod-Restgehalte bei einer Temperatur von 600 °C und später 800 °C aufgetragen.

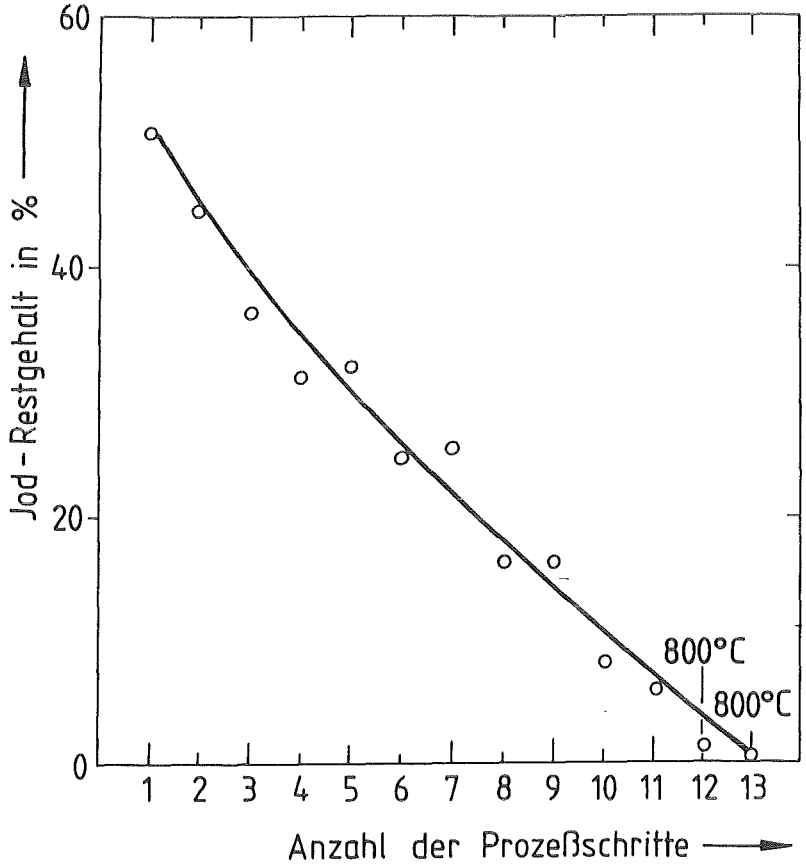


Abb. 10 Thermische Jodfreisetzung aus abgebranntem Mischoxidbrennstoff bei 600 °C - 800 °C.
Abbrand: 35 000 MWd/t, PuO_2-Anteil: 3,5 %,
Kontaktzeit mit der jeweiligen Gasphase: 2 Stunden

Die im O_2-/CO-System erzielte Jodfreisetzung war unbefriedigend; dies dürfte auf die Unfähigkeit des Kohlenmonoxids zurückzuführen sein, im Gegensatz zum

Wasserstoff eine flüchtige Jodverbindung zu bilden. Auf die Angabe der erzielten Daten im O_2-/H_2-Versuch bei 450 °C mußte aufgrund aufgetretener starker Diskrepanzen zwischen den in Lauge festgehaltenen Jodmengen verzichtet werden; die Ursache hierfür war eine Undichtigkeit im Abgasauffangsystem. Wie aus der Abbildung hervorgeht, änderte sich, wie bei Krypton im gleichen System, der relativ flache Kurvenverlauf auch nach Erhöhung der Prozeßtemperatur auf 800 °C nicht.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerung

Die Möglichkeit der vollständigen bzw. weitgehenden Abtrennung von Tritium, Krypton und Jod aus abgebrannten KWO-Brennstoffen durch aufeinanderfolgende Oxidations-/Reduktionsprozesse mit O_2/H_2 bei einer Temperatur von 600 °C - 800 °C ist demonstriert worden. Die erzielten Freisetzungsdaten von Tritium, Krypton und Jod in diesem System sind in Abb. 11 zusammengefaßt.

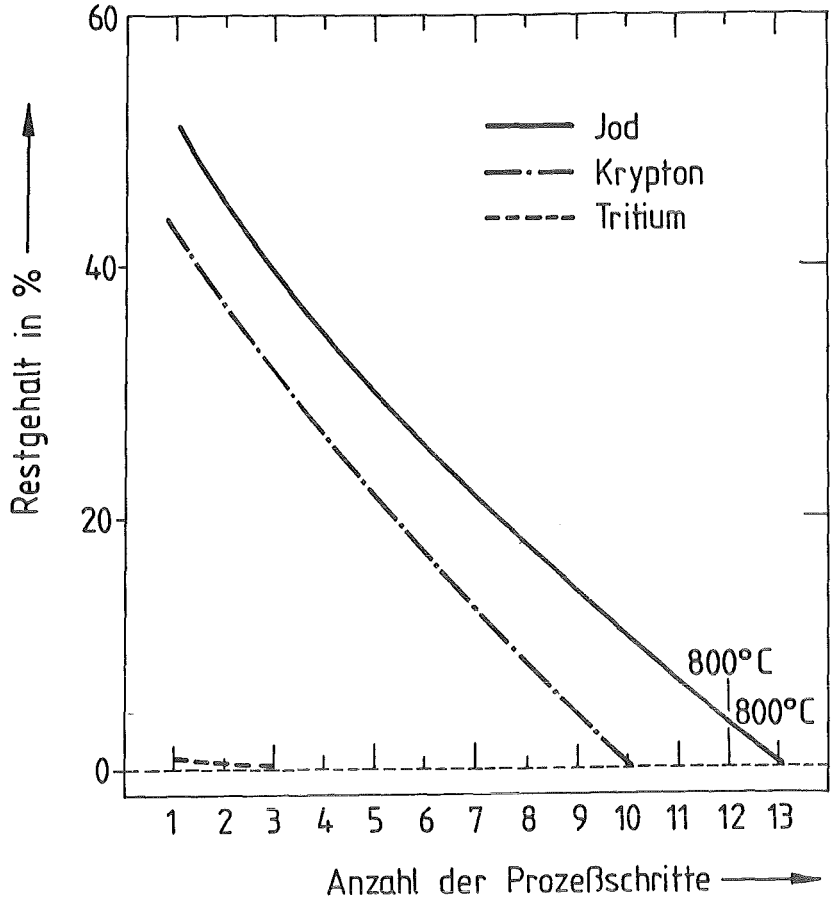


Abb. 11 Thermische Freisetzung von Jod, Krypton und Tritium im O_2/H_2-System bei 600 °C bzw. 800 °C.
Abbrand: 35.000 MWd/t, PuO_2-Anteil: 3,5 %, Kontaktzeit mit der jeweiligen Gasphase: 2 Stunden

Es zeigt sich, daß ein einziger Oxidationsschritt ausreichend ist, um ca. 99,9 % des Tritiums freizusetzen. Erheblich schwieriger ist die Krypton- und Jodentfernung aus dem Brennstoff. Ihre vollständige Verflüchtigung gelingt erst nach ca. 10 bzw. 13 Prozeßschritten.

In einem stets auf Prozeßtemperatur eingeregelten Ofen ließen sich durch kontrollierten 1/2-stündigen Wechsel der jeweiligen Gasatmosphäre eine vollständige Desorption der Spaltgase innerhalb von 8 Stunden bewerkstelligen; dabei muß bedacht werden, daß die Tritiumfreisetzung bereits im ersten Schritt erfolgt und daß die Abtrennung des Kryptons und des Jods aus dem Abgasstrom der nachfolgenden Prozeßschritte unproblematisch vorgenommen werden kann.

Die erzielten Daten dokumentieren die Realisierbarkeit der vollständigen Tritium-, Kypton- und Joddesorption aus Brennstoffen des untersuchten Typs. Aufgrund der begrenzten Anzahl von Experimenten sind die vorliegenden Ergebnisse als ein erster positiver Schritt zu bewerten. Eine für den technologischen Einsatz relevante Konzeption muß umfangreichen Untersuchungen in größerem Maßstab vorbehalten bleiben.

Unser Dank gilt den Kollegen Frau Dr. E. Mainka und Herrn W. Coerdt, KfK-IRCH, für die Durchführung der Jodanalysen sowie Herrn Dr. E. Henrich, KfK-IHCH, für seine Beratung zur Jodabtrennung aus den Brennstofflösungen.

Literatur

/1/ J. Guon, F.D. Rosen, NAA-SR (1960) 4612

/2/ J.E. Bodine, I.J. Grace, J. Guon, L.A. Hanson, Nucl. Science Eng. 19 (1964) 1-7

/3/ K.S. Warren, L.M. Ferris, Oxidation and Chlorination of UO_2-PuO_2, ORNL (1966) 3977

/4/ N.H. Brett, N.C. Fox, Jour. Nucl. Chem., Vol. 28 (1966) 1191

/5/ H.J. Goode et al. "Voloxidation - Removal of Volatile Fission Products from Spent LMFBR-Fuels", ORNL/TM (1973) 3723

/6/ H. Taceda, T. Hoshino, T. Segawa, Conf. of Fast Reactor Fuel Reprocessing, Dounreay (1979)

/7/ Sameh A. Ali, V. Prech, R. Maksic, J. Hoogveldt, KfK-2940 (1980) 182-195

/8/ T. Smith, NAA-SR (1960) 4677

/9/ J.R. Cadieux, J.A. Stone, DP-MS-80-10, Conf. - 80094, 3-12

/10/ D.O. Campbell, J.H. Goode, V.C.A: Vaughen, ORNL, Trans. Am. Nucl. Soc., Vol. 40 (1982) 127-128

/11/ W. Coerdt, E. Mainka, Fresenius Z. Anal. Chem., Vol. 320 (1985) 503

/12/ W. Coerdt, E. Mainka, Fresenius Z. Anal. Chem., Vol. 320 (1985) 656

ZIELE DER MILLI-MODERNISIERUNG

H. Goldacker, H.-J. Bleyl, H. Schmieder

1. Einleitung

Die hochabgeschirmte Laboranlage MILLI wurde vom IHCH 1971 in Betrieb genommen. Planung und Einbau der Anlage in die bereits vorhandenen Betonzellen und inaktive Erprobung nahmen einen Zeitraum von rund 6 Jahren in Anspruch. Wesentliche Merkmale und Daten der MILLI finden sich in Bild 1 aufgelistet /1/.

Ursprünglich für PUREX-Fließschematests mit SBR-Brennstoff gebaut, verlagerte sich das Betriebsziel in den siebziger Jahren hin zu Untersuchungen an LWR-Brennstoff. Ursachen dafür war die experimentelle Begleitung des WAK-Betriebes und Planungsunterstützung für die vorgesehene größere Nachfolgeanlage.

1984 fand der letzte MILLI-Betrieb statt. Danach schloß sich eine Dekontaminations- und Demontagephase an. Über die Ergebnisse des rund 13-jährigen Betriebes ist in der Vergangenheit hinreichend berichtet worden /2,3/.

2. Ziele der Modernisierung

Die Notwendigkeit für Abänderungen an der Verfahrensausführung in MILLI ergeben sich aus veränderten F+E-Fragestellungen, welche nicht zuletzt auch eine Konsequenz der in dieser Anlage erarbeitenden Ergebnisse sind. In /4/ werden die Überlegungen begründet, die zu einer Verbesserung der Spaltproduktabtrennung und damit in Zukunft zu einer Verkürzung des traditionellen PUREX-Prozeßschemas führen können.

Die verfahrenstechnische Ausstattung der MILLI-Prozeßinstallation muß daher flexibler werden um eine genauere Volumen- und Materialbilanz zu ermöglichen, und eine verbesserte -auswertung zu gestatten. Die geplanten Einzelmaßnahmen sind in Abb. 2 aufgeführt. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, an welchen Stellen im Prozeß die Maßnahmen vorgesehen sind:

Klärung der Extraktor-Speiselösung

Nach dem Auflösen des Brennstoffs wird die Lösung mehreren Filtrierschritten unterworfen. Eine neue Filtereinrichtung, ausgestattet mit leicht wechselbaren Sintermetallfiltern, wird für die Abtrennung der groben Löserückstände (Brennstoffreste, Hüllmaterialpartikel, etc.) eingesetzt werden. Die nachgeschaltete Feinstklärung übernimmt ein Tiefbettfilter aus Kieselgur, welches sich in ähnlicher Form bereits bei früheren Versuchsbetrieben bewährt hat. Da dieser Filtrierschritt erst nach der Feedkonditionierung und unmittelbar vor der Einspeisung der Lösung in den HA-Extraktor erfolgt, werden auch Nachfällungen in der Auflöserlösung erfaßt.

Der Austausch des Auflösers wird durch einen Korrosionsschaden an einem Thermoelementrohr des alten Apparats notwendig (Incolloy 825). Bei beibehaltenen Containmentkonzept und -material wird die interne Verrohrung für Rührluft, Chemikalien, Probenahme, etc. austauschbar gestaltet, um gegebenenfalls andere Werkstoffe einsetzen zu können (z. B. Zirkonium).

Austausch von Mischabsetzern

Im Gegensatz zu den alten ausgebauten Apparaten erhalten die neuen Mischabsetzer (HA-, HC-, 1 BX-Mischabsetzer) Einzelantriebe für die Rührer und auf jeder Absetzerkammer einen möglichst großen Rohrstutzen zur beliebigen Aufnahme zusätzlicher Geräte wie Probenahme, Phasengrenzschichtdetektor, Spülleitung, etc.). Eine horizontale Dreiteilung des Blockes in Extraktorunterteil, Probennahmering und Deckel ermöglicht außerdem ein verhältnismäßig einfaches Öffnen des Apparates, ohne medienführende Leitungen abbauen zu müssen.

Zwischenbehandlung von Scrublösungen

Die aus den Wäschern HS1 und HS2 Scrub des organischen Zwischenproduktes austretenden wäßrigen Lösungen werden nicht mehr direkt in die Extraktion, sondern in einer fernbedienbaren Vorrichtung gesammelt, wo sie verschiedenen Zwischenoperationen unterzogen werden können und erst anschließend zum HA-Extraktor rezykliert werden. Im Wesentlichen soll die Zwischenbehandlung eine Umwandlung der Spaltprodukte in schlecht extrahierbare Spezies zum Ziel haben.

Rezyklierung des Solvents

Durch eine Verringerung des Solventinventars und eine kontinuierliche Solventwäsche ist beabsichtigt, den Rezyklierungsgrad des Extraktionsmittels so hoch wie möglich zu treiben. In Abhängigkeit von diesem Rezyklierungsgrad ist eine Veränderung der Solventqualität durch Akkumulation von nicht auswaschbaren Abbauprodukten zu erwarten. Von den Gleichgewichtskonzentrationen der Solventzersetzungsprodukte wird das Spaltproduktverhalten mitbestimmt.

In einer neuaufgebauten manipulatorbedienten und bleiabgeschirmten Box werden 3 Holley-Mott-Mischabsetzer installiert. Das Solvent kann dort entweder in herkömmlicher Weise mit Na_2CO_3 oder mit Hydrazinkarbonat regeneriert werden. Die verbrauchte Hydrazinlösung wird anschließend elektrochemisch oxidiert. Die ehemalige Reworkbox wird zur Pumpenbox für TBP-Transfer und -Dosierung umgebaut.

Fehlphasenabtrennung aus Raffinat- und Produktströmen

Um die Lösungen vor der Weiterbehandlung von störenden Fremdphasen befreien zu können, werden entsprechende Phasenabscheider vorgesehen.

Die insbesondere bei ungenügend filtrierter Auflöserlösung gefundene heterogene Kontamination des organischen Produktes aus der ersten hochaktiven Extraktion, soll mittels Elektrokoaleszens abgeschieden werden. Vorversuche dazu sind positiv verlaufen /4/. Die wäßrigen Flüsse enthalten gelöste und unvollständig dekantierte Solventanteile soweit sie aus den Extraktionen anfallen. Um die Verschleppung von TBP in Tanks zu vermeiden, in denen diese Mikromengen zu stationären organischen Phasen akkumulieren und in der Folge auch degradieren können, werden Lewapolsäulen vorgesehen. Lewapol ist ein hochvernetztes organisches Matrixmaterial, das in der Lage ist, große Mengen TBP zu speichern. Im Boxenbereich der IHCH-Anlagen (MILLI-Tailend, PUTE, MINKA) hat sich diese Maßnahme bereits bewährt /5/.

Verbesserung der Dosiergenauigkeit, Volumenbilanzierung

Die Dosierung kleiner Flüsse (50 bis 500 ml/h) stieß in der Vergangenheit nicht nur im Heißzellenbereich auf Schwierigkeiten, sondern erwies sich auch für inaktive Medien als störanfällig. Mit Hilfe der in den letzten Jahren verbesserten Möglichkeiten der Flußmessung sollen jetzt die sogenannten Make-up-Flüsse der MILLI in geregelte Dosiersstrecken umgebaut werden. Die Regelstrecken werden mit thermischen Massendurchflußmessern (Bestimmung der Wärmekapazität des Meßsystems in Abhängigkeit vom Massenstrom) und hochempfindlichen Waagen für die Vorratsgefäße ausgetattet. Die Waagen dienen zur Nacheichung der Flußmesser und erlauben eine Mittelwertbildung der Durchflußraten. Als Dosierorgane werden in Hublänge und -frequenz regelbare Kolbenpumpen eingesetzt. Eine entsprechend ausgeführte Installation (kleine Nennweiten, Pulsdämpfung, Gasfallen, etc.) sollen die Dosierkonstanz erhöhen und die Störanfälligkeit vermindern. Prototypdosierstrecken haben Genauigkeiten ≤ 1 % in Langzeitversuchen bereits bewiesen. Darüber hinaus werden alle Flüsse über Füllstands- und Dichtemessungen in den Prozeßbehältern zusätzlich kontrolliert. Dazu werden pneumatisch-elektrische Transmitter für die Differenzdruckmessung mit einem Meßfehler von $\leq 0{,}2$ % installiert.

Schnellere und vollständigere Auswertung

Die Zahl der Meßstellen ist im Wesentlichen gleichgeblieben. Die Signale laufen in analoger und/oder digitaler Form auf einer zentralen Hardware-Warte auf, die in einem neugeschaffenen Wartenraum steht. Zusätzlich werden Alarme in einer **speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS)** verarbeitet und über einen Alarmbildschirm und Drucker ausgegeben.

Hauptsächlich für die Datenerfassung und anschließende Auswertung werden parallel alle Signale von einem Rechnersystem auf PC-Basis erfaßt, verarbeitet und gespeichert, wobei in die Datenbank auch die zeitlich verzögerten Werte der chemischen Analytik aufgenommen werden. Der momentane Anlagenzustand kann aus dem Rechnerspeicher in Form von z. B. Behälterfüllstandskurven über einen Bildschirm im Wartenraum vom Operator abgerufen werden (Schreiberersatz).

Diese Gliederung - in konventionelle Hardware-Warte und elektronische Prozeßdatenauswertung - entspringt dem Wunsche nach Redundanz und der Absicht, die Wiederinbetriebnahme der Anlage nicht von dem zum Teil noch zu erstellenden Softwarepaketen abhängig zu machen.

In-line-Instrumentierung und weiterentwickelte Extraktoren

Nach der Wiederinbetriebnahme der MILLI-Anlage ist es wegen der verbesserten Zugänglichkeit der neuen Mischabsetzer möglich, zukünftig verfügbare In-line-Geräte nachträglich in die Zellen einzubringen. Der Flexibilitätsgewinn im Bereich der neuen Mischabsetzer gestattet es außerdem, weiterentwickelte Apparate wie z. B. Miniaturschnellextraktoren mit vertretbaren Aufwand einzubringen (einschränkend sei erwähnt, daß aufgrund der kleinen Durchsätze der Anlage dieses Vorhaben nur für prozeßchemische Studien und nicht für apparatechemische Erprobungen sinnvoll ist).

3. Stand der Abwicklung

Die Anlage ist zur Zeit dekontaminiert; alle auszutauschenden Anlagenteile sind bereits entfernt worden. Mit rund 20 Transporten wurde netto ca. 1 m^3 mittelaktiver Festabfall ausgeschleust. An Dekolösungen sind etwa 12 m^3 angefallen, mit denen ca. 1000 Ci (37 T Bq) aus der Anlage entfernt wurden.
Die Kollektivdosis verteilt sich auf 10 Personen und übersteigt bisher nicht den Wert von 1,8 rem (18 m Sv). Das Modernisierungsvorhaben hat eine Abwicklungsverzögerung von 1 Jahr; vor allen Dingen aufgrund von Schwierigkeiten bei der Dekontamination.

Alle Planungsarbeiten sind praktisch beendet. Die zeitkritischen Komponenten befinden sich in der Beschaffungsphase. Die Wiederinbetriebnahme ist für Anfang 1987 geplant.

Literatur

/1/ W. Ochsenfeld et al.:
Report /AEA-SM-209/25 (1976)

/2/ W. Ochsenfeld, H.-J. Bleyl: Atomkernenergie-Kerntechnik 33 (1979) Nr. 4

/3/ H. Schmieder et al.: Atomenergie-Kerntechnik 46 (1985), Nr. 2

/4/ H. Schmieder et al.: Proc. of ENC 86
Congress, June 1 - 6 (1986), Geneva (in Vorbereitung)

/5/ J. Schön, W. Ochsenfeld: Proc. of ISEC 1983, S. 92 - 93,
Denver, USA, Aug. 26 - Sept. 2, 1983

Fig. 1

LABORANLAGE MILLI

ZWECK:

Auflöse- und Extraktionstests mit LWR- und SBR-Brennstoff im kg-Maßstab

Anlageplanung (Zellen vorhanden)	1965/66
Anlagenbau	ab 1967
Kalter Betrieb	1970
Heißer Betrieb	ab 1971

KONZEPTMERKMALE:

- Abschirmung für 500 000 Ci
- Apparate geometrisch kritisch sicher
- Rohre und Apparate verschweißt (1.4306)
- Schweißnähte 100% geröntgt

Bis 1984 verarbeitet: 110 kg LWR
40 kg SBR
150 kg

Fig. 2

F+E-AUFGABE

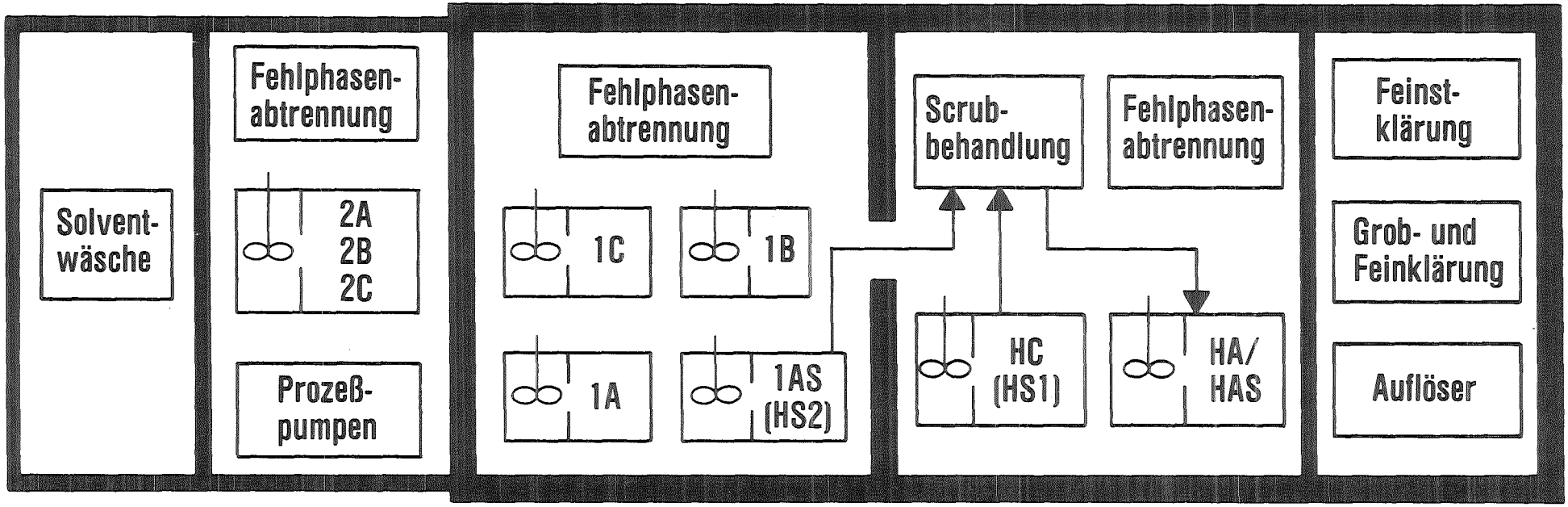
Verkürzter PUREX-Prozeß durch Verbesserung der Spaltproduktabtrennung

ZIEL DER MODERNISIERUNG

Verbesserte Prozeßbeschreibung sowie verfeinerte Mengen- und Stoffbilanz durch:

- Zugänglichkeit einzelner Mischabsetzer-Stufen
- Zwischenbehandlung rückgeführter Scrublösungen
- Grob-, Fein- und Feinstklärung der Speiselösung
- Hohe Rezyklierung des Solvents über eine Wascheinrichtung
- Abtrennung fester und flüssiger Fehlphasen nach den Extraktoren
- Höhere Dosiergenauigkeit
- Schnellere und vollständigere Auswertung
- Einbau von In-line-Instrumenten
- Einsatz weiterentwickelter Extraktoren

Fig. 3 MODERNISIERUNG DER MILLI-PROZESSEINRICHTUNGEN



Dosierung kalter Chemikalien (Make up)	P/E-Transmitter (LI,DI)
Zentrale Warte (FIC,LI,DI,TI,RIC)	

EDV-System auf PC-Basis: Prozeßdatenerfassung und Verarbeitung, Darstellung aktueller und archivierter Daten

TRITIUM-SCRUB IN PULSKOLONNEN

E. Eggert, P. Feucht, E.-M. Lessle, H. Schmidt

Im ersten Extraktionszyklus des PUREX-Verfahrens wird die Uran-Plutonium-Trennung von den Spaltprodukten durchgeführt. Dabei wird im ersten Verfahrensschritt dieses Prozeßteiles die wässrige Brennstofflösung (HAF) mit dem organischen Tributylphosphat (HAX) zusammengeführt /Abb. 1/. Es erfolgt die Aufnahme von Uran und Plutonium, aber auch zu geringen Teilen unerwünschter Stoffe. Diese organische Zwischenproduktlösung (HAP) wird in einem zweiten Verfahrensschritt mit verdünnter Salpetersäure (HSS) gewaschen und somit weitgehend von den begleitenden, nicht verwertbaren Restanteilen befreit. Beide Schritte werden in Pulskolonnen vorgenommen.

Infolge von Wasser- und Säurelöslichkeit des TBP, aber auch durch Feinsttropfeneinschluß (Entrainment) durch die beiden Extraktionsschritte trägt der organische Produktstrom zu einem geringen Teil wässrige Phase. Diese ist mit Tritium beladen, das während der Kernspaltung im Reaktor entsteht und bei der Brennstoffauflösung zu weniger als 50 % in den Extraktionszyklus gelangt /1/. Um ein Verschleppen von Tritium in nachfolgende Prozeßschritte zu vermeiden, wird in einem dritten Verfahrensschritt die organische Produktlösung (HSP) mit frischer, tritiumfreier Salpetersäure (TSS) gewaschen /2/.

Das Verfahrens-Fließbild der DWK geht dabei von einer Herabsetzung des Tritiumgehaltes auf den rund 40. Teil des Ausgangswertes aus, wobei die Forderung besteht, mit dem 20. Teil des organischen Produktstromes als Waschphase auszukommen, um die tritiierte Abfallwassermenge klein zu halten /3/.

Das Ziel der Untersuchungen, über die ich hier berichte, besteht darin, zu prüfen, ob und in welchem Maße die gepulste Bodenkolonne diese Aufgabe erfüllen kann. Hierzu wurden Experimente in uranbeladenen Phasen durchgeführt, wobei das Tritium durch Deuterium simuliert wurde.

Versuchsführung:

In der schematischen Versuchsanordnung (Abb. 2) wird eine Vorstellung darüber gegeben, welche Größen gemessen wurden, an welchem Meßort dies erfolgte und

welche Meßmethoden eingesetzt wurden. Die Pulskolonne ist ein Gegenstromapparat. Am Fuß tritt die leichtere, organische Phase, am Kopf die schwerere, wässrige Phase ein.

Die Deuteriumkonzentration in beiden Phasen an den Ein- und Austritten sowie längs der Kolonne wird durch Probenahme und nachfolgender gaschromatographischer Analyse bestimmt. Der hierzu erforderliche gasförmige Wasserstoff wird durch Umsetzung mit Calciumhydrid aus den beiden Phasen gewonnen. Das Analyseverfahren wurde von Dr. Feuerstein vorgeschlagen und entwickelt /4/. Die Empfindlichkeit des Verfahrens liegt bei einem Deuteriumgehalt von < 0,1 %. Die Reproduzierbarkeit ist gut; die Standardabweichung beträgt um 2 %. Pro Analyse wird etwa eine Stunde benötigt.

Der Gehalt an wässriger Phase im organischen Produktstromsimulat wurde mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Dabei wird nach erfolgter Messung der Deuteriumkonzentration zu einer bestimmten Menge organischer Phase eine definierte Menge an Wasser zugesetzt. Aus den drei Werten: Deuteriumkonzentration in der organischen Phase vor und nach dem Wasserzusatz und der zugesetzten Menge wird die Menge des austauschfähigen Wasserstoffes in der Probe berechnet.

Zur Bestimmung der für den Deuteriumübergang zur Verfügung stehenden Tauschflächen ist das Messen des Holdup, also des relativen Tropfenvolumens, und der Tropfengröße erforderlich, zur Berechnung der Stoffübertragung darüber hinaus die Kenntnis der Vermischungskoeffizienten. Diese der Fluiddynamik zugerechneten Größen waren Gegenstand meines Vortrages auf dem letzten Statusbericht und sollen hier nicht vertieft werden /5/.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden insgesamt 5 Deuteriumprofile gemessen, deren gezielte Variation der Versuchsparameter Abb. 3 zeigt.

Die mit Uranbeladung durchgeführten Experimente wurden im Institut für Heiße Chemie und im Technikum für Komponentenerprobung (TEKO) durchgeführt. Die erste Kolonne hatte eine Cartrigelänge von 3,55 m, einen Innendurchmesser von 100 mm und Siebbodeneinbauten. Der Lochdurchmesser der Böden betrug 4 mm bei einem Freiflächenanteil von 29 %.

Die Versuche in der TEKO wurden in einer Kolonne von 6,35 m Cartridgelänge und 210,5 mm Ø durchgeführt. Es wurden zwei Bodengeometrien untersucht: der Düsenboden mit 4,5 mm Lochdurchmesser und 23 % Freiflächenanteil sowie der Siebboden aus den beiden ersten Versuchsreihen mit d_o = 4 mm und ε_B = 29 %. - Der Bodenabstand als weitere geometrische Größe blieb in allen Fällen mit 50 mm konstant.

Ebenso wurde die Pulsation mit einem Pulshub von 15 mm bei einer Pulsfrequenz von 1 s^{-1} konstant gehalten. Weitere Betriebsvariablen sind die Volumenströme und der als Flußverhältnis bezeichnete Quotient aus organischem zu wässrigem Volumenstrom. Die Summe der Volumenströme bezogen auf den Kolonnenquerschnitt kennzeichnet die sogenannte spezifische Belastung, die in der 1. Meßreihe 300, in allen anderen Meßreihen 250 Liter pro Stunde und Quadratdezimeter Kolonnenfläche betrug.

Man beachte die geringen Volumenströme an Waschphase und die relativ hohen Ströme der mit Deuterium beladenen organischen Phase, die zu Flußverhältnissen zwischen 20 und 40 führen. Damit wird der übliche Bereich des industriellen Einsatzes von Pulskolonnen, gekennzeichnet durch Flußverhältnisse zwischen 1 und 5, verlassen.

Ergebnisse:

Die experimentellen Ergebnisse sind in den Berichten /6, 7, 8/ diskutiert. In den TEKO-Experimenten, die in einer Kolonne von 210,5 mm Durchmesser und mit Volumenströmen gemäß Abb. 3 durchgeführt wurden, liegt man im Bereich der geplanten 350 Jahrestonnen-Wiederaufarbeitungsanlage.

Als Beispiel für die Tendenz der gemessenen Konzentrationsverläufe ist die /7/ entnommene Abb. 4 gegeben. Die zugehörigen Betriebswerte sind der mittleren Spalte in Abb. 3 zu entnehmen. Der organische, deuteriumbeladene Produktstrom tritt am Fuß der Kolonne ein, wird infolge von Pulsation und Einbauten in Tropfen zerlegt und gibt auf dem nach oben gerichteten Weg durch die Kolonne Deuterium ab.

Am Kopf der Kolonne tritt die Waschphase mit der natürlichen D_2-Aktivität von 0,015 Mol % ein, die sich auf dem Weg durch die Kolonne mit Deuterium aus der entgegenströmenden, organischen Tropfenphase anreichert. Wie der Verlauf der

Kurven zeigt, ist der D_2-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.

Die große Spreizung am Kolonnenfuß kommt dadurch zustande, daß bezüglich der Volumenströme zwar ein Flußverhältnis $\dot{V}_o/\dot{V}_a$ von rund 20 besteht, bezüglich der im Stofftausch stehenden Ströme an wässriger Phase jedoch ein Flußverhältnis von 1/12 besteht. D.h. dem mit der organischen Tropfenphase in die Kolonne eingetragenen wässrigen Volumenstrom steht der 12fache Volumenstrom der kontinuierlichen Waschphase gegenüber. Es besteht also bezüglich der Volumenströme ein etwa 12facher Überschuß an Waschphase.

Die Güte der Deuteriumwäsche wird durch den Dekontaminationsfaktor angegeben, der durch den Quotienten aus Eintrittskonzentration und Austrittskonzentration des organischen Produktstromes definiert ist. In dem hier diskutierten Versuch wird ein DF von 70 erreicht.

In der folgenden Abb. 5 sind alle Versuchsergebnisse zusammengestellt. Dabei ist in drei Blöcke unterschieden: Kolonnengeometrie, Flüsse und Meßwerte. In der durch Punkte hervorgehobenen Reihe sind die erzielten Dekontaminationsfaktoren angegeben. Zur Erinnerung: das Fließschema der DWK geht von einem DF von 40 bei einem Flußverhältnis von 20 aus.

In der 4 m-Kolonne wird dieser geforderte DF bei einem Flußverhältnis von 24 um mehr als 50 % überschritten; bei einem Flußverhältnis von rund 31 und einer um 20 % erhöhten spezifischen Belastung knapp erreicht.

Bei 6,8 m Kolonnenlänge wird in 2 Versuchsreihen der DF von 40 um ein Mehrfaches überschritten, in einer Versuchsreihe um 10 % verfehlt. Der Grund für den verminderten DF liegt darin, daß hier nicht frische Waschphase verwendet wurde, sondern das Waschwasser des vorangegangenen Versuches. Anstatt mit der natürlichen D_2-Konzentration von 0,015 Mol % im Waschwasser in die Kolonne einzutreten, war die Scrubphase mit 0,29 Mol % D_2 vorbeladen, was einer rund 20fachen Anhebung der Eintrittskonzentration gegenüber allen übrigen Versuchen entspricht. Diese Vorbeladung schließt eine Abreicherung an Deuterium, wie sie in den Parallelversuchen gemessen wird, aus, so daß ein vergleichbarer Zahlenwert im DF nicht erreicht werden kann.

Ordnet man in grober Vereinfachung der 4 m Kolonne einen DF von 50 und der 6,8 m Kolonne einen solchen von 100 zu, so kann man von der Tendenz sprechen, daß die Steigerung der Kolonnenlänge um mehr als die Hälfte bei gleichzeitig guter Verdoppelung des Kolonnendurchmessers die Güte der Wäsche um den Faktor 2 steigert.

Dies verdeutlicht Abb. 6, in der die D_2-Konzentrationen des organischen Produktstromes in Abhängigkeit von der Kolonnenhöhe aufgetragen sind. Die Meßwerte der einzelnen Versuchsreihen sind dabei auf die jeweilige Eintrittskonzentration normiert. Die Strich-Symbole gelten für die Kolonne mit 4 m zylindrischer Länge und einem Innendurchmesser von 100 mm; die Flächensymbole sind der Kolonne von 210,5 mm Innendurchmesser und 6,8 m zylind. Kolonnenlänge zuzuordnen.

In Erinnerung an das zuvor Gesagte sieht man, daß die Verlängerung der Kolonne zu einer Halbierung der erzielten Austrittskonzentrationen der organischen Phase führt; was einer Verdoppelung des durch den Quotienten von Ein- und Austrittskonzentration gebildeten Dekontaminationsfaktors entspricht.

Darüber hinaus sieht man, daß der Unterschied in den Flußverhältnissen nicht sehr signifikant auf den Konzentrationsverlauf wirkt. Bei einem Flußverhältnis von 20 ist der Volumenstrom an Waschphase etwa doppelt so groß wie bei einem Verhältnis von 40. Bei konstanter spezifischer Belastung unterscheiden sich die jeweiligen Volumenströme des organischen Produktstromes aber nur um rund 2 %. Zudem ist die Verweilzeit der organischen Tropfenphase in der Kolonne in beiden Fällen praktisch gleich. Insofern ist das durch die organische Phase in die Kolonne eingebrachte Deuteriuminventar für die Flußverhältnisse 20 und 40 nur geringfügig unterschiedlich. Ebenso ist das Volumen an Waschphase in der Kolonne für beide Fälle nahezu konstant, denn der Holdup ändert sich nicht wesentlich (Abb. 5).

Mit der Halbierung des Volumenstromes an Waschphase, wie sie durch den Übergang von 20 auf 40 im Flußverhältnis verursacht wird, sollte man eine Minderung der Wascheffektivität erwarten. Dies kann jedoch aus den Versuchsergebnissen nicht deutlich abgelesen werden. Vielmehr zeigt gerade der letzte Versuch, daß ausreichendes Potential bezüglich des forderbaren DF vorhanden ist, so daß ein Flußverhältnis von 40 und somit eine Halbierung der tritiierten Abfallwassermenge verwirklicht werden kann.

Folgerungen

Die Versuche wurden mit Deuteriumbeladungen der organischen Phase durchgeführt, die bis auf eine Ausnahme (Abb. 4) um mehr als den Faktor 10 über der geplanten Tritiumbeladung liegen. Mit der um mehr als eine Größenordnung höheren Inventarmenge auszutauschender Wasserstoff-Isotope liegt man mit den Experimenten auf der sicheren Seite. Darüber hinaus sind keine experimentellen Beobachtungen bekannt, die eine negative Beeinflussung der Übertragungsvorgänge - 3H bzw. 2H-Transport im Tropfen an die Phasengrenze mit anschließendem H-Austausch - in realen, aktiven Lösungen beim Kolonnenbetrieb einer Wiederaufarbeitungsanlage erwarten lassen.

Es kann also festgestellt werden, daß die gepulste Bodenkolonne ein geeigneter Extraktor für die Tritiumwäsche ist. Der geforderte DF von 40 wird mit einer Kolonnenlänge von 6 m mit Abstand übertroffen. Dabei kann abweichend von der Planung das Flußverhältnis von 20 auf 40 gesteigert werden, was eine Halbierung der tritiierten Waschwassermenge bedeutet.

Literatur:

/1/ A. Bleier, R. Kroebel, K.H. Neeb, E. Schneider: Tritium Inventories and Behavior in Zircaloy Cladding of Spent Light Water Reactor Fuel Rods. ANS International Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management August 26-29, 1984, Jackson, Wyoming.

/2/ persönliche Mitteilung

/3/ persönliche Mitteilung

/4/ persönliche Mitteilung

/5/ H. Schmidt: Das Betriebsverhalten von Pulskolonnen bei großen dispersen und kleinen kontinuierlichen Volumenströmen, KfK 3740, Sept. 84, Seite 288-310.

/6/ persönliche Mitteilung

/7/ persönliche Mitteilung

/8/ persönliche Mitteilung

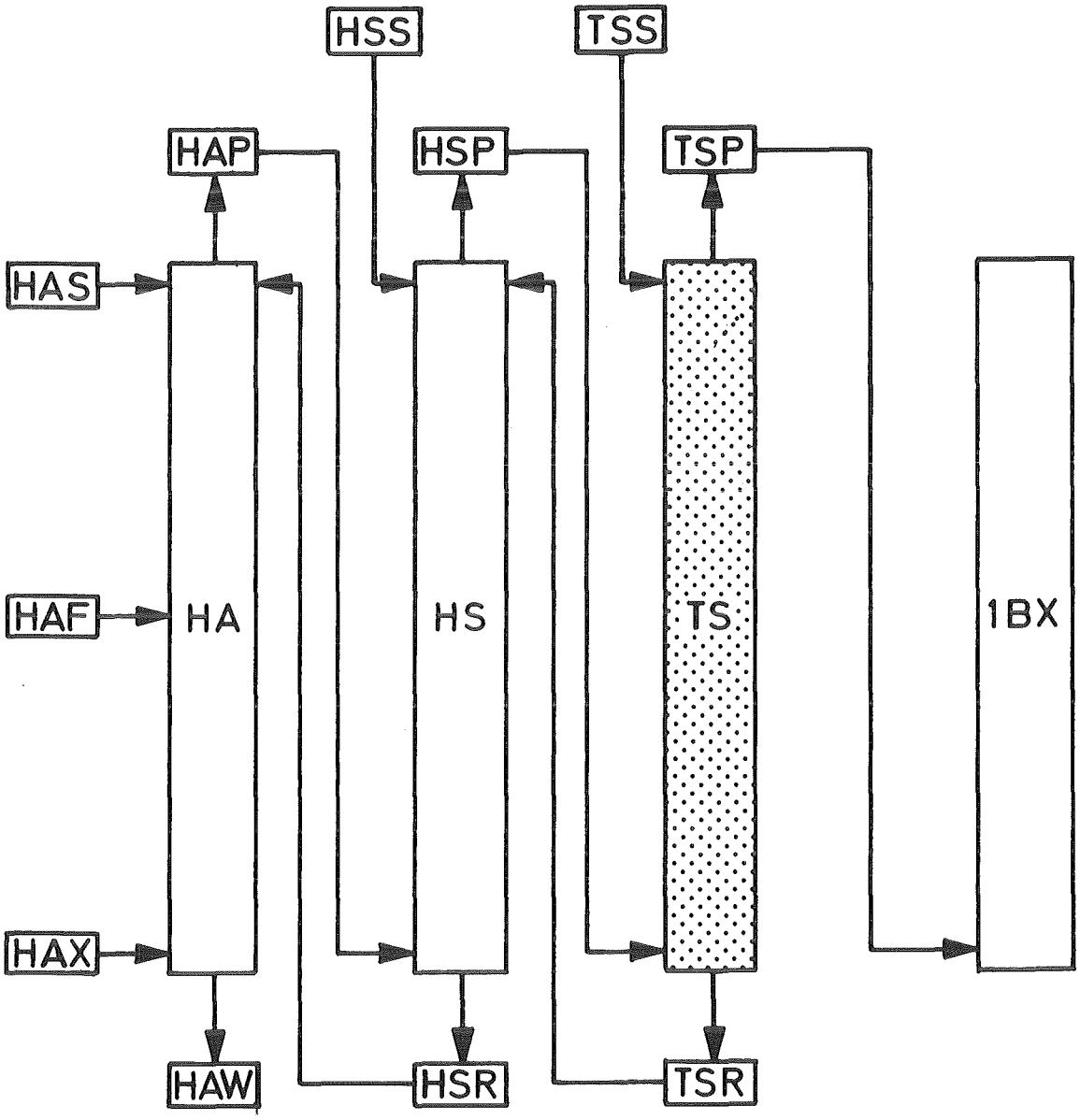
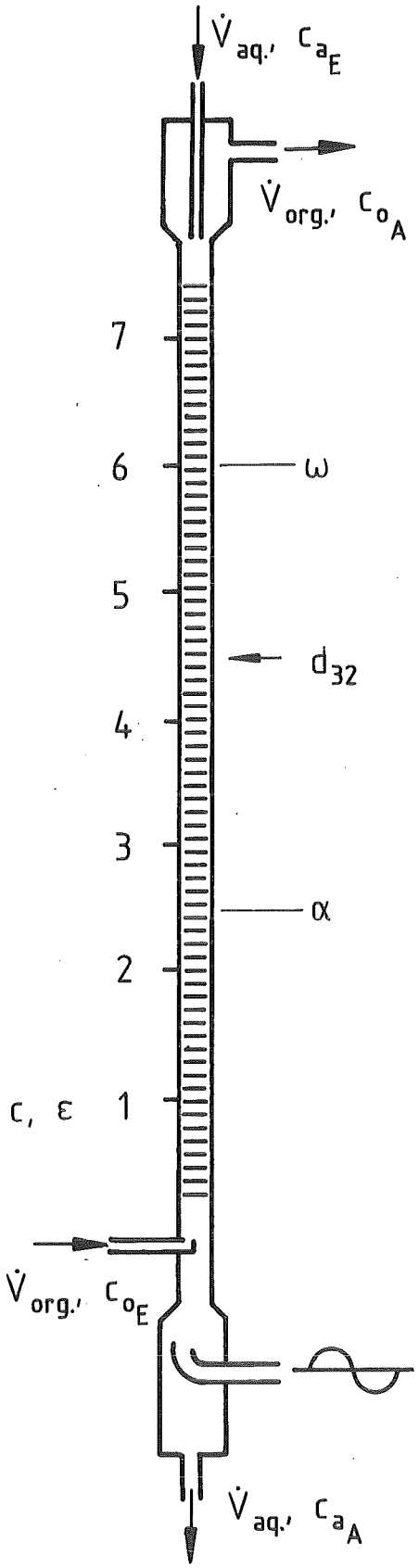


Abb. 1 Erster Extraktionszyklus mit Pulskolonnen



Meßmethoden:

x, g/l
Wassergehalt der org. Phase
Isotopenverdünnungsanlyse

c, Mol %
Deuterium-Konzentration
Verfahren Feuerstein

ε, %
Holdup, Phasenseparation

d_{32}, mm
mittl. Tropfendurchmesser
fotooptisch

E, cm^2/g
axiale Vermischung
konti Phase: stat. Tracermethode
disp. Phase: instat. Tracermethode

Abb. 2 Versuchsanordnung

	Versuchsort Datum	IHCH TRIKO 20.07.81	IHCH TRIKO 07.10.81	TEKO PUSTA 18.04.84	TEKO PUSTA 04.07.84	TEKO PUSTA 04.09.85
Geometrie	Cartridgelänge, m	3 ,55	3,55	6,35	6,35	6,35
	Kolonnen ϕ, mm	100	100	210,5	210,5	210,5
	Lochform					
	Bodenabstand, mm	50	50	50	50	50
	Loch ϕ d_0, mm	4,0	4,0	4,5	4,5	4,0
	Freiflächen-anteil ε_B %	29	29	23	23	29
Betriebsvariablen.	Pulsation $A \cdot f$ $mm \cdot s^{-1}$	15 · 1	15 · 1	15 · 1	15 · 1	15 · 1
	$\dot{V}_o$ l/h	226	192	828	848	848
	$\dot{V}_a$ l/h	7,2	8,0	41,4	21,2	21,2
	$\dot{V}_o/\dot{V}_a$	31,4	24,0	20,0	40,0	40,0
	$\dot{V}_{spez.}$ $l/h\,dm^2$	300	250	250	250	250

Abb. 3 Versuchsparameter

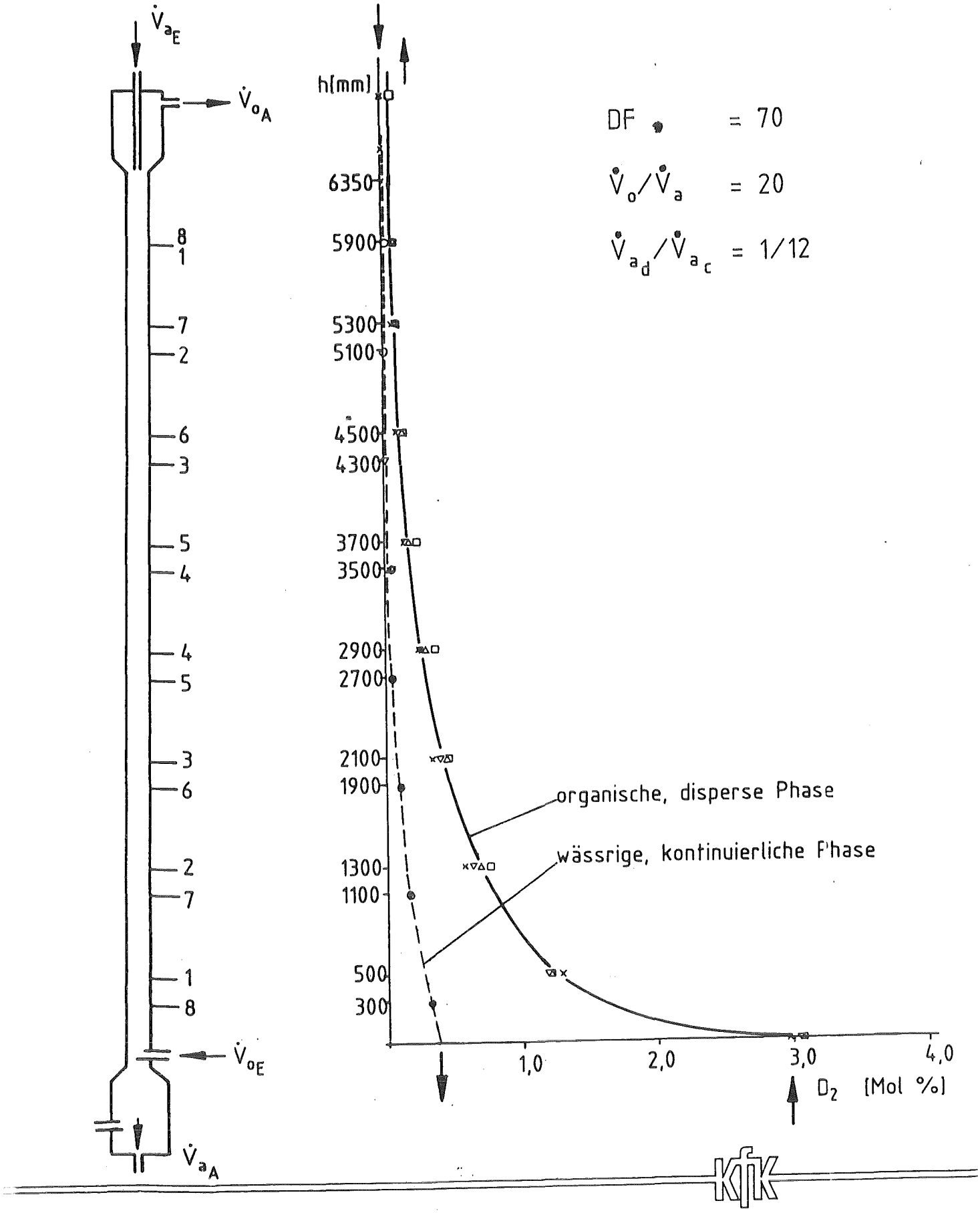


Abb. 4 Stationäres D_2-Profil

	Versuchsort	IHCH TRIKO	IHCH TRIKO	TEKO PUSTA	TEKO PUSTA	TEKO PUSTA
	Datum	20.07.81	07.10.81	18.04.84	04.07.84	04.09.85
Geometrie	Zylindr. Länge, m	4,0	4,0	6,8	6,8	6,8
	Kolonnen ϕ, mm	100	100	210,5	210,5	210,5
	Lochform					
	d_0 mm; ε_B %	4; 29	4; 29	4,5; 23	4,5; 23	4; 29
Flüsse	$\dot{V}_o/\dot{V}_a$	31,4	24,0	20,0	40,0	40,0
	$\dot{V}_{spez.}$ l/h dm^2	300	250	250	250	250
Meßwerte	ε %	20	23,1	17,9	19,6	18,9
	d_{32} mm	1,98	1,305	1,43	1,31	1,23
	a cm^{-1}	6,1	10,6	7,5	8,7	9,2
	E_c cm^2/s	2,1	2,0	3,4	2,0	2,0
	E_d cm^2/s	11,0	10	18	20	19
	DF	38	63	70	36	168
	x g/l	3,7	4,39	3,93	4,15	4,23
	c_{o_E} Mol %	12,2	13,8	3,04	12,1	16,8
	HTU m	1,0	0,9	1,5	1,7	1,1

Abb. 5 Ergebnisse

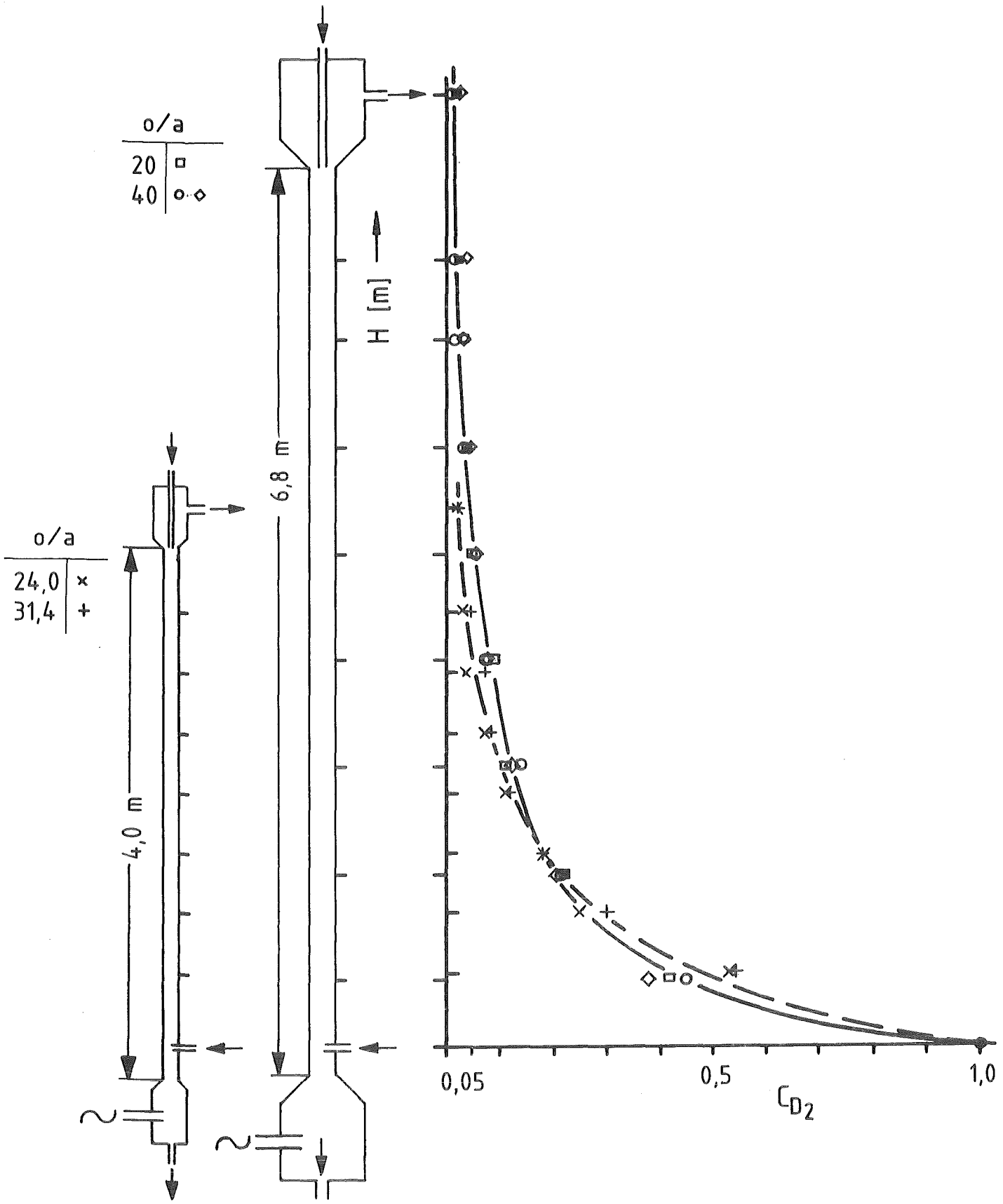


Abb. 6 Normierte D_2-Verläufe des organischen Produktstromes

Radiotracertechnische Diagnose der Zweiphasenströmung in industriellen Extraktionsapparaten

A. Merz
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Laboratorium für Isotopentechnik

1 Einleitung

Die Diagnose von Strömungszuständen unter Anwendung von Radiotracern eröffnet interessante Möglichkeiten der Sichtbarmachung und der Quantifizierung lokaler Zustände und Phänomene, die für eine fluiddynamische Beurteilung verfahrenstechnischer Prozesse von außerordentlicher Bedeutung sein kann. Hierzu wird eine radioaktive, γ-Strahlung emittierende Substanz in geringer Menge (1 ml) in die Strömung injiziert. Die Ausbreitung des Radiotracers kann dann mit Strahlungsdetektoren berührungsfrei und kontinuierlich gemessen werden, ohne störenden Systemeingriff durch Probenahme. Im Gegensatz zur medizinischen Diagnostik haben Radiotracer zur Untersuchung verfahrenstechnischer, strömungsmechanischer Vorgänge im industriellen Maßstab bisher nur vereinzelt Anwendung erfahren.

Aus einer Analyse von Vogg [1] geht hervor, daß nennenswerte Anwendungen dieser Methode in der Bundesrepublik Deutschland lediglich im Forschungsbereich zu vermerken sind.

Ausgehend von diesem im Jahre 1982 vorgelegten Situationsbericht können die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse verfahrenstechnischer Untersuchungen an industriellen Extraktionsapparaten als ein erster Schritt verstanden werden, radiotracertechnische Methoden zu einem besseren Verständnis von Strömungen in Produktionsanlagen zu nutzen.

Im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) wurde vereinbart, die Radionuklidtechnik (RNT) für fluiddynamische Untersuchungen an Extraktionsapparaten zu entwickeln und an Apparaten des Uranextraktionszyklus (UEZ) der TEKO (Technikum zu Komponentenerprobung) einzusetzen.

Die Apparate sind Verfahrensstufen des 1. Extraktionszyklus entsprechend den Fließschemabedingungen des PUREX-Prozesses.

2 Entwicklungsarbeiten

Im Vorfeld einer industriellen Anwendung der RNT standen Entwicklungsarbeiten im Laboratorium für Isotopentechnik des KfK zur phasenspezifischen Markierung, zur Injizierung und zur Meßtechnik. Eine umfassende Erprobung und eine optimale Anpassung meßtechnischer Komponenten erfolgte dann an einer pulsierten Bodenkolonne im Pilotmaßstab, die für Arbeiten mit Radiotracern mit einer geeigneten Peripherie ausgestattet war (Pulskolonne PETRA, Innendurchmesser 100 mm, aktive Länge 6 m).

2.1 Phasenmarkierung

Für die spezifische Markierung der organischen Phase des für den PUREX-Prozeß relevanten Systems Tributylphosphat (30%)-Kerosin-Salpetersäure mußten Tracerverbindungen entwickelt und Bestrahlungstechniken erprobt werden, die auch unter Stoffübergangsbedingungen des Urans beständig sind und ihre phasenspezifischen Merkmale behalten. Als geeignete Tracer erwiesen sich organische Fluor-18-Kohlenstoffverbindungen [2] wie Perfluorbenzol und Perfluorkerosin, sofern die Halbwertszeit (HWZ) von F-18 mit 110 min den meßtechnischen Anforderungen an die zu erwartende Phasenverweilzeit genügt. Liegt die organische Phase in einem Extraktionsapparat als Dispersphase vor, so kann bei den dann kurzen Tropfenverweilzeiten Jod-128 in der chemischen Verbindung Joddodekan als Radiotracer eingesetzt werden [3]. In besonderen Fällen eignet sich auch das Zyklotronisotop Jod-123 in derselben organischen Verbindung.

Von den zur Markierung der salpetersauren Phase untersuchten Radionuklidgeneratoren Y-87/Sr-87m, Te-132/J-132 und Sn-113/In-113m (Sn-113 ist das Mutternuklid, In-113m ist das in die Strömung injizierte Tochternuklid) hat sich letzterer aufgrund seiner langen Verfügbarkeit und ökonomischen Betriebsweise (ca. 4 - 6 Monate bei 2 Elutionen pro Tag) sehr bewährt. Bei Systemverweilzeiten einer Phase im Stundenbereich ist die HWZ von In-113m mit 100 min ausreichend. Darüber hinaus ist das im Reaktor erzeugte Nuklid Cu-64 (HWZ 13 h) ein geeigneter Radiotracer zur Markierung einer

Waschphase, die wie in mehrstufigen Mischabsetzern recycliert wird und damit eine sehr lange Systemverweilzeit aufweist (s. Kap. 3.2).

2.2 Injizier- und Meßtechnik

Bei der Konzeption der Injiziertechnik wurde auf sichere und kurzzeitige Handhabung der Proben Wert gelegt, die im Falle organischer Tracerverbindungen durch Waschverfahren vorbereitet werden müssen. Der befüllte, Pb-abgeschirmte und durch eine Membran verschlossene Container (Inhalt ca. 5 ml) kann direkt in die Injiziervorrichtung eingesetzt und über eine Dosierzahnradpumpe entleert werden. Bei einem maximalen Injizierstrom von 1 ml/s lassen sich Injizierzeiten von 5 s und länger realisieren.

Für die Messung der zeitlichen Ausbreitung des Radiotracers in dem zu untersuchenden Zweiphasensystem eines Extraktionsapparates steht eine rechnergeführte Datenerfassung mit 32 Strahlungsdetektoren zur Verfügung [4], so daß eine Vielzahl lokaler Strömungserscheinungen gleichzeitig erfaßbar ist.

2.3 RNT-Experimente zu speziellen Problemen

Hinsichtlich der Übertragung der Radiotracertechnik auf fluiddynamische Probleme in Kolonnen von industriellem Maßstab erschien es notwendig, folgende Fragestellungen gezielt zu untersuchen:

a) Hat die Geometrie der Kolonnenböden einen Einfluß auf die Axial- und die Radialvermischung von dispergierter und kontinuierlicher Phase.

b) Welchen Stellenwert hat die Intensität der Rückvermischung der i.a. Uran-beladenen Kontiphase in die Phasengrenzschicht des Dekanters?

Hierzu wurde die Testkolonne PETRA gemäß Schema in Abb. 1 mit Düsen- und Siebböden bestückt. Die Düsenböden (Düsendurchmesser 4,5 mm, freie Bodenfläche 23%) entsprechen der Ausrüstung verschiedener Extraktionskolonnen des UEZ, die Siebböden (Lochdurchmesser 4,0 mm, freie Bodenfläche 27%) sind mit der CEA-Geometrie (CEA = Commissariat à l'Energie Atomique) vergleichbar.

Zur Beschreibung der axialen Phasenbewegung wurden 12 Strahlungsdetektoren im aktiven Teil und ein Detektor (20) in der Phasengrenzschicht angeordnet. Die Phasenmarkierung mit Radiotracern erfolgte in die Zulaufleitungen.

Zur Kennzeichnung der Radialvermischung wurden Detektoranordnungen gemäß Abb.3 gewählt mit der Zielsetzung, die Wirkung der Bodengeometrie auf die Querdispersion zu untersuchen. Die Injizierung der Radiotracer erfolgte direkt in die Kolonne in zur Kolonnenachse exzentrischen Positionen.

Der Axialtransport der im Gegenstrom geführten Phasen wird in Abb. 1 für die organische Tropfenphase und in Abb. 2 für die wäßrige Kontiphase beispielhaft gezeigt. Der aus den berechneten Verweilzeiten bestimmte Dispersphasenanteil von 8,1% bei Siebböden und 11,5% bei Düsenböden bestätigt die Ergebnisse umfangreicher Versuchsprogramme mit Radiotracern, in denen die Wirkung von Durchflußmenge, Phasenverhältnis, Amplitude und Frequenz der Pulsation systematisch untersucht wurde. Danach unterscheiden sich die gewählten Kolonneneinbauten hinsichtlich der Dispergierfähigkeit der organischen Phase eindeutig.

Im vorliegenden Fall beträgt die mittlere Geschwindigkeit des Tropfenschwarmes 3,9 cm/s bei Düsen- bzw. 5,8 cm/s bei Siebböden. Der Transportkoeffizient der Axialvermischung $\overleftrightarrow{D}_o$ wird dabei von 143 cm^2/s auf 68 cm^2/s reduziert.
Grundlage für die Berechnung der Dispersionskoeffizienten waren die durch Entfaltung der gemessenen Verteilungsfunktionen (Sonden 1/6 bzw. 7/13) berechneten Gewichtsfunktionen und deren relative Standardabweichungen (Variationskoeffizient) von 0,535 bzw. 0,303.

Auf die Fluiddynamik der kontinuierlichen Phase hingegen haben die vorliegenden Bodenformen keinen signifikanten Einfluß. Einer für beide Phasen zutreffenden axialen Geschwindigkeit von 0,52 cm/s ist eine Längsdispersion entsprechend einem Transportkoeffizient $\overleftrightarrow{D}_a$ = 2,1 cm^2/s bzw. 1,7 cm^2/s überlagert.

Aus dem funktionellen Verlauf des in den Trennspiegel des oben liegenden Dekanters transportierten Tracers (Detektor 20 in Abb. 2) wird deutlich, daß die am Kolonnenkopf zwischen den Detektoren 13 und 20 eingespeiste

wäßrige Kontiphase durch den aufwärtsströmenden Tropfenschwarm eine intensive Rückvermischung erfährt. Ihr Mechanismus ist mit einem Rührkesselverhalten vergleichbar und weist darauf hin, daß die fluiddynamische Modellierung einer Extraktionskolonne nicht, wie häufig praktiziert, lediglich auf den zylindrischen Kolonnenschaft abgebildet werden darf. Vielmehr muß die Strömungsmechanik im Dekanter in die Bewertung des Extraktionsergebnisses einbezogen werden. Dieser Tatbestand ist für eine Beurteilung der Extraktionslänge bei der Stoffübertragung von Bedeutung (s.a. Kap. 3.1).

Die Bedeutung der Radialvermischung für industrielle Extraktionskolonnen und ihr Einfluß auf die Extraktionslänge wurde von Zimmermann [5] nach Radiotracerexperimenten und Beprobungsmessungen zur radialen Uranverteilung bereits aufgezeigt. Sie veranlaßten zu Untersuchungen an der Testkolonne PETRA, inwieweit mangelnde Radialvermischung ein bodenspezifisches Problem sein kann und nur für Apparate im industriellen Maßstab relevant ist.

Nachdem die Experimente gegenüber [5] mit unbeladenen (uranfreien) Phasen gefahren wurden, war die Dichtedifferenz der Phasen mit 250 g/l über der Kolonnenhöhe konstant. Im Versuchsprogramm wurden bei konstantem Gesamtdurchsatz von 260 l/h das Phasenverhältnis (organisch/wäßrig = 1; 5,5, 10), die Amplitude (A = 8,4, 11,2 mm) und die Pulsationsfrequenz (f = 1 und 1,75 Hz) variiert.

Für sämtliche Einstellungen erwies sich der Düsenboden in Folge besserer Dispergierung der Tropfenphase als ein die Radialvermischung förderndes Element. Bereits nach einer Lauflänge von 78 cm (entsprechend einer ersten Meßebene und einer Detektoranordnung entspr. Abb. 3) ist ein exzentrisch in Strömungsrichtung injizierter organischer Radiotracer radial soweit homogenisiert, daß lediglich eine Ungleichverteilung von 3% bis 6% noch vorliegt. Als Maß des radialen Dispersionszustandes dient der in Abb. 3 formulierte Variationskoeffizient.

Im Gegensatz zu Düsenböden leisten Siebböden auf dem gleichen Strömungsweg wesentlich weniger. Die Variationskoeffizienten liegen dort zwischen 14% und 21%. Die hohen Werte sind unter dem Gesichtspunkt zu bewerten, daß die Verweildauer des Tropfenschwarms zwischen den Böden infolge der höheren Aufstiegsgeschwindigkeit grobdisperserer Tropfen wesentlich geringer ist und einer radialen Ausbreitung entgegenwirkt. Die für diesen kurzen Strö-

mungsweg getroffene Qualifizierung der Radialvermischungseigenschaften von Kolonneneinbauten ist selbst am Ende des betreffenden Abschnittes (Detektorebene 6 bzw. 13 in Abb. 1) noch nachvollziehbar. So ist 2,8 m hinter der Injizierstelle der Verteilungszustand der Dispersphase bei Düsenböden für sämtliche Parametervariationen stets besser als bei Siebbodengeometrie.

3 Strömungsphänomene in industriellen Extraktionsapparaten

Die Untersuchungen mit Radiotracern an 2 industriellen Extraktionsapparaten wurden in Zusammenarbeit mit der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, Betriebsgesellschaft, durchgeführt.
Im Technikum zur Komponentenerprobung (TEKO), das im Auftrag von DWK auf dem Gelände des KfK betrieben wird, standen im Verbundbetrieb mit dem Uranextraktionszyklus (UEZ) eine Siebbodenkolonne (C-Kolonne) und ein fünfstufiger Mischabsetzer (HS2-Mischabsetzer zur Tritiumabtrennung) zur Verfügung. Die Testanlage dient zur Erprobung von Extraktionseinrichtungen für den PUREX-Prozeß.

3.1 Siebboden-Extraktionskolonne

Die Kolonne (430 mm Innendurchmesser) ist für die Rückextraktion von Uran aus der organischen (TBP(30%) in n-Alkan) in die wäßrige Phase (0,2 m HNO_3) konzipiert. Sie wird wäßrig/dispers mit einem Bodendekanter betrieben.

Ein wesentliches Ziel der Radiotraceruntersuchungen war die Kennzeichnung der Zweiphasenfluiddynamik unter Stoffübergangsbedingungen bei Variation von Pulshub und Pulsfrequenz und unter Berücksichtigung der in Kap. 2.3 aufgezeigten Zusammenhänge zwischen Axial- und Radialdispersion und der Rückvermischung organischer Kontiphase in den Trennspiegel des Dekanters. Die spezifische Belastung von ca. 30 m^3/m^2h (Gesamtdurchsatz/Leerrohrquerschnitt) und das Phasenverhältnis sind mit den in Abb. 1/2 gewählten Versuchsbedingungen für die Testkolonne vergleichbar.

Abb. 4 zeigt das Schema der Kolonne mit den in 4 Ebenen positionierten Strahlungsdetektoren entspr. Abb. 3 und die Antwortfunktionen der kopfseitig eingespeisten, mit In-113m markierten wäßrigen Dispersphase ($\dot{V}_a$). Die bimodale Form der Detektormeßkurven 14/16 ist auf die Gestaltung der verzweigten Phaseneinspeisung am Kolonnenkopf zurückzuführen und bestätigt das

von Zimmermann [5] aufgezeigte Problem der konstruktiven Ausbildung des Fluideintrags. Allerdings ist im vorliegenden Fall die Dichtedifferenz gegenüber [5] mit dort 550 g/l wesentlich geringer, so daß beide im Gegenstrom geführte Phasen auf ihrem Strömungsweg durch den aktiven Kolonnenteil von 8 m unter den Pulsationsbedingungen Hub A = 10 mm, Frequenz f = 1 Hz, eine ausreichende radiale Durchmischung erfahren (Variationskoeffizient ca. 3,5%).

In Abb. 5 sind die fluiddynamischen Ergebnisse für beide Phasen dargestellt in Form der aus den gemessenen Funktionen berechneten charakteristischen Verteilungsparameter Mittelwert $\mu^{(1)}$ und Standardabweichung σ. Daraus berechnen sich folgende Transportkoeffizienten für die wäßrige Dispersphase a_d bzw. die organische Kontiphase o_c:

Konvektivgeschwindigkeit	$\overline{v}_a$ = 4,4 cm/s	$\overline{v}_o$ = 0,4 cm/s
Koeffizient der Axialvermischung	$\overline{D}_a$ = 63,2 cm^2/s	$\overline{D}_o$ = 9,9 cm^2/s
Variationskoeffizient	$\sigma_{\Theta a}$ = 0,145	$\sigma_{\Theta o}$ = 0,238

Berechnungsgrundlage für die Koeffizienten der Axialvermischung ist das Konvektivmodell mit wegunabhängigem Variationskoeffizient $\sigma_\Theta = \Delta\sigma^{*}/\Delta\mu^{(1)*}$.

Die Koeffizienten sind Mittelwerte über die Kolonnenlänge ebenso wie der in der rechten Bildhälfte angegebene mittlere Dispersphasenanteil von $\overline{\varepsilon}$ = 8,1% (hold-up). Ein Hold-up-Profil kann, wie dort aufgetragen, aus den Phasenverweilzeiten zwischen zwei benachbarten Detektormeßebenen berechnet werden.

Die fluiddynamische Wirkung bei einer Variation der Pulsationsparameter Frequenz und Hub läßt sich anhand der sich einstellenden Hold-up-Profile in Abb. 6 aufzeigen. Danach kann durch eine Steigerung der Pulsfrequenz im Vergleich zu Abb. 5 der strömungsmechanische Zustand nur unwesentlich, bei Erhöhung des Pulshubes jedoch signifikant verändert werden. Das Ergebnis an der Siebbodenkolonne bestätigt ausführliche Untersuchungen an der Testkolonne PETRA zur Parametereffizienz. Es widerlegt ebenso eine häufig in der Literatur vorzufindende fluiddynamische Bewertung nach der Pulsgeschwindigkeit, dem Produkt aus A.f.

Es ergaben sich folgende Transportkoeffizienten:

A = 10 mm f = 1,5 Hz: $\overline{v}_a$ = 4,5 cm/s $\overline{v}_o$ = 0,4 cm/s
$\overline{D}_a$ = 85,7 cm^2/s $\overline{D}_o$ = 9,9 cm^2/s
$\sigma_{\Theta a}$ = 0,148 $\sigma_{\Theta o}$ = 0,230

A = 15 mm f = 1,0 Hz: $\overline{v}_a$ = 3,0 cm/s $\overline{v}_o$ = 0,4 cm/s
$\overline{D}_a$ = 106,8 cm^2/s $\overline{D}_o$ = 12,6 cm^2/s
$\sigma_{\Theta a}$ = 0,275 $\sigma_{\Theta o}$ = 0,254

Die Profile in Abb. 7 beschreiben das Extraktionsergebnis für die Entladung der am Kolonnenfuß eingespeisten organischen Kontiphase. In bezug auf die durch die mittlere Kurve gekennzeichnete Grundeinstellung beeinflußt eine Frequenzerhöhung auf 1,5 Hz die Extraktionslänge praktisch nicht. Eine Erhöhung der Pulsamplitude führt jedoch zu einer drastischen Reduzierung des erforderlichen axialen Stoffaustauschweges, so daß die Phasenentladung bereits unterhalb des hold-up-Maximums (rechtes Diagramm in Abb. 6) abgeschlossen ist. Dieser Befund wird erklärbar durch das Verweilzeitverhalten der Dispersphase in der Trennschicht des Dekanters (Abb. 8). Ein Laufzeitvergleich dieser Phase zwischen der Meßebene der Detektoren 1 - 4 und der Trennspiegelsonde 23 führt für die Parametereinstellung b zu einer um 80% höheren Aufenthaltsdauer und absolut gesehen zu einer um 2 min längeren Kontaktzeit zwischen Tropfenschwarm und Kontinuum als bei Parametereinstellung a bzw. c. Die in diesen Experimenten und an der Testkolonne (Abb.2, Sonde 20) bestätigte Rührkesselcharakteristik der kontinuierlichen Phase in Verbindung mit der durch größeren Pulshub erhöhten Kontaktzeit begünstigen den Extraktionsfortschritt.

3.2 Fünfstufen-Mischabsetzer

Der Mischabsetzer (MA) ist Bestandteil des 1. Extraktionszyklus und dient der Tritiumwäsche des organischen Produktstromes mit 2 molarer Salpetersäure. Um die Menge an Waschlösung zu minimieren, wird ein hohes externes Flußverhältnis organisch/wäßrig angestrebt. Das bedingt, daß intern zwischen Absetzkammer (AK) und Mischkammer (MK) ein großer Strom wäßriger Phase im Kreislauf gefahren wird. Abb. 9 zeigt schematisch die Situation in einer Stufe mit den Volumenströmen $\dot{V}_o$ und $\dot{V}_a$ und den erfüllten Teilvolumina V_o und V_a der organischen und der wäßrigen Phase.

Ziel der radiotracertechnischen Untersuchungen war es, eine generelle Beschreibung der Strömungsvorgänge in Misch- und Absetzkammer zu finden und das Zusammenwirken in der fünfstufigen Anordnung zu untersuchen. Bei dem externen Phasenverhältnis von 44 mußte Cu-64 (HWZ 13 h) zur Markierung der sehr lange verweilenden Waschphase eingesetzt werden. Der organische Produktstrom wurde mit Jod-128-Dodekan (HWZ 25 min) markiert. Injizierorte waren die Einspeiseleitungen des Apparates für Produkt und Waschlösung, sowie die Mischkammer der dritten Stufe. Die 23 Strahlungsdetektoren waren in der Weise plaziert, daß der Phasentransport in Misch- und Absetzkammer getrennt gemessen werden konnte, wobei in der AK für die bereits getrennten Phasen zwei vertikal versetzte Meßebenen vorgesehen waren.

Am Beispiel von Abb. 10 wird anhand der statistischen Momente Mittelwert $\mu^{(1)}$ und Standardabweichung σ^{2} der gemessenen Funktionen der Transport der organischen Produktphase nach einer Radiotracerinjizierung in die MK III gezeigt. Vereinfachend kann die Phasendispergierung in den MK durch eine Rührkesselcharakteristik beschrieben werden mit einer individuellen Verweilzeit von etwa 1 min. Die mittlere Aufenthaltszeit pro Stufe beträgt ca. 6 min.

Unter vergleichbaren Bedingungen der Markierung unterliegt die Waschphase durch den in Abb. 9 skizzierten Kreislaufbetrieb einem vollständig anderen Zeitgesetz. Aus Abb. 11 geht hervor, daß ein Tag nach Versuchsbeginn in der dritten Mischkammer (MK III, Sonde 11) markierte Fluidelemente noch nachweisbar sind. Die mittlere Verweilzeit dort beträgt ca. 6,1 h. Die Recyclierzeit der Waschphase läßt sich aus der Peakverschiebung nach dem ersten Rücklauf aus der Kurzzeitaufnahme mit 140 s bestimmen.

Mit den vorliegenden experimentellen Daten können nach Bilanzierungsrechnungen folgende Aussagen für die betreffende Stufe unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gemacht werden

1. Das interne Phasenverhältnis organisch/wäßrig beträgt für die Mischkammer (MK III) 45 zu 55 und für die Absetzkammer (AK III) 65 zu 35.
2. Der durch die Pumpwirkung des Mischkammerrührers angesaugte Kreislaufstrom erreicht den 68-fachen Wert der extern eingespeisten Waschphase.
3. Die mittlere Apparateverweilzeit der organischen Phase beträgt etwa 30 min. Für die Waschphase muß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen

eine mittlere Verweilzeit von ca. 1,5 d angesetzt werden.

Literatur

[1] H. Vogg, Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) S. 467

[2] H. Vogg, J. Schneider, J. Graczyk, J.J. Porta, Pat. DE-DS 3346 723

[3] J.J. Porta, persönl. Mitteilung

[4] A. Merz, Isotopenpraxis 20 (1984) S. 47

[5] H. Zimmermann, K. Haberland, A. Merz, R. Walter, Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) S. 540

Zusammenfassung

Für strömungsmechanische Untersuchungen in Apparaten der Flüssig-flüssig-Extraktion wurden im Laboratorium für Isotopentechnik radiotracertechnische Methoden entwickelt, die auf PUREX-spezifische Stoffsysteme angepaßt, aber generell anwendbar sind. Eine Erprobung der Markiertechniken erfolgte im Zusammenhang mit der Untersuchung spezieller fluiddynamischer Probleme der Axial- und Radialvermischung und des Verweilzeitverhaltens in der Trennschicht der koaleszierenden Phase. Versuchsanlage war eine pulsierte Testkolonne mit variablen Bodengeometrien. Die entwickelte Methode wurde auf Extraktionsapparate im industriellen Maßstab des Uranextraktionszyklus übertragen. Die Möglichkeiten der Diagnose fluiddynamischer Zustände und deren Wirkung auf die Extraktion wird am Beispiel einer Siebbodenkolonne gezeigt. Verweilzeitverhalten des Produktstromes, interne Zirkulation der Waschphase und Phasenverteilung in Misch- und Absetzkammer waren Untersuchungsziele an einem fünfstufigen, mit hohen externen Phasenverhältnis betriebenen Mixer-Settler.

Die RNT-Untersuchungen des LIT an den Apparaten des UEZ wurden durch die gute Zusammenarbeit mit WAK-ET unterstützt und gefördert, wofür insbesondere den Herren Dr. Eiben, K. Haberland und H. Evers sehr zu danken ist.

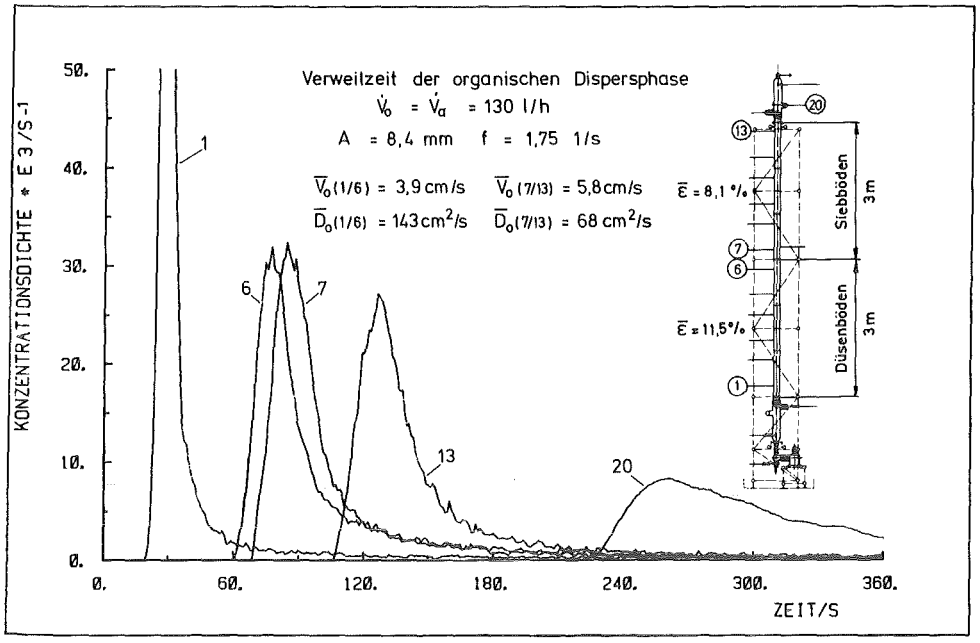


Abb. 1. Einfluß der Bodengeometrie auf die Verweilzeit der Tropfenphase

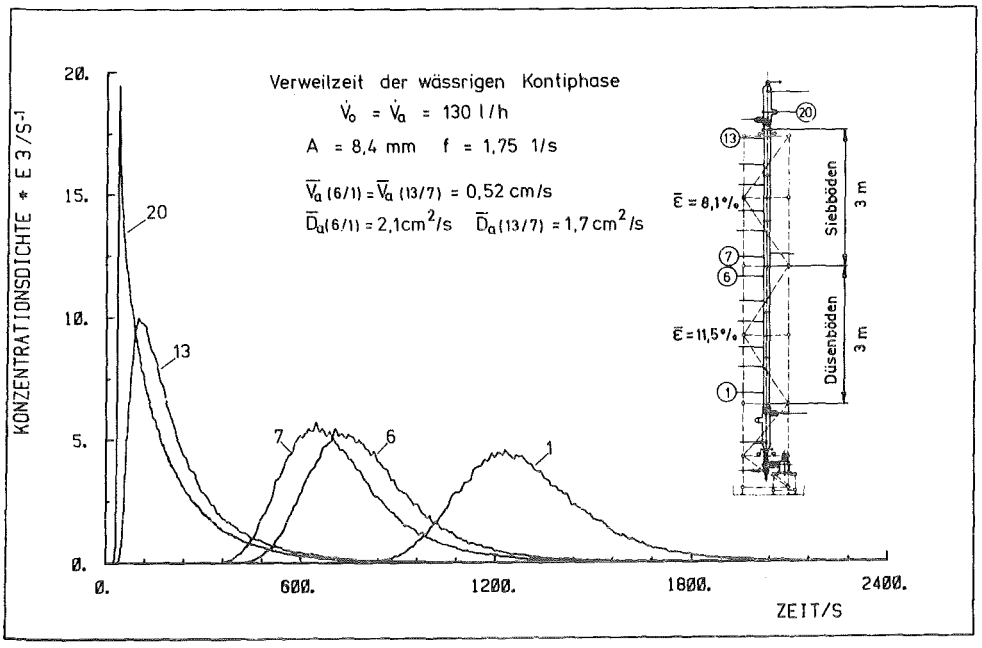
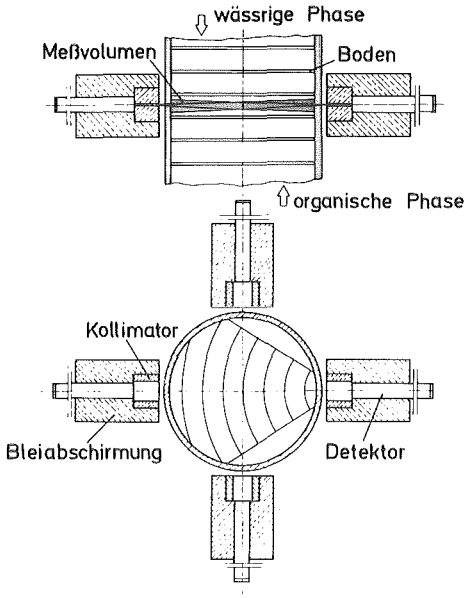


Abb. 2: Einfluß der Bodengeometrie auf die Verweilzeit der kontinuierlichen Phase



Gesamtmenge der Impulse

$$I_{tot}(z_i) = \sum_{1}^{4} I_{ges}(z_i) \quad N = 4$$

Mittelwert

$$\bar{I}(z_i) = \frac{I_{tot}(z_i)}{N}$$

Standardabweichung

$$S(z_i) = \left[\frac{1}{N-1}\sum_{1}^{4}(I_{ges}(z_i) - \bar{I}(z_i))^2\right]^{1/2}$$

Variationskoeffizient

$$V(z_i) = \frac{S(z_i)}{\bar{I}(z_i)}$$

Abb. 3: Detektoranordnung zur Radialvermischung

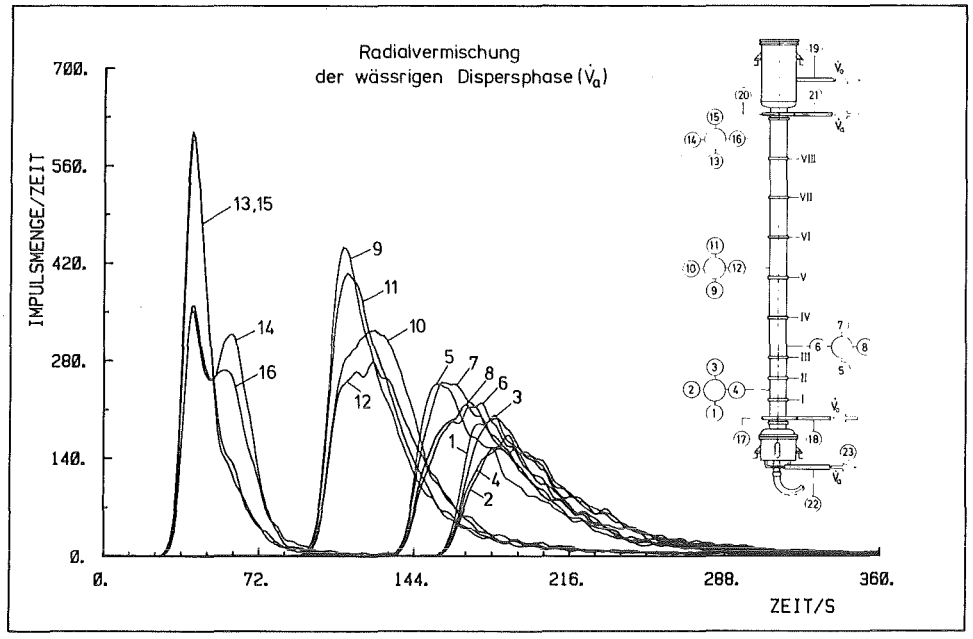


Abb. 4: Radialvermischung der Tropfenphase längs der Siebbodenkolonne

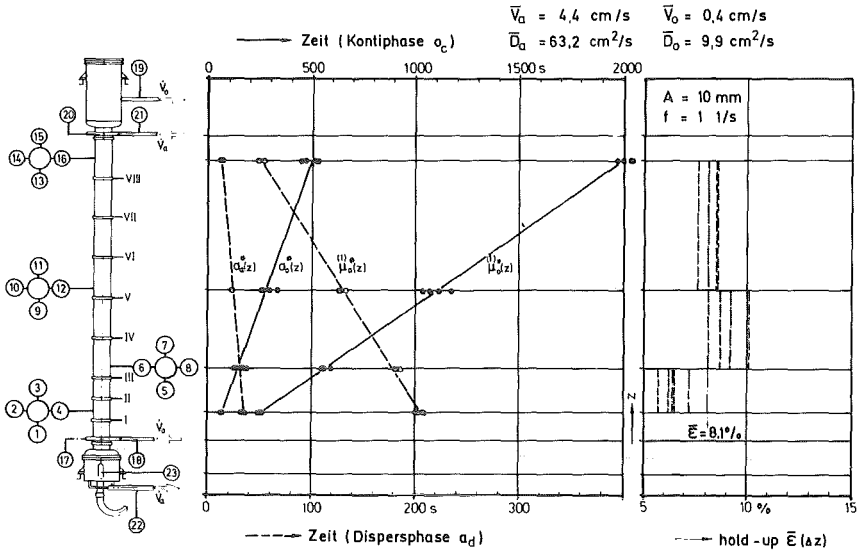


Abb. 5: Verteilungsparameter der Detektor-Meßkurven in Abhängigkeit vom Strömungsweg. Hold-up-Profil

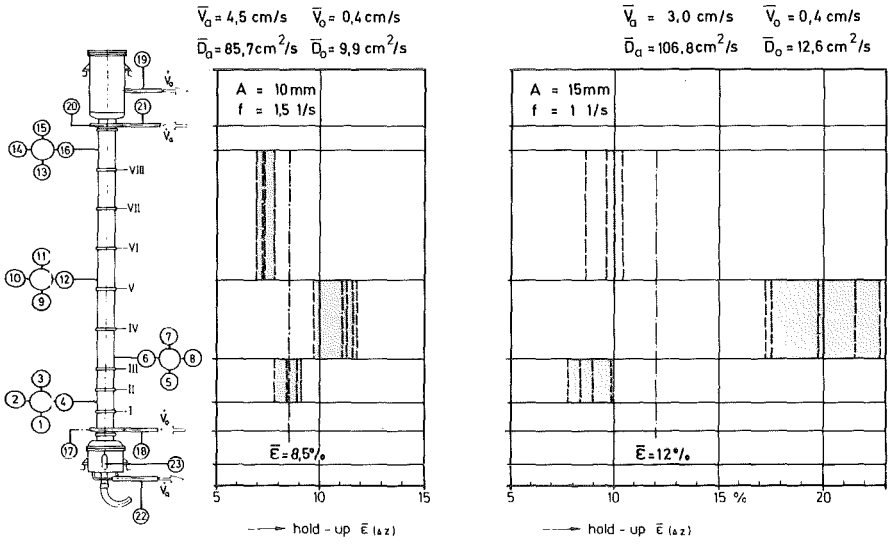


Abb. 6: Hold-up-Profile für konst. Pulsprodukt Af

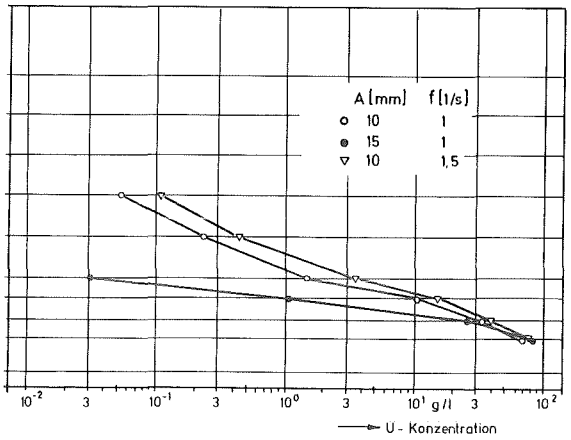


Abb. 7: Uran-Konzentration der org. Kontiphase. Parameter: Pulsationsbedingungen

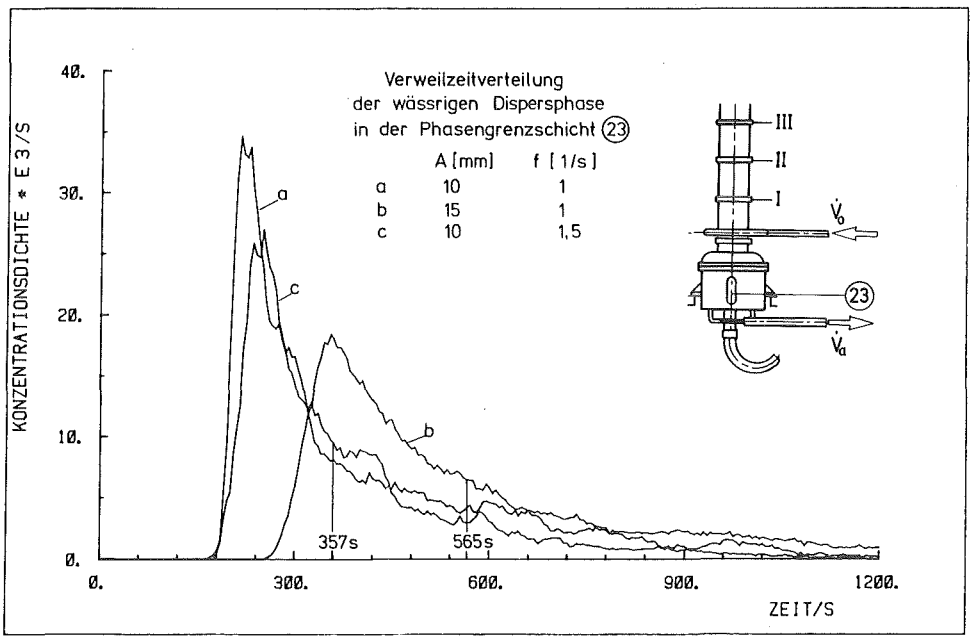


Abb. 8: Verweilzeitverteilungen der wäßrigen Dispersphase im Dekanter-Trennspiegel

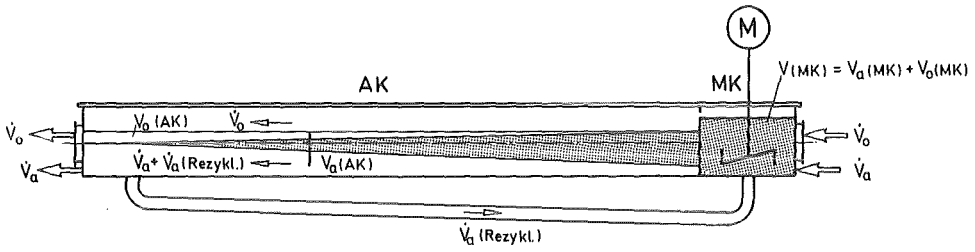


Abb. 9: Mischabsetzer mit Misch- und Absetzkammer (MK, AK)

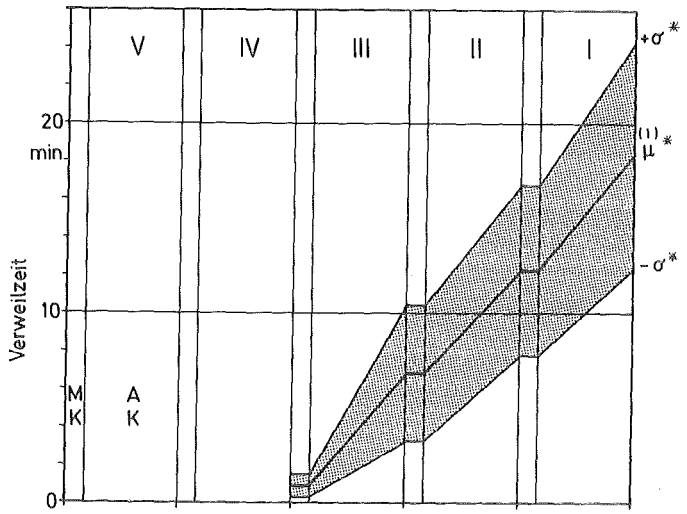


Abb. 10: Verweilzeitverhalten der org. Produktphase in 3 MA-Stufen

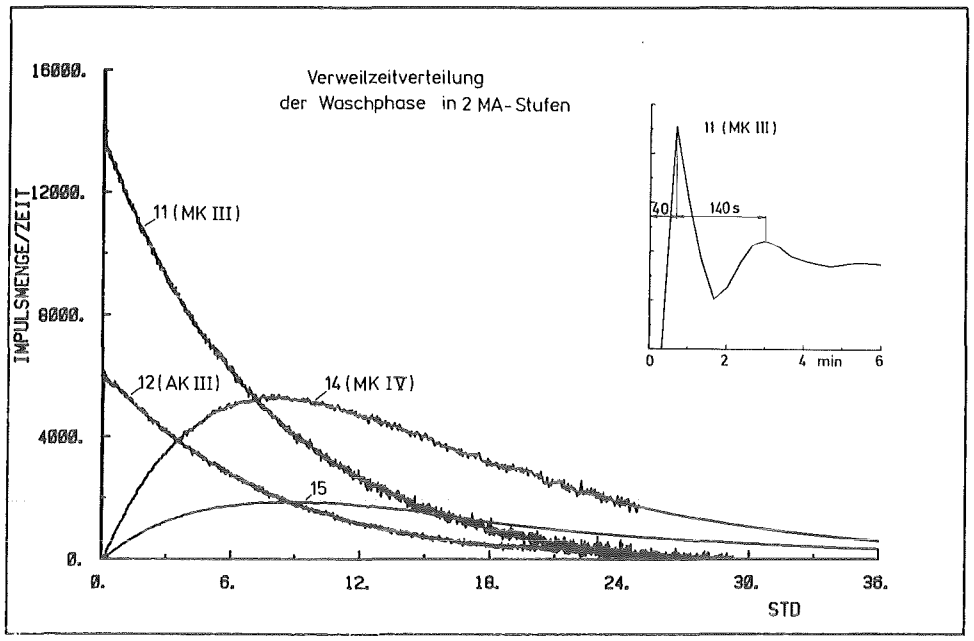


Abb. 11: Verweilzeitverteilung der Waschphase in 2 MA-Stufen

Verhalten von Technetium und Ammonium in der WAK

N. Boukis, D. Ertel, B. Kanellakopulos
KfK - IHCh

U. Schaarschmidt, A.H. Stollenwerk, M. Weishaupt
WAK

Zusammenfassung

Das Verhalten des Technetiums im 1. Zyklus des PUREX-Prozesses wurde mit simulierten Lösungen im Laborexperiment sowie während Kampagnen der WAK mit Brennstoffen aus dem MZFR- bzw. dem KWO-Reaktor untersucht. In der 1. Extraktion werden von dem mit der Brennstofflösung eingespeisten Technetium deutlich mehr als die Hälfte direkt in den hochaktiven Abfall geschickt. Der Rest folgt im Uran/Plutonium-Trennschritt dem Plutonium und wird von diesem in der Plutonium-Reinigung abgetrennt. Uran- und Plutoniumendprodukt der WAK sowie der wäßrige Abfall der Lösungsmittelwäsche sind praktisch Technetium-frei.
In der WAK werden die Raffinate der Reinigungszyklen aufkonzentriert und zur hochaktiven Speiselösung rezykliert. Unter Inkaufnahme einer gewissen Akkumulation in der 1. Extraktion landet letztlich das aus dem Brennstoff gelöste Technetium vollständig im Hochaktiv-Abfall.
In der WA-350 wird durch die vorgesehene extraktive Vorreinigung der zu rezyklierenden Raffinate über die sog. 4R-Kolonne die besagte Akkumulation weitgehend vermieden .
In der Uran/Plutonium-Trennbatterie trägt Technetium nachweislich zum Hydrazinverbrauch bei. Ein Nebenprodukt dieser Technetium-katalysierten Hydrazinoxidation durch Salpetersäure ist Ammonium. Sowohl die genannte Reaktion als auch die Reoxidation des Plutoniums in der Trennbatterie wird durch eine sorgfältige Wahl der Salpetersäurekonzentration in der wäßrigen Phase am besten kontrolliert. Entsprechend ist das Fließschema der WA-350 ausgelegt.

Das gebildete Ammonium wird in der WAK auf dem Wege der Raffinatrezyklierung in den hochaktiven Abfall geschickt. Durch eingespeistes Stickoxid oder durch radiolytisch erzeugtes Nitrit wird Ammonium abgebaut. Im Hochaktivabfallkonzentrat konnten nur noch 0,4 mmol/l nachgewiesen werden.

1. Einleitung

Das Technetium des Kernbrennstoffkreislaufs ist ein Reinelement mit dem Isotop Tc-99. Mit einer Halbwertszeit von $2{,}12 \cdot 10^5$ Jahren ist es für die Risikoabschätzung der Entsorgung relevant. Es ist ein reiner Beta-Strahler mit einer Maximalenergie von 292 keV. Man erwartet für bestrahlten Brennstoff Ende der 80 er Jahre einen Gehalt von ca. 1 kg/t_{SM}. Es werden damit in den deutschen Reaktoren pro Jahr einige 100 kg Tc-99 produziert.

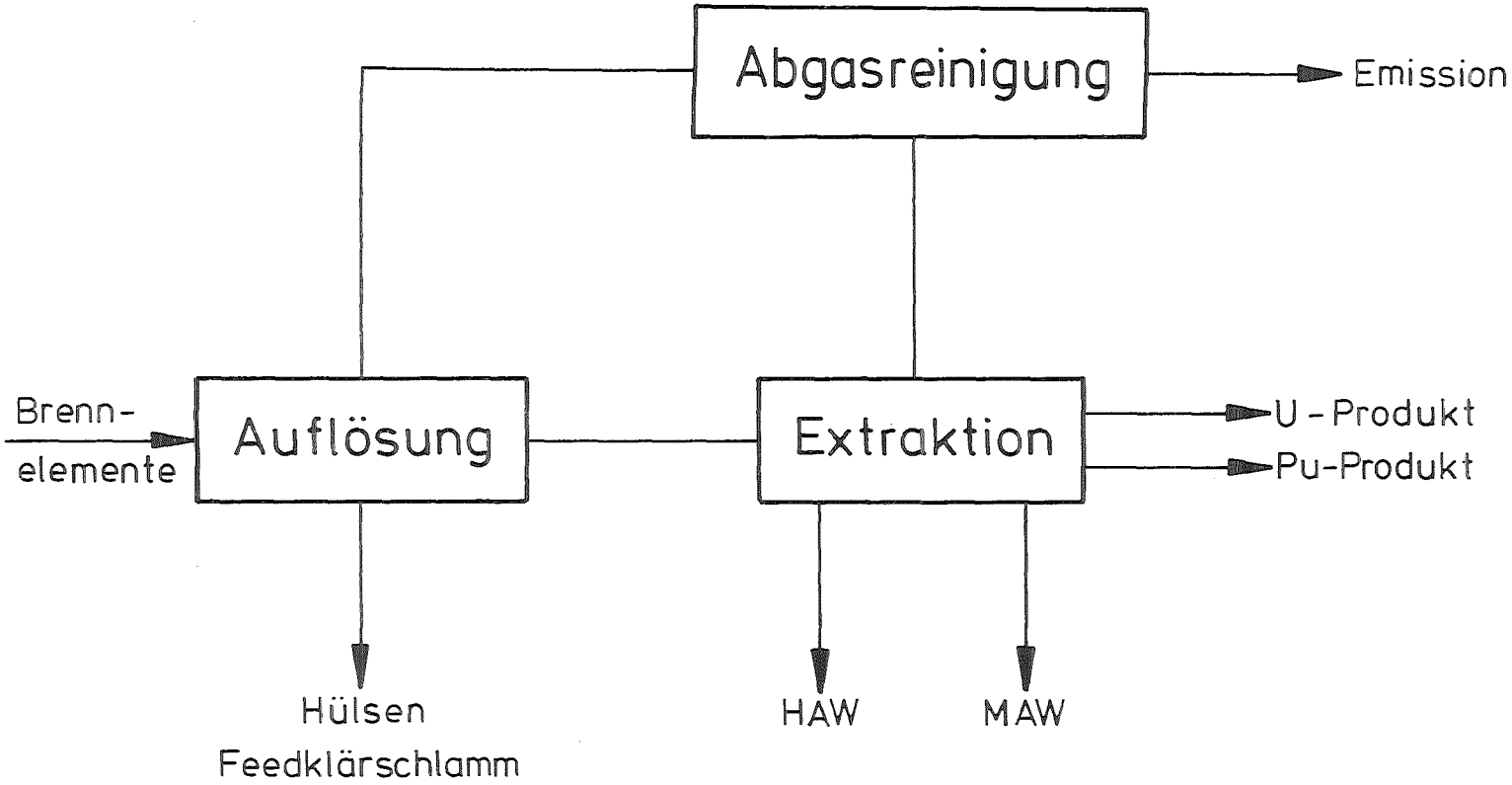
Auf Grund seiner radiologischen Bedeutung wurde der Tc-Pfad in der Wiederaufarbeitung eingehend untersucht. Tc hat dort eine vielfältige Chemie, die nach heutigem Kenntnisstand in der Übersicht folgende Aussagen zuläßt:

- Tc gehört von seiner Stellung im Periodensystem her zu den edlen Metallen, d.h., daß sich Tc bei hohen Abbränden zum Teil mit anderen Edelmetallen (Ru, Rh, Pd) im Brennstoff zu in Salpetersäure schwer löslichen Phasen agglomeriert. Nach Messungen werden bei derzeit üblichen Abbränden 4-8 % des Tc nicht mehr aufgelöst /1/.

- In Salpetersäure gelöstes Tc liegt stets als Pertechnetat $HTcO_4$ vor, die mäßig flüchtig ist. Emissionsmessungen in der WAK belegen, daß eine Rückhaltung größer 10^7 anzusetzen ist /2/. Die Rückhaltung liegt im Bereich der Dekofaktoren für Beta/Gamma-Aerosole.

- $HTcO_4$ ist moderat extrahierbar /3/. Der größte Teil des mit der Brennstofflösung in die 1. Extraktion gebrachten Tc landet auf direktem Weg im hochaktiven Abfall. Der kleinere, extrahierte Anteil spielt eine Rolle in der Redoxchemie der Uran/Plutonium-Trennung, worüber wir berichten wollen. Dort wird als Reagenz Hydrazin eingesetzt und - katalysiert durch Tc - zum Teil zu Ammonium umgesetzt /4/. Ammonium ist daher praktisch eine Sonde für die Tc-Chemie im U/Pu-Trennextraktor.

Im Uranprodukt ist Tc unerwünscht, da die Weiterverarbeitung des Produkturans über das flüchtige Hexafluorid läuft und Tc eine ähnliche Chemie zeigt.
Über den Tc-Gehalt im Pu-Endprodukt und dem Prozeß-MAW, also dem Abfall der Lösungsmittelwäsche, wird ebenfalls berichtet.



WAK	Schema 1	WAK Bericht	
		Abb.:	
		gez. 24.2.86 GKi	Zeichnungsnummer:
		gepr.	

2. Simulationsexperiment zum Technetiumverhalten im 1. Zyklus einer Wiederaufarbeitungsanlage

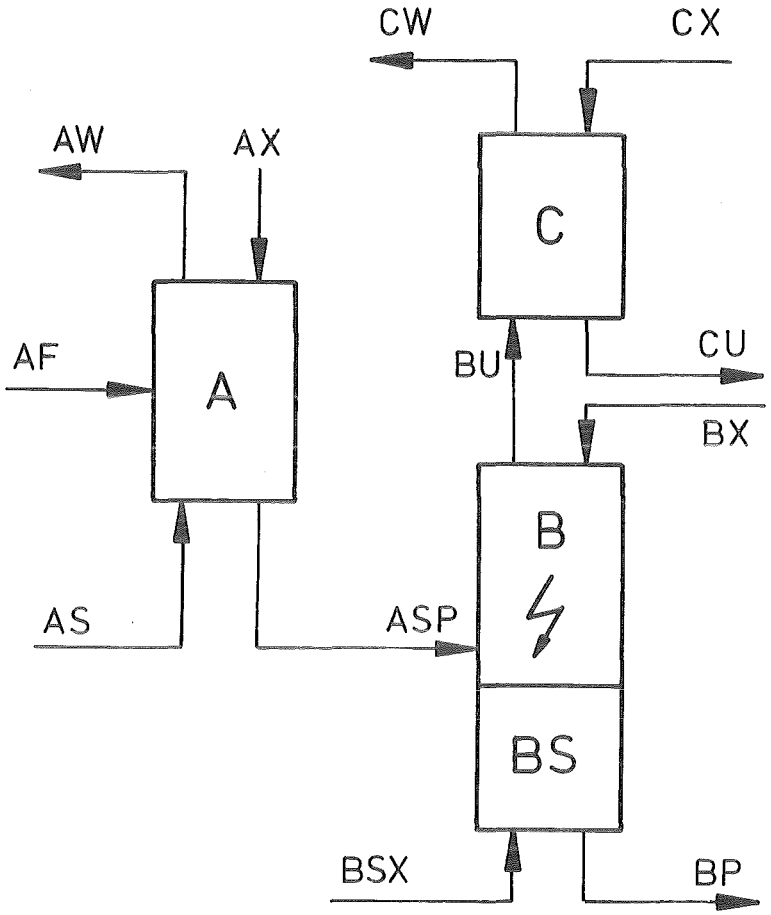
Ein Simulations-Experiment, das in der MILLI-Anlage des KfK-IHCh durchgeführt wurde, verdeutlicht die Verteilung des Tc auf die Produkte eines 1. PUREX-Extraktionszyklus. Das Experiment wurde in drei Phasen durchgeführt. Zunächst wurde als Speiselösung eine saure Pertechnetatlösung verwendet. Dabei wurde der Säurepegel der Extraktion so gewählt, daß eine möglichst hohe Tc-Konzentration im organischen Zwischenprodukt erhalten wird. Ab der zweiten Phase wurde dann das übliche PUREX-Fließschema gefahren. Als Uran/Plutonium-Trennextraktor wurde jedoch der elektrochemische EMMA der MILLI-Anlage eingesetzt. Das Experiment gibt daher auch darüber Aufschluß, wie sich Tc bei Einsatz der neuen elektrochemischen Verfahren verhalten wird. Die Speiselösung der zweiten Versuchs-Phase enthielt Uran, die der dritten Phase schließlich Uran und Plutonium in den für hochabgebrannten LWR-Brennstoff typischen Konzentrationen.

Tabelle 1 zeigt die Eingangskonzentrationen sowie die Bilanzen über die Ausgänge des Extraktionszyklus. Schema 2 verdeutlicht die verwendeten Bezeichnungen.

Der Tc-Dekontaminationsfaktor der Extraktion in den Versuchen II und III betrug etwa 5. Offensichtlich wird das extrahierte Tc nur in Anwesenheit von Pu im Trennextraktor zusammen mit diesem in das wäßrige Produkt rückextrahiert.

Tabelle 1 Verteilung des Tc auf die Ausgänge eines 1. Extraktionszyklus mit elektrochemischer U/Pu-Trennung. Dreiphasiges MILLI-Experiment mit synthetischen Speiselösungen

Element	Strom	Element Konzentrationen Phase I	II	III
	AF (mg/l)	580	470	620
Tc	AW (%)	61,0	79,2	84,6
	BP (%)	18,0	12,5	15,1
	CU (%)	18,8	8,3	0,31
	Summe	97,8	100,0	100,01
	AF (g/l)	-	245	252
U	AW (%)	-	0,46	0,05
	BP (%)	-	2,4	1,84
	CU (%)	-	96,5	96,94
	Summe	-	99,4	98,8
	AF (g/l)	-	-	2,93
Pu	AW (%)	-	-	0,5
	BP (%)	-	-	99,3
	CU (%)	-	-	0,19
	Summe	-	-	99,99



AF Speiselösung

AS Waschlösung

AW Raffinat

AX Extraktionsmittel

ASP organ. U,Pu-Zwischenprodukt

BSX organ. Waschlösung

BU organ. U-Zwischenprodukt

BX Rückextraktionsmittel

BP Plutoniumprodukt

CX Rückextraktionsmittel

CU Uranprodukt

CW organ. Raffinat

WAK	Schema 2	WAK Bericht	
		Abb.:	
		gez. GKi 24.2.86	Zeichnungsnummer:
		gepr.	

3. Technetiumpfad in der WAK

Während der 6. MZFR-Kampagne der WAK wurde die Prozeßchemie des Tc eingehend untersucht. Der Brennstoff hatte einen mittleren Abbrand von 13 GWd/t und war 1 bis 4 a gekühlt.

Der Tc-Eintrag in den Prozeß mit dem aufgelösten Brennstoff wird für 2 Chargen in Tabelle 2 verglichen mit den mittels des KORIGEN-Programms geschätzten Konzentrationen.

Tabelle 2 Tc-Eintrag für 2 Chargen der 6. MZFR-Kampagne

Auflösung Nr.	berechnet KORIGEN mg/l	gefunden mg/l	bezogen auf U ppm	bezogen auf Pu ppm
39	64	59	320	68 000
59	73	65		

Die gefundenen Differenzen kann man sicher nicht alleine auf ungelöst gebliebenes Tc zurückführen, welches aus der Lösung abfiltriert worden wäre, vielmehr ist das KORIGEN-Programm zur Berechnung der Nuklidinventare von LWR-Brennstoff ausgelegt und daher für den Schwerwasser-moderierten MZFR nur bedingt geeignet.

Die Endprodukte der Kampagne waren in hohem Maße von Tc dekontaminiert, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3 Tc-Gehalt in den Endprodukten für je 3 Chargen der 6. MZFR-Kampagne

Produkt	total	Tc-Gehalt ppm	Dekofaktor
Uran	6 t U	$\leq$ 0,3	$\geq$ 1 100
Plutonium	30 kg Pu	1	68 000

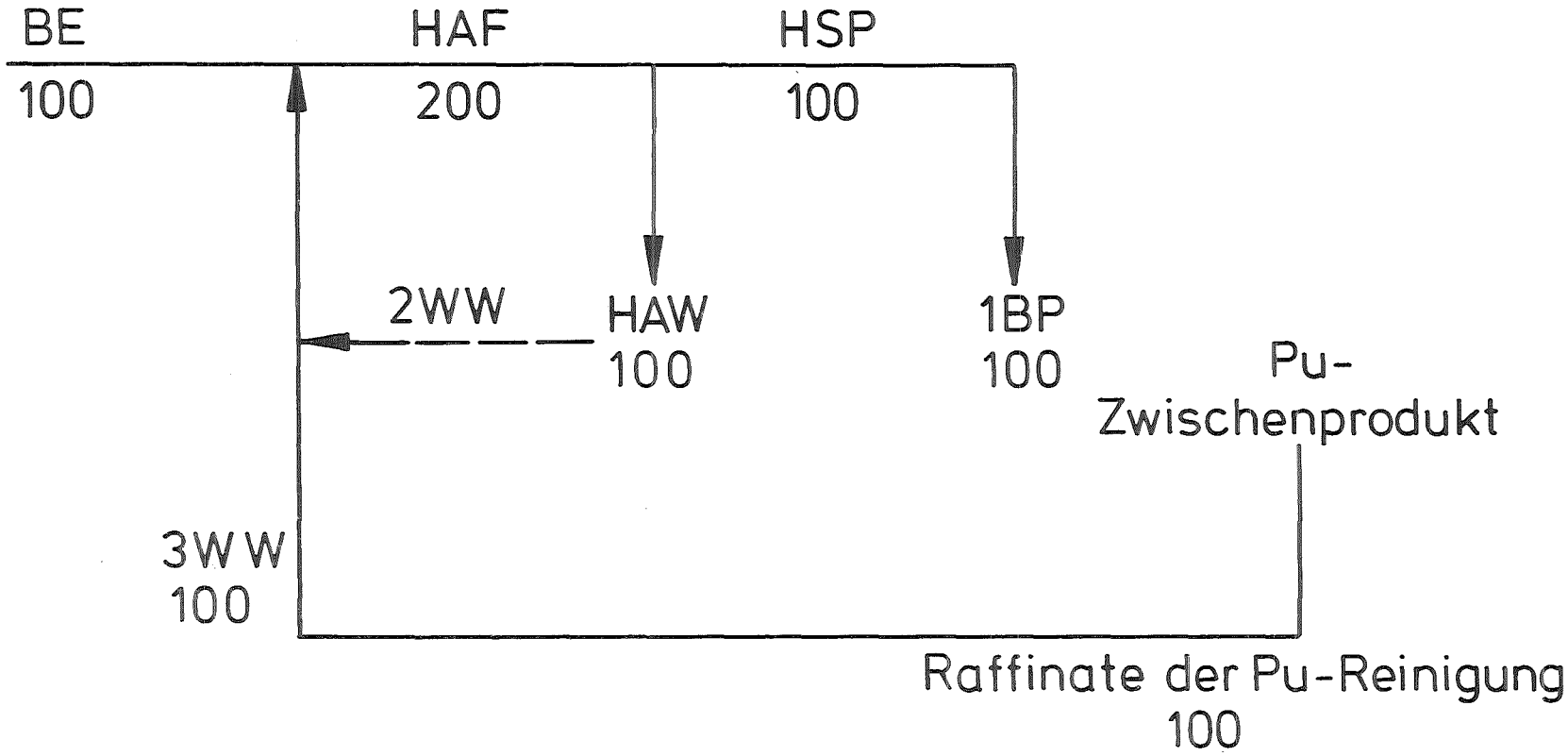
Der angegebene Tc-Gehalt im Uran-Produkt und damit der entsprechende Tc-Dekofaktor war durch die Erfassungsgrenze unserer Nachweismethode limitiert.

Das Tc-Fließbild der WAK wird anhand eines vereinfachten Rechenmodells erläutert (Schema 3):

Das organische Produkt der 1. Extraktion (HSP) soll 100% Tc tragen. Diese werden in der nachfolgenden Uran/Plutonium-Trennung, wie wir zeigen werden, praktisch vollständig ins 1BP-Plutonium-Zwischenprodukt überführt. Das Tc verbleibt in den nachfolgenden Pu-Reinigungsschritten letztlich in den wäßrigen Raffinaten, wie Tabelle 3 beweist. In der WAK werden alle Raffinate der Reinigungszyklen aufkonzentriert und als sog. 3WW-Konzentrat zur 1. Extraktion rezykliert. Mit dem Eintrag von 100% Tc aus dem aufgelösten Brennstoff enthält die Speiselösung (HAF) der 1. Extraktion dann 200% des Tc-Durchsatzes und für einen angenommenen Dekontaminationsfaktor von 2 der 1. Extraktion wird im Fließgleichgewicht das mit dem Brennstoff eingetragene Tc ins hochaktive Raffinat (HAW) geführt.

Gelegentlich sind in der WAK Plutonium-Reste aus dem HAW-Raffinat noch herauszuextrahieren. Dazu wird die HAW-Reworkcharge aufkonzentriert und als sog. 2WW-Konzentrat ebenfalls zur Speiselösung der 1. Extraktion (HAF) rezykliert. Auf diese Weise erhöht sich der Tc-Durchsatz der 1. Extraktion. Andererseits muß er sinken, wenn der tatsächliche Dekofaktor der 1. Extraktion größer als 2 ist, weil dann mehr Tc direkt in den HAW geführt wird.

Tabelle 4 zeigt nun, daß der Tc-Dekofaktor der 1. Extraktion deutlich größer als 2 ist, wenn man berücksichtigt, daß im aufgelösten Brennstoff alleine (Tabelle 2) bereits 68‰ Tc bezogen auf Pu enthalten sind. Im übrigen bestätigt die Tabelle die gegebene Interpretation des Anstiegs der 1BP-Zwischenprodukt-Tc-Konzentration mit der Raffinatrezyklierung. Im stationären Gleichgewicht würde der 3WW-Zusatz ca. 14% betragen, was sich aber durch betriebliche Randbedingungen nicht immer gleichmäßig einhalten läßt.



WAK	Schema 3	WAK Bericht Abb.: gez. 24.2.86 GKi gepr.
		Zeichnungsnummer:

Tabelle 4 Technetiumgehalt im 1BP-Pu-Zwischenprodukt und Zusammensetzung der zugehörigen HAF-Speisechargen während der 6. MZFR-Kampagne

Zeit		HAF-Reworkzusatz (%)		Tc-Gehalt im 1BP
		2WW	3WW	bez. auf Pu (‰)
16.04.	23.00	-	15	14
25.04.	0.20	-	-	7,1
	7.45	-	-	5,2
27.04.	6.20	-	17	28
28.04.	20.30	12	6	45
29.04.	7.00	5	-	34
30.04.	10.00	-	-	18

Der Tc-Gehalt in den zugehörigen 1UC-Uran-Zwischenprodukten war für alle Chargen stets kleiner als 0,25 ppm (Nachweisgrenze).

Während der 5. KWO-Kampagne der WAK wurden gleichartige Tc-Messungen durchgeführt. Der Kampagnen-Brennstoff hatte einen mittleren Abbrand von 30 GWd/t und war 2,5 a und länger gekühlt. In Tabelle 5 ist der mittlere Tc-Eintrag in die Anlage pro aufgelöste Brennstoff-Charge angegeben, der mittels des KORIGEN-Programms berechnet wurde. Für LWR-Brennstoff aus Leistungsreaktoren wissen wir, daß das KORIGEN-Programm die Actiniden sehr präzise berechnet /12/. Die langlebigen Spaltprodukte werden besser als 10% genau geschätzt.

Tabelle 5 Mittlerer Technetium-Eintrag mit den aufgelösten Brennstoffchargen berechnet mit dem KORIGEN-Programm

mittlere Konzentration	bezogen auf	
mg/l	U (ppm)	Pu (ppm)
140	710	85000

Die Technetium-Eingangskonzentrationen dürften während der 5. KWO-Kampagne im Vergleich zur 6. MZFR-Kampagne etwa Abbrand-proportional angestiegen sein.

Tabelle 6 gibt unsere Tc-Meßwerte im 1BP-Plutonium-Zwischenprodukt.

Tabelle 6 Technetiumgehalt im 1BP-Pu-Zwischenprodukt und Zusammensetzung der zugehörigen HAF-Speisechargen während der 5. KWO-Kampagne

Zeit	HAF-Reworkzusatz (%)		Tc-Gehalt im 1BP
	2WW	3WW	bez. auf Pu (‰)
23.04. 2.40	-	-	19
11.20	-	-	37
25.04. 1.15	-	-	20
03.05. 12.00	11	-	60
04.05. 17.30	-	20	57
05.05. 1.15	-	-	56

Man erkennt, daß auch im 1BP der Technetium-Gehalt etwa Abbrand-proportional angestiegen ist. Der Vergleich mit dem Tc-Eintrag aus dem aufgelösten Brennstoff (Tabelle 5) von 85‰ bezogen auf Pu zeigt, daß in der 1. Extraktion ein Tc-Dekontaminationsfaktor von deutlich größer als 2 erreicht wird.
Durch die Rezyklierung der Raffinatkonzentrate gemäß Schema 3 erhöht sich der Tc-Durchsatz durch die 1. Extraktion auf ca. 150 bis 200% des Brennstoffeintrags. Letztlich landet das Tc jedoch im hochaktiven Raffinat.

Als verbleibender Ausgang aus dem 1. Zyklus der WAK ist noch das Lösungsmittel zu betrachten, welches nach der Uranrückextraktion einer Wäsche unterzogen wird. Das wäßrige Raffinat dieser Wäsche macht den Prozeß-MAW aus.
Wir konnten im entladenen Lösungsmittel kein Tc mehr nachweisen und können mit der Nachweisgrenze unseres Analysenverfahrens schließen, daß weniger als 4‰ des Tc-Inventars aus dem aufgelösten Brennstoff in den Lösungsmittelwaschabfall, den Prozeß-MAW gelangen.

4. Technetium-Beteiligung an der Redox-Chemie im Uran/Plutonium-Trennextraktor

Die wichtigsten Reaktionen im U/Pu-Trennextraktor bei Verwendung von Uran(IV) als Reduktionsmittel sind:

(1) $Pu(IV) + U(IV) \longrightarrow Pu(III) + U(VI)$

Hauptreaktion im System. Ihr entgegen steht die Rückoxidation von Pu(III) durch Salpetersäure, die jedoch nur in Gegenwart von salpetriger Säure abläuft.

(2) $HNO_3 + Pu(III) \xrightarrow{HNO_2} HNO_2 + Pu(IV)$

Die Reaktion ist autokatalytisch. Zur Vermeidung der Rückoxidation wird das Schutzreagenz Hydrazin eingesetzt.

(3) $HNO_2 + N_2H_4 \longrightarrow HN_3 + H_2O$

wobei das Primärprodukt HN_3 mit weiterem Nitrit abreagiert.

(4) $HNO_2 + HN_3 \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$

Daneben vermag das Hydrazin auch Pu zu reduzieren, dabei entsteht Ammonium

(5) $Pu(IV) + N_2H_4 \longrightarrow Pu(III) + N_2 + NH_3$

Schließlich katalysiert Tc die Oxidation von Hydrazin durch Salpetersäure, wobei ein Reaktionsprodukt wiederum Ammonium ist

(6) $HNO_3 + N_2H_4 \xrightarrow{Tc} N_2 + N_2O + HN_3 + NH_3$

Auf das komplexe Reaktionsschema (6) haben erstmalig Garraway und Wilson /4/ aufmerksam gemacht.

Die Reaktionspartner sind in sehr unterschiedlichem Maße in die organische Phase extrahierbar, was Tabelle 7 verdeutlichen soll.

Tabelle 7 Größenordnungen der Verteilungskoeffizienten zwischen organischer und wäßriger Phase der Redoxpartner in der U/Pu-Trennung

Spezies	Verteilungskoeffizient
U(VI), HNO_2, HN_3	10
U(IV), Pu(IV), Tc(VII)	1
HNO_3	0,1
Pu(III), Tc(IV)	0,01
N_2H_4, NH_3	$<$ 0,001

Extrahierbare Spezies reagieren auch in der organischen Phase miteinander. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, soweit sie sich für die Reaktionen (1) bis (6) in formal 2. Ordnung angeben lassen, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Man erkennt deutlich die Schutzfunktion des Hydrazins, Reaktion (3) ist die schnellste im System überhaupt. In der organischen Phase dagegen vermag weder das nicht extrahierbare Hydrazin noch das gut extrahierbare Azid die Reoxidation von extrahiertem Pu(III) zu hemmen, welches wiederum dort U(IV) verbrauchen wird sowie bei Vermischung mit wäßriger Phase Hydrazin durch das gebildete Nitrit.

Tabelle 8 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen formal 2. Ordnung der Redoxpartner im U/Pu-Trennextraktor

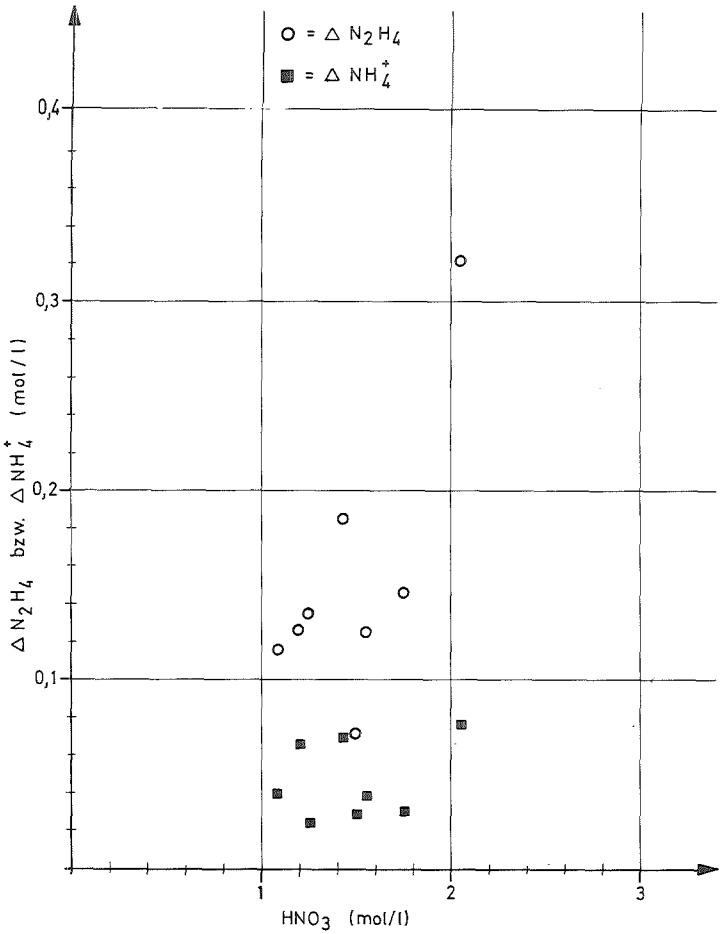
Reaktionspartner	Geschwindigkeitskonstanten *		Säureabhängigkeit (Exponenten)		Literatur
	org.	aq	org.	aq	
Pu(IV), U(IV)	150?	15 000	-2?	-2	/5/, /6/
HNO_3, Pu(III), (HNO_2)	250	144	1	2	/5/, /7/
HNO_2, N_2H_4	-	60 000	-	2	/8/
HNO_2, HN_3	0,21	100 000?	?	2?	
Pu(IV), N_2H_4	-	0,038	-	-1	/9/
HNO_3, N_2H_4, (Tc)	-	1,0	-	1	/4/

* Werte in l/mol/min für HNO_3 (aq) = 1 mol/l
HNO_3 (org)= 0,1 mol/l

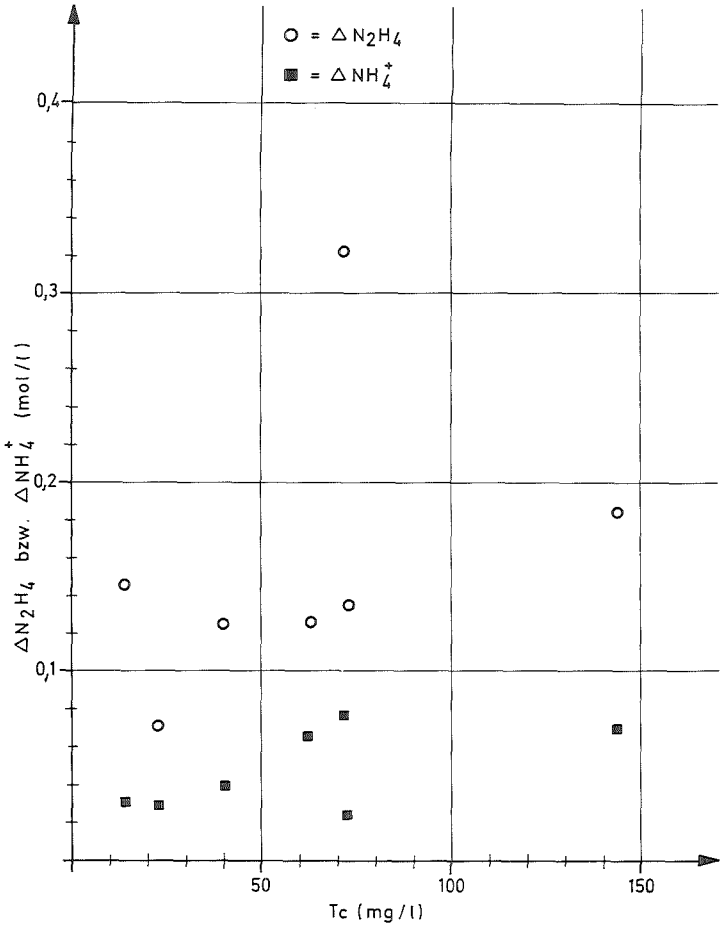
Die direkte Reaktion zwischen Pu(IV) und Hydrazin (5) spielt wegen der vergleichsweise kleinen Geschwindigkeitskonstanten und der niedrigen Pu-Konzentration im U/Pu-Trennextraktor keine Rolle.
Für das komplexe Schema (6) wurde vereinfachend nur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angegeben.

Alle genannten Reaktionen sind abhängig von der Konzentration der Salpetersäure in der jeweiligen Phase. Die Abhängigkeiten sind in Form von Exponenten in Tabelle 8 ebenfalls angegeben. Demnach nimmt das Reduktionspotential des Uran(IV) bei steigender Salpetersäurekonzentration quadratisch ab, während die Reoxidationsgeschwindigkeit des Plutoniums (III) in der wäßrigen Phase quadratisch, in der organischen Phase linear wächst.
Über die Reaktionskette (2)-(1)-(3) wird bei steigender Säurekonzentration im Trennextraktor zunehmend Hydrazin verbraucht. Etwa linear schließlich sollte mit steigender Säurekonzentration der Tc-katalysierte Hydrazinumsatz zunehmen.

Bei entsprechender Korrelation der gemessenen Hydrazin-, Säure-, Technetium- und Ammoniumkonzentrationen im 1BP-Zwischenprodukt der WAK während der 6. MZFR-Kampagne lassen sich die geschilderten Zusammenhänge erkennen.
In den Abbildungen 1 und 2 sind auf den Ordinaten beidesmal der Hydrazinumsatz im U/Pu-Trennextraktor sowie das dort gebildete Ammonium aufgetragen. Die Abszissen geben in Bild 1 die Abhängigkeit von der Säurekonzentration und in Bild 2 von der Technetiumkonzentration. Der steigende Hydrazinumsatz mit dem Anstieg der Säurekonzentration oder des Technetiumgehalts ist deutlich während die Ammoniumbildung nur mit der Technetiumkonzentration eindeutig korreliert.



WAK	Hydrazinverbrauch und Ammoniumbildung korreliert mit der 1BP-Säurekonzentration	WAK Bericht Abb.: 1	gez. 11.85 RKr. gepr. Zeichnungsnummer:



WAK	Hydrazinverbrauch und Ammoniumbildung korreliert mit der 1BP-Technetiumkonzentration	WAK Bericht Abb.: 2	gez. 11.85 RKr. gepr. Zeichnungsnummer:

5. Schlußfolgerungen

Die Rechnersimulation der reduktiven Pu-Rückextraktion ist mit dem VISCO-Programm des KfK/IHCh weitgehend gelungen /10/. Die Rolle des Tc in der U/Pu-Trennung im 1. Zyklus wird in diesem Programm nicht explizit berücksichtigt.
Die quantitative Deutung der Tc-Extraktions- und Redox-Chemie im PUREX-Prozeß wird in den Arbeiten von Boukis, Kanellakopoulos und König /11,3/ sowie von Garraway und Wilson /4/ gegeben, jedoch in Abwesenheit von Plutonium.
Für den technischen Prozeß der U/Pu-Trennung ist aber klar, daß hohe und gegen unvermeidliche betriebliche Schwankungen stabile U/Pu-Trennfaktoren am besten durch Einstellung des Säurepegels im Trennextraktor kontrolliert werden können. Entsprechend ist das Fließschema der WA-350 ausgelegt.
In der WA-350 ist ebenfalls eine Aufkonzentrierung und Rezyklierung der Raffinate der Reinigungszyklen vorgesehen. Das Konzentrat wird aber einer extraktiven Vorreinigung in der 4R-Kolonne unterzogen. Dabei darf eine gute Tc-Dekontamination erwartet werden und die für die WAK beschriebenen Tc-Akkumulation im 1. Zyklus wird weitgehend vermieden.

Das weitere Schicksal des Ammoniums in der WAK ist im wesentlichen geklärt und durch Analysen abgesichert. In der Zwischenzyklenoxidation mit Stickoxid, die zur Zerstörung des Resthydrazins und zur Rückoxidation des Pu(III) im 1BP-Zwischenprodukt vorgenommen wird, werden je nach Betriebsbedingungen bis zu 60% des Ammoniums zerstört. Das nichtextrahierbare Ammonium landet im Raffinat des nachfolgenden Reinigungszyklus und wird mit der oben beschriebenen Raffinatrezyklierung letztlich in den hochaktiven Abfall der 1. Extraktion geführt. Neben thermochemisch beim Aufkonzentrieren oder radiolytisch gebildetem Nitrit ist Ammonium nicht beständig. Im Konzentratlager des Hochaktivabfalls der WAK wurde eine Ammoniumkonzentration von nur noch 0,4 mmol/l nachgewiesen.

6. Analytische Details

Aus WAK-Proben wurde Tc stets durch Extraktion in Cyclohexanon abgetrennt. Der Nachweis erfolgte nach mehrfacher Reinigung stets durch Beta-Szitillation und zur Kontrolle in einigen Fällen auch direkt emissionsspektroskopisch.

Im MILLI-Versuch war die Tc-Speiselösung mit dem Gamma-spektroskopisch leicht nachweisbaren Tc-96 gespikt. Daneben wurde dort, worauf wir nicht näher eingegangen sind, zur Trennung des Tc(VII) vom Tc(IV) die Extraktion des ersteren mit Tetraphenylarson in CCl_4 eingesetzt.

Die Hydrazinbestimmung erfolgte bromatometrisch mit Methylorange als Indikator oder spektrophotometrisch nach Reaktion mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. Ammonium wurde stets mit einer ionensensitiven Elektrode und der Additionsmethode bestimmt, wobei in hydrazinhaltigen Lösungen zunächst das Hydrazin durch Oxidation mit Bromwasser zerstört wurde. Aus hochaktiven Lösungen wurde Ammonium durch Wasserdampfdestillation unter alkalischen Bedingungen ausgetrieben und quantitativ in einer sauren Vorlage aufgefangen.

7. Literatur

/1/ H. Wertenbach; persönliche Mitteilung

/2/ H.J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn: "Die Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen"; KfK-Bericht Nr. 3795, November 1984

/3/ B. Kanellakopulos, C.P. König: "On the Extraction Behaviour of Technetium with Respect to the PUREX-Process"; Radiochimica Acta 33(1983), 169

/4/ J. Garraway, P.D. Wilson: "The Technetium-Catalized Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid"; J. of the Less-Common Metals 97 (1984), 191

/5/ P. Biddle, H.A.C. McKay, J.H. Miles: "The Role of Nitrous Acid in the Reduction of Plutonium(IV) by Uranium(IV) in TBP Systems"; Proc. of the Int. Conf. on Solvent Extraction Chemistry of Metals, Harwell, U. K., 27 - 30 September 1965, S. 133

/6/ P. Biddle, J.H. Miles, M.J. Waterman: "Catalysis in the Reduction of Plutonium(IV) by Uranium(IV)"; J. inorg. nucl. Chem. 28 (1966), 1736

/7/ E.K. Dukes: "Kinetics and Mechanisms for the Oxidation of Trivalent Plutonium by Nitrous Acid"; J. Am. Chem. Soc. 82 (1960), 9

/8/ P. Biddle, J.H. Miles: "Rate of Reaction of Nitrous Acid with Hydrazine and with Sulphamic Acid"; J. inorg. nucl. Chem. 30 (1968), 1291

/9/ V.S. Koltunov, G.I. Zhuravleva: "Kinetics of Reduction of Plutonium by Hydrazine"; Soviet Radiochemistry 16 (1974), 80

/10/ G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, H. Schmieder: "Electro-Reduction Pulsed Column for the PUREX-Process: Operational and Theoretical Results"; Paper submitted for review to ISCRE 9, Philadelphia, May 18-21, 1986

/11/ N. Boukis: "Zur Chemie des Technetiums im Hinblick auf den PUREX-Prozeß"; Dissertation, Universität Heidelberg, 1985

/12/ U. Fischer, H.W. Wiese: "Verbesserte konsistente Berechnung des nuklearen Inventars abgebrannter DWR-Brennstoffe auf der Basis von Zell-Abbrand-Verfahren mit KORIGEN"; KfK-Bericht Nr. 3014, Januar 1983

6. Statusbericht

des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe, 13/14. März 1986

Anwendung eines elektrochemischen Verfahrens zur Korrosionsprüfung verschiedener Qualitäten des Werkstoffs Nr. 1.4306 in Salpetersäure

R. Simon, M. Schneider, S. Leistikow

Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1

1. Einleitung

2. Prüfverfahren zur Feststellung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle

3. Kurzzeit-Prüfroutine zur Feststellung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle durch anodische Polarisation im Transpassivbereich

3.1 Theorie

3.2 Elektrochemische Messzelle

3.3 Werkstoffe

4. Ergebnisse

4.1 Messung des Freien Korrosionspotentials im HUEY-Test

4.2 Messung des Freien Korrosionspotentials in 1-14n Salpetersäure ohne/mit Cr (VI)-Zusatz

4.3 Redoxpotentialmessungen in salpetersauren Cr(VI)-Lösungen

5. Polarisationsmessungen bei +1250 $mV_{[nhe]}$

6. Zusammenfassung

7. Literatur

1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen erfolgt nach dem PUREX-Verfahren, dessen Prozessmilieu siedende 2-8n Salpetersäure ist. Aufgrund der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit sowie mechanischen und thermischen Belastbarkeit haben sich austenitische CrNi-Stähle als Behälter- und Konstruktionswerkstoff für Wiederaufarbeitungsanlagen grundsätzlich bewährt /1/.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Stähle ist allerdings ihre unter ungünstigen Voraussetzungen der chemischen Zusammensetzung und des Glüh- resp. Verarbeitungszustands auftretende interkristalline Korrosion (IK) /2/. Da diese Korrosionsart in siedender Salpetersäure latent angängig ist, insbesondere an nach Standardmethoden erschmolzenen Stahl-Qualitäten, ist sie Gegenstand vieler Untersuchungen in der betrieblichen Prüfroutine und der technischen Entwicklung. Andere, für austenitische CrNi-Stähle typische Korrosionsarten jedoch treten beim Einsatz im salpetersauren Milieu in ihrer Bedeutung zurück.

2. Prüfverfahren zur Feststellung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle.

Die verfügbaren Korrosionstests /3-5/ sind im allgemeinen genormter Art (DIN, ASTM, Euronorm) und setzen die Chromverarmung längs der Korngrenzen des Werkstoffs sowie dessen Verwendung im Aktiv/Passiv-Bereich der Stromdichte-Potential-Kurve als auslösenden Faktor voraus.

Unberücksichtigt bleibt dabei meist eine weitere Form des Korngrenzenangriffs (Kornzerfalls) austenitischer CrNi-Stähle, wie sie in stark oxidierenden Medien, z.B. in Salpetersäure höherer Konzentration und Temperatur, auftritt /6-8/.

Mit steigender Elektrolyttemperatur, Säurekonzentration und Gehalt an

oxidierenden Metallionen (als Bestandteile des Prozessmilieus resp. als Korrosionsprodukt des Behältermaterials in Lösung) ändert sich - neben der anodischen Teilstromspannungs-Kurve - die Teilstromdichte und das Redoxpotential der korrosionspotential- bestimmenden kathodischen Reaktion durch HNO_3-Reduktion und Reduktion höherwertiger Metallionen. Wegen der resultierenden Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in den Transpassiv-Bereich oder zumindest in den Übergangsbereich passiv/transpassiv ist es nicht mehr sinnvoll, das Erscheinungsbild der Korrosion als interkristalline Korrosion allein im Sinne der Chromverarmungstheorie zu bezeichnen, da in diesem Potentialbereich selbst lösungsgeglühte Werkstoffe interkristallin angegriffen werden. Die transpassive Werkstoffauflösung tritt dann nicht mehr ausschliesslich an den chromverarmten Gebieten auf, vielmehr erfolgt unter diesen Umständen der Korrosionsangriff aus energetischen Gründen vorzugsweise an Gitterstörstellen auf der gesamten Werkstoffoberfläche (z.B. Gebiete hoher Versetzungsdichte, Ausscheidungen, Korngrenzen, Schlackenzeilen, Korngrenzensegregationen).

Unter Berücksichtigung des Prüfpotentials (Abb. 1) und der Ähnlichkeit von Prüflösung und PUREX-Prozessmilieu erweist sich der HUEY-Test /9/ für die Prüfung von Einsatzmaterialien für Wiederaufarbeitungsanlagen als grundsätzlich geeignet.

Nachteilig, vor allem aus der Sicht der Industrie, ist jedoch die lange Prüfzeit von 5-50x48 h. Ebenso ist diese Prüfroutine recht arbeitsintensiv und mit relativ hohen Kosten verbunden. Auch ist das Prüfpotential zeitlich nicht konstant und gibt Anlass zu Fehlinterpretationen der Prüfdaten hinsichtlich der tatsächlichen transpassiven Korrosionsbelastung des Materials.

Im folgenden wird eine Kurzzeitprüfroutine vorgestellt, die die Nachteile des HUEY-Tests weitgehend ausschliesst.

3. Kurzzeit-Prüfroutine zur Feststellung der allgemeinen, vor allem interkristallinen Korrosionsanfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle durch anodische Polarisation im Transpassivbereich.

3.1 Theorie

Nach einer Glühbehandlung im Temperaturbereich von 600-800°C können sich bei austenitischen CrNi-Stählen längs der Korngrenzen Chromkarbide der Zusammensetzung $M_{23}C_6$ oder M_7C_3 ausscheiden /10-12/. Da die Korrosionsbeständigkeit der CrNi-Stähle vom Chromgehalt der Legierung bestimmt wird, beeinflusst jede Änderung des Chromgehaltes den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve sowie deren charakteristische Grössen. Durch Zulegieren von Chrom (Abb. 2) wird /13/

- die Passivierungsstromdichte erniedrigt,
- das Passivierungspotential negativer und damit der Passivbereich erweitert,
- die Passivstromdichte erniedrigt und
- die Korrosionsgeschwindigkeit im transpassiven Zustand erhöht.

Interessant ist das Verhalten im Übergangsbereich der chromähnlichen Transpassivität zur eisenähnlichen anodischen Sauerstoffentwicklung. In diesem Potentialbereich ist mit abnehmendem Chromgehalt eine Erniedrigung der Stromdichte festzustellen. Das Durchbruchspotential bleibt aber konstant. Der gleiche Einfluss von Chrom auf die Eisenpassivität wird wie bei ternären Fe-Cr-Ni-Legierungen auch bei binären Fe-Cr-Legierungen gefunden /14/.

Es ergibt sich daher die Frage, inwieweit ursächlich chromverarmte Gefügebereiche im Vergleich zu solchen mit dem legierungstechnisch vorgegebenen Chromgehalt tatsächlich in Salpetersäure stärker korrosiv beansprucht werden.

Dass die interkristalline Korrosion austenitischer CrNi-Stähle nicht in allen Fällen mit der Chromverarmungstheorie gedeutet werden kann, zeigt u.a. die Tatsache des interkristallinen Angriffs auf lösungsgeglühte, also quasi ausscheidungsfreie CrNi-Stähle sowie auf Ti-stabilisierte Stähle unter "Messerlinienkorrosion" zu beiden Seiten von Schweissnähten.

Es gaben einerseits die zuletzt genannten Fakten, andererseits die im Hinblick auf den Potential-Einsatzbereich des Werkstoffs mit abnehmendem Chromgehalt ebenfalls abnehmende Stromdichte Anlass, den HUEY-Test elektrochemisch zu hinterfragen. Die erhaltenen Versuchsergebnisse führten zu einer Prüfprozedur, die - unter Ausnutzung der Eckdaten dieses Tests - eine elektrochemisch kontrollierte Versuchsführung mit geringem Zeitaufwand erlaubt und zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

3.2 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen in heisser Salpetersäure wurde eine speziell konstruierte elektrochemische Messzelle verwendet (Abb. 3a). Kennzeichnende Merkmale sind:

- Heizbarkeit (wahlweise Benutzung von Öthermostat oder Heizpilz)
- Belüftungsmöglichkeit
- gekapselter Probenhalter aus Glas (Abb. 3b) mit säurebeständiger Probendichtung
- thermostatisierbare Bezugselektrode.

Zur Anwendung kam weiterhin die für diese elektrochemischen Messungen übliche Geräteperipherie.

3.3 Werkstoffe

Es wurden drei verschiedene Qualitäten des Werkstoffs 1.4306 untersucht. Ihre chemische Zusammensetzung ist der Tab. 1 zu entnehmen. Ihre wesentlichen Unterschiede betreffen die Gehalte an C, Si, Mo. Die Proben wurden in vier verschiedenen Glühzuständen (GZ) eingesetzt:

GZ 1: betrieblich lösungsgeglüht, wie angeliefert

GZ 2: 700° C/30min/H_2 O

GZ 3: 700° C/3h/H_2 O

GZ 4: 1050° C/3min/H_2 O

4. Ergebnisse

4.1 Messung des Freien Korrosionspotentials im HUEY-Test

Abb. 4 zeigt repräsentativ am Werkstoff Nr. 1.4306 s ESU den Verlauf des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit von verschiedenen Glühbehandlungen über drei Prüfperioden des HUEY-Tests. Unabhängig vom Glühzustand ist ein stetiger Potentialanstieg mit steigender Prüfperiodenzahl festzustellen. Die oberen Grenzwerte liegen für alle Werkstoffe bei ungefähr +1200 $mV_{[nhe]}$. Interessant ist der Vergleich der Verweildauer der Werkstoffe in diesem Potentialbereich. Sie nimmt mit dem Reinheitsgrad der Legierung und sinkendem Kohlenstoffgehalt ab. Die Potentialmessungen zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der interkristallinen Werkstoffschädigung und der Polarisationsdauer bei Potentialen oberhalb +1200 $mV_{[nhe]}$.

4.2 Messung des Freien Korrosionspotentials in 1-14.4n Salpetersäure ohne/mit Cr(VI)-Zusatz

Die Potentialmessungen in 1-14.4n Salpetersäure ergeben unabhängig vom Glühzustand des Werkstoffs mit steigender Säurekonzentration eine abnehmende Streuung der Messergebnisse, die auf die zunehmende oxidierende Wirkung der Salpetersäure zurückzuführen ist. Vergleicht man die Werte des Freien Korrosionspotentials mit den Durchbruchspotentialen $\varepsilon_{passiv/transpassiv}$ der Stromdichte-Potential-Kurve, so ist eine Annäherung mit steigender Elektrolyttemperatur und Säurekonzentration festzustellen. Abb. 5 zeigt das Verhalten des Freien Korrosionspotentials ε_R und des Durchbruchpotentials $\varepsilon_{passiv/transpassiv}$ in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und der Temperatur am Beispiel des lösungsgeglühten Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU.

Messungen des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit vom Cr(VI)-Gehalt der Lösung zeigen keinen signifikanten, dauerhaften Effekt. Nach einem kurzen Anstieg (um ca. 50-100 mV) pegelt sich das Potential im Bereich des ursprünglichen Wertes ohne Cr(VI)-Ionen wieder ein. Die Messwerte fügen sich in das Streuband (Abb. 5) der Ergebnisse in reiner HNO_3 ein.

4.3 Redoxpotentialmessungen in salpetersauren Cr(VI)-Lösungen

Bemerkenswert ist der Einfluss auf das Redoxpotential der Salpetersäure in Abhängigkeit vom Cr(VI)-Gehalt der Lösung. Das Redoxpotential nimmt mit steigender Temperatur, Säurekonzentration und Cr(VI)-Gehalt stark zu (Abb. 6+7) und erreicht Werte von +1500 $mV_{[nhe]}$. Die Redoxpotentialeinstellung erfolgt gegenüber dem Freien Korrosionspotential vergleichsweise schnell.

5. Polarisationsmessungen bei +1250 $mV_{[nhe]}$

Die Auswertung der Ruhepotentialmessungen sowie der /i-Kurven ergibt einen kritischen Potentialwert von +1250 $mV_{[nhe]}$. Bei Erreichen dieses Wertes, der den praxisnahen Grenzfall darstellt, erfolgt massiv der transpassive Kornzerfall der austenitischen CrNi-Stähle. Die Intensität des Angriffs ist dabei eindeutig von Reinheitsgrad, Glühzustand und Verformungsgrad des Werkstoffs abhängig.

Zur Verifizierung wurden potentiostatische Polarisationsmessungen im kritischen Potentialbereich an lösungs- und verschiedenartig geglühten Proben der genannten Werkstoffe vom Typ 1.4306 in 14.4n Salpetersäure durchgeführt. Die Klassifizierung der IK-Anfälligkeit geschah anhand des Oberflächenangriffs, des Korrosionsstroms, der Rauhtiefe und durch metallographische Methoden.

Abb. 8 zeigt beispielhaft die Intensität des interkristallinen Angriffs in Abhängigkeit von dem Prüfpotential und der Salpetersäurekonzentration auf den lösungsgeglühten Werkstoff Nr. 1.4306 s ESU. In einem Vergleich der Gesamtheit der im lösungsgeglühten Zustand geprüften Werkstoffe ist nach einstündiger Polarisation auf +1250 $mV_{[nhe]}$ in 14.4n HNO_3 oberflächenmikroskopisch deutlich der Einfluss der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen auf das Abtragsverhalten dahingehend erkennbar (Abb. 9), dass das Standard-Material (n) relativ stark, die Salpetersäure-Qualität (s) deutlich weniger und das umgeschmolzene Material (s ESU) nur geringfügig angegriffen wurde. Unterhalb von +1100 $mV_{[nhe]}$ ist unabhängig von der Säurekonzentration keine Schädigung mehr feststellbar. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den gravimetrischen Resultaten des Huey-Tests /15/.

Der Verlauf der Korrosionsstromdichte - als qualitativ verwertbare Information über den Metallabtrag - bleibt bei Polarisation des Werkstoffs Nr. 1.4306 s ESU auf das kritische Potential von +1250 $mV_{[nhe]}$ konstant, während er bei den übrigen Werkstoffen eine zunehmende Tendenz zeigt. Abb. 10 lässt anhand von Querschliffen in der erwarteten Abstufung 1.4306 n, 14306 s und 1.4306 s (ESU) eine Zunahme der Intensität des IK-Angriffs erkennen.

Die Ergebnisse dieses Berichts stellen jedoch nur einen Auszug aus den umfassenden Untersuchungen im Rahmen einer Doktorarbeit /16/ dar und können somit das Arbeitsprinzip der potentiostatischen Prüfroutine nur exemplarisch aufzeigen.

6. Zusammenfassung

Austenitische CrNi-Stähle für den Einsatz in Wiederaufarbeitungsanlagen müssen, um korrosionsbeständig zu sein, eine hohe Materialgüte besitzen.

Eine typische Korrosionserscheinung dieser Stähle ist bei hohen anodischen Potentialen die interkristalline Korrosion, der Kornzerfall und der durch Korrosionsprodukte stimulierte Angriff in grabenartig aufgeweiteten Korngrenzen. Aus Sicherheitsgründen werden daher die im salpetersauren Purex-Prozessmilieu eingesetzten Werkstoffe umfangreichen Korrosionstests unterworfen. Als besonders geeignetes Verfahren für die Prüfung von Werkstoffen für chemisch und thermisch hochbelastete Anlageteile erweist sich der nach ASTM und Euronorm genormte HUEY-Test, der jedoch zeit-, kosten- und arbeitsintensiv ist. Die vorgestellte Prüfroutine, die anodische Polarisation bei +1250 $mV_{[nhe]}$, ermöglicht bereits nach wesentlich kürzerer Zeit eine vergleichende Aussage über die IK-Anfälligkeit ähnlich zusammengesetzter austenitischer Stähle. Das Arbeitsprinzip besteht in einer elektrochemischen Simulation der tatsächlich IK-auslösenden Ruhepotentiallage der Werkstoffgruppe. Dadurch erscheint bei Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen des HUEY-Tests eine Verkürzung der notwendigen Prüfzeit von 5 x 48 h auf 1 h möglich. Die Auswertung des dabei aufgetretenen Oberflächen- und Gefügeangriffs erfolgt in der Gesamtschau der gemessenen elektrischen, metallographischen und gravimetrischen Daten. Die hier beschriebene Prüfroutine bietet somit eine Alternative - mindestens zum Zweck einer Vorauswahl - mit einem zum Standard-HUEY-Test äquivalenten Aussagewert,

jedoch mit stark reduziertem Zeit- und Arbeitsaufwand. Sie erfordert aber elektrochemische Voruntersuchungen an den interessanten Werkstoffgruppen in Salpetersäure zur Bestimmung der kritischen anodischen Potentiale, durch deren konstante Einwirkung erst die Verkürzung der Prüfzeit möglich wird.

7. Literatur

/1/ Klonk, H. etal., KfK 3290 (1982)

/2/ Tomashov, N.D., Werkst. Korr. 18 (1967) 694

/3/ ASTM Standards A 262-77a (1977)

/4/ Euronorm 121/72 (1972)

/5/ Stahleisen-Prüfblatt 1875/61

/6/ Armijo, J.S., Corrosion 24 (1968) 24

/7/ Desestret, A. et al., Corr. Sci. 8 (1968) 225

/8/ Desestret, A. et al., Mater. Tech. Special No. 9 (1977) 621

/9/ Huey, R.W., Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 18 (1930) 1126

/10/ Bäumel, A. et al., Corr. Sci. 4 (1964) 89

/11/ Grützner, G., Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 189

/12/ Bäumel, A., Stahl u. Eisen 84 (1964) 798

/13/ Herbsleb, G., VDI-Werkstofftechnik
Tagungsbericht "Korrosionsschutz durch Passiv- und Deckschichten"
Berlin, 1.7.1981, S. 10

/14/ Osozawa, K., Engell, H.J., Corr. Sci. 6 (1966) 389

/15/ Kraft, R. et al., KfK 3878 (1985)

/16/ Simon, R., Dissertation TU München (1986) in Vorbereitung

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten austenitischen CrNi-Stähle

Werkstoff Nr.	Chem. Analyse (Gew.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1.4306 n	0.024	0.60	1.44	0.025	0.003	18.00	0.17	10.23
1.4306 s	0.015	0.02	1.7	0.022	0.007	19.11	0.02	12.5
1.4306 s (ESU)	0.007	0.02	1.59	0.022	0.005	19.13	–	12.40

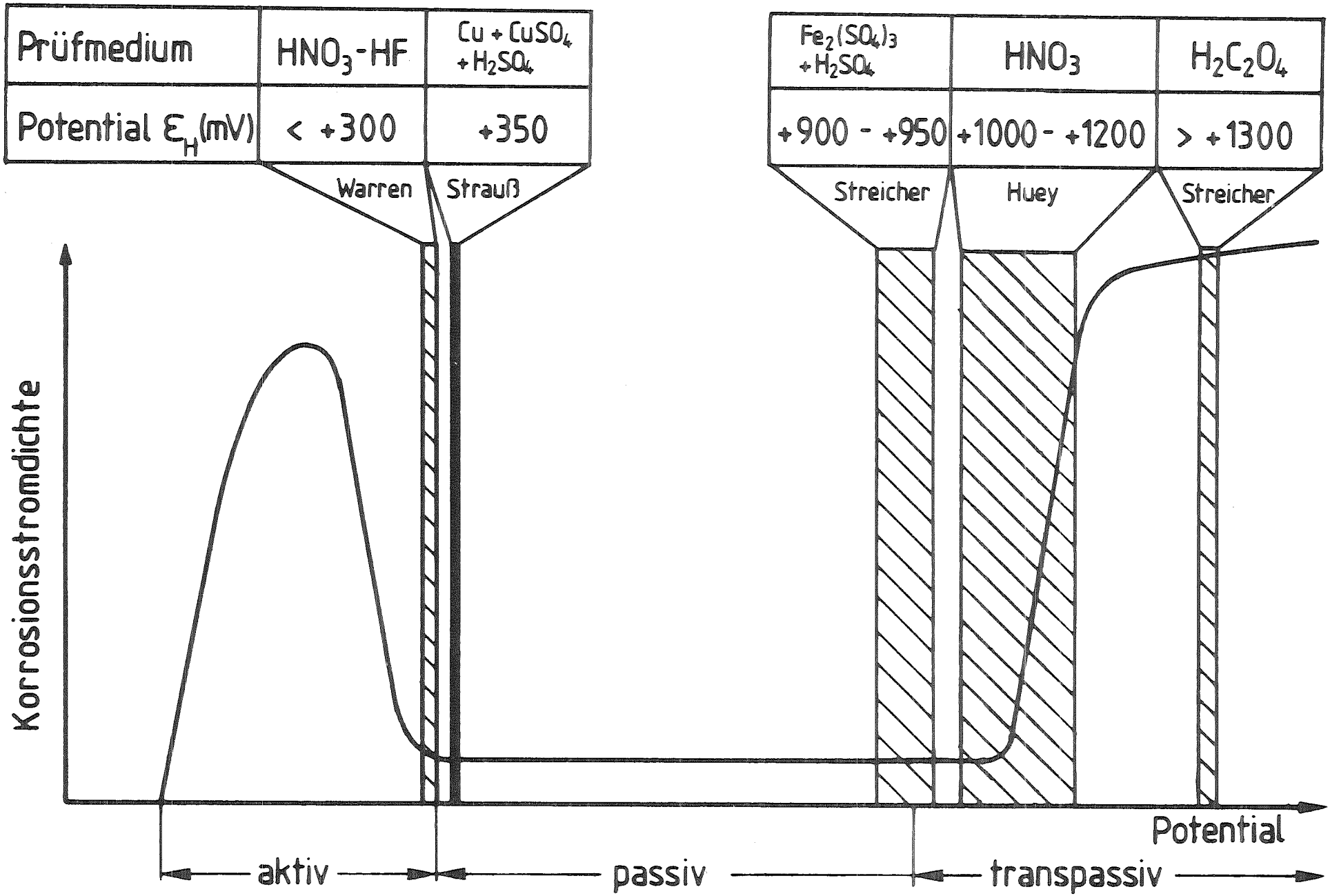


Abb. 1

Potentialbereiche (Prüfpotentiale) verschiedener IK-Prüfmethoden

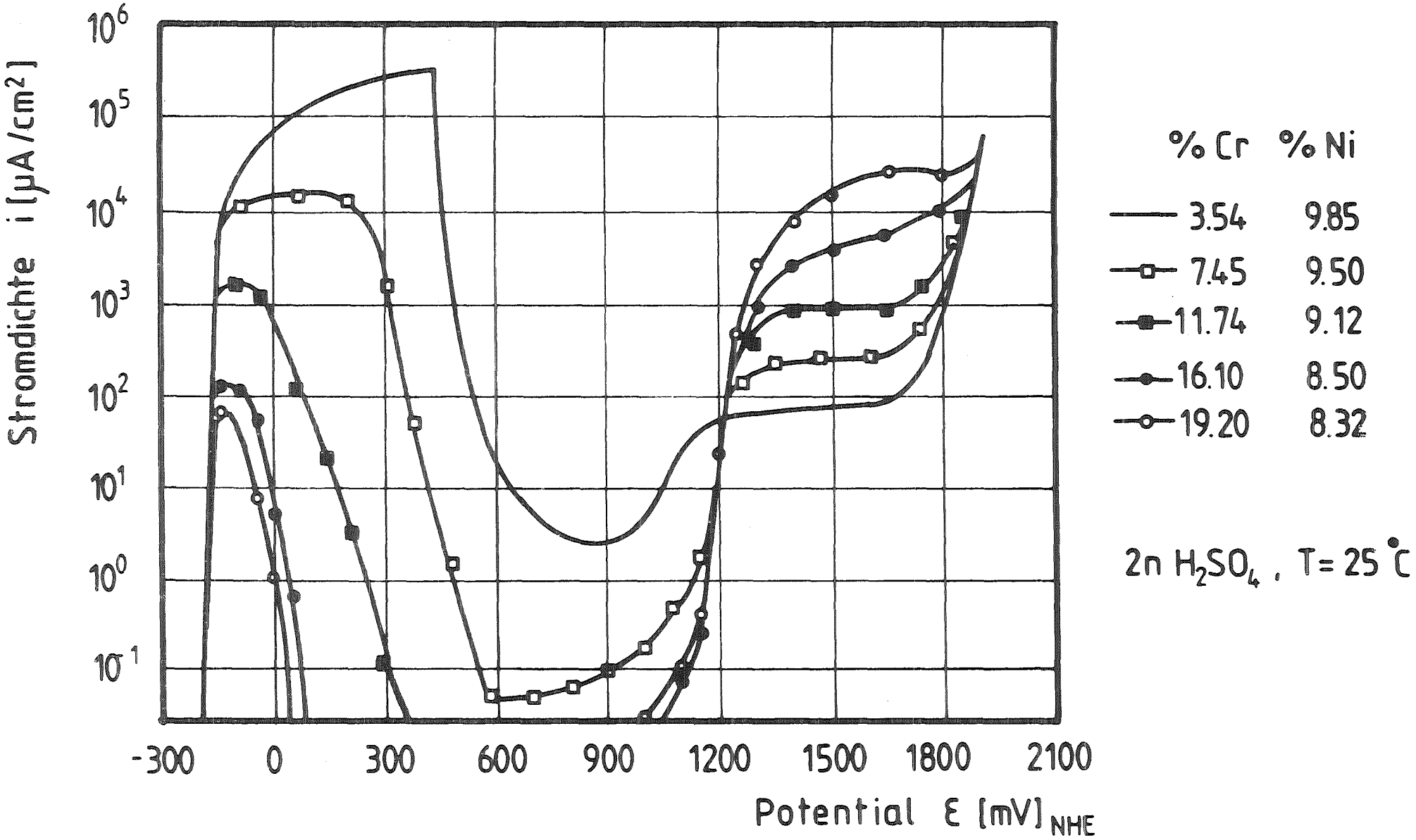


Abb. 2: Anodische Stromdichte-Potential-Kurven verschiedener CrNi-Stähle in Abhängigkeit vom Cr- und Ni-Gehalt (nach K. Osozawa und H.J. Engell /14/)

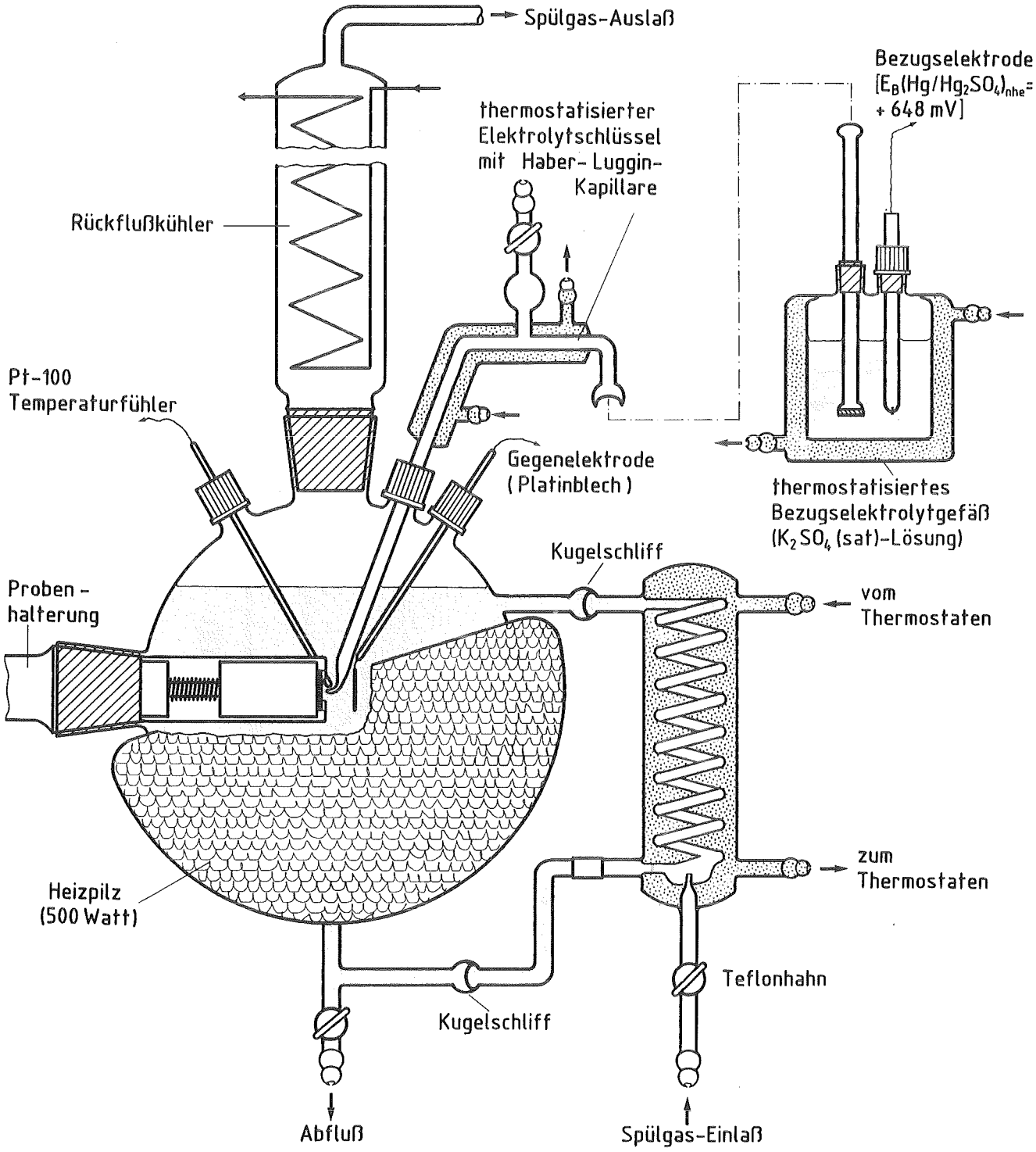


Abb. 3a Elektrochemische Meßzelle/Probenhalterung für Korrosionsuntersuchungen in Salpetersäure

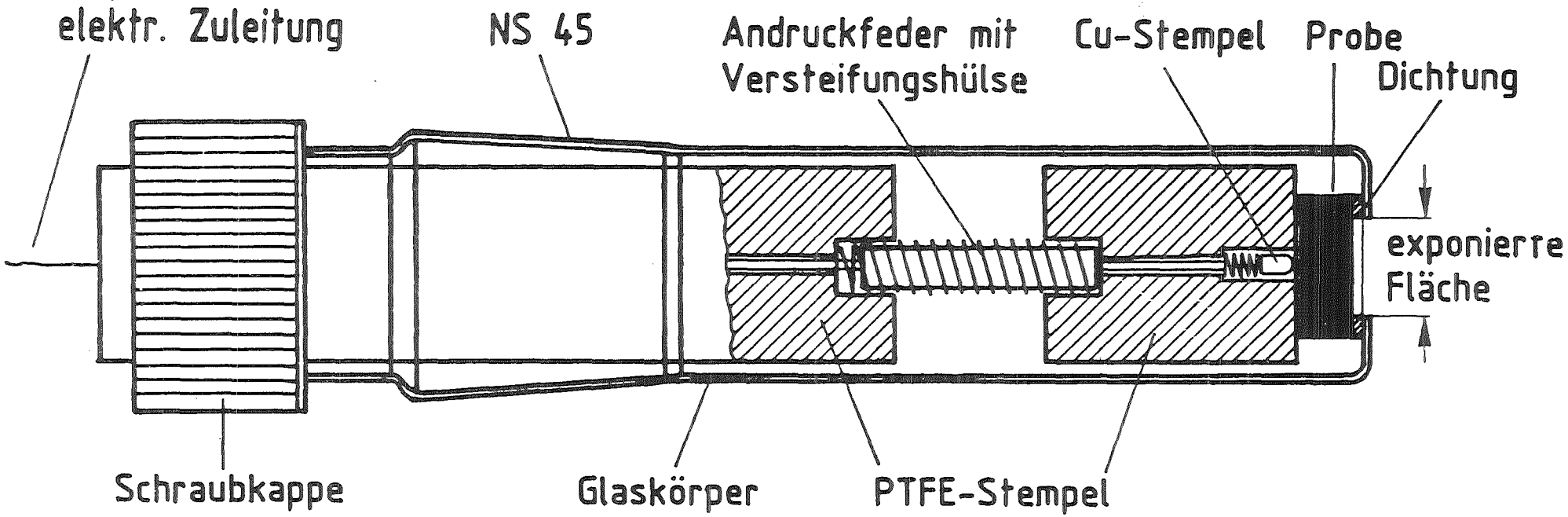


Abb. 3b

Probenhalterung für elektrochem. Messungen in konzentrierter Salpetersäure

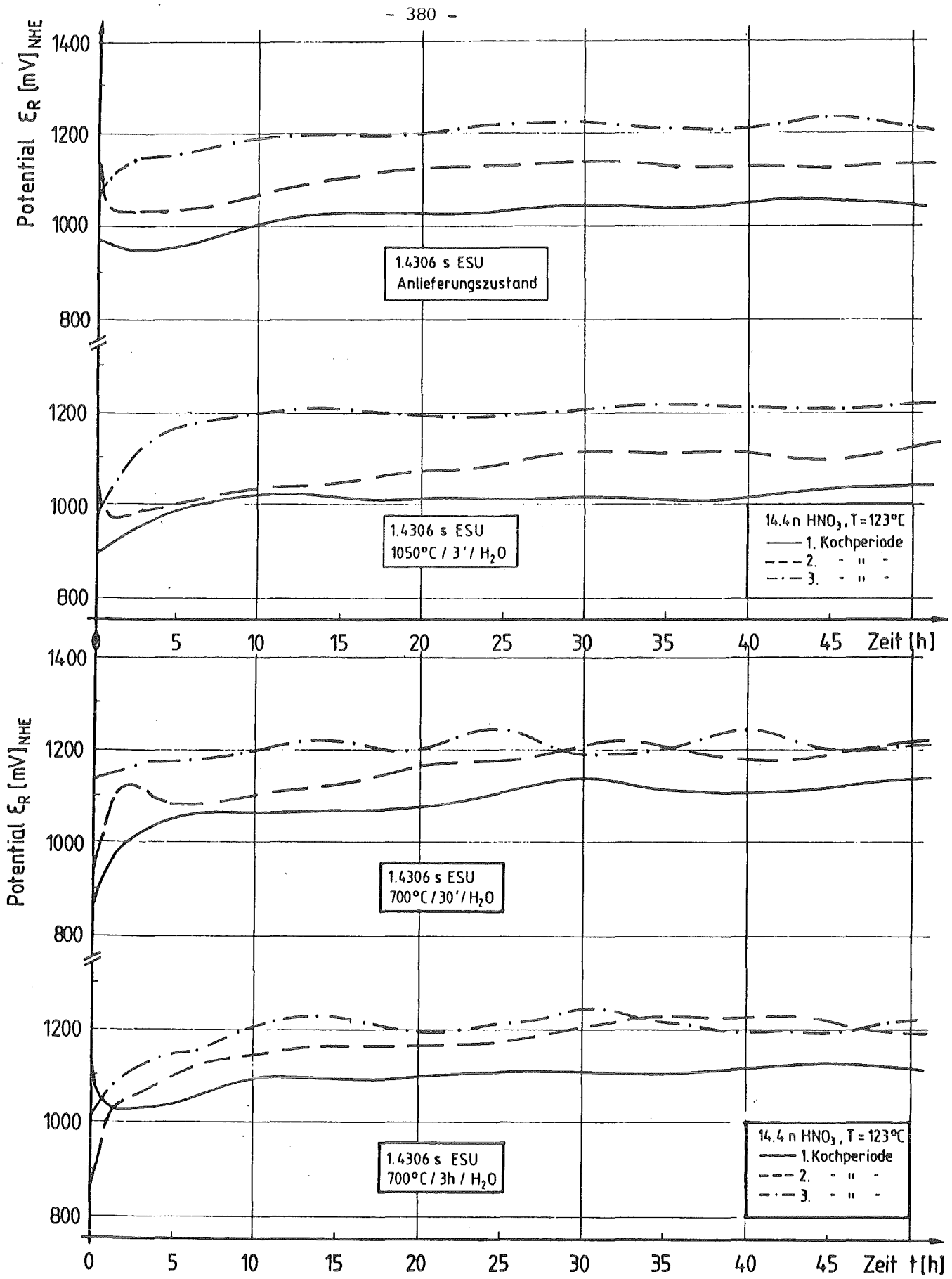


Abb. 4: Verlauf des Freien Korrosionspotentials ε_R während der ersten drei Perioden des Huey-Tests, gemessen am Werkstoff Nr. 1.4306s ESU in verschiedenen Glühzuständen

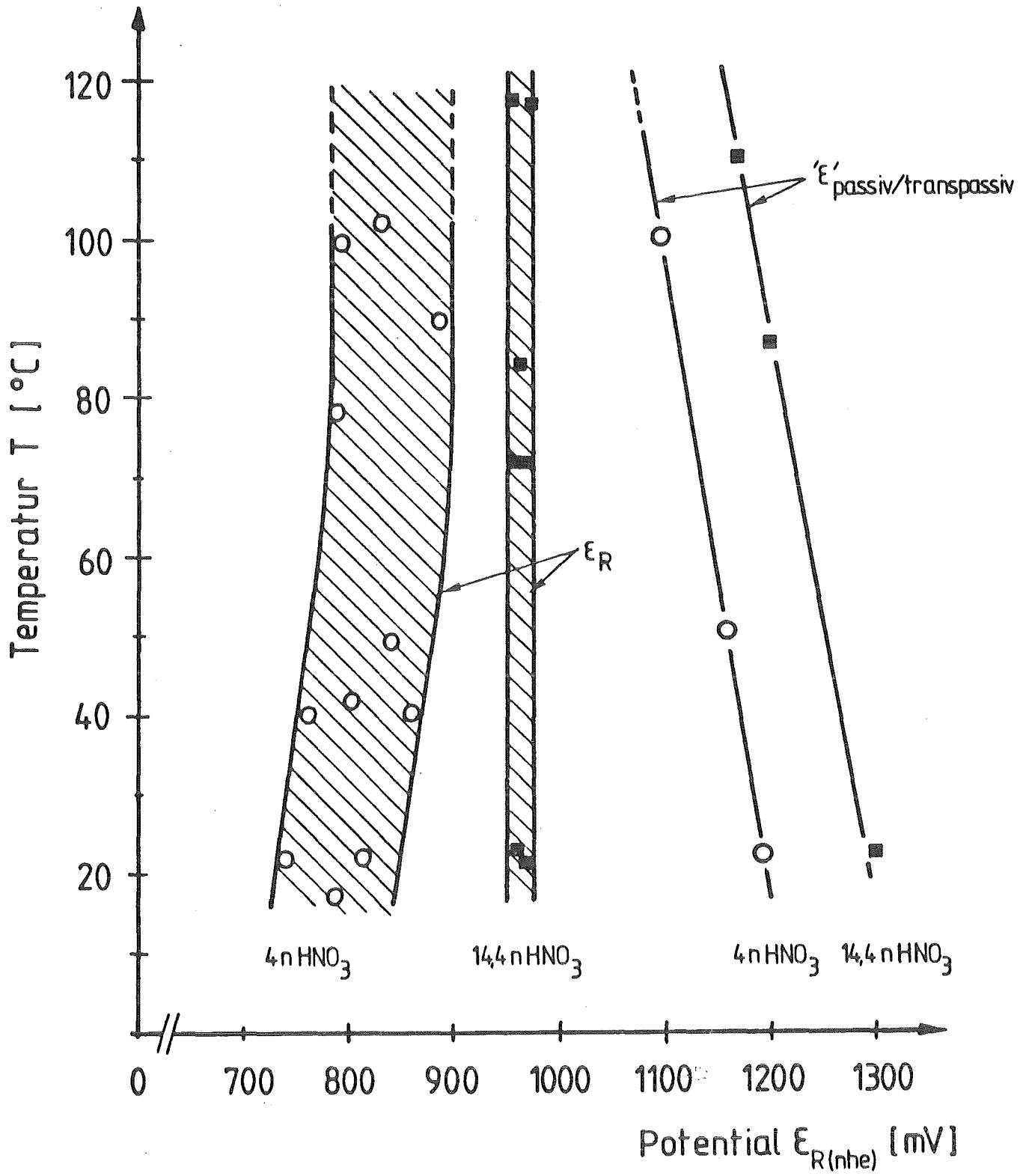


Abb. 5

Ruhepotential ε_R und Übergang passiv/transpassiv in Abhängigkeit von Temperatur und HNO_3-Konzentration

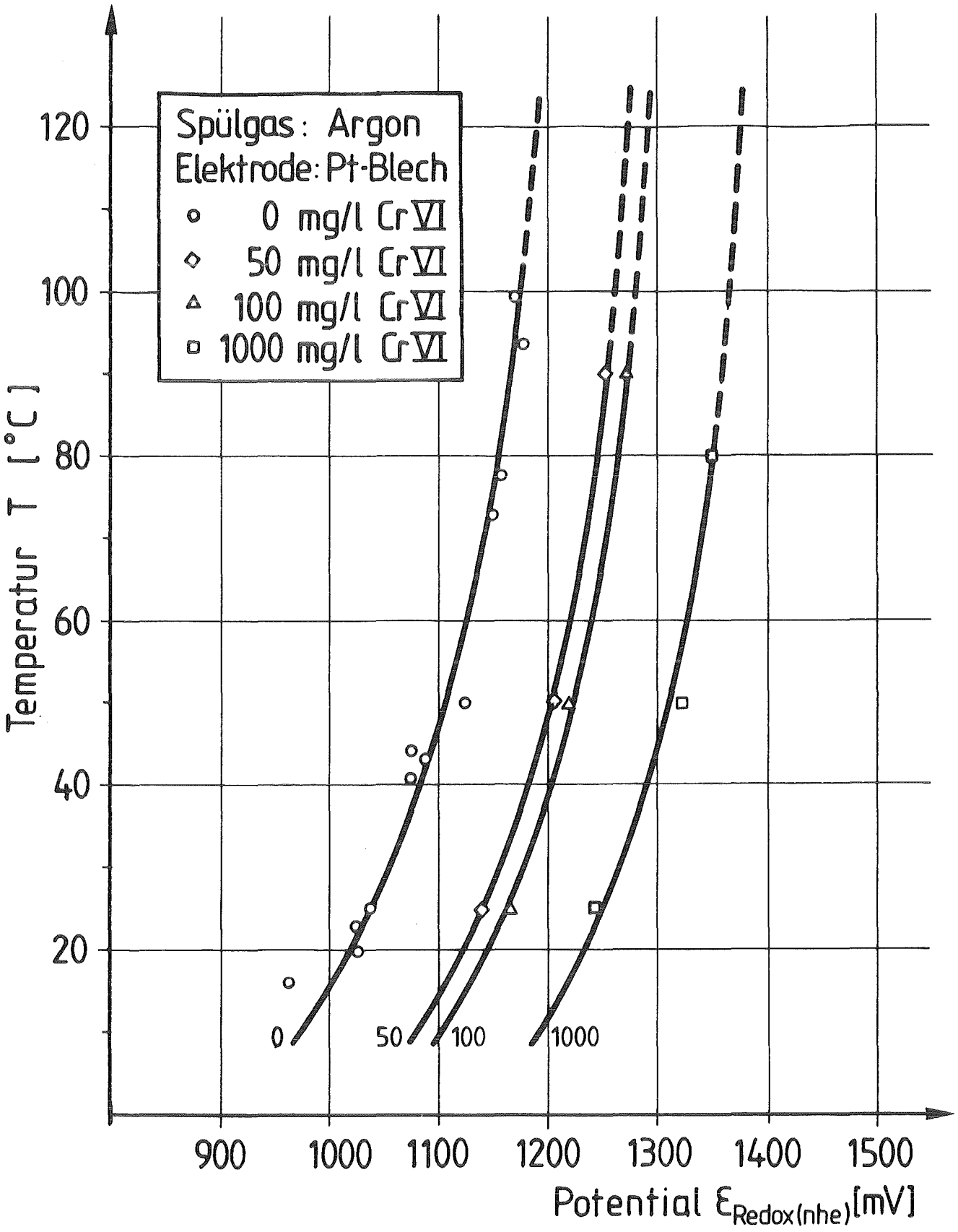


Abb. 6 Redoxpotential ε_{Redox} von 1n (1,3n) HNO_3 in Abhängigkeit vom CrVI-Gehalt

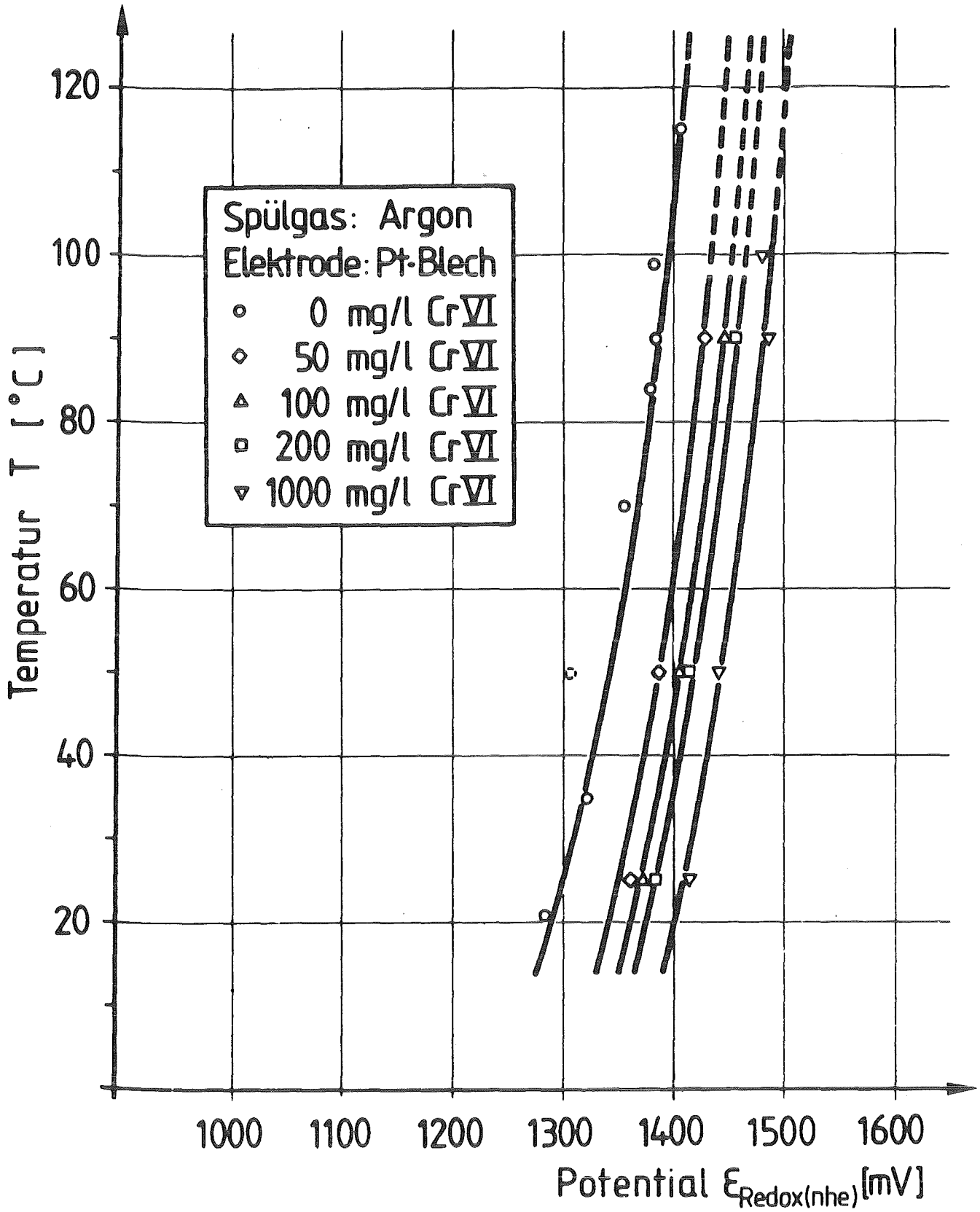


Abb. 7: Redoxpotential ε_{Redox} von 14n HNO_3 in Abhängigkeit vom CrVI-Gehalt

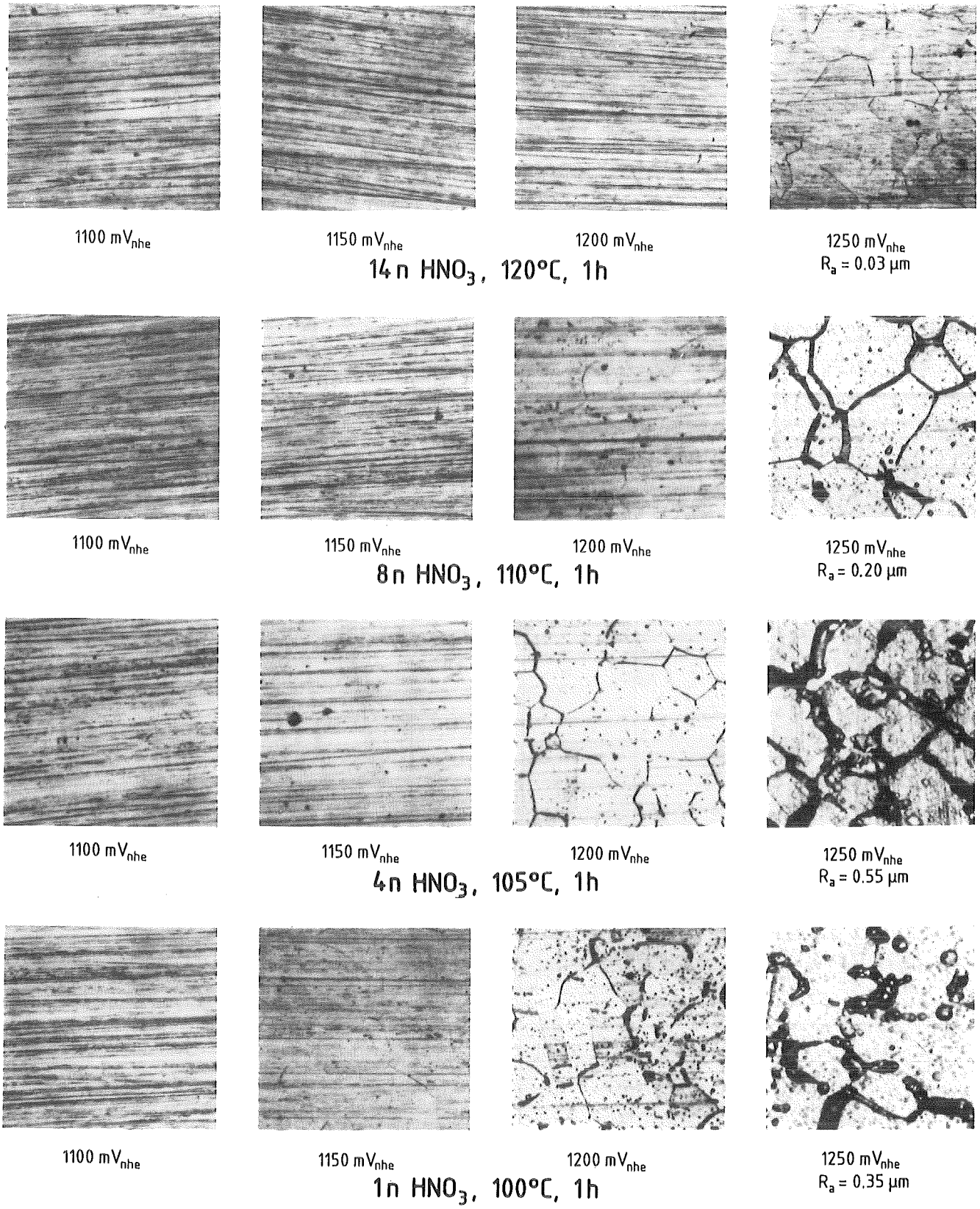
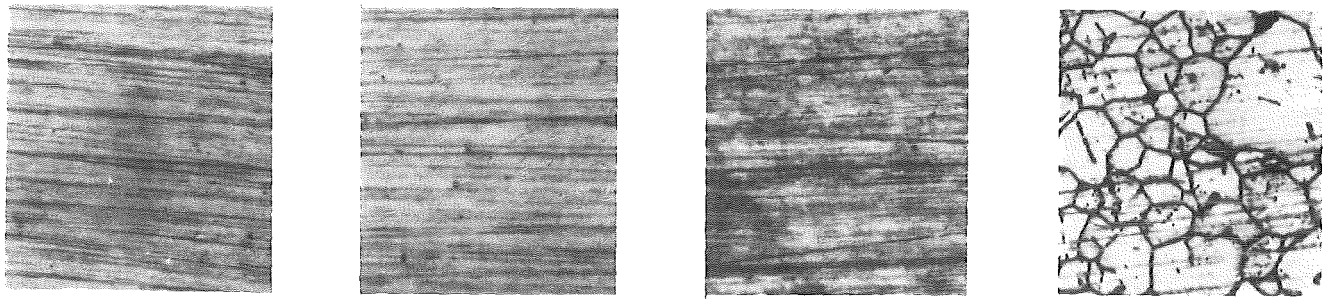
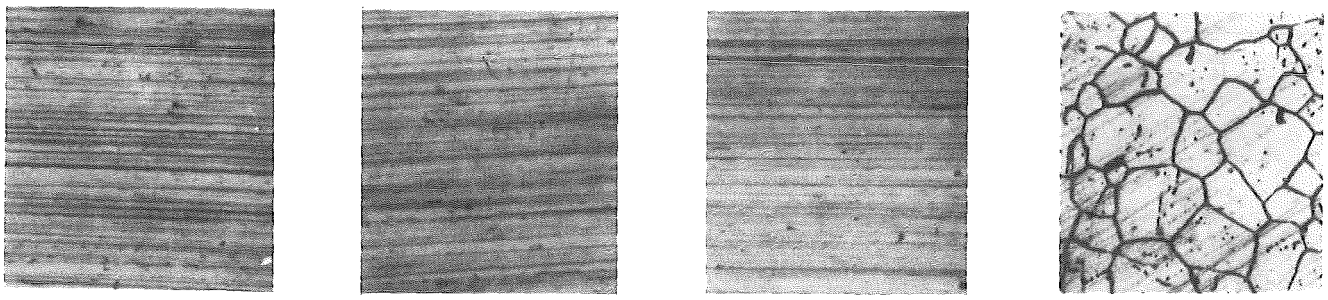


Abb. 8: Mikroskopische Oberflächenaufnahmen des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU nach potentiostatischen Halteversuchen bei 1100-1200 mV in HNO_3 verschiedener Konzentration (1-14n) und Temperatur (100-120°C)



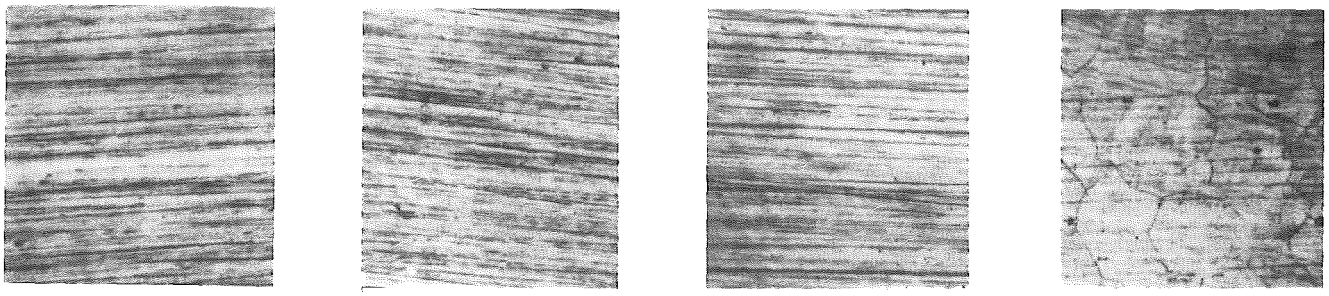
1100 mV_{nhe} 1150 mV_{nhe} 1200 mV_{nhe} 1250 mV_{nhe}

Werkstoff Nr. 1.4306 n (Ch.Nr.681870)



1100 mV_{nhe} 1150 mV_{nhe} 1200 mV_{nhe} 1250 mV_{nhe}

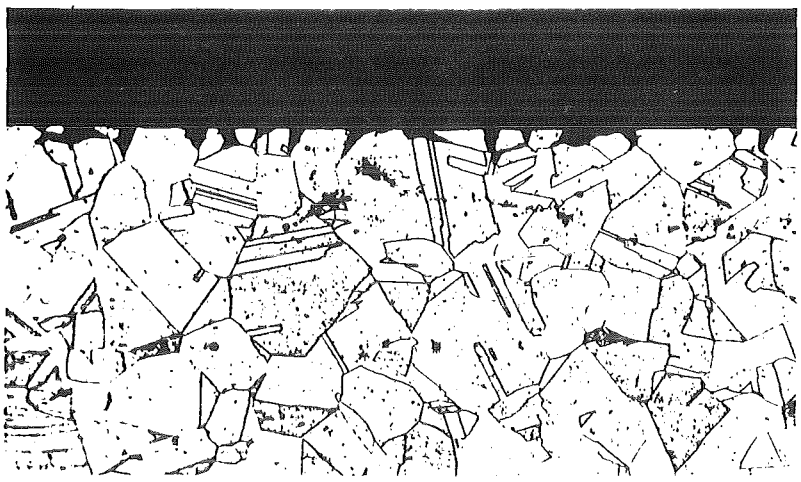
Werkstoff Nr. 1.4306 s (Ch.Nr.296313)



1100 mV_{nhe} 1150 mV_{nhe} 1200 mV_{nhe} 1250 mV_{nhe}

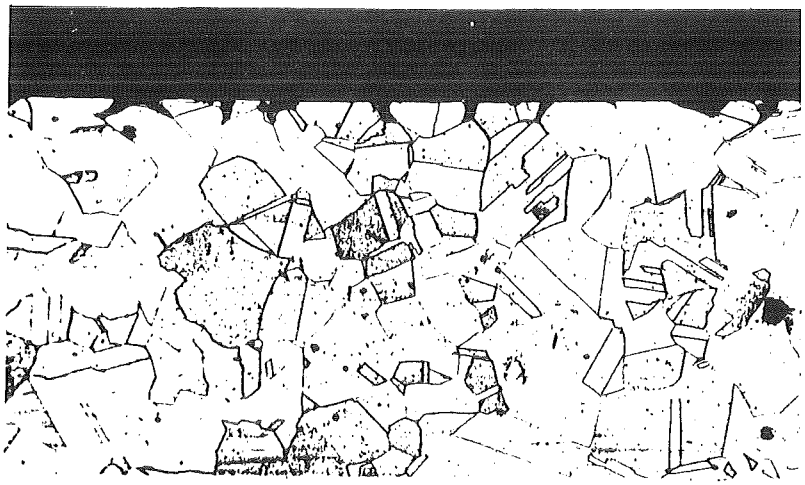
Werkstoff Nr. 1.4306 s ESU (Ch.Nr.010457)

Abb. 9: Mikroskopische Oberflächenaufnahmen der Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU nach potentiostatischen Halteversuchen bei 1100-1250 mV in 14 n HNO_3 (120°C, 1 h)

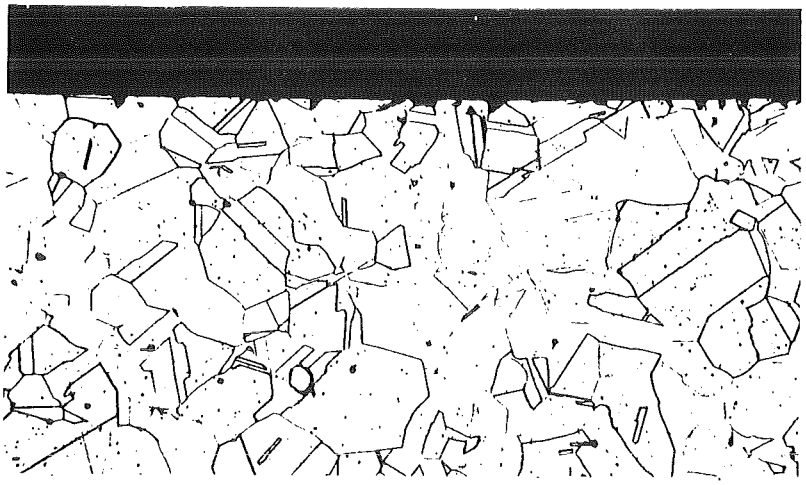


Glühzustand:

1.4306n
Betrieblich
lösungsgeglüht
ε=+1250mV
T=120°C
14,4n HNO_3



1.4306s
Betrieblich
lösungsgeglüht
ε=+1250mV
T=120°C
14,4n HNO_3



1.4306s ESU
Betrieblich
lösungsgeglüht
ε=+1250mV
T=120°C
14,4n HNO_3

50 µm

Abb. 10: Metallographische Querschliffe der Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU nach potentiostatischen Halteversuchen bei 1200 mV in 14 n HNO_3 (120°C, 1 h)

Charakterisierung zementierter/bituminierter LAW- und MAW-Abfallprodukte

P. Vejmelka, P. Johnsen, W. Kluger, R. Köster

1. Einleitung

Schwach und mittelaktive radioaktive Abfälle fallen in allen Bereichen des Brennstoffkreislaufes an und werden zu ihrer sicheren Entsorgung entsprechend konditioniert.

Als wesentliche Abfallerzeuger sind hierbei die Kernkraftwerke und die Wiederaufarbeitung mit den entsprechenden Betriebsabfällen zu betrachten. Mengen- und aktivitätsmäßig sind hierbei die wäßrigen LAW/MAW-Verdampferkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung als der bedeutendste Abfallstrom zu betrachten und daher wurden die bisher durchgeführten Untersuchungen auch auf diese konditionierten Abfälle konzentriert.

Für die Konditionierung dieser Abfälle wurden bzw. werden hauptsächlich zwei Verfahren angewendet, nämlich die Zementierung und die Bituminierung. Die Zementierung wird z.B. bei KfK/HDB seit 1977 durchgeführt und ist auch für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf vorgesehen.

In der Wiederaufarbeitungsanlage Cap La Hague in Frankreich wird dagegen für die anfallenden Verdampferkonzentrate die Bituminierung nach vorhergehender chemischer Fällung angewendet, was bedeutet, daß entsprechende Abfallprodukte aus der Wiederaufarbeitung deutscher Brennelemente für die Entsorgung in einem deutschen Endlager zu berücksichtigen sind.

Bei der Charakterisierung der Abfallprodukte sind neben der Bestimmung ausgewählter physikalisch/chemischer Eigenschaften, wie z.B. Dichte, Porosität, Homogenität, Druckfestigkeit, Erweichungspunkt oder Flammpunkt spezielle Untersuchungen durchzuführen, deren Randbedingungen sich insbesondere aus den bei Sicherheitsbetrachtungen zu berücksichtigenden Stör-

fällen ableiten. So werden z.B. im Rahmen von Sicherheitsbetrachtungen für die Betriebsphase eines Endlagers mechanische und thermische Lastfälle zugrunde gelegt, für deren sicherheitliche Bewertung die Aktivitätsfreisetzung aus den Abfallgebinden unter den speziellen Bedingungen bekannt sein müssen /1, 2/. Bei der Sicherheitsanalyse für die Nachbetriebsphase des Endlagers wird ein Kontakt der eingelagerten Abfallprodukte mit wäßrigen Lösungen angenommen und die Auswirkungen auf eine Aktivitätsfreisetzung in die Biosphäre untersucht /1, 3/. Hier wird zusammenfassend über die bisher durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der Aktivitätsfreisetzung aus Abfallgebinden über den Luftpfad für die angesprochenen Störfälle für die Betriebsphase eines Endlagers berichtet.

2. Aktivitätsfreisetzung bei mechanischer Belastung

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Aktivitätsfreisetzung aus Abfallgebinden bei stoßartiger mechanischer Belastung wurden mit MAW-Zementprodukten durchgeführt /5/. Aufgrund von Vorversuchen mit Zement- und Bitumengebinden im Rahmen von Einlagerungstests in Asse II ist sichergestellt, daß die Partikelfreisetzung aus Bitumengebinden deutlich niedriger liegt als die Freisetzung aus Zementgebinden. Dies ist durch die unterschiedlichen Matrixeigenschaften (Bitumen viscoplastisch, Zementstein spröde) bedingt.

Für die Untersuchungen wurden Zementprodukte (PZ 35F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% $NaNO_3$) in 200 l Rollsickenfässer verwendet. Die mechanische Belastung von $5 \cdot 10^5$ Nm für den abdeckenden Störfall wurde 1983 von der PTB vorgegeben /4/. Bei den beschriebenen Versuchen konnte aufgrund der experimentellen Randbedingungen ein Energieeintrag in der entsprechenden Größenordnung, nämlich $3 \cdot 10^5$ Nm, durch den Fall des Gebindes (Gewicht ca. 500 kg) auf ein betonverstärktes Stahlfundament (20 to armierter Beton, 2 x 2 x 3 m, 80 mm Stahlplatte) aus 60 m Höhe realisiert werden. Zur quantitativen Erfassung des freigesetzten Produktanteils war um das Fundament eine Box mit einem verschließbaren Dach errichtet. Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen bestand in der Ermittlung des freigesetz-

ten, luftgetragenen Feinstaubanteils mit einer Korngröße $\leq$ 10 µm. Zur Erfassung dieser Feinstaubfraktion waren an den Innenseiten der Box insgesamt 30 Filtereinheiten mit Mikrofiltern (Nucleopore 0,2 µm) angebracht. Die Auswahl und Anordnung der Filter erfolgte in Absprache mit dem Laboratorium für Aerosol- und Filtertechnik des KfK. Abbildung 1 zeigt das Schema der Versuchseinrichtung.

Zur Ermittlung der Staubbelegung der Nucleoporefilter wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ausgewählter Filterausschnitte erstellt und die Partikelanzahl sowie die Partikelgrößen bestimmt. Anhand der Absaugparameter und der Staubbelegung wurde die Feinstaubkonzentration im Luftvolumen der Box ermittelt. Parallel wurden Messungen mit einem Tyndallometer durchgeführt und bei zwei Versuchen wurden zusätzlich noch Messungen mit einem Kaskadenimpaktor durchgeführt, um ein breiteres Partikelspektrum bezüglich des aerodynamischen Durchmessers zu erhalten. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen zeigen übereinstimmend, daß unter den Versuchsbedingungen die Freisetzung von Feinstaub mit einer Partikelgröße $\leq$ 10 µm max. 1,5 g beträgt. Bei einem Produktinventar von 400 kg entspricht diese Freisetzung max. ca. 10^{-4}% des Inventars. Bei homogener Aktivitätsverteilung, wie dies für die Verdampferkonzentratprodukte vorausgesetzt werden kann, entspricht dies somit auch einer Aktivitätsfreisetzung via Feinstaub von ca. 10^{-4}% des Aktivitätsinventars.

Dieses Ergebnis gilt für ein unabgeschirmtes einzelnes 200 l-Gebinde. Muß das 200 l-Gebinde zur Einhaltung der vorgeschriebenen Dosisleistungsgrenzwerte in eine Betonabschirmung (VBA) gesetzt werden oder werden mehrere 200 l-Gebinde für den Transport in Stahlblechcontainern bzw. in Betoncontainern zusammengefaßt, wie dies z.B. seit 1984 für Konrad geplant ist, ist davon auszugehen, daß aufgrund der Schutzfunktion der zusätzlichen Behälter die Staubfreisetzung und damit die Aktivitätsfreisetzung aus dem Gebinde deutlich geringer sein wird als der ermittelte Wert. Für den Fall der zusätzlichen Verpackung in einer Betonabschirmung (200 l, Gebindemasse insgesamt ca. 3 to) kann z.B. aus durchgeführten Fallversuchen aus 9 m Höhe (Energieeintrag $\sim 3 \cdot 10^5$ Nm) gefolgert werden, daß aus dem Gebinde <u>keine</u> Freisetzung von Aktivität erfolgt.

3. Aktivitätsfreisetzung bei thermischer Belastung

Aufgrund der durchgeführten Störfallanalysen für die Betriebsphase des möglichen Endlagers Konrad wurde als ein wesentlicher Störfall der Brand eines Transportfahrzeuges beim untertägigen Transport der Abfallgebinde identifiziert /2/. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen mit MAW-Zementprodukten zur Ermittlung der Aktivitätsfreisetzung bei vorgegebener thermischer Belastung durchgeführt. Mit MAW-Bitumenprodukten waren bereits zu einem früheren Zeitpunkt vergleichbare Untersuchungen durchgeführt worden, die hier ebenfalls mit betrachtet werden, um einen Gesamtüberblick zu geben /6/.

3.1 Aktivitätsfreisetzung aus MAW-Bitumenprodukten

Zur Ermittlung der Auswirkungen eines Brandes während der Herstellung, der Zwischenlagerung und des Transports von Bitumen/$NaNO_3$-Produkten wurde die Freisetzung von Na, (Cs,Sr) und Pu aus den Abfallprodukten bei vorgegebener thermischer Belastung ermittelt*). Dazu wurden Laborversuche mit inaktiven Eu_2O_3-haltigen Produkten und mit aktiven PuO_2-haltigen Produkten sowie Feldversuche mit inaktiven Eu_2O_3-haltigen Produkten in Originalgröße (175 l-Einsatztrommel) durchgeführt. Eu_2O_3 wurde als Simulat für PuO_2 eingesetzt, da beide Verbindungen ähnlich hohe Schmelzpunkte aufweisen und deshalb ein vergleichbares Freisetzungsverhalten zu erwarten war (Fp PuO_2 = 2390°C, Fp Eu_2O_3 = 2330°C). Diese Übertragbarkeit wurde außerdem durch die Laborversuche mit Eu_2O_3-haltigen und PuO_2-haltigen Produkten bestätigt. Bei der beim Abbrand auftretenden maximalen Temperatur von 1200°C erfolgt die Pu- bzw. Eu-Freisetzung somit als Aerosol.

Durch die Ermittlung der PuO_2- und Eu_2O_3-Freisetzung bei den Laborversuchen und der Ermittlung der Eu_2O_3-Freisetzung bei den Feldversuchen kann anhand der erhaltenen Ergebnisse die PuO_2-Freisetzung aus Originalprodukt-

---

*) Die Radionuklide Sr und Pu wurden im Rahmen von ersten Störfallabschätzungen als die dosisrelevanten Nuklide ermittelt.

ten abgeleitet werden. Die detaillierte Versuchsbeschreibung findet sich in /6/. Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung der verwendeten Proben. Bei den Laborversuchen wurden sowohl Proben, die nur $NaNO_3$ enthalten (entsprechend der Zusammensetzung der Bitumenprodukte, die von 1972 bis 1977 bei KfK hergestellt wurden) als auch Proben, die Fällschlämme aus der chemischen Vorbehandlung enthalten (entsprechend der Zusammensetzung der Bitumenprodukte, die bei Eurochemic in Mol hergestellt wurden) verwendet. Die Ergebnisse der einzelnen Experimente sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Bei den Versuchsbedingungen für die Feldversuche ist anzumerken, daß die angegebenen 30 Minuten Brenndauer nur für das Ölfeuer selbst gelten. Durch die exotherme Reaktion zwischen dem $NaNO_3$ und der Bitumenmatrix ergibt sich eine Reaktionsdauer von insgesamt ca. 2 Stunden, wobei es zur vollständigen Verbrennung des im Produkt enthaltenen Bitumens kommt. Somit gelten die ermittelten integralen Freisetzungsmengen auch für längere Brandzeiten.

Die Ergebnisse der Laborversuche zeigen, daß die Massenverluste für die inaktiven und aktiven Proben vergleichbar sind und im Bereich 73 - 79 Gew.-% liegen. Die Eu-Freisetzung ist relativ unabhängig vom Eu-Gehalt und beträgt 4 - 8 Gew.-%. Die Pu-Freisetzung ist deutlich abhängig vom $NaNO_3$-Gehalt der Produkte. Für Produkte, die als Salzkomponente nur $NaNO_3$ (35,8%) enthalten, ergibt sich eine Pu-Freisetzung von durchschnittlich 15 Gew.-%, die um den Faktor 3 - 4 höher liegt als bei den Produkten mit dem geringeren Anteil an $NaNO_3$ (25,1%). Bedingt durch den geringeren $NaNO_3$-Gehalt und dem Anteil an thermisch stabilen Verbindungen verläuft die Verbrennung dieser Proben weniger heftig, was die geringere Pu-Freisetzung bewirkt.

Bei den Feldversuchen mit inaktiven Proben in 175 l-Einsatztrommeln werden mittlere Massenverluste von 74% und mittlere Na-Verluste von 32% erhalten. Die mittlere Eu-Freisetzung beträgt 8%. Durch den Vergleich der Eu-Freisetzung und der Pu-Freisetzung bei den Laborversuchen (8% bzw. 15%) kann damit die Pu-Freisetzung aus offenen 175 l-Einsatztrommel zu 15% abgeleitet werden.

Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der kumulierten Eu-Freisetzung bei den Feldversuchen. Aus diesem Verlauf läßt sich für ungeschützte Bitumen/$NaNO_3$-Produkte eine Induktionsperiode von 15 - 20 Minuten zwischen Versuchsbeginn und erster Eu-Freisetzung ableiten. Ein Vergleich der differentiellen Eu-Freisetzung mit dem gemessenen Temperaturverlauf im Produkt zeigt, entsprechend dem Vorgang der Aerosolfreisetzung, daß die maximale differentielle Eu-Freisetzung im Bereich der höchsten Reaktionstemperaturen von ca. 1200°C auftritt. Die Abhängigkeit der Eu-Freisetzung von der Reaktionstemperatur zeigt Abb. 3. Dieses Ergebnis zeigt außerdem, daß die Temperaturmaxima erst nach Verlöschen des externen Feuers auftreten und durch die exotherme Reaktion des Bitumens mit $NaNO_3$ bedingt sind.

Bei den beschriebenen Versuchen wurde die Aktivitätsfreisetzung für Bitumen/$NaNO_3$-Produkte (ca. 40 Gew.-% $NaNO_3$) in offenen, ungeschützten 175 l-Einsatztrommeln ermittelt. Durch dieses Vorgehen wird die unter den Versuchsbedingungen maximal mögliche Aktivitätsfreisetzung aus 200 l-Gebinden erfaßt. Die Schutzwirkung einer zusätzlichen Verpackung (z.B. Betonabschirmung) bleibt dabei unberücksichtigt. Müssen die Produkte aufgrund des Aktivitätsinventars für den Transport zur Einhaltung der vorgegebenen Dosisleistungsgrenzwerte in Betonabschirmungen verpackt werden, so konnte gezeigt werden, daß aus diesem Abfallgebinde unter den Versuchsbedingungen keine Aktivitätsfreisetzung erfolgt. Brandversuche mit in Betonabschirmungen verpackten Bitumenprodukten zeigten, daß für eine Branddauer von 45 Minuten die Betonbehälter (Wandstärke ca. 20 cm) intakt bleiben /7/. Die Temperatur der Bitumenprodukte erhöht sich erst mit deutlicher zeitlicher Verzögerung (4 - 5 Stunden) auf maximal 70 - 80°C. Dies ist auf die geringe Wärmeleitfähigkeit (ca. 1,4 Kcal/mhK) und die hohe Wärmekapazität der Betonabschirmung (Gewicht ca. 2,3 to) zurückzuführen. Die erreichten Maximaltemperaturen liegen somit noch ca. 20 - 30°C unter dem Erweichungspunkt der Produkte von ca. 100°C.

Diese Ergebnisse zeigen wiederum, wie bei den Falltests mit MAW-Zementprodukten, daß bei den betrachteten Störfällen der Verpackung der Produkte eine große Bedeutung im Hinblick auf die Verringerung bzw. Vermeidung einer Aktivitätsfreisetzung aus den Abfallgebinden zukommt.

3.2 Aktivitätsfreisetzung aus MAW-Zementprodukten

Zementstein als anorganisches Verfestigungsmaterial ist nicht brennbar, aber MAW-Zementprodukte enthalten eine bestimmte Menge Wasser, was durch Erhitzen freigesetzt werden kann und zusätzlich $NaNO_3$ und geringe Mengen organische Komponenten, die thermisch zersetzt werden können. Durch die Freisetzung von Wasser und Zersetzungsprodukten kann es zu einer Aktivitätsfreisetzung aus Abfallgebinden, z.B. über die Bildung radioaktiver Aerosole, kommen. Zementstein enthält vereinfacht betrachtet im Prinzip zwei Arten von Wasser, das ungebundene Porenwasser und das in den verschiedenen Hydratphasen gebundene Wasser. Das freie Porenwasser wird bereits durch Erwärmen auf 105°C freigesetzt. Die Freisetzung des in den Hydratphasen gebundenen Wassers ist abhängig vom Zersetzungspunkt der einzelnen Verbindungen und ist deshalb deutlich temperaturabhängig. Die Zersetzung des in den MAW-Zementprodukten enthaltenen $NaNO_3$ erfolgt im Temperaturbereich von 500 - 600°C /5/. Aus den angegebenen Temperaturabhängigkeiten folgt deshalb, daß die Freisetzung von Wasser und Zersetzungsprodukten aus MAW-Produkten im Störfall eindeutig vom Energieeintrag abhängig ist.

Für die Experimente wurden inaktive $NaNO_3$-Zementprodukte in 200 l-Rollsickenfässer verwendet. Die Produkte enthielten als Indikator $CsNO_3$ (PZ 35 F, W/Z = 0,4, 10 Gew.-% $NaNO_3$). Für eine Brenndauer des Störfallfeuers (leichtes Heizöl) von 60 Minuten wurden bestimmt Gewichtsverlust, Wasserfreisetzung, Na- und Cs-Freisetzung. Zur detaillierten Beschreibung der Versuchsdurchführung sei auf /5/ verwiesen. Zusätzlich wurde die Temperaturverteilung im Zementprodukt bestimmt. Abbildung 4 zeigt die Anordnung der Thermoelemente im Produkt und Abbildung 5 die Temperaturverteilung für die obere Thermoelementebene. Der Energieeintrag in das Zementprodukt beträgt unter den Versuchsbedingungen $\leq$ 10% des Energieinventars des Brennstoffes.

Das Ergebnis zeigt, daß unter den Versuchsbedingungen insgesamt ca. 10 l Wasser freigesetzt werden (ca. 10% des Wassergehaltes). Die Na- und Cs-Freisetzung beträgt jeweils 0,01 Promille. Das Verhältnis von Na/Cs

im Produkt von 3,6 stimmt relativ gut mit dem Na/Cs-Verhältnis von 3,2 im freigesetzten Wasser überein. Der zeitliche Verlauf der Wasser- und der Na/Cs-Freisetzung zeigt außerdem, daß Proportionalität zwischen der Wasser- und der Na/Cs-Freisetzung besteht. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, daß die Freisetzung über Aerosole erfolgt. Die Temperaturmessungen zeigen, daß am äußeren Faßmantel die maximalen Temperaturen im Bereich von 700°C liegen. Im Produkt bildet sich ein steiler Temperaturgradient aus, die maximale Temperatur im Produktzentrum beträgt ca. 80°C und wird ca. 10 Stunden nach Erlöschen des Störfallfeuers erreicht.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß die Aktivitätsfreisetzung aus MAW-Zementprodukten unter den vorgegebenen Störfallbedingungen sehr gering ist. Diese Aussage gilt bereits für unabgeschirmte 200 l-Gebinde. Durch eine zusätzliche Verpackung in Betonabschirmungen oder Stahlbetoncontainern kann die Aktivitätsfreisetzung aus den Abfallgebinden verhindert werden.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten zur Charakterisierung schwach- und mittelaktiver Abfallprodukte wurden Untersuchungen zur Ermittlung der Aktivitätsfreisetzung aus Abfallgebinden bei vorgegebenen Störfällen wie mechanischer und thermischer Belastung für die Betriebsphase eines Endlagers durchgeführt. Untersucht wurden die Auswirkungen mechanischer Belastung auf MAW-Zementprodukte und die Auswirkungen thermischer Belastungen auf MAW-Zement- und MAW-Bitumenprodukte. Die Freisetzung von lungengängigem Feinststaub mit einer Partikelgröße $\leq$ 10 µm aus einem 200 l-Rollsickenzementgebinde bei einer maximalen, störfallabdeckenden mechanischen Belastung von $3 \cdot 10^5$ Nm beträgt ca. 1,5 g und entspricht damit $\sim 10^{-4}$% des Gesamtaktivitätsinventars für homogene Produkte.

Bei der thermischen Belastung (60 Minuten Ölfeuer, 800°C) werden aus dem Abfallgebinde über die Freisetzung von Wasser $\sim 10^{-3}$% des Aktivitätsinventars freigesetzt. Die Aktivitätsfreisetzung aus $NaNO_3$-haltigen MAW-Bi-

tumenprodukten (175 l-Einsatztrommel) bei thermischer Belastung ist deutlich höher, da es durch den $NaNO_3$-Gehalt der Produkte nach einer Induktionsperiode von ca. 20 Minuten zu einer exothermen Reaktion zwischen dem Bitumen und dem $NaNO_3$ kommt, die zum Abbrand des Bitumens unter heftiger Aerosolbildung führt. Die Na-Verluste betragen ca. 32% und die Pu-Verluste, abgeleitet aus den Ergebnissen von Laborversuchen mit Eu- und Pu-haltigen Proben und Eu-haltigen Proben in Originalgröße betragen lediglich max. 15%, selbst bei vollständigem Abbrand.

Für alle durchgeführten Untersuchungen mit Proben in Originalgröße konnte gezeigt werden, daß die Auswirkungen der betrachteten Belastungsfälle durch eine zusätzliche Verpackung (Betonabschirmung) deutlich verringert bzw. vollständig vermieden werden können.

Literatur

/1/ P. Brennecke, E. Warnecke
Waste Acceptance Requirements: Procedure and Basic Data
International Seminar on "Radioactive Waste Products - Suitability for Final Disposal"
Jülich, 10. - 13. Juni 1985
Juel-Conf-54 S. 497

/2/ H.-P. Berg, D. Ehrlich, H. Illi, B. Thomanske
Requirements on Radioactive Waste derived from the Safety Analysis for the Repository in the Konrad Iron Ore Mine under Normal and Incident Conditions during the Operational Phase
International Seminar on "Radioactive Waste Products - Suitability for Final Disposal"
Juel-Conf-54 S. 512

/3/ Projekt Sicherheitsstudie Entsorgung
Abschlußbericht, HMI
Berlin, Januar 1985

/4/ Plan Endlager für radioaktive Abfälle, Kurzfassung
Schachtanlage Konrad, Salzgitter
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Oktober 1983

/5/ P. Johnsen, P. Vejmelka, R. Köster, H. Brunner
Activity release from waste packages containing LL and IL waste forms under mechanical and thermal stresses.
Waste Management 1985
März 24-28, 1985, Tucson, Arizona, USA

/6/ W. Kluger, P, Vejmelka, R. Köster
Investigation of activity release from bituminized intermediate level waste forms under thermal stresses
International Symposium on the conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal IAEA, Utrecht, 21-25 June, 1982

/7/ W. Kluger, W. Hild, R. Köster, G. Meier, H. Krause
Bituminierung radioaktiver Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken
KfK 2975 (1980)

Tabelle 1: Zusammensetzung der Bitumenproduktproben für Abbrandversuche

Proben für aktive Laborversuche (Gew.-%)		Proben für inaktive Versuche (Gew.-%)	
Bitumen R 85/40	60,0	Bitumen B 15	60,0
$NaNO_3$	25,1	$NaNO_3$	39,8
anorg. Schlämme +)	10,7	Eu_2O_3	0,2
PuO_2	4,2		
Bitumen R 85/40	60,0		
$NaNO_3$	35,8		
PuO_2	4,2		

+) Die anorganischen Schlämme enthalten:

$CaSO_4$, CaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$, ZrO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und $K_2Ni/Fe(CN)_6/$

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse der aktiven/inaktiven Laborversuche und der inaktiven Feldversuche beim Abbrand von Bitumen/$NANO_3$-Produkten (Durchschnittswerte)

Bitumenprodukt (Gew.-%)	Versuchsbedingungen	Massenverlust	Pu/Am/Eu-Verlust	Na-Verlust
$NaNO_3$ 25,1 anorg. Schlamm 10,7 PuO_2 4,2 Bitumen R85/40 60,0	DTA-Apparatur Aufheizgeschw. 10°C/min 30 min bei 900°C	72,5 ± 0,2	3,8 ± 2 (Pu) kein Am-Verlust festgestellt	–
$NaNO_3$ 35,8 PuO_2 4,2 Bitumen R85/40 60,0	wie oben angegeben	79,1 ± 1	13,8 ± 1,6 (Pu) 14,4 ± 2,4 (Am)	–
$NaNO_3$ 36,0 Eu_2O_3 4,0 Bitumen B15 60,0	wie oben angegeben	77 ± 1,4	7,9 ± 3,9 (Eu)	21,8 ± 4,9
$NaNO_3$ 39,8 Eu_2O_3 0,2 Bitumen B15 60,0	wie oben angegeben	78 ± 1	5,9 ± 3,7 (Eu)	16,3 ± 4,5
$NaNO_3$ 39,8 Eu_2O_3 0,2 Bitumen B15 60,0	Feldversuche 30 min Ölfeuer	74 ± 1,5	8 ± 1 (EU)	32 ± 3

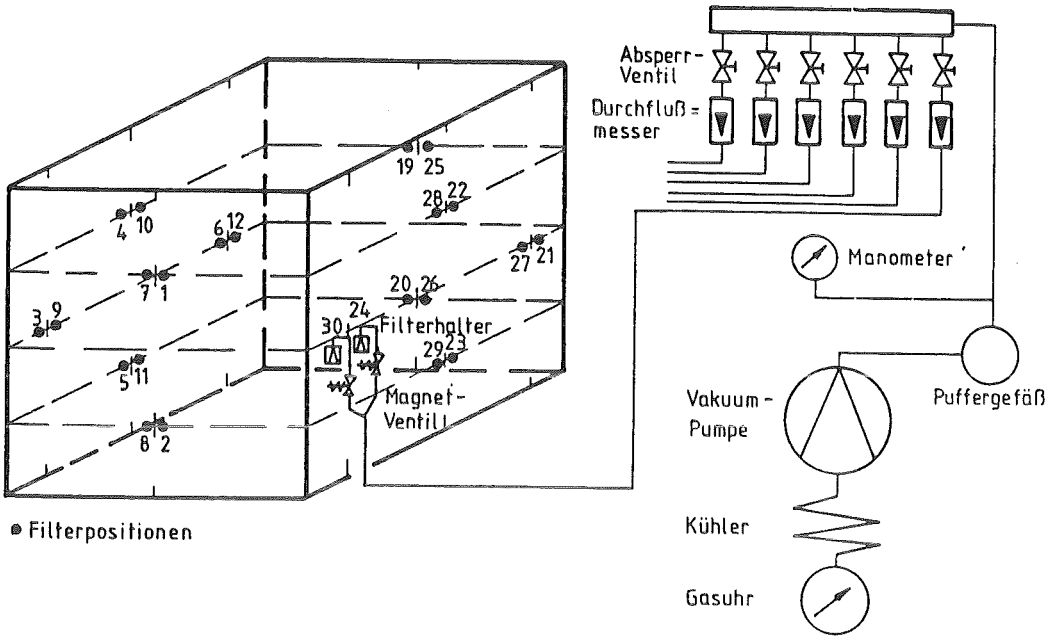


Abb. 1 Schema der Versuchsanordnung zur Ermittlung der Staubfreisetzung aus Zement-Abfallgebinden bei mechanischer Belastung (200 l-Rollsickenfaß)

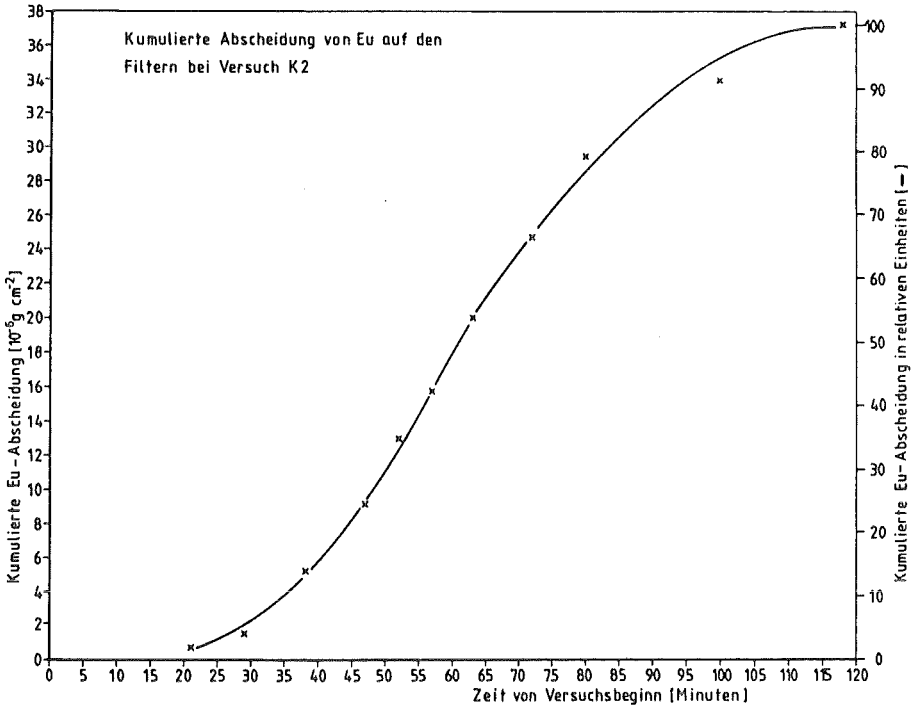


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der kumulierten Eu-Freisetzung aus Bitumen/$NaNO_3$-Produkten (175 l-Einsatztrommel) im Brandfall

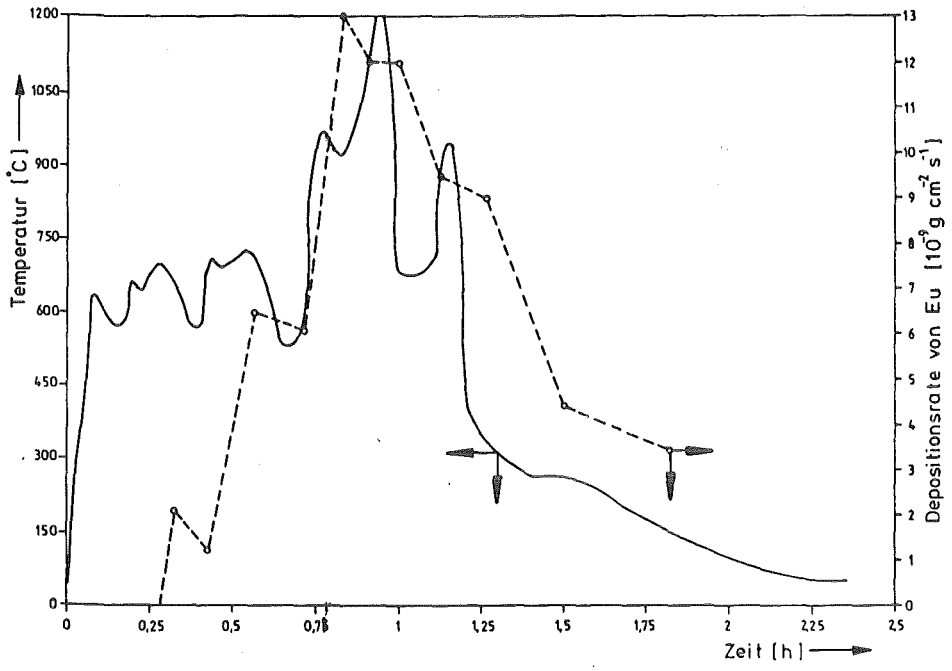


Abb. 3 Zeitabhängigkeit der Eu-Abscheidung auf den Filtern und der Temperatur an der Faßoberfläche beim Brand des Bitumen/$NaNO_3$-Produkts

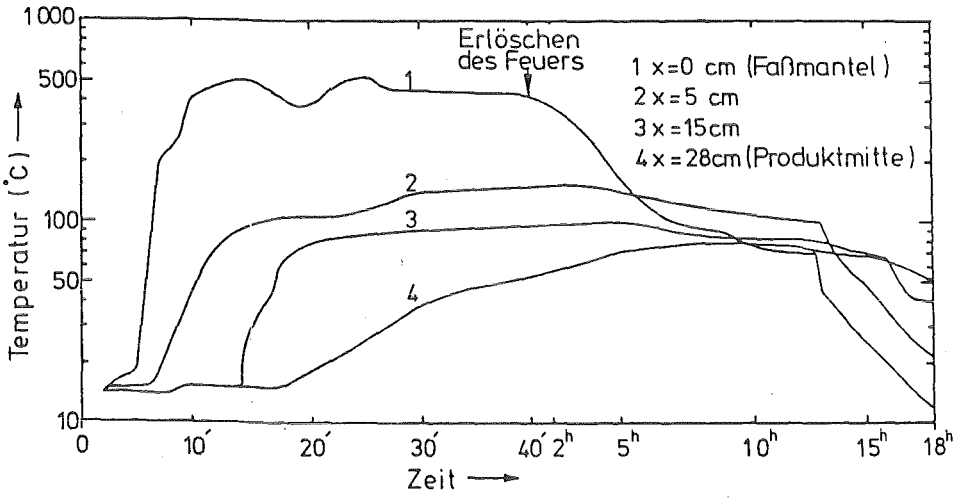


Abb. 4 Zeitlicher Verlauf der Temperaturverteilung im Zementprodukt beim Brandversuch (200 l-Rollsickengebinde)

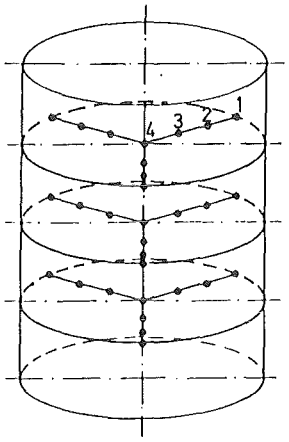


Abb. 5 Anordnung der Thermoelemente im Zementprodukt

Arbeiten zur Waste - Charakterisierung

E. Mainka, W. Coerdt, F. Geyer, W. König, H. G. Müller,
M. Unger und H. Wertenbach

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

1. Einleitung

Vor dem Verfestigungsprozeß soll der anfallende Waste des Kernbrennstoffkreislaufes charakterisiert werden. Das ist aus folgenden Gründen notwendig: Zum einen muß im Zusammenhang mit der Spaltstoffkontrolle der Brennstoffgehalt im Material ermittelt werden, zum anderen ist die Kenntnis der Zusammensetzung zur Beurteilung der verfestigten Proben und deren Verhalten während der Endlagerung notwendig.
Im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums werden deshalb Arbeiten zur Wastecharakterisierung durchgeführt.

2. Beschreibung der Aufgabenstellung

In MAWC - Proben der WAK sollten die in den Tabellen 1 und 2 aufgelisteten Analysenelemente quantitativ bestimmt werden. Die gefragten Kationen in Tabelle 1 werden bis auf das Tc bereits routinemäßig analysiert, wobei verschiedene Arbeitstechniken zur Verfügung stehen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit haben wir eine einfache emissionsspektroskopische Tc-Bestimmungsmethode entwickelt, über die berichtet werden soll.

Analysen-element	Analysenmethoden
U	Isotopenverdünnungsaly. ICP,RFA
Pu	Isotopenverdünnungsaly.
Fe	AAS, ICP
Na	AAS, Ionenchrom
Tc	ICP, Polarog. Radiochem.

Tab. 1: Analysenmethoden zur Kationenbestimmung im MAW

Der Schwerpunkt der Arbeiten lag bei der Erarbeitung von Analysentechniken für die geforderten Anionen. Hier standen sehr arbeitsintensive Analysenverfahren [1] bzw. noch keine Meßmethoden bereit, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist.

Analysen-element	alte Meßmethode	neue Meßmethode
F^-	ionensensitiv Elektrode	Ionen-chromatographie
Cl^-	ionensensitiv Elektrode	Ionen-chromatographie
SO_4^{2-}	$BaSO_4$-Fällung Gravimetrie	Ionen-chromatographie
NO_3^-	Reduktion—NH_4 Spektralphotometrie	Ionen-chromatographie
PO_4^{3-}	Komplexbildung mit Molybdat-Ionen Spektralphotom.	Ionen-chromatographie
Oxalat	———	Ionen-chromatographie
EDTA	———	HPLC

Tab. 2: Analysenmethoden zur Anionenbestimmung im MAW

Wir haben zunächst den Einsatz der Ionenchromatographie für diese Aufgabe getestet. Außerdem wurde ein Verfahren entwickelt, das die Bestimmung von EDTA in dem sehr komplexen System, wie es der MAW darstellt, ermöglicht.

3. Beschreibung der neu entwickelten Analysenmethoden

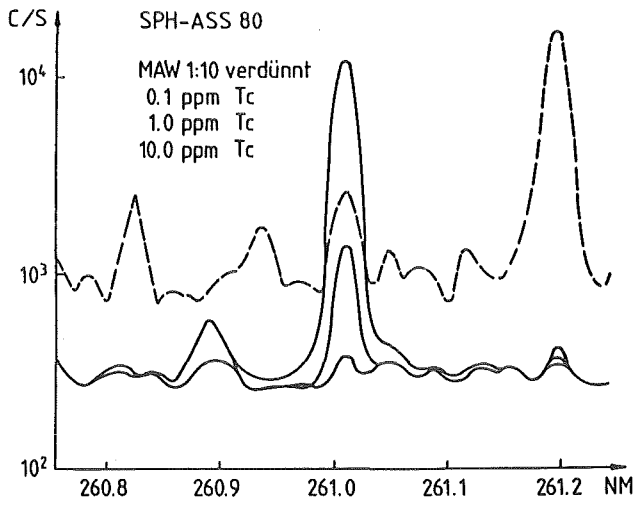
3.1 Die emissionsspektroskopische Tc-Analyse

Wie bereits an anderer Stelle berichtet [2], kann Tc bis in den ppm-Bereich mit Hilfe der Emissionsspektroskopie nach Anregung in einem Argon-Plasma (ICP-OES) bestimmt werden. Nachdem die Hauptnachweislinien ermittelt waren, mußte geprüft werden, inwieweit die Tc-Bestimmung direkt im MAW ohne chemische Abtrennung möglich ist. Um in einer α-Box die Analyse durchführen zu können, wurde das Probenmaterial 1 : 10 verdünnt. Die optimalen Arbeitsbedingungen faßt Tabelle 3 zusammen.

Probenmaterial: Plasma Generator: Anregungsenergie:	MAW 1:10 verdünnt Linn 4 KW 27,12 MHz 1,7 KW net
Plasmagasfluß: Plasmagas: Trägergas:	 12l/min Ar 1l/min Ar
Zerstäuber: Probenverbrauch:	Babbington (modifiziert nach Weers) 1ml/min (mit Pumpe)
Plasmabrenner: Spektrometer:	Quarzrohre (Greenfield-system) 0,6m Gitterspektrometer Gitter=2400 Strich/mm
Tc- Wellenlänge: Integrationszeit:	260,99 nm 10 sec.

Tab. 3: Arbeitsbedingungen für die Tc - Analyse

Ein entsprechendes Spektrum, das so gewonnen wurde, ist neben den Eichspektren in Abbd. 1 dargestellt.



Abbd. 1: Spektrum einer MAW - Probe, 1 : 10 verdünnt

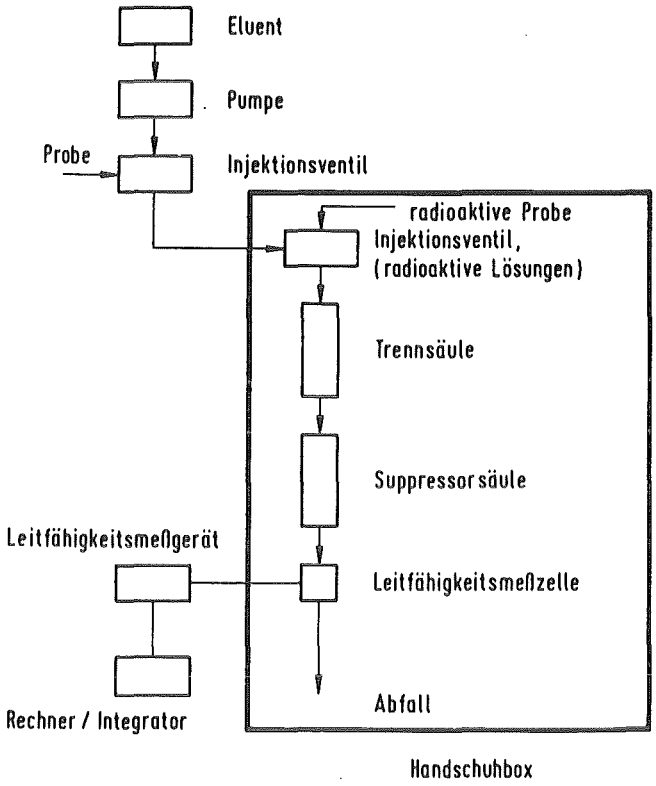
Das MAW-Spektrum zeigt, daß der Untergrund stark angehoben ist, gegenüber den wässrigen Tc-Spektren; d. h., bei den Analysen unbekannter Proben ist immer eine sorgfältige Untergrundmessung notwendig. Unter den gegebenen Bedingungen sind 5 ppm Tc noch nachweisbar.

3.2 Anionenbestimmung in MAW-Proben

Wie eingangs angedeutet, ist für die Abfallbehandlung auch die Kenntnis der Anionenkonzentrationen von Bedeutung. Vor allem im "Mittelaktiven Waste" (MAW), in dem auch Dekontaminationslösungen gesammelt werden, interessieren unter anderem Komplexbildner wie z. B. Oxalat und EDTA. Die Anionenanalyse einer MAW-Probe soll deshalb kurz skizziert werden.

3.2.1 Die Ionenchromatographie als Analysenmethode

Seit der Einführung der modernen Ionen-Chromatographie (IC) als Analysentechnik [3] ist die Bestimmung der Anionen im wässrigen Milieu ganz wesentlich vereinfacht worden. Das Verfahren basiert auf der Auftrennung der Anionen an pellicularen Anionenaustauschern, kombiniert mit der konduktometrischen Detektion der aufgetrennten Spezies.
Um die Leitfähigkeitsmessung nach der Ionenaustauschtrennung durchführen zu können, mußte ein Verfahren entwickelt werden, das die störenden Elektrolyte aus dem Eluat zurückhält. Das wird durch den Einsatz einer zweiten entsprechenden Ionenaustauschersäule ermöglicht, die der analytischen Trennsäule nachgeschaltet ist (vgl. Abbd. 2).
Für eine Anionenanalyse mit $NaHCO_3$ als Eluat werden z. B. eine stark basische Austauschersäule in der HCO_3^- Form für den Trennschritt und ein stark saures Harz in der H^+-Form kombiniert. Unter diesen Bedingungen werden Na^+-Ionen gegen H^+-Ionen in der zweiten, der sogenannten "Suppressor-Säule" ausgetauscht, so daß das Eluat primär aus H_2CO_3 besteht. Die Anionen der Probe werden in Säuren überführt und als solche dem Detektor zugeführt. Detaillierte Angaben finden sich in entsprechenden Monographien [4,5].
Die Beispiele der diskutierten Multielement-Arbeitstechniken zeigen, daß diese Verfahren gerade bei hochaktivem Probenmaterial vorteilhaft einsetzbar sind. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die geringe Probenpräparation - meistens genügt ein Verdünnungsschritt -, wodurch die Arbeit unter den erschwerten Bedingungen ganz wesentlich vereinfacht ist.



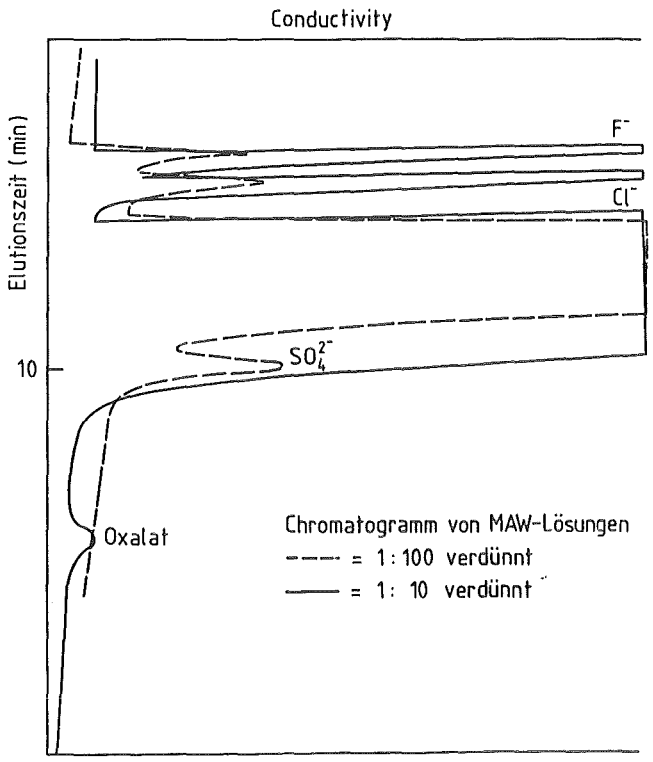
Abbd. 2: Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen

Bisher wurden Fluorid und Chlorid in den verschiedensten Waste-Proben routinemäßig analysiert. Jetzt sollten noch Phosphat, Sulfat und Oxalat bestimmt werden, wobei der hohe Nitratgehalt im MAW berücksichtigt werden mußte. Die erarbeiteten Meßbedingungen faßt Tabelle 3 zusammen.

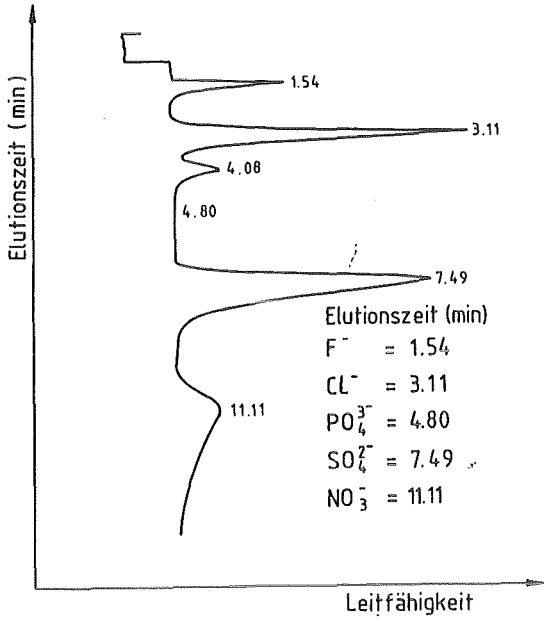
Apparatur:	Ion Chromatograph D10 Dionex
Trennsäule:	4x50 mm Fast Run Anion Concentrator AG3 [AG2] 4x250 mm Fast Run Anion Separator AS3 [AS2]
Suppressor:	9x100 mm Anion Suppressor ASC2
Eluent:	0.003M $NaHCO_3$ [0.002n NaOH] 0.0024 M Na_2CO_3 [0.003 Na_2CO_3]
Durchfluß:	2.7 ml/min
Detektor:	Leitfähigkeitsdetektor 100 µS Vollausschlag

Tab. 3: Arbeitsbedingungen für die Anionenanalyse

Die nachfolgenden Abbildungen 3 und 4 zeigen die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Analysendiagramme. Man sieht in Abbd. 3, daß bei einer Verdünnung des MAW von 1 : 10 der Sulfatpeak vom Nitratpeak überdeckt wird und daß außerdem die Fluorid- und Chloridkonzentrationen so hoch sind, daß sie nicht einwandfrei bestimmt werden können. Auch der Phosphatpeak, der vor dem Nitratpeak liegt, ist unter diesen Bedingungen nicht zu detektieren. Verwendet man für die verdünnte MAW (1 : 100) Probe die Trennsäule AS2 bei der aufgrund der Funktionalität am Latex-Material der Säule Nitrat nach dem Sulfat eluiert, so ist unter diesen Bedingungen auch die Phosphatanalyse möglich.



Abbd. 3: Chromatogramme einer MAW - Probe, 1 : 10 bzw. 1 : 100 verdünnt

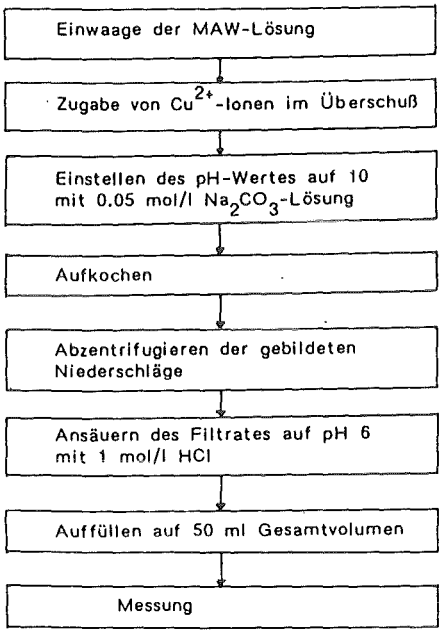


Abbd. 4: Chromatogramm einer MAW - Probe (1 : 100 verdünnt) mit AS2 als Trennsäule

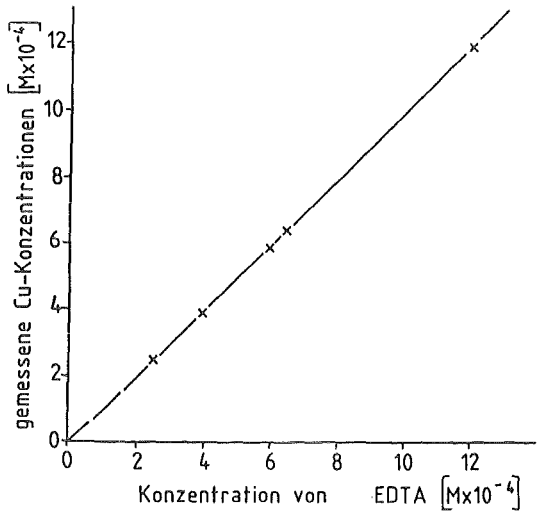
3.2.2 Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie als Analysenmethode für die EDTA - Bestimmung

Um EDTA in der sehr komplexen Matrix quantitativ zu erfassen, muß sichergestellt sein, daß EDTA in einem einheitlichen Komplex vorliegt. Hier bietet sich der Cu-EDTA-Komplex an, der über den pH-Bereich 5 bis 11 stabil ist. Arbeitet man bei pH 10, so erhält man unter den entsprechenden Bedingungen einen stöchiometrischen Cu-EDTA-Komplex. Die Konzentration des unkomplexierten Kupferions im Gleichgewicht mit $Cu(OH)_2$ ist mit $3 \cdot 10^{-12}$ extrem klein, d. h., daß alles EDTA als Cu-EDTA in der Lösung vorliegt.

Aufgrund dieser Basis ist folgendes Proben-Aufarbeitungs-Schema entwickelt worden:



Analysiert man nach diesem Arbeitsgang das in der Lösung verbleibende Kupfer mit Hilfe einer spektrochemischen Methode (z. B. AAS), so korreliert dieser Wert mit der eingesetzten EDTA-Konzentration, die einem MAW-Simulat zugesetzt worden war. Die Eichfunktion geht außerdem durch den Nullpunkt. Wir haben somit ein Indiz, daß in der sehr komplexen MAW-Matrix alles EDTA an das Kupfer gebunden ist. Das zeigt Abbd. 5



Abbd. 5: Eichfunktion: Cu/ EDTA

Aufgrund dieses Ergebnisses steht eine indirekte EDTA-Bestimmungsmethode zur Verfügung.

In einem weiteren Schritt haben wir dann ein direktes Verfahren entwickelt. Die Analyse beruht auf der Detektion der UV-Absorption des Cu-EDTA-Komplexes bei λ = 260 nm nach dessen säulenchromatographischer Trennung durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie von der Matrix.

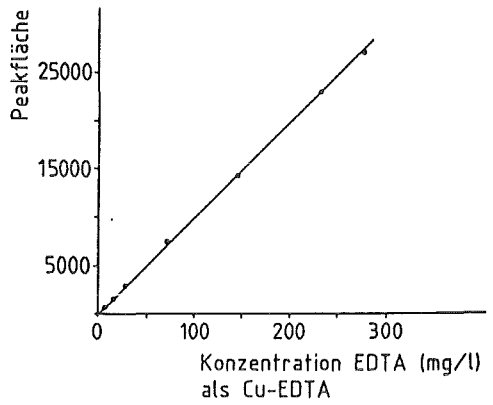
Zur Ausarbeitung der HPLC-Meßtechnik wurden verschiedene stationäre und mobile Phasen auf ihre Eignung untersucht. Tab. 4 faßt die getesteten Systeme zusammen. Die EDTA bzw. die Cu-EDTA-Bestimmung war mit allen Systemen möglich.

stationäre Phase	mobile Phase
Aminophase Nucleosil-5NH_2	0.05 mol/l KH_2PO_4 (pH 6.0)
stark basischer Anionenaustauscher Partisil SAX	0.05 mol/l KH_2PO_4 (pH 6.0)
Reversed Phase LiChrosorb RP-8	0.015 mol/l TBA* in 0.05 mol/l KH_2PO_4 (pH 6.5)

*TBA = Tetrabutylammoniumhydroxid

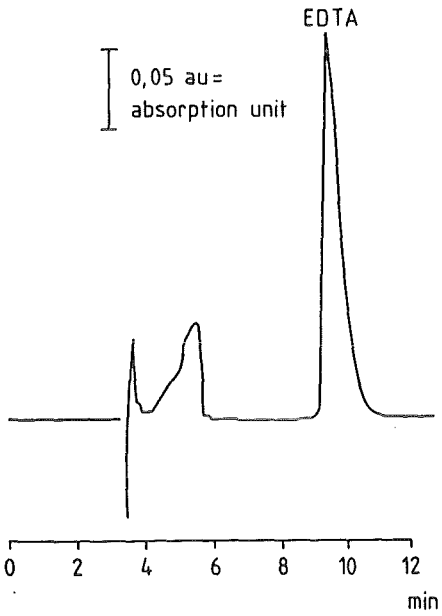
Tab. 4: Aufstellung der verwendeten stationären und mobilen Phasen für die EDTA-Bestimmung

Eine entsprechende Eichfunktion der direkten Cu-EDTA-Bestimmung mit Hilfe der HPLC ist in Abbd. 6 dargestellt.



Abbd. 6: Eichfunktion für die EDTA-Bestimmung im MAW

Ein EDTA-Chromatogramm einer MAW-Simulatprobe zeigt Abbd. 7.



Abbd. 7: Chromatogramm einer EDTA - Analyse in MAW - Simulat (HPLC)

Nachdem nun für die gefragten Analysenelemente Arbeitstechniken zur Verfügung standen, ist eine Serie von realistischen MAW-Proben analysiert worden.

Die Analysenergebnisse faßt die nachfolgende Tabelle zusammen.

Analysen-element	Konzentrations-bereich (g/l)	mittlere rel. Standardabweichg. [%]
F^-	0.3 - 0.5	2.2
Cl^-	0.8 - 2.6	6.5
SO_4^{--}	2.0 - 10.9	3.0
NO_3^-	200.0 - 350	3.0
PO_4^{---}	< 0.5	5.0
Oxalat	< 0.5	10.0
EDTA	< 0.1	4.0
Na	30 - 50	5.2
Fe	$1 \cdot 10^{-2}$ - 2	8.0
Tc	$< 5 \cdot 10^{-3}$ - $7 \cdot 10^{-3}$	10.0
U	2.6 - 7.6	3.0
Pu	$8 \cdot 10^{-4}$ - $9 \cdot 10^{-3}$	8.0

Tab. 5: Zusammenfassung der Analysenergebnisse von 20 MAW-Proben

4. Diskussion der Ergebnisse

Um die Richtigkeit der Analysenergebnisse zu testen, sind stichprobenmäßig Vergleichsmessungen mit alternativen Meßtechniken durchgeführt worden. Die Übereinstimmung der Meßdaten lag innerhalb von < 10 % und war in der Mehrzahl der Fälle innerhalb der angegebenen Analysenfehler. Die Leistungsfähigkeit der erarbeiteten Analysenverfahren konnte so demonstriert werden. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der Ionenchromatographie gegenüber den alternativen Verfahren ist, daß für die geforderten 6 Anionen 200 bis maximal 400 µl Probenmaterial genügen, da es sich hier um ein Multielement-Verfahren handelt. Wichtig ist auch die geringe Probenpräparation - meist genügt ein Verdünnungsschritt. Das bedeutet nicht nur einen enormen Zeitgewinn (Stunden gegenüber Tagen) - bei hochaktivem Probenmaterial hat das vor allem eine geringere Strahlenbelastung des Laborpersonals zur Folge.

Diese aufgezeigten Vorteile treffen selbstverständlich auch für die vereinfachte Tc-Analyse zu.

Wenn in analysierten MAW-Proben PO_4^{3-} und Oxalat nicht nachgewiesen werden konnten, so kann unter Umständen die Probenverdünnung dafür verantwortlich gemacht werden, da die uns angelieferten Proben bereits 1 : 100 verdünnt waren. Allerdings lassen weiterführende Untersuchungen vermuten, daß in dem sehr komplexen MAW-System Oxalat nicht stabil ist. Für EDTA haben wir bereits Messungen, die ebenfalls in diese Richtung laufen. An der Aufklärung der Frage, wieweit die Komplexbildner im System stabil sind und zu welchem Endprodukt sie zerfallen, wird zur Zeit gearbeitet.

5. Literatur

1) P. De Regge, R. Boden, D. Huys, F. Lievens, L. Vandevelde International Conf. on Analytical Chemistry in Nuclear Technology Karlsruhe, June 3 - 6 (1985).

2) E. Mainka, W. Coerdt, F. Geyer, W. König, H. G. Müller, S. Weis Unveröffentlichter Bericht, KfK - IRCH (1984).

3) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Baumann: Analy. Chem. 47, 1801 (1975).

4) J. S. Fritz, D. T. Gjerde, C. Pohland: Ion Chromatography Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg (1982).

5) J. Weiß: Handbuch der Ionenchromatographie, Herausgeber: Dionex GmbH.

Weiterentwicklung der Methoden zur Berechnung des nuklearen Inventars abgebrannter Kernbrennstoffe im KfK

C.Broeders, H.W.Wiese
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

1. Einleitung

Die Arbeiten zur theoretischen Bestimmung des nuklearen Inventars abgebrannter Reaktorbrennstoffe wurden im Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (INR) des KfK als Beiträge zum PWA im Jahre 1975 aufgenommen. Die Fragen nach berechneten quantitativen Angaben zum Uran und Plutonium nach erfolgter Bestrahlung, zur Radioaktivität und zur Wärmefreisetzung sowie zur Neutronen- und Gammastrahlung im bestrahlten Brennstoff und im Abfall nach der Wiederaufarbeitung waren bis zu diesem Zeitpunkt überwiegend mit der frühen Version des Rechenprogramms ORIGEN beantwortet worden. Den Benutzern der auf diese Weise einfach und in großer Zahl produzierten Daten war dabei nicht immer bewußt, daß diese Daten oft nur orientierenden Charakter hatten: die eingebauten und benutzten nuklearen Wirkungsquerschnittswerte entsprachen oft nicht den zu berechnenden Reaktoren, waren z.T. veraltet und unzureichend zeitlich gemittelt.
Das im KfK einsetzende eigene Arbeitsprogramm zielte auf die Überwindung dieser Unzulänglichkeiten durch Datenverbesserungen und Erweiterungen des ORIGEN-Programms. Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Überprüfung des im KfK verbesserten Verfahrens und der auf Karlsruher Daten basierenden reaktorkonsistenten Querschnittsdateien durch Vergleich mit experimentellen Nachbestrahlungsanalysen.

Der Stand der im KfK verfügbaren Methoden und Daten zur Vorhersage des Verhaltens von Leichtwasserreaktor-Brennstoff des Jahres 1979 wurde zusammenfassend in /1/ dargestellt. Das zum Einsatz für Leichtwasserreaktorbrennstoff fertiggestellte Rechenprogramm KORIGEN wurde ausführlich mit Angaben zu Referenzbrennstoffen vom Typ BIBLIS in /2/ dokumentiert. Diese Dokumentation zusammen mit der bei ORNL angefertigten Übersetzung ins Englische unterstützte die auf Anfrage vorgenommene Weitergabe des Programms an bisher mehr als zehn externen Stellen, z.B. an USNRC, ORNL, NEA-CPL, KWU, DWK, GRS, NUKEM, PTB u.a.
Parallel zu KORIGEN enstand im ORNL, USA, die verbesserte und erweiterte amerikanische ORIGEN-Version ORIGEN2 /3/.

In diesem Beitrag wird zunächst der jetzige Stand von KORIGEN, seiner Datenbasis und seiner Überprüfung an Messungen umrissen. Dabei wird auch eingegangen auf die kürzlich eingebrachten Verbesserungen im Zusammenhang mit der Neutronenemission im bestrahlten Brennstoff und im verglasten HAW.

Rechenprogramme wie KORIGEN oder ORIGEN2 haben den Nachteil, daß die zugehörigen Dateien effektiver,abbrandabhängiger Wirkungsquerschnitte streng nur für eine beschränkte kleine Anzahl von Reaktoren gelten. Die Dateien werden außerhalb dieser Codes mit aufwendigen Verfahren erzeugt - vgl. z.B. /2/. Insbesondere ist beim Einsatz für Schnelle Reaktoren die Unterschiedlichkeit der Neutronenspektren und damit der effektiven Neutronenwirkungsquerschnitte in den unterschiedlich beladenen Reaktorzonen zu berücksichtigen. Dieser abbrand-(zeit)abhängige Spektraleffekt ist zu beachten auch bei der Behandlung der Plutoniumrückführung und der Aktivierung von BE-Endstücken in Leichtwasser- und in Schnellen Reaktoren.

Die konsequente Erfüllung der Forderung nach Inventarrechnungen mit systemkonsistenten Wirkungsquerschnitten in mehrzonalen Anordnungen führt zu gekoppelten, sukzessiven aufeinanderfolgenden Spektral- und Abbrandrechnungen. Seit ca. 1981 wurde für diesen Zweck das Programmsystem KARBUS, Karlsruher Burnup System, entwickelt. Die Beschreibung der charakteristischen

Eigenschaften von KARBUS und seiner Datenbasis ist ein wichtiger Teil dieses Beitrags zum PWA-Statusbericht.

Anschließend wird ein Überblick über die Ergebnisse neuerer Rechnungen und deren Vergleich mit Messungen zur Plutoniumrezyklierung sowie zur Aktivierung von BE-Kopf- und Fußstücken in Thermischen Reaktoren gegeben. Es folgen einige Angaben zu kürzlichen Inventarrechnungen für einen Schnellen Reaktor vom Typ SNR300, insbesondere zur Genauigkeit der berechneten Nachwärme.

Den Abschluß bildet ein Ausblick auf künftige Untersuchungen.

2. Der Status des Rechenprogramms KORIGEN und seiner Dateien

Das Programm KORIGEN ist ausgetestet und im Einsatz. Anwender im KfK können es selber einsetzen und sich dabei im INR beraten lassen. Spezielle Fragestellungen im Rahmen des PWA werden im INR behandelt, die Ergebnisse werden an die Interessenten, z.B. INE, IHCH, übermittelt. Das Rechenprogramm, einschließlich seiner Dateien, wird auch an externe Stellen weitergegeben.

a) Nukleare Daten

Die zum Programm gehörigen Wirkungsquerschnittsdateien (abbrandabhängig für Aktinidennuklide) sind charakterisiert durch den Reaktortyp (DWR, SWR mit unterschiedlichen Reaktorgittern), den mittleren Entladeabbrand und die dazugehörige Anfangsanreicherung, die Anzahl der Zyklen sowie dadurch, ob es sich um standardmäßigen Uranbrennstoff oder um Brennstoff mit rezykliertem Plutonium handelt.

Es sind z.Zt. 14 Dateien, davon 11 für DWR und 3 für SWR, verfügbar. Die Charakteristiken der im KfK erstellten Dateien für deutsche Reaktoren sind in Tab.1 zusammengestellt.

Typ	Anreicherung U235 (w/o)	Abbrand (GWd/tSM)	Bezeichnung
BIBLIS B	3.2	33	33P3U KfK BIB
BIBLIS B	3.4	36	36P3U KfK BIB
BIBLIS B	3.6	40	40P3U KfK BIB
KWO	3.13	30	30P3U KfK KWO
KWO	3.0	38	38P3U KfK KWO
KWO	2.83	38	38P3U KfK KWO

Tab.1: KORIGEN-Datensätze für deutsche Druckwasserreaktoren

Zerfallsdaten der Radionuklide wie Halbwertszeiten und nuklidspezifische Wärmefreisetzungen (Q-Werte) sowie Wirkungsquerschnittsdaten für Spaltprodukte und Strukturmaterialien wurden aus ORIGEN2 übernommen. Auf Verbesserungen in KARBUS bezüglich der Querschnittserstellung sei schon hier hingewiesen.
Die Aktiniden-Dateien für Inventarrechnungen mit KORIGEN wurden auf der Basis der Karlsruher Kerndatenbibliothek KEDAK4 /19/ erstellt. Neben den Hauptisotopen von Uran und Plutonium $^{235,238}U$ und $^{239,240,241}Pu$, deren Daten an kritischen Anordnungen und auch an Nachbestrahlungsuntersuchungen (siehe unten) getestet wurden, sind die sog. "Minor Actinides", das sind die Schwermaterialisotope von U,Pu, Am und Cm mit Ausnahme der genannten Hauptisotope, wichtig für die Bestimmung der kurz- und mittelfristigen Neutronenstrahlung (aus $^{242,244}Cm$) und insgesamt der Langzeiteigenschaften des Abfalls.
Der Status der Daten der "Minor Actinides" im internationalen Vergleich vor dem Hintergrund der Bedeutung dieser Nuklide im nuklearen Brennstoffkreislauf Thermischer und Schneller Reaktoren wurde kürzlich von Küsters analysiert /4/. Das Ergebnis dieser Analyse läßt sich wie folgt zusammenfassen.

Die bisher vorhandene Unsicherheit in der Vorhersage der Entstehung von ^{236}Pu (aus dem ^{232}U und schließlich das stark γ-aktive ^{208}Tl entsteht) über den (n,2n)-Prozeß an ^{236}Np ist beseitigt. Die Daten für den Neutroneneinfang in ^{241}Am zur Berechnung des Aufbaus von ^{242}Cm sind genau genug bekannt. Die für Thermische Reaktoren noch vorhandene Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Resonanzintegral für den Neutroneneinfang im ^{243}Am (Bildung von ^{244}Cm) kann wahrscheinlich durch eine sorgfältige Neuvermessung behoben werden. Für Schnelle Reaktoren können die Daten für den Neutroneneinfang in ^{243}Am als genau genug angesehen werden. Insgesamt können damit die wichtigsten bisher vorhandenen Unsicherheiten in den Daten der "Minor Actinides" für praktische Brennstoffkreislaufrechnungen als beseitigt betrachtet werden.

b) Überprüfung der Aktiniden-Daten an Nachbestrahlungsuntersuchungen

Die Überprüfung der Wirkungsquerschnittsdaten für Inventarrechnungen einschließlich der Daten der Hauptaktiniden erfolgte durch Vergleich von berechneten und in Nachbestrahlungsanalysen gemessenen Nuklidkonzentrationen in der Regel jeweils bezogen auf den Zeitpunkt der Entladung des Brennstoffs aus dem Reaktor. Die Ergebnisse dieses Vergleichs, der für Brennstoffe aus unterschiedlichen Thermischen Reaktoren mit unterschiedlichen Abbränden und auch für hochabgebrannten Brennstoff aus dem Schnellen Reaktor KNKII vorgenommen wurde, sind ausführlich in /2/ sowie - für KNK-Brennstoff - in /5/ dokumentiert. Eine gestraffte Übersicht kann man in /4/ finden. Zur Vermittlung eines Eindrucks von der überwiegend guten Übereinstimmung von Rechnungen und Messungen sind einige Vergleiche in den Abb. 1 bis 6 wiedergegeben. Die Abbildungen sind selbsterklärend, die hier dargestellten Messungen stammen aus Batch- und Pelletanalysen an KWO- und TRINO-Brennstoff. Zu den Vergleichen sei folgendes angemerkt: Für ^{236}U und ^{240}Pu liegt eine leichte Unterschätzung durch die Rechnung vor. Bei ^{239}Pu streuen die Meßpunkte, nimmt man die routinemäßig gemessenen WAK-Werte aus, um etwa 3% und

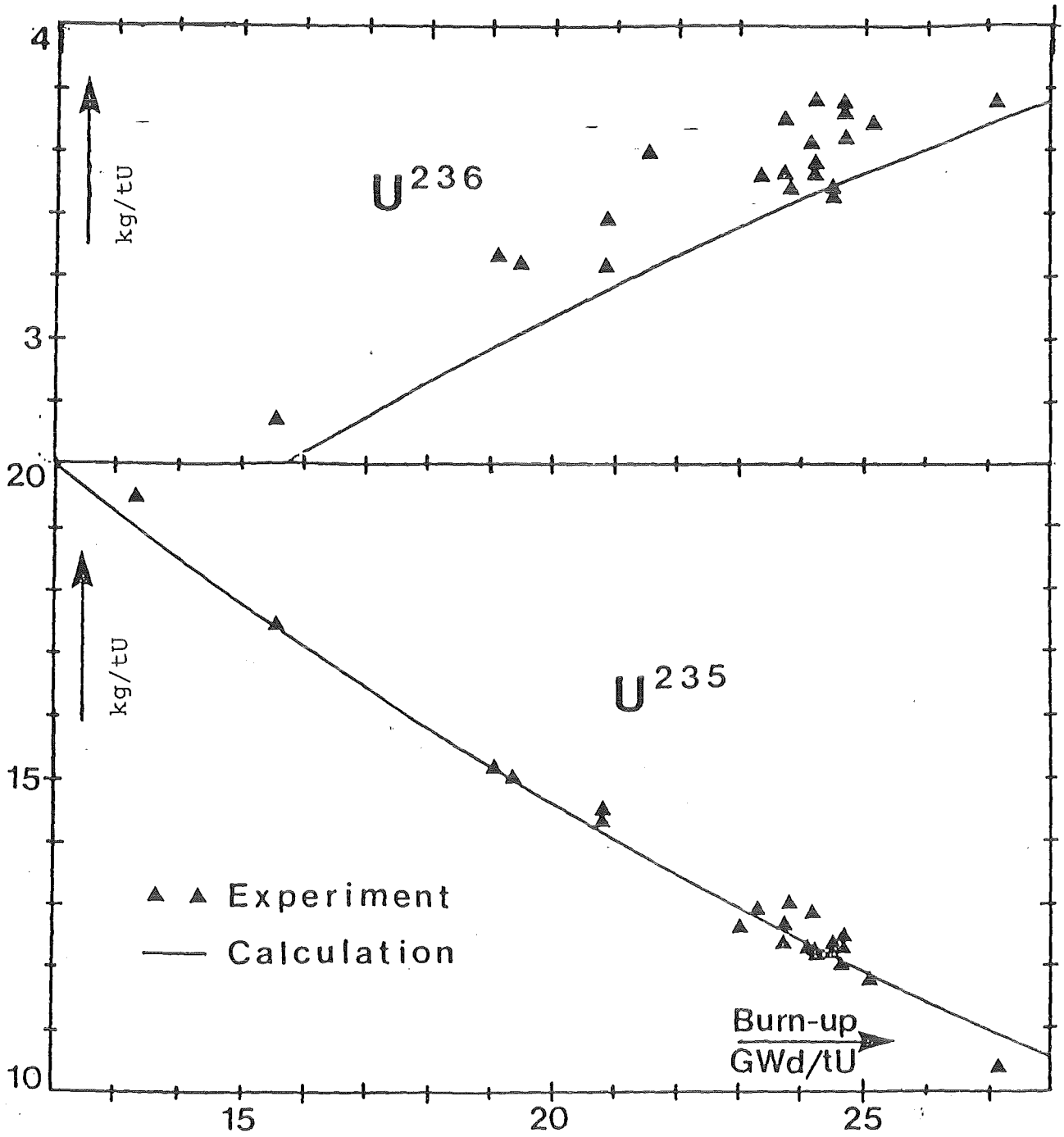


Abb. 1: Isotopenkonzentrationen von $^{235,236}U$ in bestrahlten DWR-TRINO2-Pellets

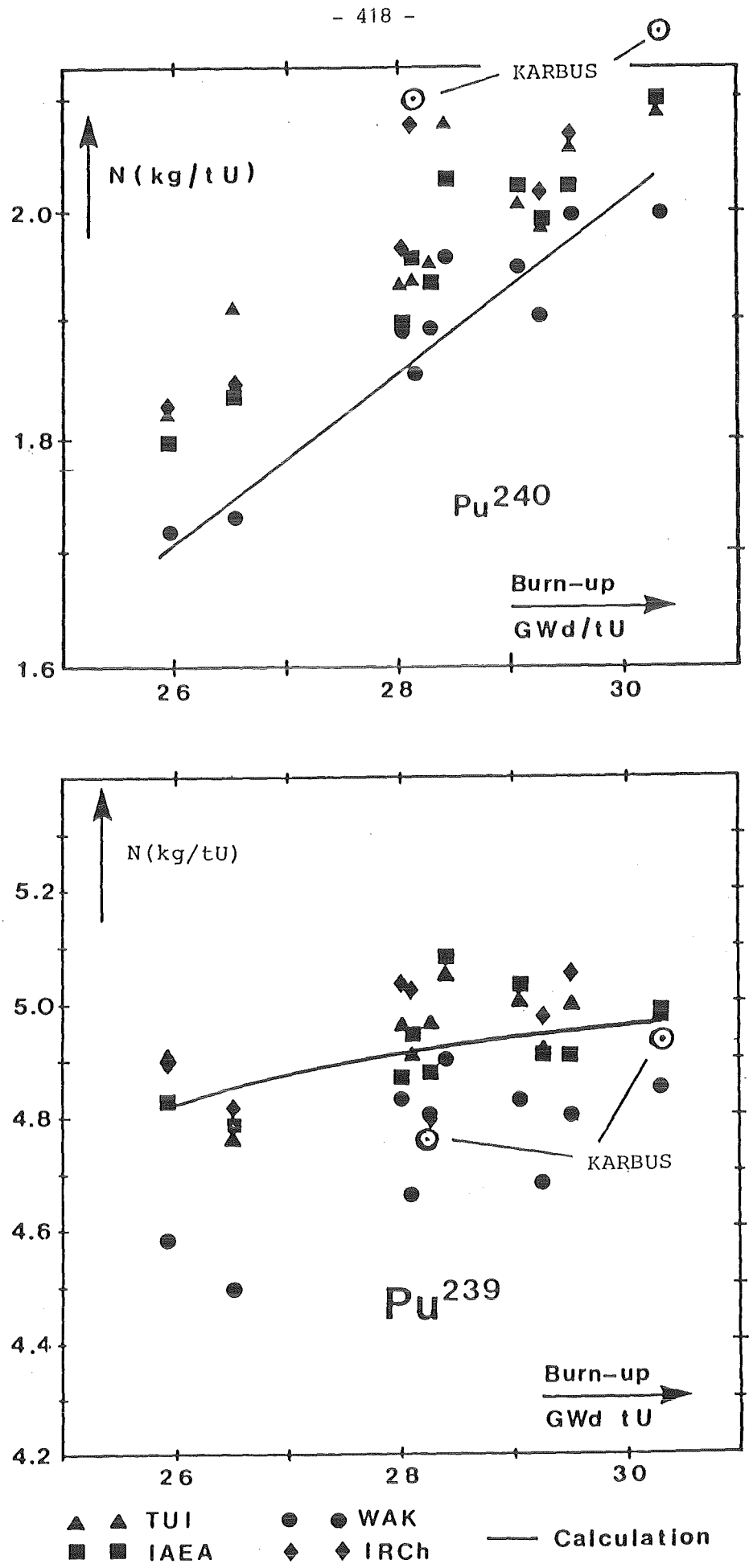
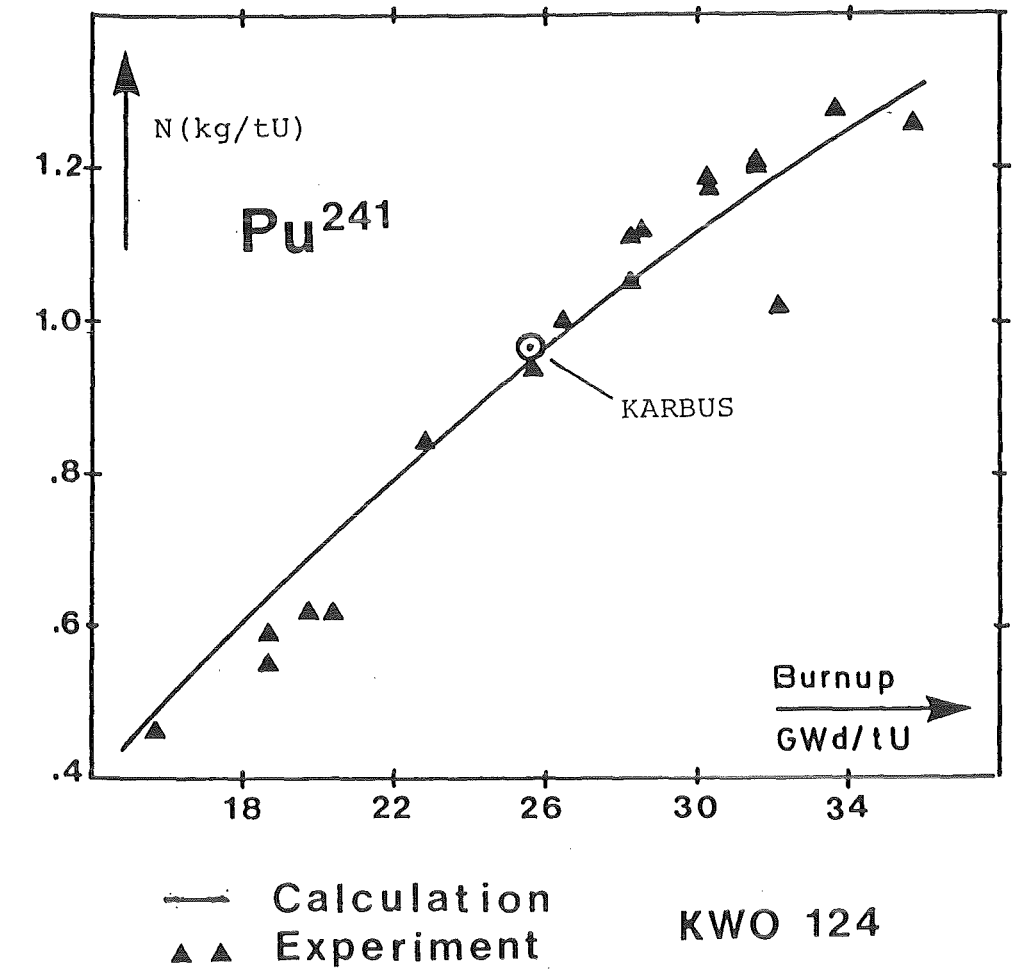


Abb. 2: Isotopenkonzentrationen von $^{239,240}Pu$ in bestrahlten DWR-KWO-Batches



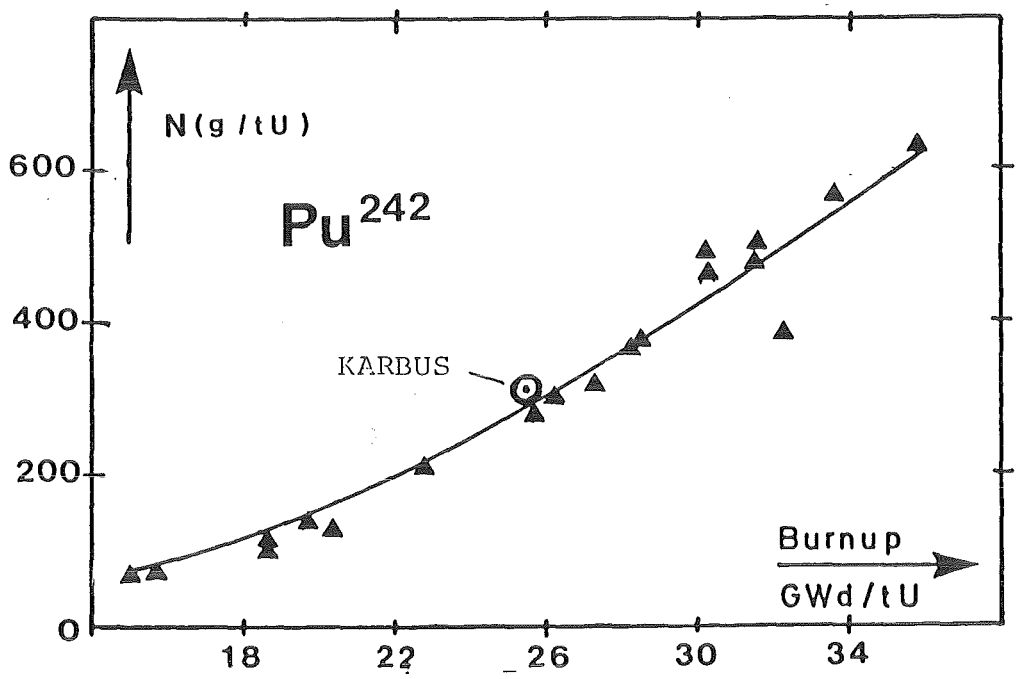
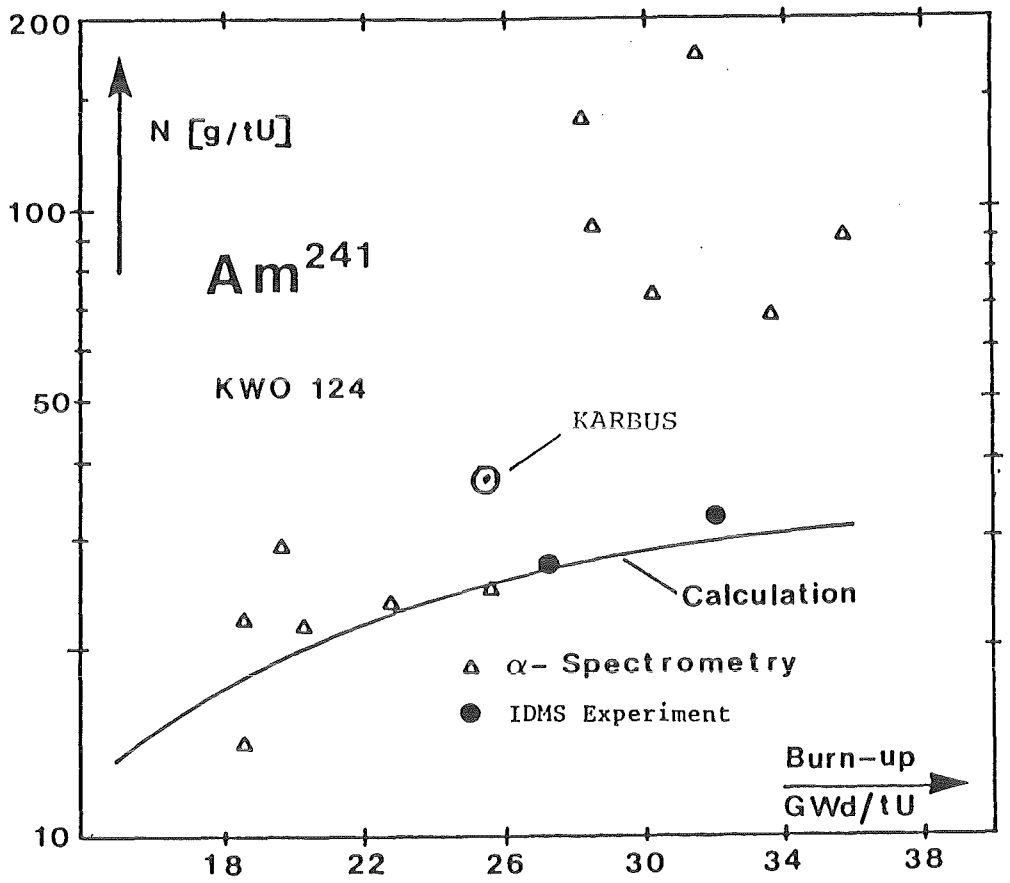


Abb. 3: Isotopenkonzentrationen von $^{241,242}Pu$ in bestrahlten DWR-KWO-Pellets



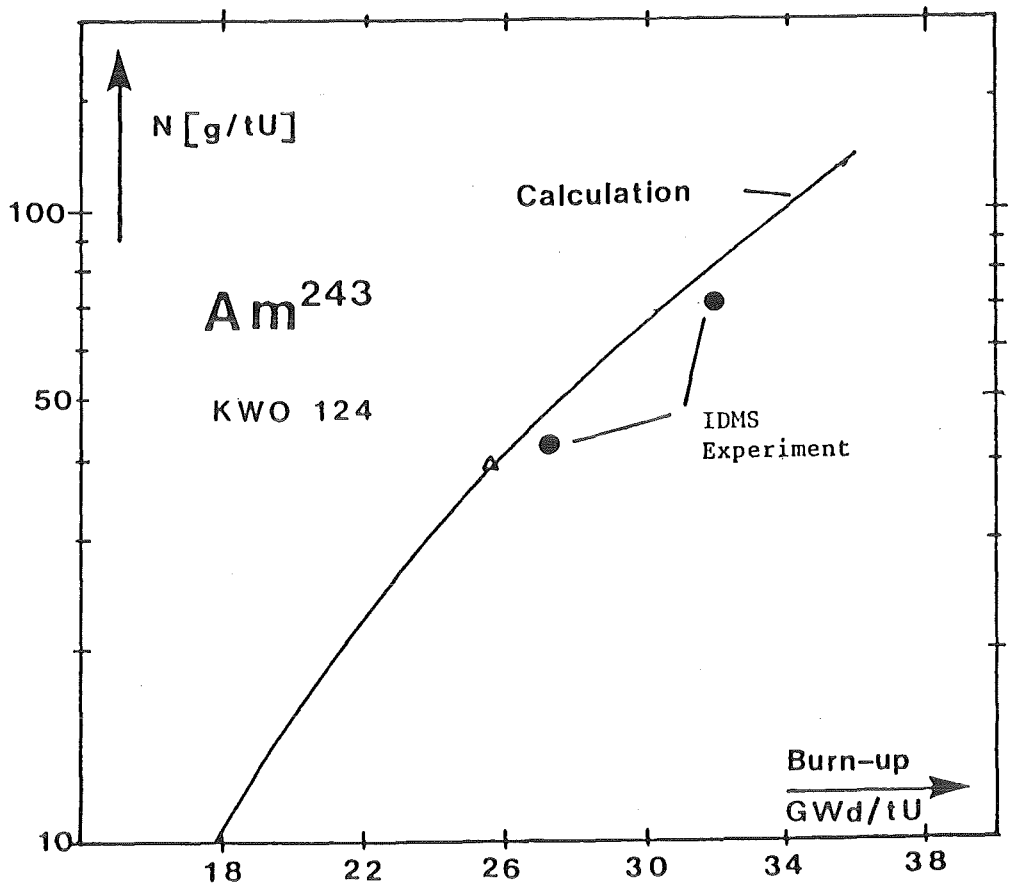


Abb. 4: Isotopenkonzentrationen von ^{241,243}Am in bestrahlten DWR-KWO-Pellets

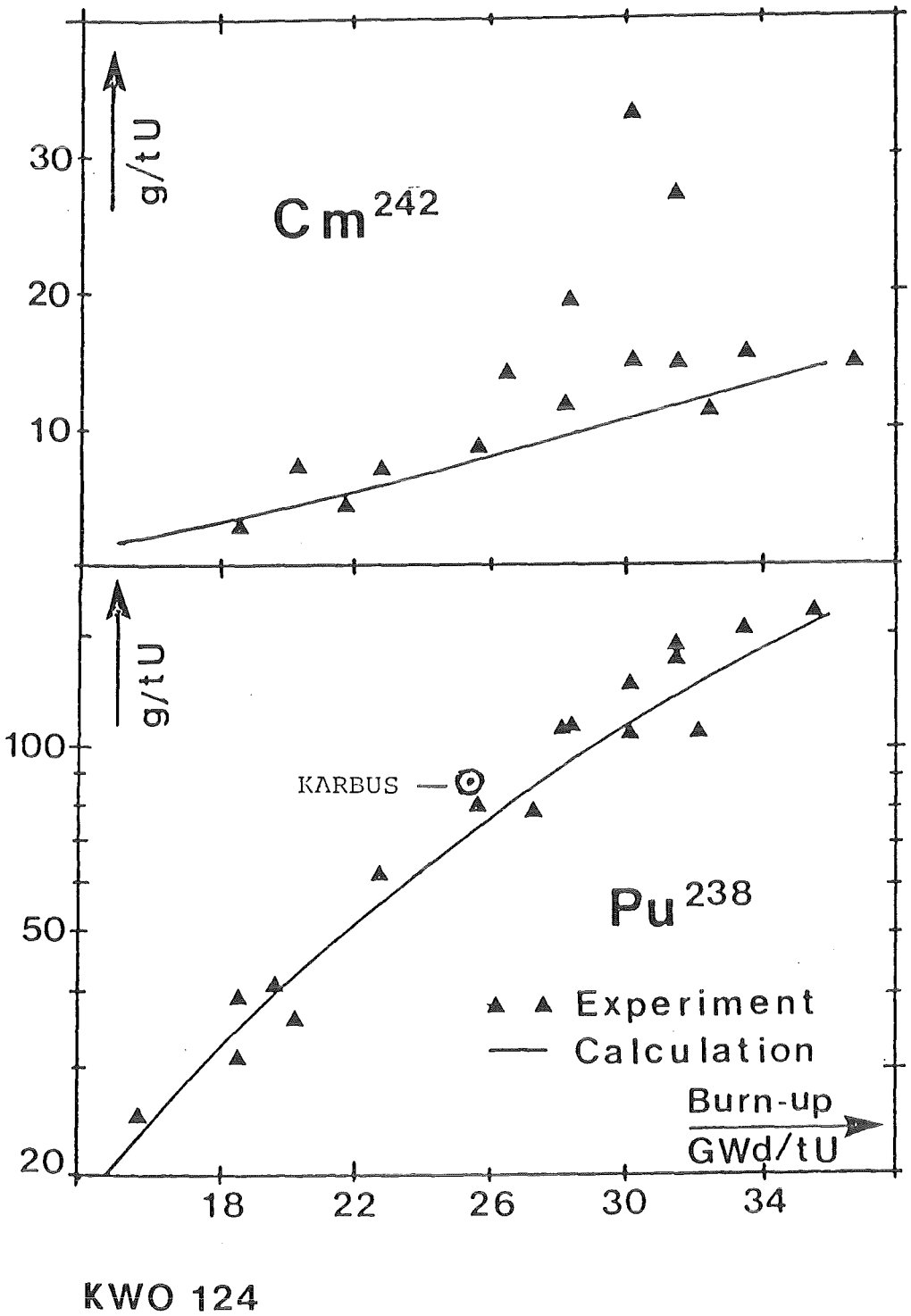


Abb. 5: Isotopenkonzentrationen von ^{238}Pu und ^{242}Cm in bestrahlten DWR-KWO-Pellets

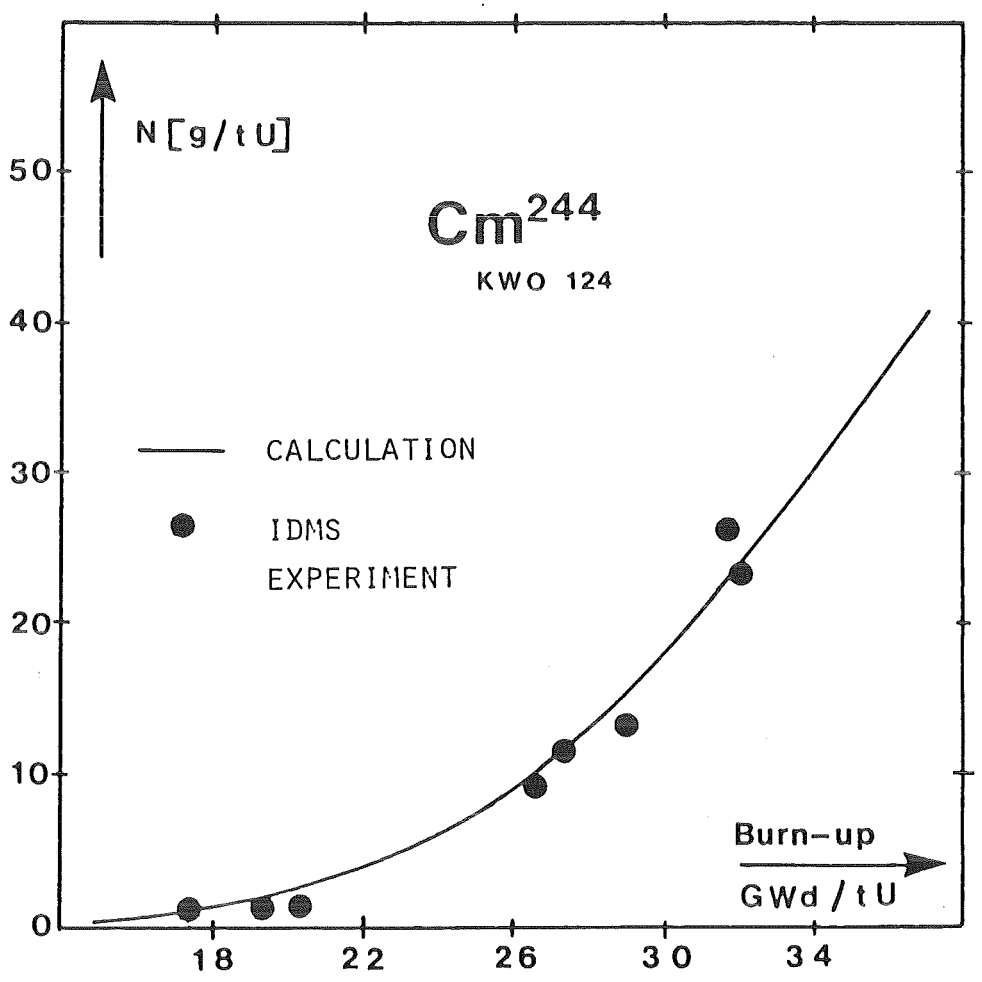


Abb. 6: Isotopenkonzentrationen von ^{244}Cm in bestrahlten DWR-KWO-Pellets

hüllen die gerechnete Kurve gleichmäßig ein. Die große Streuung der Meßresultate für ^{241}Am in Abb.4 (oben, offene Dreiecke), gibt einen Hinweis auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Konzentration dieser Isotope durch α-spektrometrische Messungen: Das α-Spektrum von ^{241}Am wird fast vollständig vom α-Spektrum aus ^{238}Pu überdeckt. Die Messungen mit der Isotopenverdünnungsanalyse (IDMS) wurden 1982 durchgeführt, als die Rechnungen bereits vorlagen. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage ist ausgezeichnet. Für ^{243}Am liegen die IDMS-Ergebnisse um 20% unter der Rechnung. Für ^{242}Cm liegt eine leichte Unterschätzung durch die Rechnung vor, allerdings sind bei diesem Isotop die experimentellen Unsicherheiten relativ groß. ^{235}U, ^{238,241,242}Pu und ^{244}Cm werden durch die Rechnungen sehr gut wiedergegeben.
Zusammenfassend kann festgestellt werden: Der Vergleich zwischen Nachbestrahlungsanalysen an DWR-Brennstoffen und Rechnungen auf der Basis von KEDAK4 ergibt für fast alle praktisch interessierten Aktinidenisotope eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

c) Verbesserte Berechnung der Neutronenemission

Das die Bestimmung der Neutronenemission betreffende neu entwickelte, an KORIGEN gekoppelte Verfahren ist in Ref. /6/ beschrieben. Im entladenen Brennstoff und im HAW entstehen Neutronen bei Spontanspaltungen der Transuranuklide und durch (α,n)- Reaktionen der α-Teilchen aus den α-Zerfällen der Aktiniden mit leichten Kernen. Vor der Verglasung stehen als leichte Kerne i.w. nur Sauerstoffisotope zur Verfügung; der Anteil der (α,n)-Neutronen an der Gesamtneutronenemission beträgt dann höchstens 5%, wird also dominiert von den Spontanspaltneutronen. Bei Verglasung des anfallenden HAW z.B. aus BIBLIS-Brennstoff mit 33GWd/tSM, Abbrand, einer Kühlzeit von 7 Jahren vor der Wiederaufarbeitung und einer Verglasung 5 Jahre nach der WA werden im Glasprodukt 40% der Neutronen durch (α,n)-Reaktionen vornehmlich an Bor (77% der (α,n)-Neutronen) des Borosilikatglases erzeugt.
Zu beachten dabei ist, daß die (α,n)-Neutronen höhere mittlere Energien aufweisen als die Spontanspaltneutronen. Mit dem

erstellten Verfahren wurden neueste Meßdaten von (α,n)-Neutronenspektren für die wichtigsten Glasbestandteile implementiert. Dabei hat sich gezeigt, daß die bisher verwendeten (α,n)-Neutronenausbeuten aus $^{242,244}Cm$ um etwa einen Faktor 6 zu groß angesetzt wurden.

3. Das Karlsruher Reaktor Burnup System KARBUS

Nach der Etablierung des KORIGEN-Codes wurde Anfang der achtziger Jahre die Zielsetzung und Realisierungsmöglichkeit eines fortschrittlicheren Rechenprogrammsystems für Untersuchungen zum nuklearen Brennstoffkreislauf intensiv analysiert und diskutiert. Diese Überlegungen sind zusammengefaßt in einem internen Bericht aus 1982 /7/.

Die wichtigsten Zielsetzungen waren:

- Einsetzbarkeit für möglichst viele Reaktortypen, z.B. für Thermische, Epithermische und Schnelle Reaktoren
- konsistente Durchführung möglichst vieler Rechenaufgaben, wie Reaktivitäts- , Inventar- und Fuelmanagement-Rechnungen
- möglichst große Flexibilität.

Es wurde vorgeschlagen, ein solches Rechenprogrammsystem zu realisieren im Rahmen des bewährten modularen KAPROS-Programms /8/, welches im INR für Untersuchungen zum Schnellen Brüter entwickelt worden war. Die wichtigsten Gründe für diese Empfehlung waren:

- Die große Flexibilität des KAPROS-Programms
- Das Vorhandensein einer Reihe von Programmen in KAPROS, welche geeignet waren für die Lösung einzelner Aufgaben in dem geplanten neuen System

In der Zwischenzeit wurde dieses Konzept weitgehend realisiert. Diese Arbeiten können in folgende Schwerpunkte aufgeteilt werden:

- Bereitstellung moderner Datenbibliotheken
- Bereitstellung neuer Rechenmoduln für die Lösung von Problemen, welche nicht relevant gewesen waren für den Schnellen Brüter
- Erstellung neuer KAPROS-Prozeduren für die automatisierte Lösung komplexer Rechenaufgaben. In diesen Prozeduren werden die Reihenfolgen der Rechenmodulaufrufe automatisch bestimmt und die Weitergabe der Zwischenergebnisse organisiert und überwacht.

Ein Großteil dieser Entwicklungsarbeiten wurde durchgeführt im Rahmen des F/E-Programms für einen Fortgeschrittenen Druckwasserreaktor (FDWR). In mehreren Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dem FDWR aus dem Jahre 1985 können weitere Einzelheiten über KARBUS gefunden werden /9,10,11/.

Die wesentlichsten Punkte der Neuentwicklungen sind (siehe auch Abb. 7):

a) Standardisierung der Ergebnisweitergabe

Für die wichtigsten Zwischenergebnisse wurde die Weitergabe als KAPROS-Datenblöcke festgelegt. Es konnten dazu meistens existierende Speichervorschriften benutzt werden. Auf diese Weise sind die folgenden Schnittstellen definiert:

- Materialspezifikationen (MISCH-Block)
- Wichtungsspektren für Energiegruppenkondensation (FLUXO-Block)
- Gruppenkonstanten von Materialzonen (SIGMN-Block)
- Nuklidinventare beim Abbrand (BURNUP DENSITIES-Block)

b) Behandlung der nuklearen Daten

Für die nuklearen Daten wurden vier Schnittstellen eingeführt:

- Systemunabhängige, meistens energiepunktweise gespeicherte mikroskopische Wirkungsquerschnitte. Für diese Daten wurde die für Brüteruntersuchungen in Karlsruhe etablierte KEDAK-Bibliothek gewählt. Für die Berechnung der benötigten

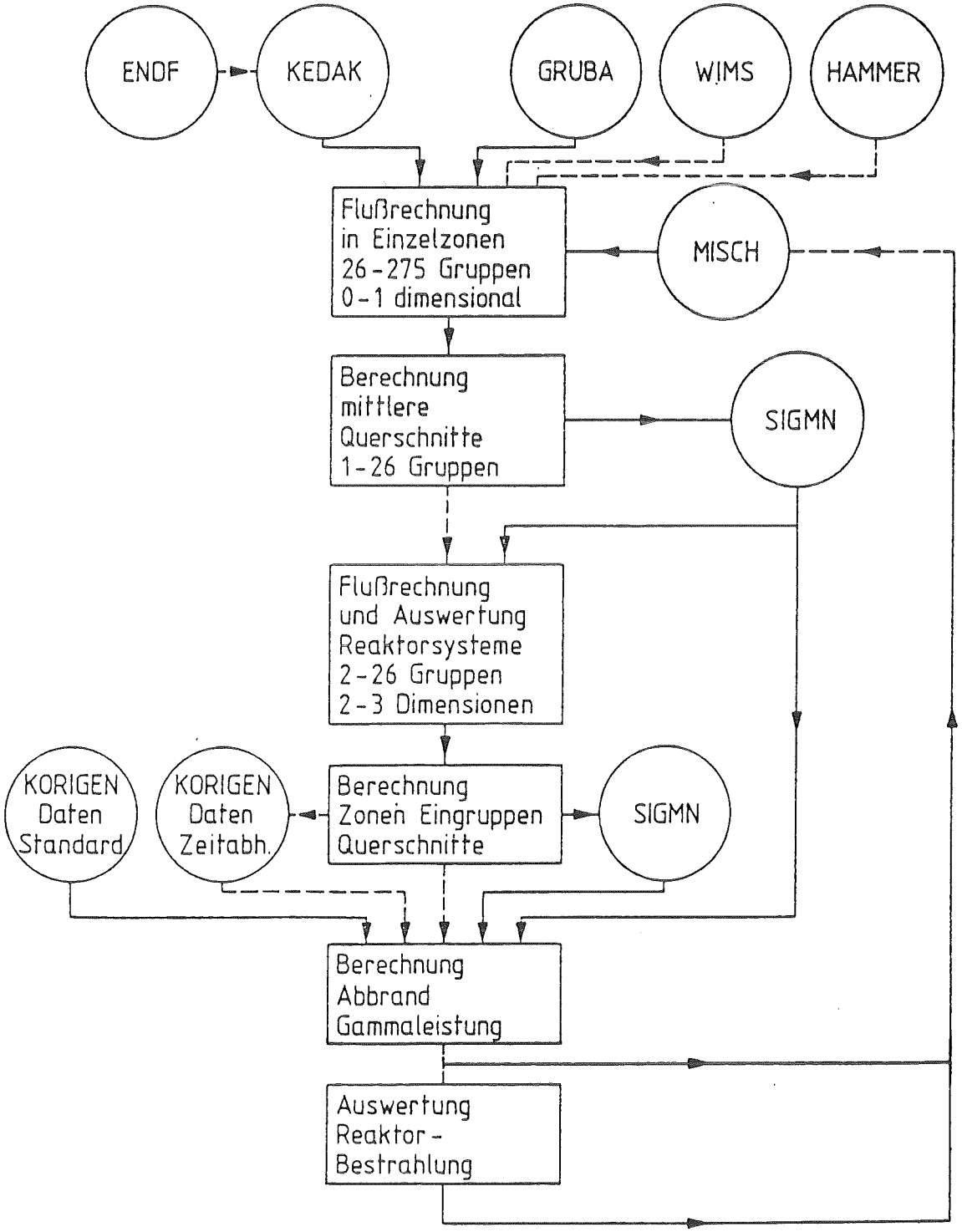


Abb. 7: Ablaufdiagramm Programmsystem KARBUS

Gruppenkonstanten können meistens Standard-SBR-Programme benutzt werden.

- Für schwach systemabhängige mikroskopische Gruppenkonstanten wurde die Speicherung im bewährten GRUBA-Format /12/ beibehalten. Systemabhängige makroskopische Daten können mit gegebenenfalls leicht modifizierten Versionen des Standard-SBR-Codes GRUCAL /13/ berechnet werden.
- Für die zonenabhängigen makroskopischen Querschnitte wird die Speicherung im KAPROS Datenblock SIGMN benutzt. Für die weitere Verarbeitung dieser Daten steht eine Standard-Retrieval Routine WQRG /14/ zur Verfügung.
- Die Speicherung der Daten für den Abbrand geht aus von dem KORIGEN-Verfahren. Der aus KORIGEN entwickelte KAPROS-Abbrandmodul BURNUP /15/ liest zunächst alle Daten für den Abbrand von den drei KORIGEN-Bibliotheken für Struktur- , Brennstoff- und Spaltprodukt-Materialien. Anschließend wird in BURNUP geprüft, ob genauere Eingruppenquerschnitte aus vorangegangenen Spektralrechnungen vorhanden sind. Die neu eingeführten Querschnittsbibliotheken enthalten Daten für ca. 100 Isotope, sodaß sowohl der Brennstoffabbrand als auch die wichtigsten Spaltprodukte genau behandelt werden können.

c) Berechnung zonenabhängiger Wirkungsquerschnitte

Die üblicherweise benutzten Verfahren für die Berechnung der zonenabhängigen makroskopischen Wirkungsquerschnitte sind unterschiedlich für LWR und SBR. Beide Reaktortypen können auf der Basis unterschiedlicher Näherungen für die allgemeine Ausgangsgleichung (Boltzmann-Bleichung) zuverlässig gerechnet werden. Für die Berechnung des FDWR wurde ein neues Verfahren eingeführt, welches Vorteile der beiden genannten Lösungen für LWR und SBR kombiniert. Die Verbesserungen betreffen die Energiegruppenstruktur mit Berücksichtigung der Aufwärtsstreuung, die Behandlung der höherenergetischen Neutronenprozesse (bis 15 MeV) und die Bestimmung des Wichtungsspektrums für die Berechnung der zonenabhängigen Gruppenkonstanten (siehe z.B. Ref. /8/ für weitere Einzelheiten). Mit diesem

neuen Verfahren können alle Reaktortypen zuverlässig gerechnet werden.

d) Reaktorrechnungen

Für die Berechnung von Reaktoren stehen in KARBUS eine Reihe von Optionen zur Verfügung (siehe auch Ref. /7/):

- Nulldimensionale oder Fundamental Mode Diffusions-Näherung
- Eindimensionale Transport-Näherung
- Zweidimensionale (X,Y) oder (R,Z) Diffusions-Näherung
  Bei dieser Option sind gekoppelte Neutronen- und Gamma-Diffusions-Rechnungen möglich, einschließlich Abbrand.
- Zwei- und dreidimensionale (Δ,Z) Diffusions-Näherung.*

e) Neue Gruppenkonstantenbibliotheken

Wie bereits erwähnt, wurde für die Speicherung der Gruppenkonstantenbibliotheken das SBR-Verfahren beibehalten. Für die Abbrandrechnungen wurde der bekannte KFKINR-Satz /16/ mit 26 Energiegruppen, welcher als Standard-Auslegungs-Basis für SBR angewandt wird, um eine Reihe Materialien (Aktiniden und Spaltprodukte, siehe z.B. Ref./17/)erweitert. Diese neue Bibliothek, KFKINRBU, wird eingesetzt für Brüter-relevante Untersuchungen, siehe unten.
Für die Berechnung von Thermischen und Epithermischen Systemen ist die 26-Gruppenstruktur im unteren Energiebereich nicht fein genug. Eine eingehende Untersuchung der vorhandenen Rechenverfahren zeigte, daß die Gruppenaufteilung des bekannten englischen WIMS-Codes /18/ gut geeignet ist. Es wurde deshalb eine neue Bibliothek eingerichtet mit der Gruppenstruktur von WIMS und mit neu gerechneten Gruppenkonstanten, ausgehend vom Karlsruher Kerndatenfile KEDAK4 /19/. Für die Berechnung dieser Daten konnten vorwiegend Standard SBR-Verfahren angewandt werden /8,9/. Auch diese neue Bibliothek, G69HOT, enthält Daten für die wichtigsten Aktiniden und Spaltprodukte. Diese Bibliothek wird benutzt für LWR- und FDWR-Rechnungen.

*Δ = Dreiecksgeometrie in der X,Y-Ebene

f) Verifikation des neuen Rechensystems KARBUS

Entsprechend einer der wichtigsten Zielsetzungen, dem Einsatz für möglichst viele Reaktortypen, wurde das neue System für einen breiten Anwendungsbereich verifiziert. Mit KARBUS erzielte Ergebnisse für KWO-Brennstoff für die Plutoniumisotope und für ^{241}Am sind in den Abb. 2 bis 5 durch das Zeichen ⊙ markiert. Bei ^{240}Pu haben wir eine leichte Überschätzung der mittleren Meßwerte durch die Rechnung um etwa 5%, ^{239}Pu wird geringfügig unterschätzt. Unter Beachtung der Streuung der Meßwerte kann jedoch insgesamt gute Übereinstimmung mit den Messungen festgestellt werden. Weitere Angaben zur Überprüfung von KARBUS können in /11/ gefunden werden. Insgesamt konnte nachgewiesen werden, daß KARBUS für die Behandlung vieler Aspekte des Brennstoffverhaltens im Reaktor sowohl in Thermischen und Epithermischen als auch in Schnellen Reaktoren gut geeignet ist.

4. Untersuchung aktueller Fragestellungen im nuklearen Brennstoffkreislauf

Die unter Einsatz der beschriebenen und auch zusätzlicher Verfahren kürzlich durchgeführten Untersuchungen behandeln Fragen der Rückführung von Plutonium in Leichtwasserreaktoren, der Aktivierung der Kopf- und Fußstücke von LWR-Brennelementen und des Inventars und der Nachwärme eines Schnellen Reaktors vom Typ SNR300. Das Hauptaugenmerk im vorliegenden Beitrag ist auf die neuen Verfahren gerichtet. Einzelheiten insbesondere zu den Ergebnissen können den zitierten Veröffentlichungen entnommen werden.

a) Pu-Rückführung im Leichtwasserreaktor vom Typ BIBLIS

Die von U.Fischer /20,21/ vorgenommenen Rechnungen gehen von einer Rezyklierung des Plutoniums im Umfang der Eigenerzeugung bei gemeinsamer Wiederaufarbeitung des Uranbrennstoffs und des (U,Pu)-Mischoxid(MOX)-Brennstoffs aus. Die MOX-Brennelemente enthalten in diesem Modell z.B. im dritten Rückführungszyklus Plutonium der 1.

und 2. Generation (und Natururan), die Zusammensetzung des Plutoniums ist nach etwa der fünften Rezyklierung im Gleichgewicht und der Anteil der MOX-Elemente beläuft sich auf ca. 30%. Das Modell beinhaltet eine separate Berechnung der MOX-BE, deren Anfangsanreicherung an spaltbarem Plutonium entsprechend dem Zielabbrand von 33GWd/tSM und der dazu benötigten Überschußreaktivität zu Anfang eines jeden Rückführungszyklus bestimmt wird. In der referierten Untersuchung wurde das Aktinideninventar erstmals konsistent berechnet, indem in jeder Rezyklierungsstufe die effektiven Wirkungsquerschnitte der Aktiniden bestimmt wurden, die der jeweils aktuellen Brennstoffzusammensetzung entsprechen.

Die Rechnungen wurden mit KARBUS und, zum Vergleich, mit HAMKOR-KORIGEN /2/ und auch mit KORIGEN mit nur einem Querschnittssatz (inkonsistent für höhere Zyklen) für einen Reaktor vom Typ BIBLIS B durchgeführt. Zum Vergleich mit Messungen an MOX-Brennstoff mit einmal rezykliertem Plutonium aus KWO wurden entsprechende Rechnungen mit KARBUS und HAMKOR-KORIGEN für KWO vorgenommen.
Bei der Rezyklierung in BIBLIS läßt sich als hauptsächliches Ergebnis für das Ende des 5. Rückführungszyklus (Gleichgewicht) folgendes feststellen: Die Plutoniumzusammensetzungen aus der HAMKOR-KORIGEN-Rechnung und der approximativen KORIGEN-Rechnung unterscheiden sich nur wenig ; KARBUS berechnet ^{239}Pu etwas niedriger, ^{240}Pu deutlich höher, ^{242}Pu deutlich niedriger (etwa 20%). Das gesamte Plutonium und das spaltbare Plutonium werden bei deutlichen Unterschieden zum approximativen Verfahren von KARBUS und HAMKOR-KORIGEN etwa gleich berechnet.

Eine Bewertung dieser Aussagen kann aus dem Vergleich von Messungen und Rechnungen - s. Tab. 2 - bei Pu-Rückführung in KWO abgeleitet werden.
Man stellt bei beiden Verfahren gute Übereinstimmung zur Messung bei den U-Isotopen fest. Bei den Pu-Isotopen und auch bei ^{243}Am und ^{244}Cm liefert KARBUS eine gute und teilweise bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als HAMKOR-KORIGEN.

Nuklid	KARBUS	HAMKOR
^{235}U	-1.1	-2.8
^{236}U	-1.6	3.0
^{238}U	0.	0.
^{239}Pu	-0.2	7.5
^{240}Pu	5.1	-5.7
^{241}Pu	-0.5	0.5
^{242}Pu	1.9	7.0
^{243}Am	0.4	-16.
^{242}Cm	-40.	-17.
^{244}Cm	+2.	-18.

Tab.2: Relative Abweichung (C-E)/E [%] berechneter und gemessener Nuklidkonzentrationen bei einfacher Pu-Rezyklierung in KWO

Dieses Ergebnis, das durch weitere Vergleiche von Rechnungen und Messungen abzusichern ist, liefert einen Hinweis auf die gute Eignung von KARBUS auch für Brennstoff mit rezykliertem Plutonium.

b) Aktivierung der Kopf- und Fußstücke von DWR-Brennelementen

Bei der Bestrahlung von Brennstoff oder auch Hüll- und Strukturmaterial im aktiven, hinreichend von den Enden entfernten Bereich der Brennelemente kann das übliche, in radialer Richtung (senkrecht zur Brennstabachse) rechnende Verfahren zur Bestimmung des Neutronenspektrums in der Reaktor-Einheitszelle benutzt werden. Die Kopf- und Fußstücke der Brennelemente liegen außerhalb dieses aktiven Bereichs. Dort stellt sich ein stark thermalisiertes Leckagespektrum ein, das zusammen mit dem gegenüber der Reaktormittelebene erheblich abgesenkten totalen Neutronenflußdichte die Aktivierung der BE-Enden bestimmt. In der hier referierten Untersuchung, die von U.Fischer /22/ durchgeführt wurde, wurde der Verlauf des Neutronenfeldes (Energiespektrum und

Intensität) entlang der Brennstabachse axial eindimensional ermittelt. Die dazu nötigen neutronentransporttheoretischen Methoden sind in KARBUS implementiert (s. Abschnitt 3d), waren jedoch zum Zeitpunkt der Untersuchung für diese spezielle Anwendung noch nicht einsetzbar. Es wurden also zwar KARBUS-Methoden, jedoch noch nicht das KARBUS-System eingesetzt.

Die effektiven Wirkungsquerschnitte für die Aktivierungsreaktionen

$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$, $^{60}Ni(n,p)^{60}Co$, $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$,

$^{54}Fe(n,\gamma)^{55}Fe$, $^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$,

$^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$,

$^{58}Ni(n,\gamma)^{59}Ni$, $^{62}Ni(n,\gamma)^{63}Ni$

wurden auf der Basis von KEDAK4-Daten unter Wichtung mit dem transporttheoretisch ermittelten Neutronenspektrum bestimmt. Die anschließende Bestrahlungsrechnung wurde entsprechend der im DWR BIBLIS vorgenommenen Bestrahlung mit einem Brennstoffabbrand von 29.7 GWd/tSM mit KORIGEN durchgeführt. Dabei wurde der transporttheoretisch berechnete axiale Verlauf der totalen Neutronenflußdichte eingesetzt. In Tab. 3 sind die kleinsten und größten relativen Abweichungen zwischen Meß- und Rechenwerten in jeweils drei übereinliegenden Ortspunkten im BE-Kopf- und zwei Punkten im BE-Fußteil für die oben angegebenen aktivierten Co-, Fe-, Mn-, Cr und Ni-Isotope zusammengestellt.

Die Übereinstimmung von Rechnung und Messung kann im Rahmen der Meßungenauigkeit, die von den Experimentatoren zu im Mittel 10 - 20 % angegeben wird, als befriedigend angesehen werden. Die größeren Abweichungen bei ^{55}Fe und ^{58}Co sind wahrscheinlich auf noch auszuräumende Datenunsicherheiten zurückzuführen.

Nuklid	Kleinste Abweichung [%]	Größte Abweichung [%]
^{58}Co	-30	-50
^{60}Co	-10	+10
^{55}Fe	+20	+50
^{54}Mn	-15	-30
^{51}Cr	-10	-30
^{59}Ni	+20	+40
^{63}Ni	+10	-15

Tab. 3: Kleinste und größte relative Abweichung (C-E)/E [%] berechneter und gemessener Radioaktivitäten von Aktivierungsprodukten in BIBLIS-BE-Endstücken

c) Inventarrechnungen für einen Schnellen Reaktor vom Typ SNR300

Der Schnelle Reaktor SNR300 besitzt Brennstoffzonen unterschiedlicher Anreicherung (Reaktorkern) und außen angeordnete Brutstoffzonen (Brutmantel), die Regelung während des Betriebs erfolgt über Regeltrimmelemente im oberen Corebereich, und es werden mit fortschreitendem Abbrand B_4C-Blindelemente durch Brennelemente ersetzt. In jeder durch eine eigene, sich mit dem Abbrand ändernde Materialzusammensetzung charakterisierte Unterzone des Reaktors stellt sich ein spezifisches Neutronenspektrum ein, das über die Neutronenbilanz (effektive Neutronenmultiplikation $k_{eff} = 1$) und die während des Betriebes konstant angesetzte gesamte thermische Leistung mit allen anderen Unterzonen verknüpft ist. Diese Mehrzonalität des Reaktors erfordert für genaue Rechnungen, z. B. zur Wirksamkeit von Regelstäben, eine naturgetreue dreidimensionale Behandlung. Bei Inventarbestimmungen kann man bezüglich der Geometrie und auch der Behandlung des Neutronentransports vereinfachend vorgehen:

Die referierten, mit KARBUS durchgeführten Inventarrechnungen /23/ basieren auf einem radialsymmetrischen Zylindermodell 2d-r,z-Geometrie) und auf der für Schnelle Reaktoren geeigneten Diffusionsnäherung der Neutronentransportgleichung. Dieses vereinfachte, aber trotzdem noch aufwendige Verfahren liefert in der Regel hinreichend genaue Aussagen zum nuklearen Inventar in den einzelnen Reaktorzonen wie dem Spaltstoff, der Aktivität und der Nachwärme während des Betriebes und am Ende der Standzeit des Erstkerns.

Für die Rechnungen zum SNR300 wurde KARBUS hinsichtlich folgender Aufgaben ertüchtigt.

(a) Transport von Gammastrahlung: Die bei der Spaltung entstehende Gammastrahlung wird erst in einiger Entfernung von ihrem Entstehungsort absorbiert und in Wärme umgesetzt. Zur näherungsweisen Behandlung dieses Effekts, der sich auf die zonale Verteilung der Neutronen auswirkt und so Inventaränderungen zur Folge hat, wurde in KARBUS ein Gammadiffusionsmodul (GAMDIF) /27/ implementiert (s. auch Abschnitt 3a).

(b) Aktivierung von Strukturmaterialien: Die Aktivierung leichter Kerne (vgl. auch Abschnitt b dieses Kapitels) erfolgt über Kernreaktionen, die bei üblichen Reaktorrechnungen z. B. zur Kritikalität unbedeutend sind und deren Häufigkeit teilweise empfindlich vom Neutronenspektrum abhängt (Schwellreaktionen, die erst bei einer bestimmten Energie einsetzen). In KARBUS wurden die effektiven Wirkungsquerschnitte der Aktivierungsreaktionen jetzt zonen- und zeitabhängig ermittelt.

(c) Umladevorgänge: Das Ersetzen von B_4C-Blindelementen durch Brennelemente und ähnliche Vorgänge zum Beginn von Betriebszyklen während der Rechnung bis zum Ende der Standzeit wurde ermöglicht.

(d) Auswertung: KARBUS bestimmt zonenweise Nukliddichten während der Bestrahlung bis zum Ende der Standzeit. Zur Ermittlung der im Brennstoffkreislauf nach der Entladung des Brenn-

stoffs interessierenden Größen (Massen von Elementen und deren Isotopen, Radioaktivitäten etc.) wurde KORIGEN an KARBUS angeschlossen.

Die mit KARBUS erzielten Ergebnisse konnten teilweise mit ORIGEN2-Resultaten verglichen werden. Es zeigt sich, daß ORIGEN2 bei zonenweisem Einsatz SNR-konsistenter Wirkungsquerschnitte für die wichtigsten Nuklide und bei Verwendung gamma-korrigierter Leistungsdichten überwiegend geringfügig konservative Werte liefert. Es wird z. B. die Gesamtaktivität der Spaltprodukte von ORIGEN2 um etwa 2.5 % zu groß berechnet. Die größeren Unterschiede in den Ergebnissen sind auf unzulängliche ORIGEN2- Querschnittsdaten zurückzuführen. Es sei ^{134}Cs genannt, dessen Aktivität mit KARBUS unter Zugriff auf neueste $^{133}Cs(n,\gamma)$-Daten um 34 % kleiner als mit ORIGEN2 bestimmt wird.

Im Hinblick auf das detaillierte Verfahren sind für die wichtigsten Nuklide, für die in KARBUS effektive Wirkungsquerschnitte auf der Basis neuester Daten berechnet wurden, die KARBUS-Resultate zuverlässiger.

d) Vorhersagegenauigkeit der Nachwärme für Schnellreaktorbrennstoff

Die referierte Analyse /24/ wurde im Rahmen der Inventarbestimmung für den SNR300 - siehe vorangehenden Abschnitt c) - durchgeführt. Sie basiert hauptsächlich auf neueren Vergleichen zwischen Rechnungen und Messungen /25/ sowie auf Sensitivitätsstudien, in denen die Unsicherheit der berechneten Nachwärme in Abhängigkeit von den Ungenauigkeiten der heutigen Datenbasis untersucht wird /26/.

Der wesentliche Fortschritt gegenüber der früher hauptsächlich für Thermische Reaktoren angewendeten Methode, die Nachwärme mit Hilfe von Standards abzuschätzen, liegt in der Benutzung von Summationsverfahren (KORIGEN, ORIGEN2, KARBUS), in denen die Beiträge aller Radionuklide, auch derer, die

durch Neutroneneinfang in solchen Nukliden entstehen, aufsummiert werden. Bei großer Genauigkeit der konsistenten (effektive Wirkungsquerschnitte!) numerischen Verfahren stammt dann die verbleibende Unsicherheit überwiegend von den Daten. Im Schnellreaktorbrennstoff wird bei einigen 10^7 sec (≈1 Jahr) Kühlzeit 25 % der Nachwärme aus Aktiniden gebildet, bei 10^9 sec (≈ 30 Jahre) etwa 80 %. Die konsistente Behandlung ist deshalb besonders wichtig bei den Aktiniden.

Die Analyse ergab, daß zur Bestimmung der Nachzerfallsleistung des gesamten bestrahlten Brenn- und Brutstoffs vereinfachte, konsistente Verfahren wie KORIGEN oder ORIGEN2 eingesetzt werden können. Bei speziellen Fragen z. B. zu den Brutmänteln sind aufwendigere Methoden, z. B. KARBUS, erforderlich.

Die Unsicherheit der berechneten Nachwärme ist bei Verwendung einer modernen Datenbasis wie ENDF/B-IV für Kühlzeiten größer 100 sec aufgrund von Datenunsicherheiten höchstens 5 %. Schätzt man die Unsicherheit des Verfahrens großzügig mit ebenfalls 5 % ab, ergibt sich eine gesamte Unsicherheit von höchstens 10 %.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Bestimmung des nuklearen Inventars abgebrannter Kernbrennstoffe aus Thermischen und Schnellen Reaktoren wurden im INR des KfK das Rechenprogramm KORIGEN und als umfassende, die konsistente Wirkungsquerschnittserstellung einschließende Weiterentwicklung das mehrdimensionale Programmsystem KARBUS entwickelt. Mit dem neuen Verfahren KARBUS können unter Einsatz neuester nuklearer Basisdaten für Aktiniden, Spaltprodukte und Strukturmaterialien gekoppelte Spektral- und Abbrandrechnungen unter Berücksichtigung von Umladevorgängen für aktuelle Reaktoren, auch solche mit epithermischem Neutronenspektrum, durchgeführt werden.

Der Stand der Basisdaten ist für die meisten Fragestellungen sehr zufriedenstellend, Unstimmigkeiten bei einigen Aktinidennukliden konnten in den letzten Jahren beseitigt werden.

Die Überprüfung von KORIGEN und KARBUS an experimentellen Nachbestrahlungsuntersuchungen und integralen Experimenten führt zu dem Ergebnis, daß KORIGEN (im Rahmen seiner Dateien) und KARBUS über ein weites Spektrum von Anwendungen, dabei auch für Brennstoff mit rezykliertem Plutonium und Uran, zuverlässig eingesetzt werden können.

Kürzliche erfolgreiche Anwendungen von KARBUS bzw. einzelner KARBUS-Moduln ergaben sich bei Fragen zur Pu-Rückführung und zur Aktivierung von BE-Endstücken in DWR.

Der Schnellreaktorteil von KARBUS wurde in umfangreichen Inventarrechnungen zum SNR300, die die Bestimmung der Nachwärme mit einer Genauigkeitsanalyse umfaßten, eingesetzt.

Zukünftige Arbeiten im INR werden sich u. a. mit der Verbesserung und Erweiterung von KARBUS im Hinblick auf Schnellreaktor-BE-Endstücke und Umladevorgänge (Wiedereinsatz vorbestrahlter BE wie bei Super Phénix kann noch nicht behandelt werden) befassen. Es werden aktuelle Fragestellungen zum Brennstoffkreislauf bearbeitet werden. Dabei in Erscheinung tretende Datenunzulänglichkeiten und andere Mängel werden beseitigt werden.

Die Autoren danken Herrn Dr. H. Küsters und Herrn U. Fischer für kritische Anmerkungen zum Manuskript.
Fr. F. Timke und Fr. G. Bunz gebührt unser Dank für das Erstellen eine lesbare Fassung dieses Berichts.

6. Referenzen

/1/ H.W.Wiese: Stand der im KfK verfügbaren Methoden und Daten zur Vorhersage des Verhaltens von Leichtwasserreaktorbrennstoff im nuklearen Brennstoffkreislauf
KfK- Nachrichten 3/79, S.76

/2/ U.Fischer, H.W.Wiese: Verbesserte konsistente Berechnung des nuklearen Inventars abgebrannter DWR-Brennstoffe auf der Basis von Zell-Abbrand-Verfahren mit KORIGEN
KfK-3014, 1983

/3/ A.G.Croff: ORIGEN2 - A Revised and Updated Version of the Oak Ridge Isotope Generation and Depletion Code
ORNL-5621, 1980

/4/ H.Küsters: A Review on Improvements of Evaluated Minor Transactinium Isotope Neutron Data, their Qualification by Integral Experiments, and Remaining Data Requirements
Nuclear Technology 71(1), 1985, S. 296

/5/ H.W.Wiese: "Vergleich berechneter und routinemäßig gemessener Inventare bestrahlter KNKII/1-BE sowie Bestimmung verglasungsrelevanter Spaltprodukte",
ein Beitrag zu "Der Brüterbrennstoffkreislauf, Brennelemente und ihre Wiederaufarbeitung",
KfK-3775, 1984, S.109

/6/ H.W.Wiese: Neutron Source and Spectra From (α,n)-Reactions and Spontaneous Fission in Spent Fuel and Vitrified High Active Waste,
Proc. Topical Meeting on Reactor Physics and Shielding, Sept. 84, Chicago, USA, Vol.II, p.567

/7/ C.H.M.Broeders: Interner Bericht 1982

/8/ H.Bachmann, G.Buckel, W.Höbel, S.Kleinheins:
The Modular Program System KAPROS for Efficient
Management of Complex Reactor Calculations
Proceedings of Conference on Computational Methods
in Nuclear Engineering, Charleston, CONF-750413 (1975)

/9/ C.H.M.Broeders: Neutron Physics Investigations for
Advanced Pressurized Water Reactors.
Nuclear Technology Vol.7 (1985)

/10/ C.H.M.Broeders: Neutronenphysikalische Untersuchungen
zum Fortgeschrittenen Druckwasserreaktor mit engem
Brennstabgitter (FDWR).
KfK Nachrichten 3/85 (1985)

/11/ C.H.M.Broeders: Validation of Calculational Procedures
for the Design of Light Water Tight Lattice Reactors
(LWTLR) with Epithermal Spectrum.
"State of the Art" - Seminar on "Nuclear Data, Cross
Section Libraries and their Application in Nuclear
Technology". Bonn, 1-2 October 1985

/12/ D.Woll: Aufbau der Gruppenkonstantenbibliothek GRUBA und
ihre Verwaltung durch das Programm GRUMA
KfK 3745 (1984)

/13/ D.Woll: GRUCAL, Ein Programmsystem zur Berechnung
makroskopischer Gruppenkonstanten
KfK 2108 (1975)

/14/ W.Höbel: Interner Bericht 1981

/15/ E.Stein, E.Wiegner, C.Broeders: Interner Bericht 1982

/16/ E.Kiefhaber: The KFKINR-Set of Group Constants;
Nuclear Data Basis and First Results of its Application
to the Recalculation of Fast Zero Power Reactors
KfK 1572 (1972)

/17/ G.Palmiotti, M.Salvatores: Proceedings of the NEACRP
Specialists Meeting on the "NEACRP LMFBR Benchmark
Calculation Intercomparison for Fuel Burn-Up"
Cadarache, 28th to 30th April, 1982
wird veröffentlicht

/18/ J.R.Askew, F.J.Fayers, P.B. Kemshell: A General Description of the Lattice Code WIMS Journal of the British
Nuclear Energy Society (1966)

/19/ B.Goel, B.Krieg: Status of the Nuclear Data Library
KEDAK4
KfK 3838 (1984)

/20/ U. Fischer: Konsistente Berechnung des Aktinideninventars
bei mehrfacher Pu-Rückführung in Thermischen Reaktoren
nach Vergleich mit Experimenten
Bericht der Jahrestagung Kerntechnik, München, 1985, S. 19

/21/ U. Fischer: Interner Bericht 1985

/22/ U. Fischer: Interner Bericht in Vorbereitung

/23/ H. Küsters, H. W. Wiese: Unveröffentlichter Bericht

/24/ H. Küsters, H. W. Wiese: Unveröffentlichter Bericht

/25/ M. Akiyama et al.: Int. Conf. on Nuclear Data for Basic and Applied Science, Santa Fé, USA, 1985
und
M. Akiyama, S. An: Proc. Nucl. Data for Science and Technology, Antwerpen, 1982, S. 237

/26/ C. Devillers: Proc. of the Advisory Group Meeting on Fission Prod. Nucl. Data,
IAEA-213, 1977, S. 61
und
R. E. Schenter et al., Proc. of the Advisory Group Meeting on Fiss. Prod. Nucl. Data,
IAEA-213, 1977, S. 677
und
A. Tobias: Progr. in Nuclear Energy 5, 1980, S. 1

/27/ W. Höbel, private Mitteilung

Prozeßüberwachungssystem für die Verglasungsanlage V-W1

R. Fromm*), E. Holler**)

*) Informatikbüro Fetsch-Glahn

**) Institut für Datenverarbeitung in der Technik

Anwendungsgebiet:

Das Anwendungsgebiet des im folgenden vorgestellten Prozeßüberwachungssystems ist eine kernverfahrenstechnische Versuchsanlage zur Verglasung hochradioaktiver Abfälle. Diese im Institut für Nukleare Entsorgung des Kernforschungszentrums Karlsruhe installierte Anlage wird als Experimentieranlage zur Simulatverglasung betrieben. Eine einfache Strukturierung des Prozesses zeigt Abb. 1, wobei die Pfeile Materialflüsse beschreiben.

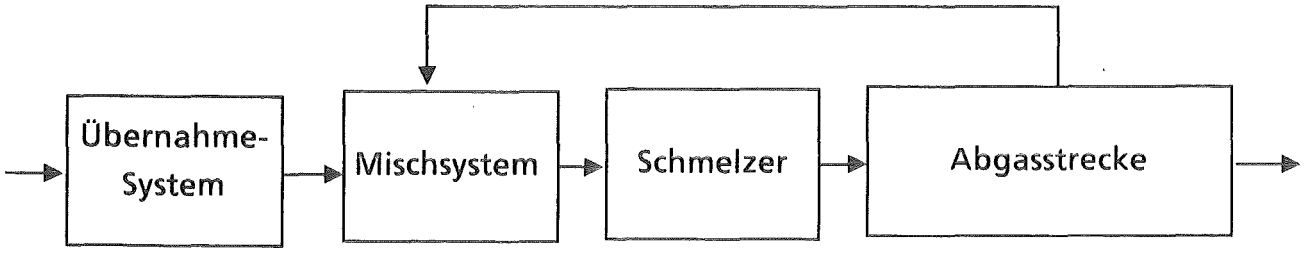


Abb. 1: Struktur des Verglasungsprozesses

Anforderungen an das DV-System zur Prozeßüberwachung

Alle vier in Abb. 1 dargestellten Komponenten sind von Relevanz für das Überwachungssystem. Zentrale Bereiche sind jedoch das Mischsystem und der Schmelzer (Ofen). In diesen beiden Teilen finden sich die Mehrzahl der zu erfassenden Größen. Insgesamt sind 150 Analogwerte und 50 Binärwerte zu erfassen und 50 abgeleitete Größen (Bilanzierungen) zu ermitteln. Zwei Schwerpunkte ergaben sich nun als Anforderung an das Überwachungssystem:

1) Dem Verfahrenstechniker oder Bediener des Prozesses sind jederzeit ausreichend Informationen und somit ein Abbild des aktuellen Zustandes der Anlage zu vermitteln, um den Prozeß bestmöglich bedienen bzw. "fahren" zu können.

2) Der Experimentiercharakter der Anlage ist bei den Anforderungen an das DV-System zu berücksichtigen. Dies heißt in der vorliegenden Anwendung, daß es möglich sein muß, Vergangenheitswerte und -Zustände zu rekonstruieren, um so ein Hilfsmittel zur nachträglichen Auswertung eines definierten Zeitbereiches zu haben.

Lösungsansatz

Zur Realisierung der genannten Aufgaben wurde vom IDT ein verteiltes DV-System entworfen, mit dem sowohl physikalische Größen wie Flüsse, Temperaturen, Drücke, Dichten, Füllstände, Spannungen, Ströme, Leistungen und Gewichte als auch digitale Werte wie Ventil- oder Schalterstellungen aufgenommen, verarbeitet und dem Anwender in geeigneter Form und Darstellung zur Verfügung gestellt werden.

Zu Anforderungsschwerpunkt 1):
Zur Bedienungsunterstützung bei der Prozeßführung werden die Prozeßgrößen nach noch zu erläuternden Kriterien und Verfahren auf Farbgraphik-Monitoren dargestellt. Hierfür wird ein vom IDT entwickeltes Prozeßgraphiksystem eingesetzt.

Zu Anforderungsschwerpunkt 2):
Zur nachträglichen Auswertung bestimmter Prozeßzustände wurde ein Prozeßdatenarchivierungssystem entwickelt, mit dessen Hilfe ein Bediener beliebige Prozeßgrößenverläufe aus beliebigen Vergangenheitszeiten inspizieren und nachvollziehen kann. Die daraus resultierenden Aufgaben für das Prozeßüberwachungssystem lassen sich in drei zentrale Bereiche gliedern:

- Erfassung und Vorverarbeitung der Prozeßgrößen
- Interpretation und Archivierung (mit der Möglichkeit des späteren Inspizierens der archivierten Werte)
- anwenderfreundliche Darstellung der Größen und des Prozeßzustandes und Bedienereingaben.

Diese drei Bereiche werden von drei Rechnersystemen, die miteinander Informationen austauschen, bearbeitet. Die vom IDT gewählte Konfiguration des DV-Systems zeigt Abb. 2.

Konfiguration des Prozeßüberwachungssystems

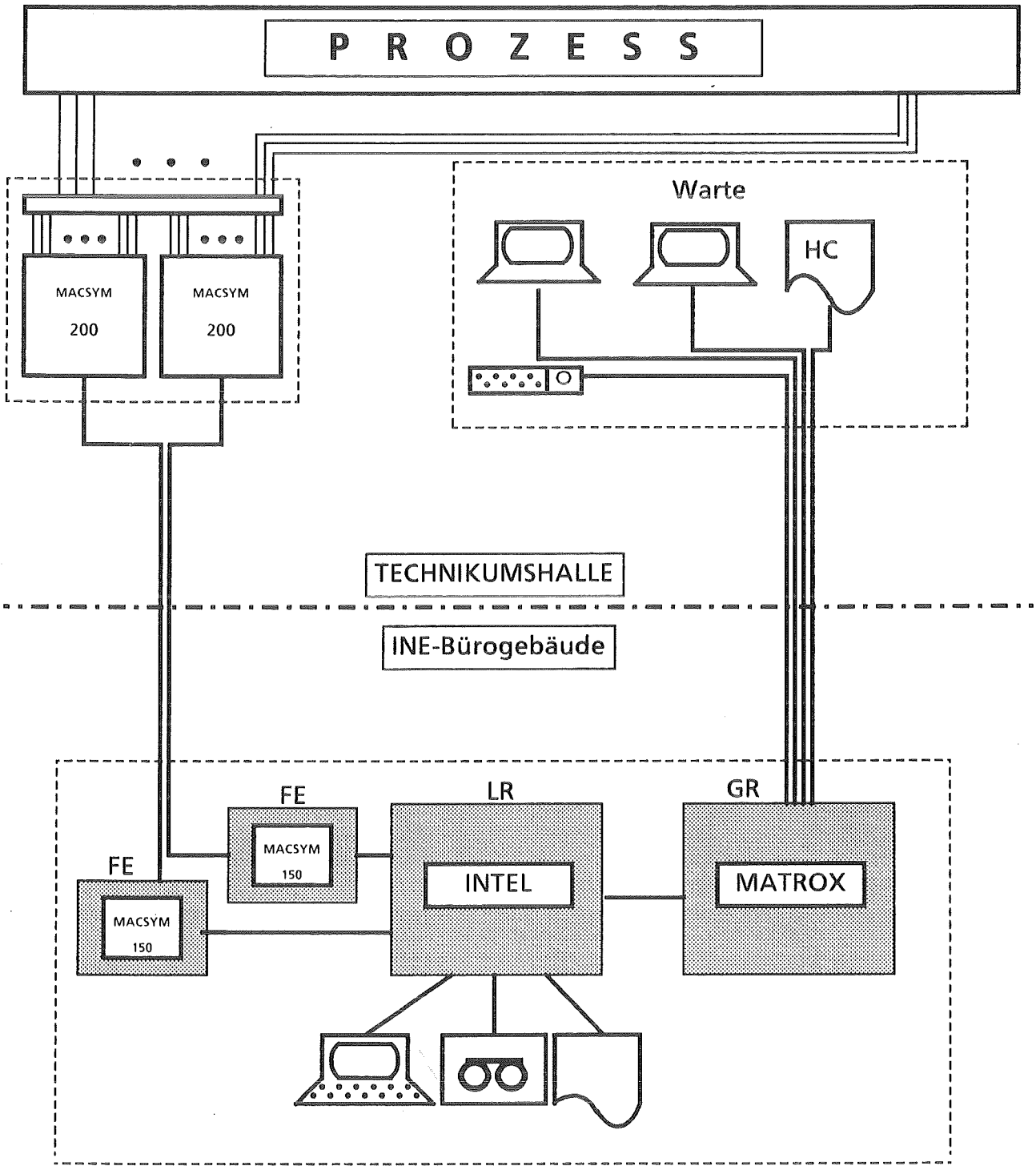


Abb. 2: Systemkonfiguration des Prozeßüberwachungssystems

Im unteren Block der Abbildung sind die drei Rechnersysteme dargestellt, die die drei Aufgabenbereiche wahrnehmen. Die Erfassung und Vorverarbeitung der Meßdaten wird von zwei Front-End-Rechnern (FE), die Interpretation und Archivierung sowie Koordinierungsaufgaben werden von einem Leitrechner (LR) und die graphische Aufbereitung und Darstellung wird von einem Graphikrechner (GR) ausgeführt.

Das gewählte Konzept der Aufgabenverteilung mit Informationsflüssen (Nachrichten- und Datenaustausch) zwischen den Komponenten ermöglicht eine beliebige räumliche Konfiguration des Überwachungssystems. So können der zu überwachende Prozeß, das DV-System und die Warte einen beliebigen Abstand voneinander haben. Diese Möglichkeit wird bei der vorliegenden Installation auch teilweise ausgenutzt. Die Aufnahme der Prozeßgrößen und deren Wandlung in digital-codierte Signalverläufe, nur solche sind vom DV-System verwertbar, erfolgt nahe am Prozeß. Die weitere Verarbeitung (Vorverarbeitung, Interpretation, Archivierung, graphische Aufbereitung) erfolgt in einem anderen Gebäude (INE-Bürogebäude) und die Darstellung und Bedienerführung wiederum in der Warte, die sich im INE in der Technikumshalle befindet. Dieser Aufstellungsort wäre von Seiten der DV-Technik aber wieder beliebig wählbar.

An das Überwachungssystem sind folgende Peripherie-Geräte angeschlossen:

- an den Leitrechner ein Protokollschirm und -drucker für Systemwartungs- und -pflegeaufgaben sowie ein Kassettenlaufwerk für die Archivierung der Meßdaten

- an den Graphikrechner zwei Farbgraphik-Monitore, ein Farbdrucker und eine Funktionstastatur mit Rollkugel zur Anzeige des Prozesses und der Bedienung des DV-Systems.

Die Komponenten

Alle verwendeten Rechnersysteme basieren auf dem INTEL-Prozessor 8086. Im Leitrechner und im Graphikrechner wird das Realzeitbetriebssystem iRMX86 eingesetzt.

Frontend-Rechner

Ihnen fällt die Aufgabe zu, die Meßdaten aufzunehmen, zu wandeln und vorzuverarbeiten. Diese "intelligente" Meßwerterfassung beinhaltet ebenfalls eine Filterung und Glättung der Meßwerte sowie Mittelwertbildung bestimmter Größen. Bei der Erfassung der Werte wird ein sogenanntes Fensterprinzip angewendet. Dies bedeutet, daß nur signifikante Werte (Werte die außerhalb eines vom Bediener zu definierenden Bereiches liegen) erfaßt und verarbeitet werden. Auf diese Weise wird eine Reduktion der Menge der anfallenden Daten und eine erste Gewichtung ihres Informationsgehaltes vorgenommen. Weiterhin wird eine Verknüpfung analoger und digitaler Werte zu abgeleiteten Größen (Bilanzierungen) vorgenommen.

Die Front-End-Systeme bestehen physikalisch aus zwei getrennten Teilen. Ein Erfassungsgehäuse mit den Wandlerkarten (MACSYM 200) und den "eigentlichen" Erfassungsrechnern (MACSYM 150). Diese Teile sind durch störunanfällige, schnelle serielle Datenwege verbunden und können räumlich getrennt (siehe Abb. 2) installiert werden.

Leitrechner

Dieses Rechnersystem ist die zentrale Instanz im Prozeßüberwachungssystem. Er führt sowohl alle koordinierenden Aufgaben als auch die Archivierung der erfaßten Werte aus. Die Systemstruktur (Software-Struktur) zeigt Abb. 3 in Form eines Aufrufdiagrammes. Die Pfeile beschreiben die Aufrufbeziehungen (wer darf etwas von wem benutzen).

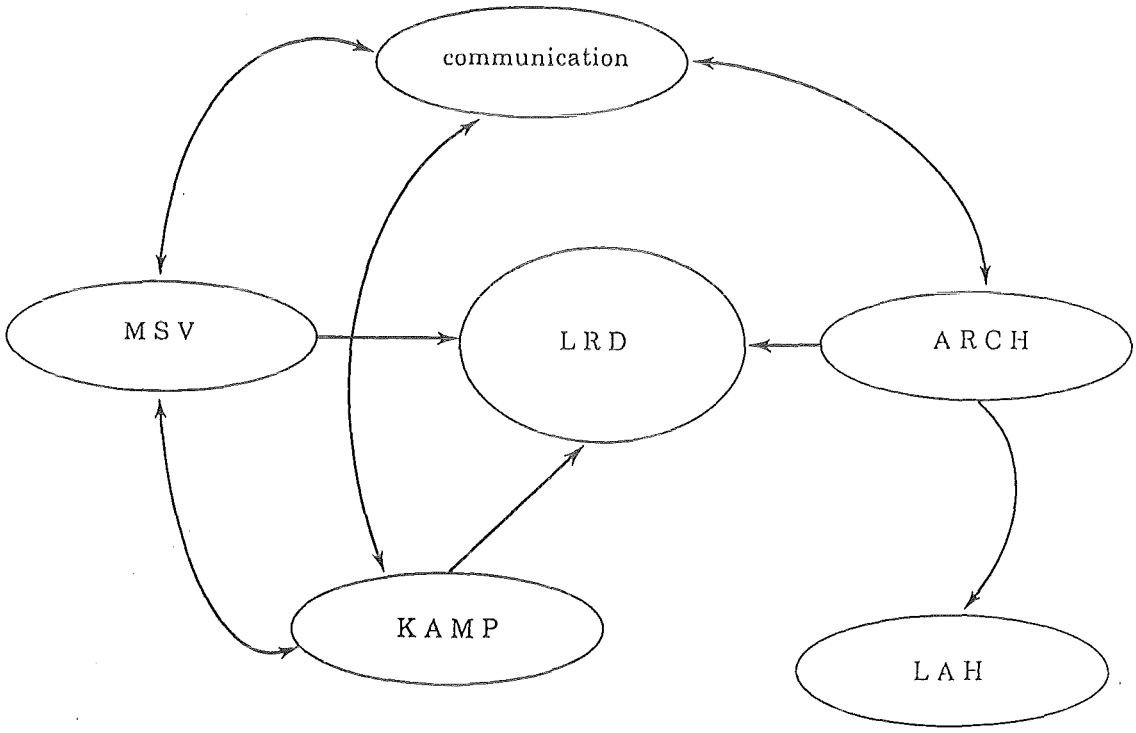


Abb. 3: Softwarestruktur des Leitrechners

Die Aufgaben der einzelnen Subsysteme:

- MSV
  der Meßstellenverwalter verwaltet ein vollständiges Abbild des jeweils aktuellen Prozeßzustandes. Er überprüft alle Meßwerte auf ihre Lage in zulässigen Werte- und Zeitbereichen und versieht sie nach dieser Prüfung mit zusätzlichen Merkmalen (Normalwert, Warnung, Alarm, fehlerhafter Wert). Auf Anforderung wird dieses komplette Prozeßabbild dem Bediener in gedruckter Form zur Verfügung gestellt (Betriebsbuchführung). Er stellt die vom Anwender gewünschten Prozeßgrößen dem Graphiksystem zur Verfügung und reicht die zu archivierenden Daten an das Archivierungssubsystem weiter.

- ARCH
  Der Archivar hält alle ihm übergebenen Prozeßwerte fest. Diese Datenhaltung (unbegrenzt !) erfolgt auf der Speicherplatte des Leitrechners (mittelfristiges Archiv) und auf einem angeschlossenen Kassettenlaufwerk (langfristiges Archiv LAH). Weiterhin unterstützt der Archivar

ein Auslesen (inspizieren) der abgelegten Werte in Form von Zeitreihen und stellt diese gewünschten Zeitreihen (Meßwertkurven von tø..t1) dem Graphikrechner zur Verfügung.

- KAMP
  Der Kampagnenverwalter steuert die Übergänge zwischen den verschiedenen Betriebsphasen im gesamten Prozeßüberwachungssystem. Die vier Betriebsphasen sind von der Verfahrenstechnik definierte Zustandsphasen, in denen sich der Prozeß befinden kann.

Alle drei Subsysteme MSV, ARCH, und KAMP arbeiten mit einer gemeinsamen zentralen Datenbasis (LRD), in der alle Informationen zu den einzelen Prozeßgrößen vermerkt sind, die der Leitrechner zu deren Verarbeitung benötigt (Grenzwerte, physikalische Einheiten usw.).

- communication
  Dieses Subsystem wickelt den Nachrichten- und Datenaustausch zwischen Leitrechner und Front-Ends auf der einen Seite und Leitrechner und Graphikrechner auf der anderen Seite ab. Es bedient sich hierzu eines nach dem ISO-Schichtenmodell entworfenen ASCII-Protokolls, das über serielle Leitungen die Rechner miteinander kommunizieren läßt.

Graphikrechner

Der Graphikrechner realisiert mit seiner Peripherie die Schnittstelle Bediener - DV-System. Sein Aufgabenbereich liegt somit in der Ausgabe der vom Bediener gewünschten Informationen und der Entgegennahme von Befehlen, die die Steuerung des Überwachungssystems oder aber die Ausgabe weiterer Informationen (z.B. archivierte Werte) betreffen.
Die Mensch-Maschine Schnittstelle stellt sich wie folgt dar. Auf zwei Farbgraphikmonitoren wird der aktuelle Prozeßzustand in Form von Fließbildern (Anlagenschemata) und Kurvendarstellungen ausgegeben. Hierbei wurde darauf geachtet, die jeweilige Information in sinnfälliger Weise darzustellen. Hierzu bietet das verwendete Prozeßgraphiksystem verschiedene Darstellungsformen an. Einige Beispiele sind:

- Balkendiagramme (z.B. Füllstände in Behältern)
- Kurvendarstellungen (z.B. Temperaturverläufe)
- digitale Darstellung (exakte Meßwerte)
- Ausfüllen von Symbolen (z.B. Ventilstellungen)
- Farbumschläge (z.B. Grenzwertüberschreitungen)

Die Eingabe von Informationen führt der Bediener über eine Funktionstastatur und eine Rollkugel aus. Hiermit kann er die verschiedenen Anlagenteile und ihre Zustände auf den Schirmen anzeigen (auf den Monitoren können verschiedene Bilder aufgeschaltet werden), er kann die verschiedenen Kurvendarstellungen anwählen und er kann Kommandos (z.B. Anfordern alter Daten aus dem Archiv

oder Betriebsphasenumschaltungen) auf dem Schirm absetzen, indem er mit der Rollkugel einen Zeiger auf dem Schirm zu dem gewünschten Piktogramm führt.
Jederzeit kann vom Bediener eine Farbkopie des aufgeschalteten Bildes eines Schirms auf einem Farbdrucker ausgegeben werden (Betriebsbuchführung oder Auswertung). Die Software-Struktur des Graphikrechners zeigt Abbildung 4 in Form eines Schichtendiagrammes.

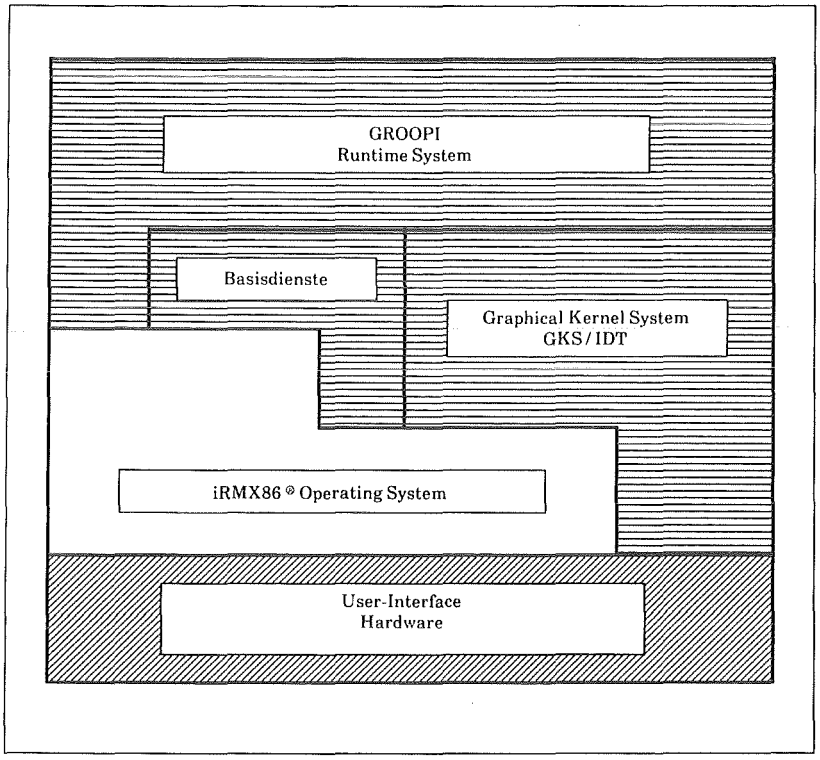


Abb. 4: Software-Struktur des Graphikrechners

GROOPI bedeutet graphisches objektorientiertes Prozeßinteraktionssystem.

Schlußbemerkung

Mit dem hier beschriebenen Prozeßüberwachungssystem wird ein Instrumentarium zur Verfügung gestellt, das einem Prozeßbediener ermöglichen soll, den verfahrenstechnischen Prozeß der Simulatverglasung in bestmöglicher Weise zu bedienen. Insbesondere sollen für die Prozeßführung wichtige Größen zum richtigen Zeitpunkt in der richtigen (den Bediener unterstützenden) Form dargestellt werden, um Fehlbedienungen aber auch zu späte Eingriffe in den Prozeßablauf zu verhindern. Weiterhin soll der Anwender dieses System dazu benutzen können, um zeitlich zurückliegende Vorgänge analysieren zu können und so einen genaueren Einblick in die Verhaltensweise dieses Prozesses zu erlangen.

Methoden der Inventarbestimmung bei laufender WA-Anlage

A. Alberti, J. Lausch, R. Weh

1. Einführung

Seitdem sich Inspektorate und Anlagenbetreiber mit der Spaltmaterialüberwachung großer Wiederaufarbeitungsanlagen auseinandersetzen müssen, ist die im internationalen Sprachgebrauch als Near-Real-Time-Material Accountancy (NRTMA oder NRTA) bezeichnete Methode der Kurzzeitbilanzierung ein wichtiges Untersuchungsobjekt. Hauptkennzeichen der Methode sind eine Bestimmung des Anlageninventars von Uran und Plutonium bei laufender Anlage sowie die Auswertung einer fortlaufenden Reihe zeitlich aufeinanderfolgenden Einzelbilanzen durch sog. sequentielle statistische Testverfahren /1/. Ziel der Testverfahren ist es, zu ermitteln, ob der in der Bilanz auftretende Differenzbetrag zwischen Buchinventar und realem Inventar unter Berücksichtigung aller erkannten Fehlergrößen und Fehlerfortpflanzungsregeln durch Meßunsicherheiten allein ausreichend erklärbar ist, oder ob ein Verlust von Spaltmaterial (beispielsweise durch Abzweigung) nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Methode der Kurzzeitbilanzierung bei laufender Anlage wurde in den vergangenen 6 - 7 Jahren insbesondere in den USA, der Bundesrepublik Deutschland /2/, Japan und Großbritanien mit besonderem Interesse der IAEO /3/ untersucht. Während z.B. in der WAK die Inventarbestimmung bei laufender Anlage zur Prozeßkontrolle bzw. zur Unterstützung des Betriebsleiters routinemäßig ein-

gesetzt wird, gibt es trotz der intensiven Bemühungen bis heute noch keine abschließende Beurteilung über ihre Leistungsfähigkeit in bezug auf die Safeguardsaussage (Abzweigung ja/nein) aus der Sicht des Inspektors. Ebensowenig kann heute die Auswirkung der praktischen Anwendung in bezug auf den Anlagenbetrieb (z.B. durch Verifikation, Zusatzmaßnahmen, Fehlalarme) verläßlich abgeschätzt werden.

Ungeachtet der noch ungelösten Fragen zeigen Gespräche mit IAEO und nahezu allen konsultierten ebenfalls betroffenen Nationen, daß ein Spaltmaterialüberwachungssystem für eine Wiederaufarbeitungsanlage der in Wackersdorf geplanten Größe ohne die Kurzzeitbilanz bei laufender Anlage nicht durchsetzbar, d.h. für die Inspektorate nicht akzeptabel sein wird.

Nicht zuletzt deshalb wurde die genannte Methode beim Entwurf des Überwachungssystems für die WA Wackersdorf von Anfang an einbezogen. Die DWK begann verhältnismäßig spät im Jahr 1982 im Anschluß an das 1. Expertentreffen zur Spaltmaterialüberwachung der geplanten DWK-Anlage (Nov. 81 in Marienthal) mit der systematischen Erarbeitung eines anlagenbezogenen Kurzzeitbilanzkonzeptes. Grundlage dafür waren die gemeinsam mit WAK und den Zentren KfK und KFA durchgeführten Arbeiten an Referenzanlagen /4/, sowie die umfangreiche Literatur zum Thema. Unverzichtbarer Bestandteil waren und sind immer noch die in der WAK durchgeführten Untersuchungen zur sog. "Fliegenden Inventur", zu PRODES /5/ und DIANA /6/. Nur mit ihrer Hilfe kann der auf Planungsdaten beruhende "theoretische" Rahmen des WAW-Bilanzierungskonzeptes mit den weit weniger idealen Voraussetzungen eines normalen Anlagenbetriebes kombiniert und bewertet werden.

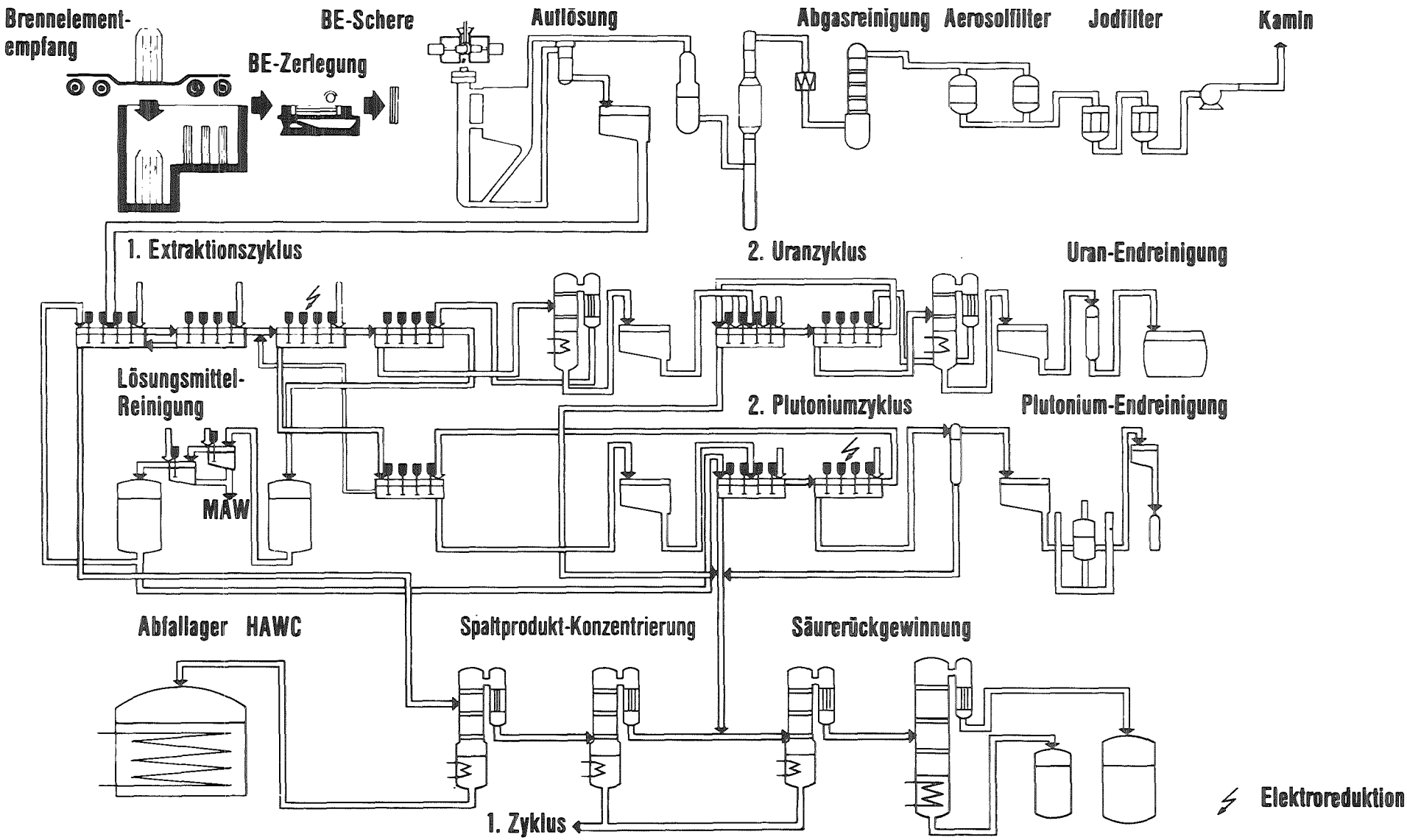
Zudem simuliert die im Rahmen der BMFT-Förderung vorgenommene on-line Meßwertübertragung und EDV-mäßige Aufbereitung der Daten die anlagentechnischen Gegebenheiten der Wackersdorf-Anlage.

Selbstverständlich sind nicht alle Ergebnisse in ihrer Gesamtheit von der WAK auf die WAW übertragbar. Die entscheidende Aussage über die prinzipielle Anwendbarkeit und der Erwartungshorizont für eine safeguardsrelevante Bilanzbewertung bei der internationalen Überwachung können jedoch sicherlich abgeleitet werden.

2. Anlagenbeschreibung

Die WAK verwendet den PUREX-Prozeß für die Wiederaufarbeitung, bei dem Tributylphosphat (TBP) - gelöst in Kerosin - als organische Phase im Gegenstrom zu einer salpetersauren wäßrigen Phase zur Extraktion von Uran und Plutonium eingesetzt wird. Nach dem Schneiden der Brennstäbe und der Lösung des Brennstoffes mittels Salpetersäure werden Uran und Plutonium im ersten Extraktionszyklus von den Spaltprodukten befreit sowie voneinander getrennt. Das Spaltmaterial (U + Pu) wird in getrennten zweiten Zyklen sowie Endreinigungsschritten weiter dekontaminiert und nach Konzentrierung als salpetersaure Lösung abgefüllt (Abb. 1).

Die Extraktion erfolgt bei der WAK in Mischabsetzern, die Konzentrierung der Lösungen in Verdampfern. Im hochradioaktiven Teil werden die Flüssigkeiten mittels Airlifts und Dampfstrahlern transportiert, die über Ventile gesteuert werden. Zwischen den einzelnen Zyklen sind Puffertanks zur Entkopplung der Ströme vorhanden.



WAK

Vereinfachtes Anlagenschema der WAK

Abb. 1

3. Aufgabenstellung

Die Inventarbestimmung bei laufendem Aufarbeitungsbetrieb erfüllt mehrere Aufgaben:

- Berechnung der Spaltmaterial-Verteilung zur Sicherstellung der Nicht-Kritikalität,

- Ermittlung von Durchsatzdaten zur Erstellung der Produktionsberichte (Eingang, Ausgang, Abfall) und

- Bestimmung des Spaltmaterial-Inventars zur Zwecken der internationalen Überwachung durch EURATOM und IAEO

Diese Punkte zeigen die enge Verflechtung des Interesses von Betreiber und Überwachungsbehörden in Bezug auf die Auswertung eines gemeinsamen Datensatzes. Das zeitliche Raster der Datenerfassung wird dabei durch quasi kontinuierliche Unterstützung des Betriebs und der Sicherheitstechnik bestimmt, denn nach derzeitigem Stand der internationalen Diskussion ist eine Spaltmaterialbilanz für große WAA ca. alle 4 Wochen vorgesehen.

4. Randbedingungen

Im Gegensatz zu der halbjährlichen Inventur aus Safeguardsgründen - wie sie entsprechend der gültigen Kontrollbestimmungen der WAK praktiziert wird - erfolgt die Inventarbestimmung bei laufender Anlage

- bei ununterbrochenem Wiederaufarbeitungsbetrieb,
- nur unter Verwendung der Betriebsinstrumente und
- mit Probenahme sowie analytischem Aufwand entsprechend den betrieblichen Notwendigkeiten.

Wegen dieser Randbedingungen - d.h., weil nicht alle Einzelinventare erfaßt sind - gestaltet sich die Bestimmung des aktuellen Spaltmaterial-Inventars relativ kompliziert.

5. Methoden der Datenerfassung

Die Bestimmung des SM-Inventars bei laufender Anlage stellt eine "Momentaufnahme" dar. Das Problem besteht darin, daß bei der in der WAK praktizierten Methode

- in einem infinitesimal kurzen Zeitabschnitt alle Behältervolumina erfaßt und
- alle zugehörigen U- und Pu-Konzentrationen bestimmt werden müssen.

Für eine statistische Bewertung der Bilanz unter Einbeziehung des so ermittelten Inventars ist darüber hinaus auch die

- Kenntnis aller systematischen und zufälligen Fehler der Volumen- und Konzentrationsbestimmungen notwendig.

Es ist verständlich, daß diese idealen Voraussetzungen - entsprechend den o.g. Randbedingungen - in einer realen Anlage nur teilweise erfüllt werden können.

Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung der Behälterinventare unter Einsatz des Prozeßinformationssystems PRODES detailliert beschrieben.

6. Prozeßüberwachung mit PRODES

6.1 Systemkonfiguration

Das PRODES-System gliedert sich funktional in die Bereiche Datenerfassung, Auswertung anhand von Prozeßmodellen und Operateurkommunikation (Abb. 2). Eine Prozeßregelung oder -automatisierung erfolgt nicht. Diese Struktur spiegelt sich in der Hardware-Systemkonfiguration mit Erfassungsrechnern, leistungsfähigem Zentralrechner (VAX 11/750 mit Festplatte und Magnetband - für die Langzeitarchivierung) und Graphikrechner wider (Abb. 3).

6.2 Meßwerterfassung

Bei der Entwicklung von PRODES ist der Grundsatz zu beachten, daß die Instrumentierung der WAK weder verändert noch erweitert werden kann. Die Aufgabe besteht darin, die folgenden digitalen und analogen Signale rückwirkungsfrei abzugreifen:

- Schaltzustände von Airlifts, Dampfstrahlern und Ventilen
- Temperaturen
- Füllstände und Dichten
- Durchflüsse
- Neutronenzählraten

Neben diesen Prozeßgrößen stehen die Ergebnisse des analytischen Labors zur Verfügung, die entweder in regelmäßigen Abständen

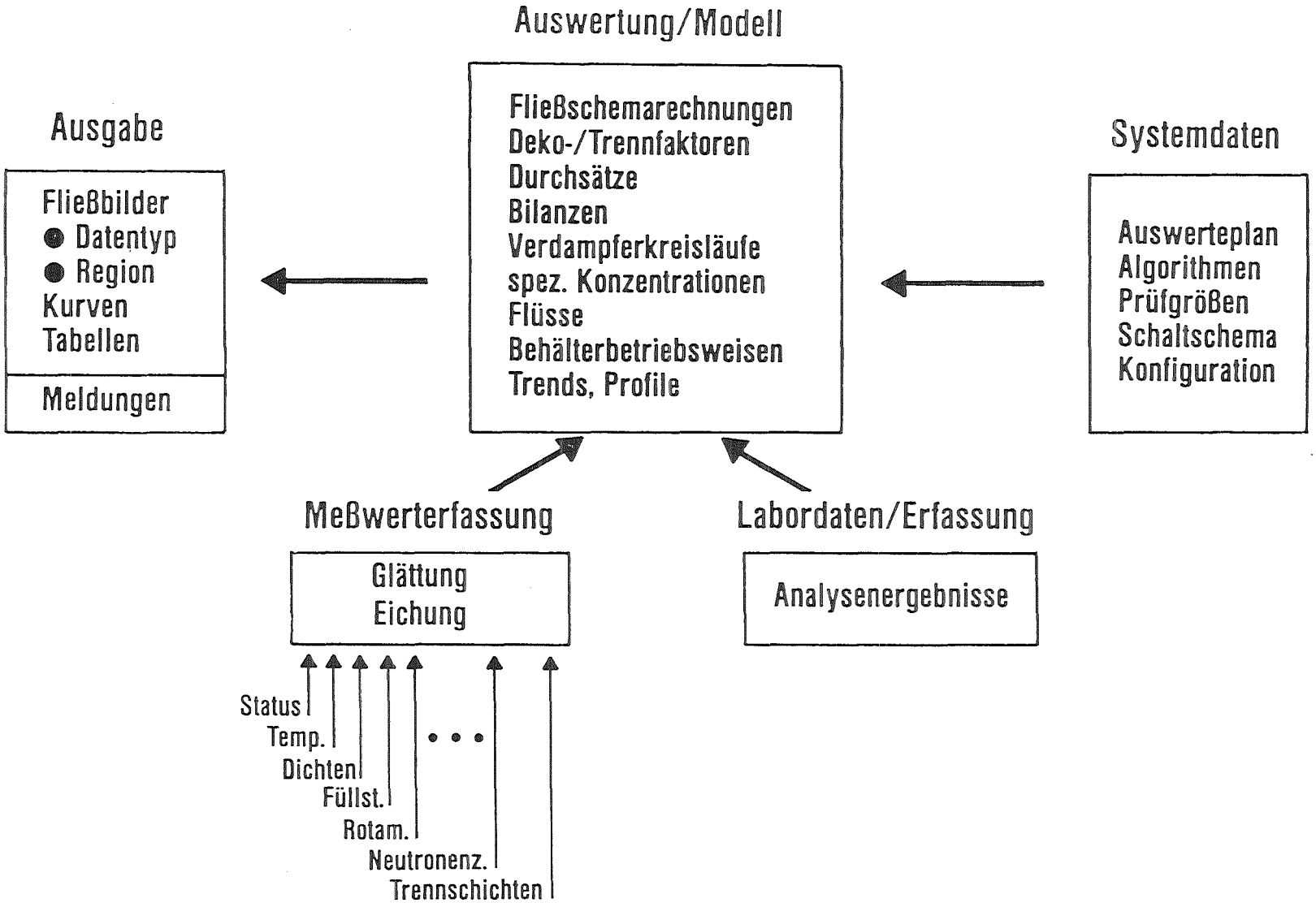


Abb. 2

Rechnerunterstützte Prozeßführung mit PRODES

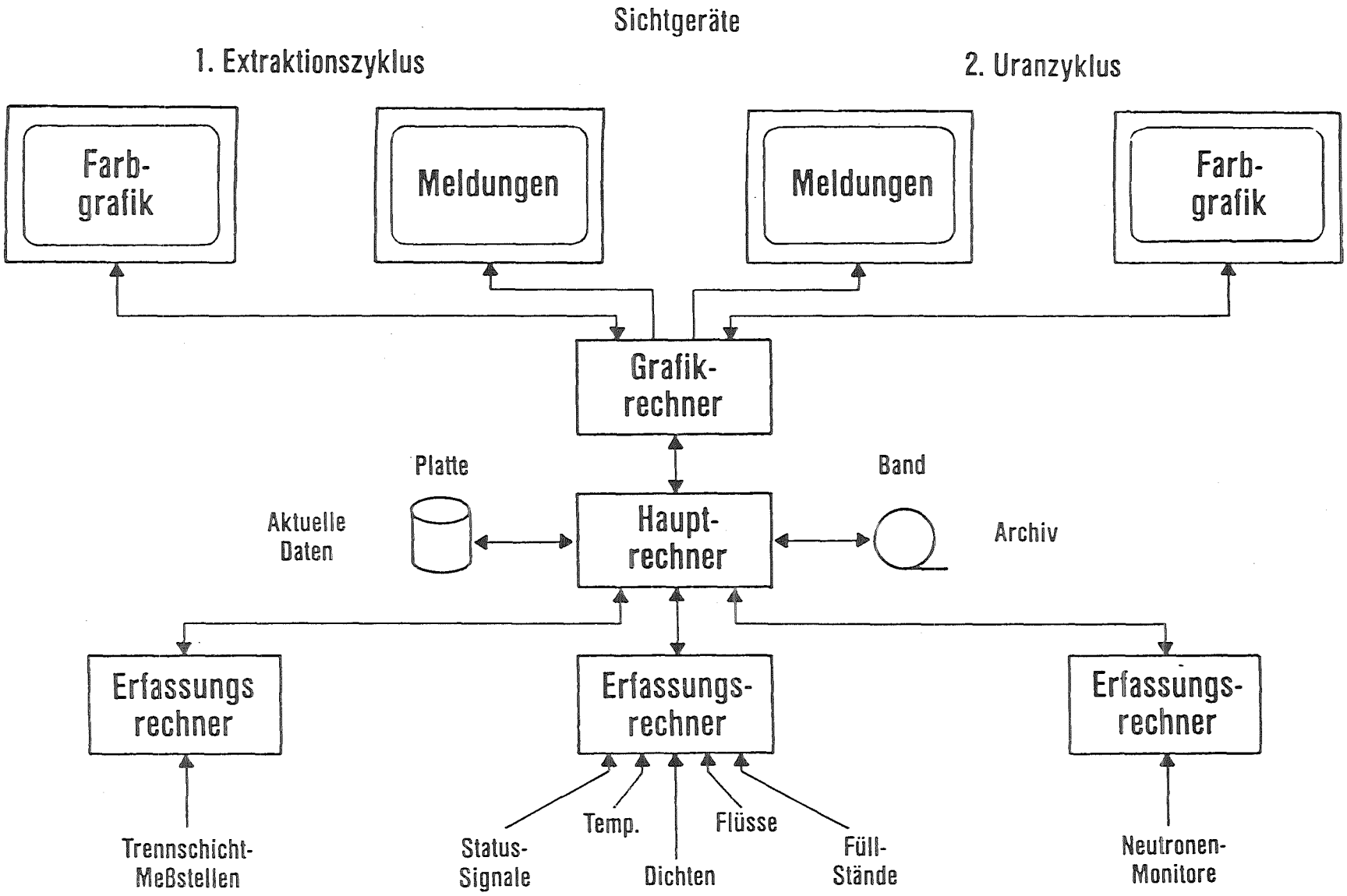


Abb. 3

PRODES Systemkonfiguration

oder ereignisgesteuert (vor bestimmten Flüssigkeitstransfers) zu Betriebskontrollzwecken ermittelt werden. Für PRODES werden dabei benutzt:

- Säurekonzentration
- Urankonzentration
- Plutoniumkonzentration
- Dichte
- Gesamt-Gammaaktivität
- Zirkon-Gammaaktivität
- Ruthen-Gammaaktivität

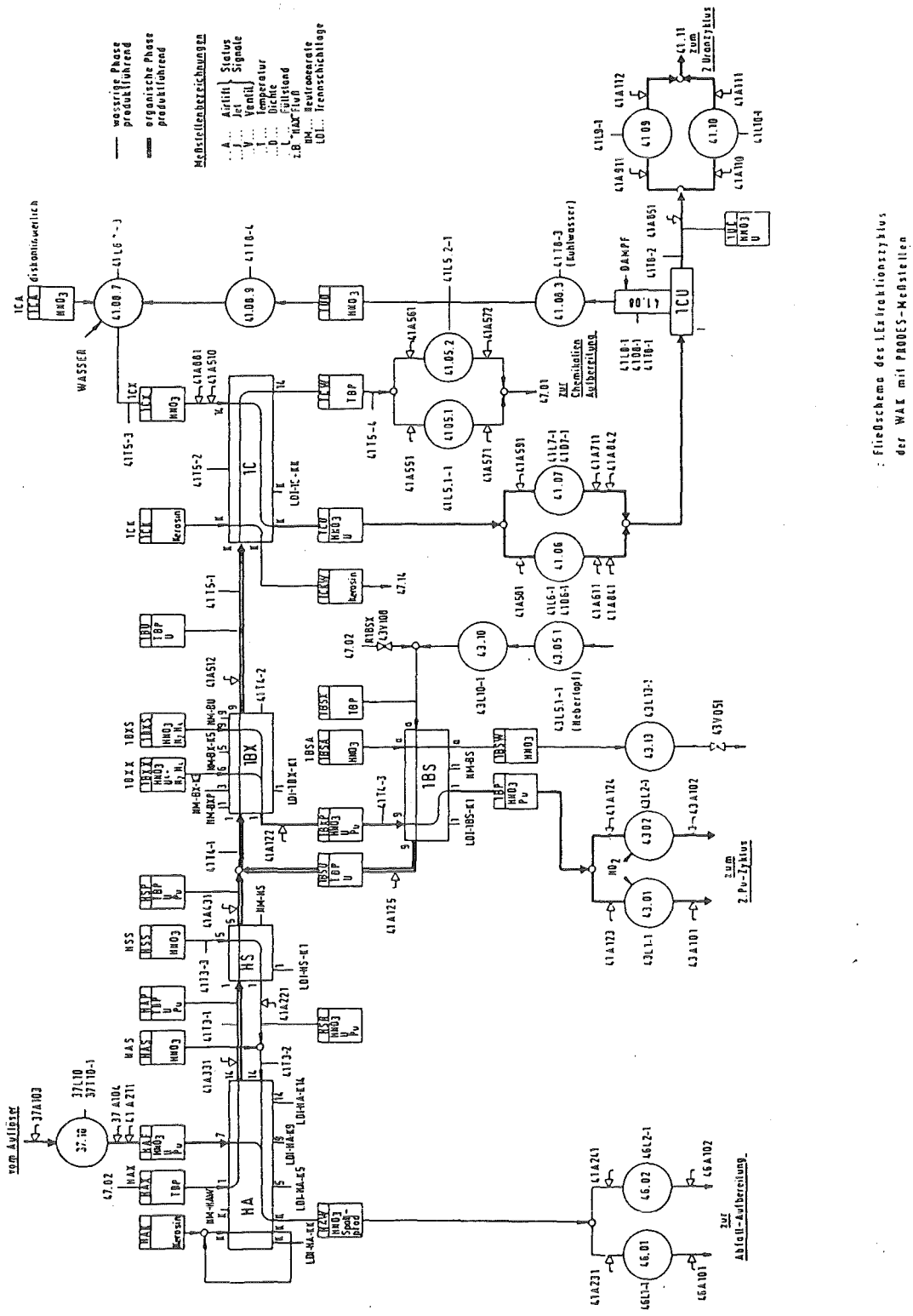
Die Abb. 4 zeigt ein vereinfachtes Fließschema des ersten Extraktionszyklus, in dem die Meßpunkte von PRODES - nicht aber die Probenahmestellen - enthalten sind. In der z. Zt. realisierten Ausbaustufe von PRODES - die den ersten Extraktionszyklus sowie den zweiten Uranzyklus der WAK umfaßt - werden 150 Prozeßdaten und 21 Analysenergebnisse mit 53 Einzelwerten aufgenommen.

6.3 Prozeßmodelle

Qualität und Effizienz der automatischen Verfahrenskontrolle hängen entscheidend von dem auf dem Rechnersytem implementierten Verfahrensmodell ab. Die Prozeßüberwachung von PRODES verwendet ein breites Spektrum von Algorithmen, die den folgenden Kategorien zuzuordnen sind:

- Bereichs- und Trendprüfung geglätteter Meßwerte.
- Kontrolle des Anlagenschaltzustandes auf Korrektheit.

Abb. 4



: Fließschema des 1. Extraktionszyklus der WAK mit PROCES-Meßstellen

- Auswertung von Schalterstellungen im Hinblick auf Einspeisungs- und Transfervorgänge bei der Flüssigkeitsförderung zwischen Prozeßeinheiten.
- Ermittlung von Flußraten für Produkt- und Wasteströme (diese werden aus Füllstandsänderungen mit Hilfe von Behälterkalibrierungstabellen errechnet, wobei Dichten, Temperaturen, Behälterbetriebsweisen sowie fließschemabedingte Besonderheiten vom Prozeßrechner berücksichtigt werden).
- Berechnung von Verfahrensindikatoren für wichtige Führungsgrößen (spezielle Flüsse und Urankonzentrationen).
- Überprüfung der Analyseneingabe anhand von Schichtplänen und Behälterumschaltungen.
- Modellierung der Verdampferkreisläufe.
- Prüfung von Neutronenprofilen innerhalb der Extraktoren zur Kontrolle des Extraktionsverhaltens
- Bereitstellung von Bilanzfunktionen für Flüsse (organisch/wäßrig) und Stoffbeladungen (Säure, Uran, Plutonium).
- Berechnung von Durchsätzen. - Ermittlung von Deko- und Trennfaktoren mit Hilfe von Annahmen über Fließgeschwindigkeiten.

Die ungefähr 300 individuellen Prozeßvariablen (Statusinformationen, Analogwerte, Alarme und berechneten Größen) werden einerseits dem eigenständigen Graphiksystem zur Informationsaufbereitung übergeben sowie auf Platte und Band langfristig archiviert. Hier stehen die Ergebnisse für weitergehende Untersuchungen zur Spaltmaterialbilanzierung zur Verfügung.

7. Ergebnisse

Das Ziel der Untersuchungen zur zeitnahen Spaltmaterialbilanzierung besteht in der

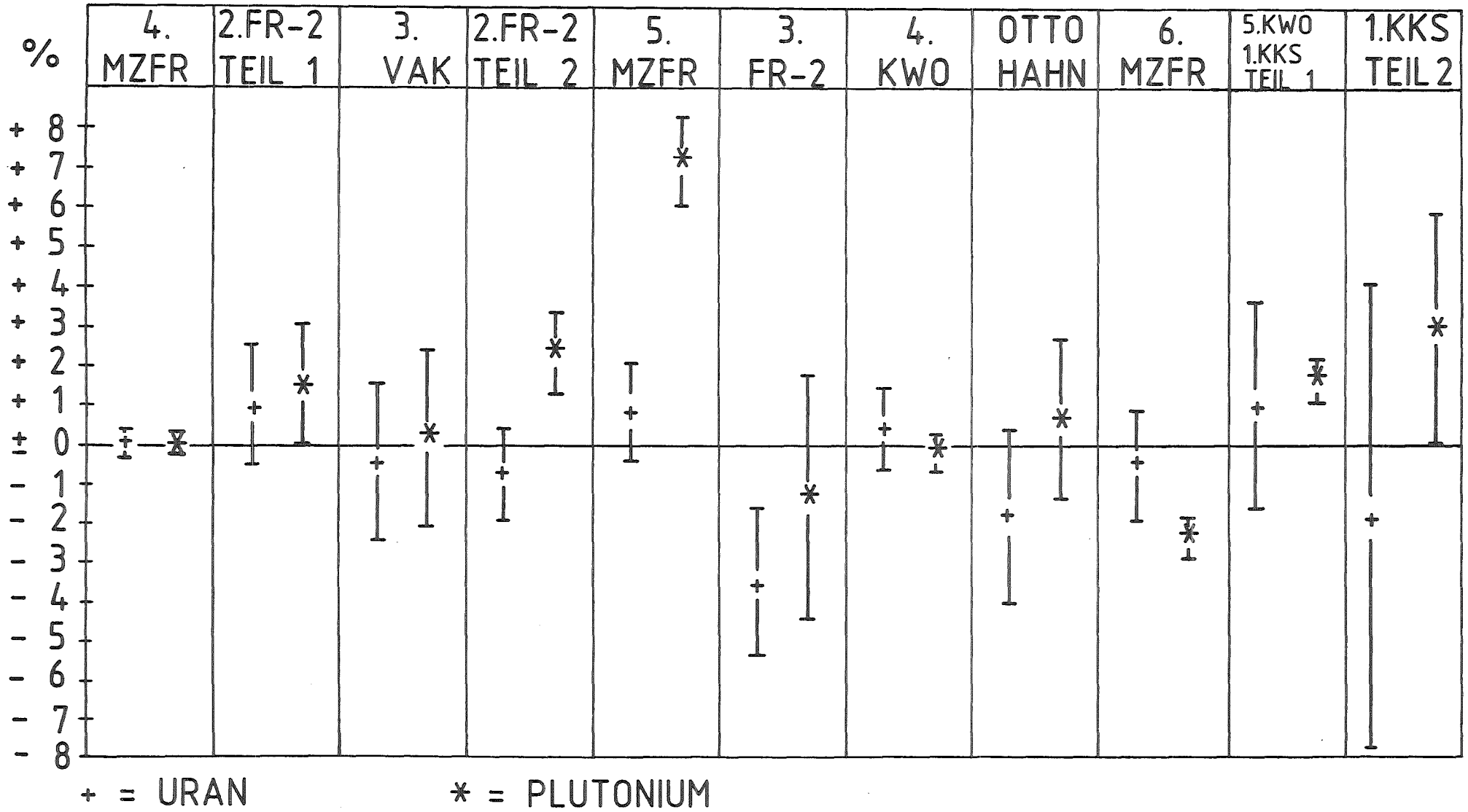
- Entdeckung von Prozeßanomalien
  (wie z.B. ungewöhnlich hohen Wasteverlusten
  oder verborgenen Inventaren),
- Erkennung systematischer Fehler und
- Vorhersage der nächsten offiziellen Inventur.

Diese Probleme können z.Zt. nur partiell gelöst werden, insbesondere die beiden letzten Punkte erfordern eine Menge Erfahrung.

Als Ergebnis, der in der WAK durchgeführten ca. 350 Inventarbestimmungen bei laufender Anlage, zeigt die Abb. 5 die Differenzen der jeweils letzten Inventarbestimmung bei laufender Anlage im Vergleich zu der folgenden offiziellen Inventur. Normalerweise ist die Abweichung der beiden Ergebnisse - bezogen auf den Durchsatz der Kampagne (gemessen als Inputsumme) - in der Größenordnung von 2 %, jedoch treten auch vereinzelt Ausreißer auf.

8. Weitere Arbeiten

Im Rahmen der vom BMFT gesondert geförderten Vorhaben zur Laborautomatisierung und SM-Inventarbestimmung bei laufender Anlage stellt die Projektleitung PWA auch künftig Entwicklungskapazität von IDT und EKS auf den Gebieten der Statistik, Labordaten- und Prozeßdatenverarbeitung zur Verfügung.



WAK	DIFFERENZ (LETZTE "FLIEGENDE INVENTUR"- OFFIZIELLE INVENTUR)/ INPUT SUMME	Abb.5

Durch Einsatz von BMFT- und DWK-Sondermitteln wird ein integriertes Prozeßinformationssystem in der WAK erprobt, welches prototypischen Charakter für die WAA Wackersdorf besitzt /7/.

9. Literatur

/1/ R. Gerstler, G. Stein, R. Weh: Internationale Kernmaterialkontrollen für Wiederaufarbeitungsanlagen, atomwirtschaft, S. 330 - 335 (Juni 1985)

/2/ IAEO-Unterstützungsprogramme der USA, Japan, Großbritannien und der Bundesrepublik Deutschland (z. B. Joint Programme on the Technical Development and Further Improvement of IAEA Safeguards between the Gmovernment of the Federal Republic of Germany and the International Atomic Energy Agency, JOPAG /02.85-LOT-8, Febr. 1985)

/3/ Current Technical Status of Near Real Time Materials Accountancy, IAEA-Report STR-108, Juni 1982

/4/ M. J. Canty, H. A. Dayem, E. A. Kern, G. Spannagel: Simulation of Nuclear Fuel Reprocessing for Safeguards, KfK 3439, Jül-1865, Nov.. 1983

/5/ A. Alberti, K. Gremminger, R. Hütter, W. Reh, A. Volz: Rechnergestützte Prozeßführung in der WAK, KFK-Bericht 3740, S. 454 - 469, 1984.

/6/ J. Berndt, D. Karzenberger, V. Kurka, J. Lausch, B. Müller, B. Stojanik (WAK) und R. Friehmelt, F. Hauke, E. Kugele, H. Orth, G. Würth (KfK-IDT) Unveröffentlichter Bericht (KfK), (1983).

/7/ J. Lausch, R. Weh: A Concept for an Intergrated Process Information System for an Industrial Scale Reprocessing Plant, Proc. ANS/INMM Conf. on Safeguards Technology: The Process-Safeguards Interface, Nov. 28 - Dec. 2, CONF-831106, S. 356 - 359 (Aug. 1984).

6. Statusbericht
des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
Kernforschungszentrum Karlsruhe , 13./14. März 1986

Entwicklung eines ICP-Simultan-Emissionsspektrometers für die Analyse heißer Proben .

E.Mainka , H.G.Müller , J.Neuber , R.Braun .

Institut für Radiochemie
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Entwicklung eines ICP-Simultan-Emissionsspektrometers für die Analyse heißer Proben .

Einleitung

Das ICP-Spektrometer soll für die simultane Multi-Element-Analyse hochaktiver Lösungen aus der Wiederaufarbeitung dienen. Bei möglichst geringem Probenverbrauch sollen in einer Verdünnung 25 - 30 Elemente simultan gemessen werden.
Ein vergleichbares System zur Messung schwach aktiven Materials wurde im Institut erstellt und erprobt. Die reichhaltigen Erfahrungen aus dieser Arbeit waren Voraussetzung für hier nur angedeutete Bereiche der Entwicklung.
Da sich ICP-AES-Spektren durch großen Linienreichtum und hohen spektralen Untergrund auszeichnen, sind hohes Auflösungsvermögen , Erkennung von Linienüberlagerungen und eine zweifelsfreie Netto-Signalbestimmung von hervorragender Bedeutung.
Eine signifikante Verringerung der notwendigen Probenmenge läßt sich beim hohen Stand der ICP-Technik nur noch durch Verkürzen der Meßdauer realisieren.
Wir haben einen optischen Vielkanal-Analysator (OMA) benutzt, wie er z.B. bei käuflichen Spektrometern sehr kurzer Brennweite zur simultanen Erfassung großer Wellenlängenbereiche dient. In Kombination mit langbrennweitigen Monochromatoren ist er noch kaum gebräuchlich. Gerade deshalb liegt der Schwerpunkt dieses Berichts auf den speziellen Aspekten der Anwendung von OMA-Detektoren für die hochauflösende ICP-AES.

I C P (Inductively Coupled Plasma)

Die Abb.1 zeigt das Prinzip der Plasma-Anregung. Durch eine konzentrische Anordnung von Quarzrohren wird Argon geleitet. Es wird innerhalb einer Spule im Hochfrequenzfeld bis auf ca. 10.000°C erhitzt und bildet ein ringförmiges Plasma , welches an der Außenseite heißer als im Inneren ist. Das Plasma kann in axialer Richtung mit einem feinen , kalten Gasstrahl durchstoßen werden , ohne seine Stabilität zu verlieren. Mit diesem Gasstrahl kann Probenmaterial als Aerosol praktisch verlustfrei in das Plasma eingetragen werden. Auf dem Weg zur sogenannten analytischen

Beobachtungszone verdampft das Lösungsmittel,das Probenmaterial wird atomisiert bzw. ionisiert und hochwirksam zur Emission angeregt.Diese Technik führt zu hoher Nachweisempfindlichkeit und linearen Eichkurven über mehrere Größenordnungen.
Zur Optimierung der Anregungsbedingungen können die Flußraten der Gase, die Aerosolproduktion,die zugeführte Hochfrequenzenergie und die Beobachtungshöhe verändert werden. Eine schematische Darstellung der Baugruppen einer ICP-Anregungseinheit zeigt die Abb.2 .
Der Meßbereich im Spektrum liegt ca. zwischen 200 und 500 nm.

Messung radioaktiver Proben

Es ist naheliegend,ein kommerzielles ICP-System für die Analyse radioaktiver Lösungen umzubauen , indem man die ICP-Anregung in ein Containment bringt und das emittierte Licht durch ein Quarzfenster zurück in das Spektrometer leitet.Baukastenartig konzipierte Anlagen,deren Anregungseinheit sich leicht demontieren läßt,siehe Abb.3 , erleichtern dieses Vorgehen.Serienmäßige,große Anlagen sind heute ganz besonders hinsichtlich ihrer Rechner-und Software-Ausstattung weit entwickelt , und die optischen Komponenten tragen sicher den meisten praktischen Ansprüchen weitgehend Rechnung.
Für Routinemessungen (Abb.4) wird oft ein Polychromator in Paschen-Runge-Aufstellung eingesetzt.Er ist auf ein fixiertes Programm mit ca. 70 Meßwellenlängen ausgelegt.Die typischen Schwierigkeiten der Anwendung eines derartigen Spektrometers liegen darin, den Untergrund und Störungen durch Koinzidenzen zu beobachten und zu beurteilen. In beschränktem Umfang kann dies durch Bewegen einer Refraktorplatte (R) geschehen.Die normale Anwendung des Polychromators ist jedoch die sehr schnelle , gleichzeitige Messung auf allen Kanälen.
Um dem ICP-System die notwendige Flexibilität für Sonderaufgaben zu verleihen,wird es zusätzlich mit einem Monochromator ausgestattet.Dies kann ein Gerät von ca. ein Meter Brennweite in Czerny-Turner -oder Ebert-Aufstellung sein.Das Auflösungsvermögen liegt dabei etwa in den Grenzen von 0,01 bis 0,005 nm. Wird das Auflösungsvermögen tatsächlich genutzt,so benötigt man für Scans einzelner Linien und ihrer nächsten Umgebung Meßzeiten in der Größenordnung etlicher Minuten. So gesammelte Meßdaten erlauben in der Tat Erkennung und Beurteilung von Koinzidenzen und die Bestimmung von Netto-Signalen (Netto-Peak-Flächen) .

Sehr moderne Monochromatoren werden mit extrem hochtourig laufenden Schrittmotoren zur Gitterverstellung ausgerüstet. Die kleinste mögliche Schrittweite für Scanning kann bis zu einer Größenordnung gröber, als bei konventionell ausgelegten Spektrometern sein. Damit wird selbstverständlich ein Kompromiß zwischen Meßdauer und Auflösung eingegangen, der sicher in vielen komplizierteren Anwendungsfällen nicht mehr voll befriedigt.
In unserem Anwendungsfall kam nur ein relativ langbrennweitiges und hochauflösendes Spektrometer in Frage. Wir hatten uns für ein Gerät des Typs ISA-THR 1500 , mit einem Gitter von 3600 g/mm entschieden, dessen praktisch erreichbare Auflösung bei ca. 0,0015 nm liegt und dessen kleinste Schrittweite im Scanning 0,0001 nm beträgt. Die Vorteile des hochauflösenden Betriebs mit Photomultiplier sollten in jedem Fall erhalten bleiben.
Um die Meßleistung zu steigern , sollte zur simultanen Erfassung von Abschnitten des ganzen Meßbereichs ein optischer Multikanal-Detektor (OMA) erprobt werden. Weiterhin sollten zur Vermeidung von Probenverlusten die Stellvorgänge des Gitters beschleunigt werden , jedoch ohne Stellgenauigkeit im Vergleich zum serienmäßigen Monochromator einzubüßen.

Die Kombination von OMA-Detektor und Spektrometer

Es wurde schon angedeutet , daß OMA-Detektoren bisher als Standard-Zubehör kleiner Monochromatoren durchaus auf dem Markt sind. Auch in der Forschung wird über außerordentlich verschiedenartige Anwendungen berichtet. Die spürbare Zurückhaltung bei der Ausstattung leistungsstarker Spektrometer ab Werk mit diesen modernen Detektoren ist nur in einer Hinsicht leicht zu verstehen - wegen des sehr hohen Preises, der in der Größenordnung eines mittleren Monochromators mit kompletter PMT-Ausrüstung liegt, verteuert er ein System in hohem Maß.
Dieser hohe Preis erklärt sich erst bei genauerer Kenntnis des Aufbaus und der wiederum daraus resultierenden elektronischen Peripherie des Detektors, die seine vielfältigen Einsatzmöglichkeiten erschließt. Man kann die verschiedenen optischen Multikanal-Detektoren weder auf einen simplen Nenner bringen , noch mit kurzen Worten dem Photomultiplier gegenüberstellen.
Deshalb sollen die Grundprinzipien und charakteristische Eigenschaften dieser Halbleiter-Detektoren näher erläutert werden.

Wesentlicher Bestandteil eines OMA-Detektors ist ein sog. Diode-Array. Dies ist eine komplexe integrierte Schaltung (IC) mit einem lichtdurchlässigen Fenster von ca. 3 x 25 mm Größe an der Oberseite. Die Abb.5 zeigt das stark vereinfachte Schaltbild, die Abmessungen der einzelnen Photodioden , die Schichtstruktur im Halbleitermaterial und den Verlauf der örtlichen Empfindlichkeit gegenüber einfallendem Licht.
Im Schaltbild liegt parallel zur Diode ein Kondensator , der jedoch nur die Eigenkapazität der Diode veranschaulicht. Dieser Kondensator wird zu Beginn jedes Arbeitszyklus ("Scan") über den Transistor (FET) aufgeladen.Die Ladung fließt danach sowohl durch Lichteinwirkung , als auch im Dunkeln durch thermische Effekte langsam ab. Zur "Auslesung" wird der Kondensator über FET wieder aufgeladen.Der Stromfluß wird , durch Abgreifen der Spannung am Widerstand R_f ,als Spannungsimpuls in der nachfolgenden Schaltung analog verstärkt , digitalisiert und der so gewonnene Digitalwert wird abgespeichert. Er ist ein Maß für das auf die Photodiode eingefallene Licht und enthält natürlich auch Anteile des unvermeidbaren Dunkelstroms.

Das einfache Diode Array ist relativ unempfindlich und zeigt im Wellenlängenbereich der ICP-Spektren einen unbefriedigenden Verlauf der spektralen Empfindlichkeit (Abb.6) . Dasselbe Diagramm enthält die entsprechende Kennlinie eines sog. MCP-intensivierten Diode Array (1). Dessen Empfindlichkeit ähnelt dem Photomultiplier und der Kurvenverlauf ist im interessierenden Bereich erheblich günstiger.

Den Aufbau eines intensivierten Diode Array (ISPDA) zeigt die Abb.7 . Das Licht fällt zunächst auf eine Photokathode und löst dort Photoelektronen aus.Diese werden (im Vakuum)beschleunigt und treffen nach sehr kurzem Weg auf die sog. MCP . Das ist eine dünne Glasscheibe mit sehr feinen Kanälchen in hexagonaler Anordnung. Der Durchmesser der Kanäle beträgt $\geq 5\ \mu m$ und ihr Flächenanteil am gesamten Querschnitt der MCP beträgt heute bis ca. 90% .D.h. die stehen gebliebenen Wände zwischen den Kanalen "bedecken" anteilig nur noch etwa 10% . Diese Werte sind praktisch kaum noch zu steigern , wenn der heute übliche Herstellungsprozeß weiter benutzt wird (2) .
Die Wände der Kanälchen sind schwach leitend und hier auftreffende Elektronen lösen im Schnitt pro Stoß zwei Sekundärelektronen aus. In dieser Weise wirkt jeder Kanal analog den länger bekannten und viel größeren Kanal-Elektronen-Vervielfachern als "individueller Photomultiplier" .

An der Rückseite der MCP austretende Sekundärelektronen werden in einer Phosphorschicht in Licht rückverwandelt (ein prinzipiell nachteiliger Vorgang, der auf die Entwicklungsgeschichte der MCP als "Restlichtverstärker" hindeutet). Von der Phosphorschicht wird das "verstärkte Licht" (Verstärkungsfaktor ca. 10^4) mittels Faseroptik auf das Diode Array geleitet.
Wie ein MCP-intensiviertes Diode Array eine Spektrallinie wiedergibt, zeigen die Abbildungen 8 und 9. Die Hg-Linie einer Niederdruck-Eichlampe (435,835 nm) wurde durch konventionelles Scanning und mit dem OMA-Detektor registriert. In Abb.9 kann man gerade eben die schwachen Begleitlinien beiderseits der, keinesfalls sehr hellen, Hauptlinie erraten. Diese letztere Aufnahme wurde mit unveränderter Spaltbreite (6µm), jedoch extrem verringerter Spalthöhe gemacht.
Aus der Anhang-Abbildung 9 läßt sich das praktisch erreichbare Auflösungsvermögen mit dem OMA-Detektor gut abschätzen. Die bekannte Hg-Doppellinie 313 nm wird brauchbar aufgelöst, d.h. unser Monochromator mit maximal 0,0015 nm Auflösungsvermögen bei 200 nm, bringt mit OMA-Detektor etwa 0,029 nm !

Die Dynamik eines intensivierten Diode Array liegt bei ca. 1 : 10^4, im Gegensatz zum Photomultiplier mit etwa 1: 10^6. Sie wird bei längeren Belichtungszeiten (Delays) durch den Dunkelstrom empfindlich eingeengt. Durch Wärmeabfuhr am Peltierkühler über einen Kühlkreislauf (Kältethermostat, Badtemperatur ca. 1°C) läßt sich die Dynamik verbessern (Abb.10) und es lassen sich längere Belichtungszeiten realisieren.
Die geringe Dynamik hat zur Folge, daß bei automatisch gesteuerten Meßabläufen, mit unbekannten Intensitätsverhältnissen, viele Teilspektren sicherheitshalber mit zwei oder mehr Belichtungszeiten registriert werden müssen (Analogie zur Photoregistrierung). Die geringen Integrationszeiten in Sekunden-Größenordnung scheinen dies ohne wesentlichen Nachteil, z.B. für den Probenverbrauch, möglich zu machen.
Jedoch ist der OMA-Detektor integraler Bestandteil eines Datenverarbeitungs-Systems, welches für die Verrechnung und Speicherung der ca.2000 Daten eines Spektrums mit der zugehörigen Dunkelstrom-Messung auch Zeit benötigt. Bei uns sind dies, mit Konfiguration vom Steuerrechner aus, etwa 50 Sekunden.

Der Dunkelstrom einzelner Photodioden im Array ist individuell und konstant. Dem ganzen Array ist deshalb ein "Dunkelstrom-Muster" (fixed pattern) eigen.

Dem Dunkelstrom-Muster entspricht eine Ungleichförmigkeit der absoluten Lichtempfindlichkeit längs des Detektors , diese wird in Typenblättern mit ca. ± 10 % rel. spezifiziert. Sie ist für eine Wellenlänge in Abb.11 für unseren eigenen Detektor aufgetragen.
Wir benutzen nicht den gesamten lichtempfindlichen Bereich,sondern sparen die beidseitigen steil abfallenden Flanken der Kurve aus. Innerhalb des resultierenden "Fensters" erzielen wir eine Uniformität der Empfindlichkeit von ca. ± 6,5 %. Zukünftige Detektoren werden möglicherweise wesentlich gleichmäßiger herstellbar sein (3) .
Innerhalb des nutzbaren Fensters des OMA-Detektors wird eine spektrale Bandbreite abgebildet,welche von der Lage im gesamten Meßbereich (200-500 nm) abhängt , und die Funktion der Dispersionskurve des Gitters (und der Brennweite) ist. Es ist daher notwendig,zur Wellenlängenkalibrierung im Teilspektrum die Dispersionskurve exakt zu kennen. Nur so können Linien , ausgehend von einer bekannten Linie , einwandfrei identifiziert werden. Abb. 12 .

In Abb.5 unten ist die Ortsempfindlichkeit eines Arrays gezeigt.Eine Spektrallinie erscheint konsequenter Weise unterschiedlich intensiv, je nach dem , ob sie auf oder zwischen den Dioden (Pixeln) abgebildet wird. Eine Intensitätsmessung wird man mithin nur bei ganz geringen Ansprüchen durch einfache Messung des Linienmaximums vornehmen. Da bei der ICP-AES Netto-Signale bestimmt werden müssen , also immer auch zuverlässige Untergrundmessungen ausgeführt werden sollten , wird man sich im Zusammenhang mit der genannten Detektor-Eigenart gleich für Peak-Flächenbestimmungen entscheiden. Um dabei von Lageungenauigkeiten in der Größenordnung der Diodenabstände unabhängig zu werden, muß die Halbwertsbreite (FWHM) der Linien mindestens von drei Dioden erfaßt werden (Abb.13) .

Aus allen bisher dargestellten Zusammenhängen ergeben sich für den Einsatz eines optischen Multikanal-Detektors an einem ICP-Spektrometer einige leicht einsehbare Voraussetzungen:
der Monochromator soll relativ langbrennweitig und hochauflösender sein, als dies bei ICP-Anlagen gewöhnlich der Fall ist.Es sollte eine hohe, gut reproduzierbare Stellgenauigkeit des Gitters gewährleistet sein.
Die Optik muß das große Detektorfeld (Fenster) fehlerfrei ausleuchten und ein planes,verzeichnungsfreies Bild dieser Größe garantieren. Der (große) Detektor, Abb.14 , muß gut aufgestellt und justiert werden können.

Gitterstellantrieb

Die serienmäßige Ausführung des Antriebs und der Wellenlängen-Anzeige wurde durch eine Sonderkonstruktion ersetzt.Sie verfügt über zwei getrennte Antriebe für Scanning und schnelle Verstellvorgänge (Abb.15) . Die praktisch erreichte , höchste Stellgeschwindigkeit , liegt bei 96 % des geplanten Werts. Sie übertrifft den "Eilgang" eines vergleichbaren Seriengeräts des gleichen Herstellers um den Faktor 3 und wird durch aktuelle Hochgeschwindigkeitsantriebe etwa um den gleichen Faktor übertroffen.Scanning ist mit den, für hochauflösende Spektroskopie notwendigen , minimalen Schrittweiten möglich.
Tests und Nachbesserungen haben uns mehrere Monate in Anspruch genommen.

Gesamtsystem

Das System wurde aus Einzelkomponenten erstellt. Einen Eindruck vom notwendigen Aufwand und nähere Informationen zu den in diesem Bericht nur gestreiften Arbeitsthemen kann der Anhang vermitteln. Die Abbildungen 16 und 17 mit ihren Legenden geben einen Überblick des Systems und der ICP-Anregungs-Einheit in der Pb-Box.

Seit Februar 1986 hat die Erprobung mit radioaktiven Proben begonnen. Darstellung und Diskussion der Resultate werden zu gegebenem Zeitpunkt in einem eigenen Bericht folgen.

Ausblick

OMA-Detektoren sind ohne Zweifel ein hochinteressanter Typ ortsauflösender Detektoren mit sehr breitem Anwendungsspektrum. Der MCP-intensivierte Detektor mit seiner hohen Empfindlichkeit und der Eignung für Meßmethoden , welche dem Photomultiplier prinzipiel unzugänglich sind , hat Schwächen , die ihre Ursache in einem sehr teuren und komplizierten Herstellungsverfahren haben. Aus seiner Entstehungsgeschichte hängt ihm zudem ein überflüssiger Umwandlungs-Schritt von Elektronen in Licht - und danach wieder in Elektronen- an , der sein örtliches Auflösungsvermögen unnötig beeinträchtigt. Hier zeichnen sich aber Zukunftsaspekte ab , die für die weitere Entwicklung von höchster Bedeutung sein können (3) .

Literatur :

(1) "Multi-Channel-Plates"
M.Wolf , Physik unserer Zeit , 12.Jahrg. 1981 , Nr.3 ,pp.90-95 .

"Microchannel Plate Detectors"
J.L.Wiza , Nuclear Instruments and Methods , 162 (1979),pp.587-601.

(2) "Technology of channel plate manufacture"
D.Washington , V.Duchenois , R.Polaert , R.M.Beasley ,
Acta Electronica , Vol.14 , N° 2 (1971) , pp.201-224 .

(3) E.W.Becker , F.S.Becker , W.Ehrfeld , KfK 3750 ;
Konzepte für die Herstellung von Vielkanal-Bildverstärker-Platten durch Röntgentiefenlithographie und Mikrogalvanoplastik.

ICP Inductively Coupled Plasma

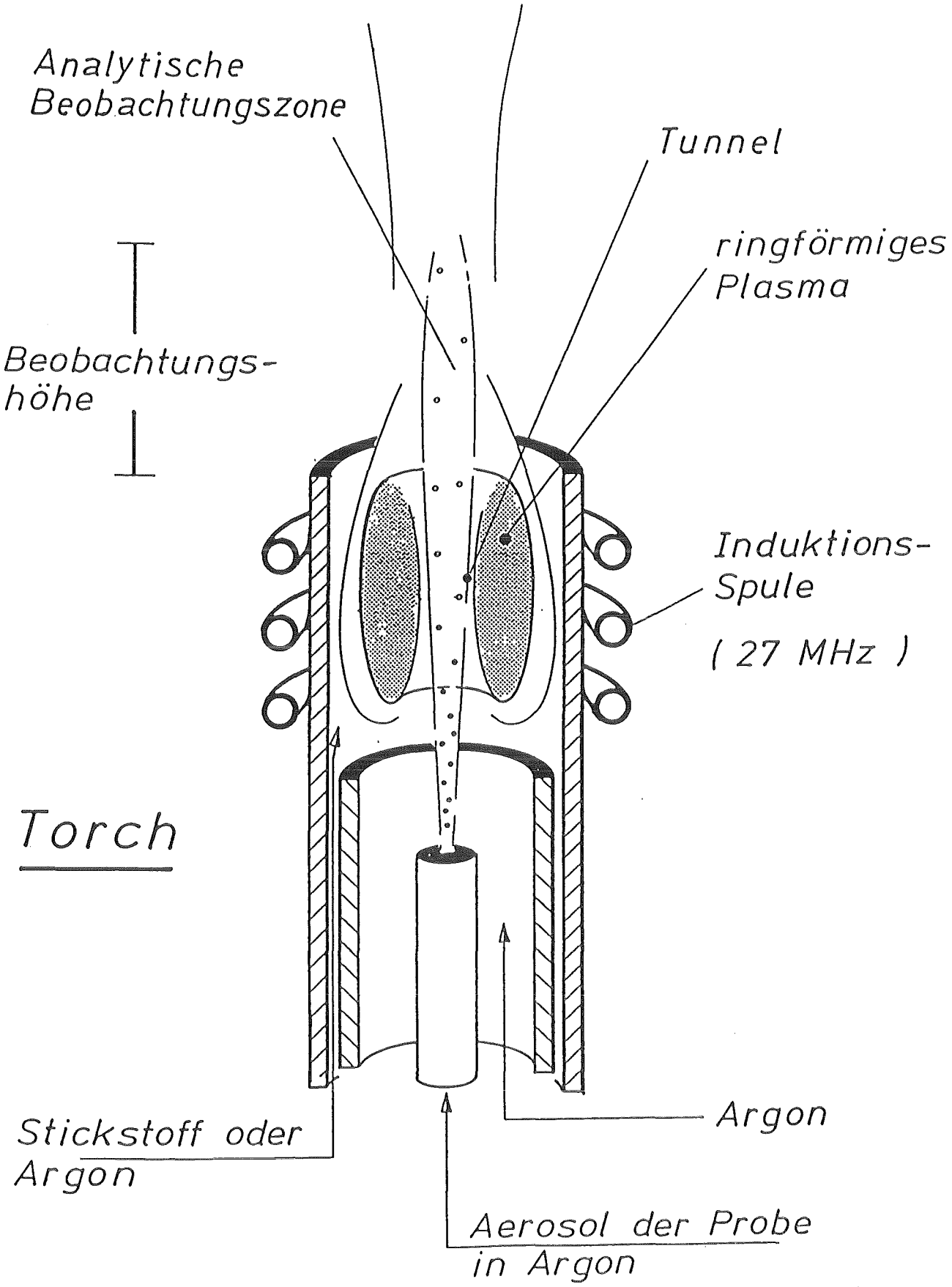
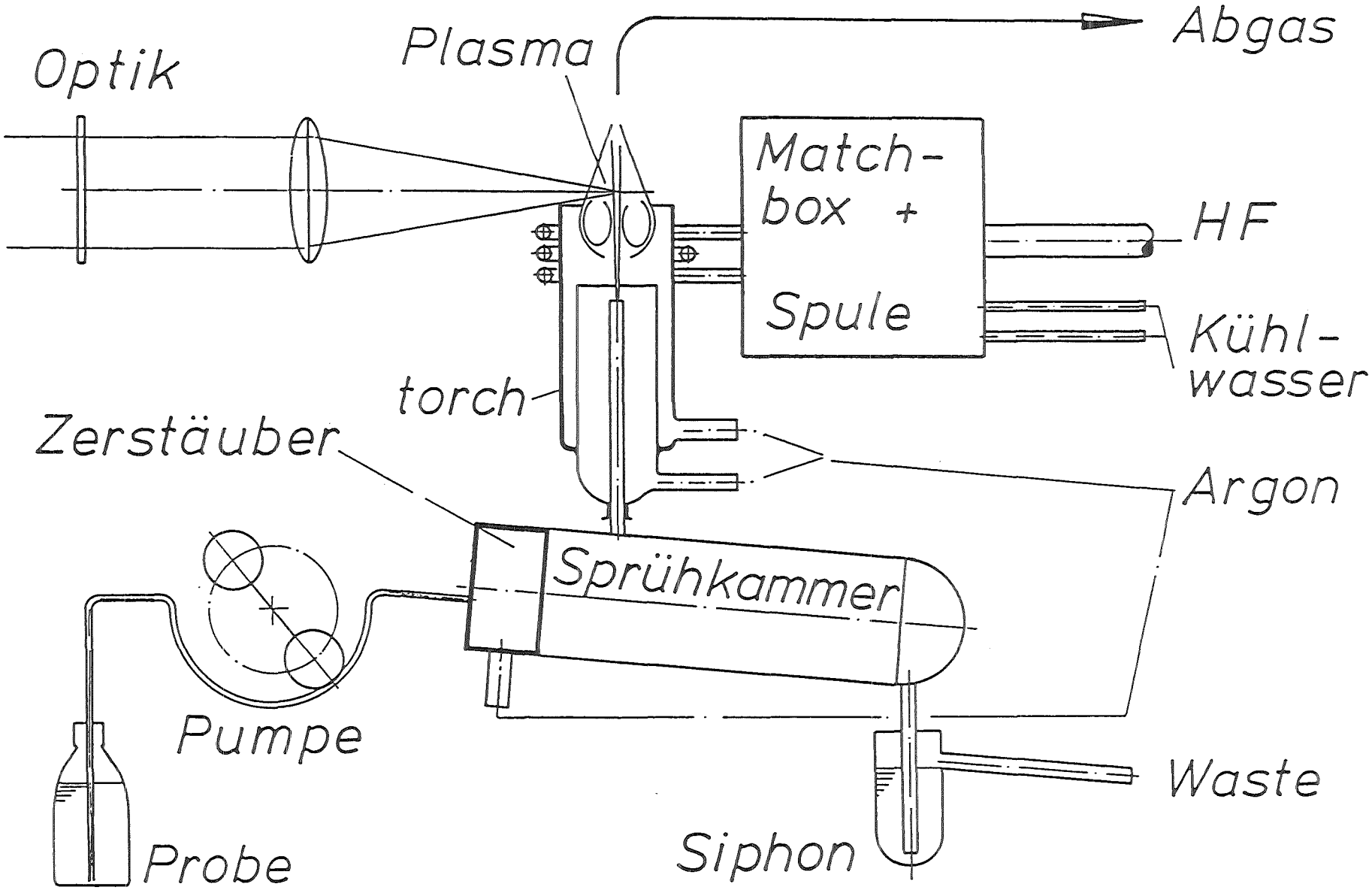


Abbildung 1



ICP-Einheit

Abbildung 2

kommerzielles ICP-System

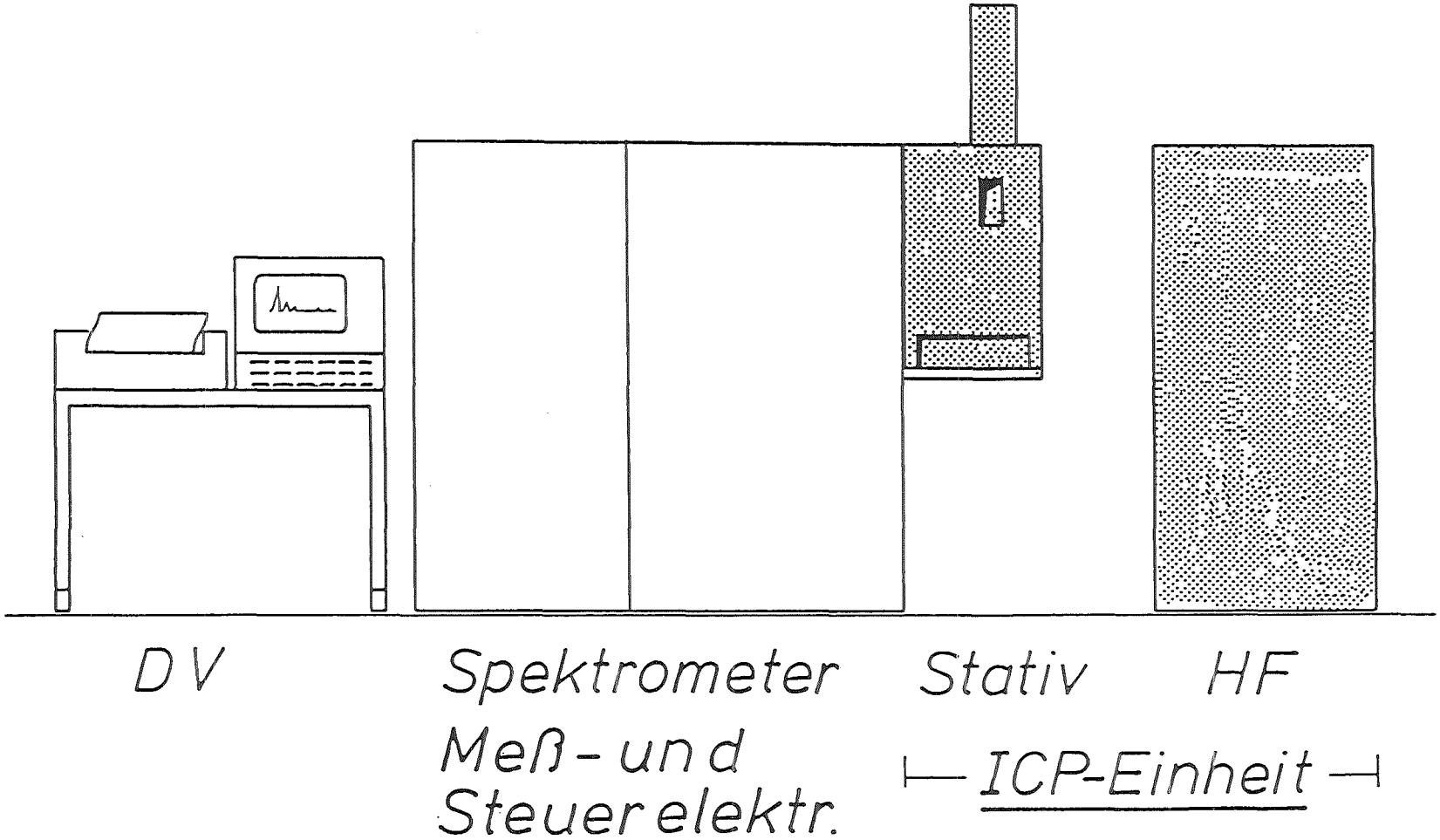


Abbildung 3

Sequenzielle und simultane Messung

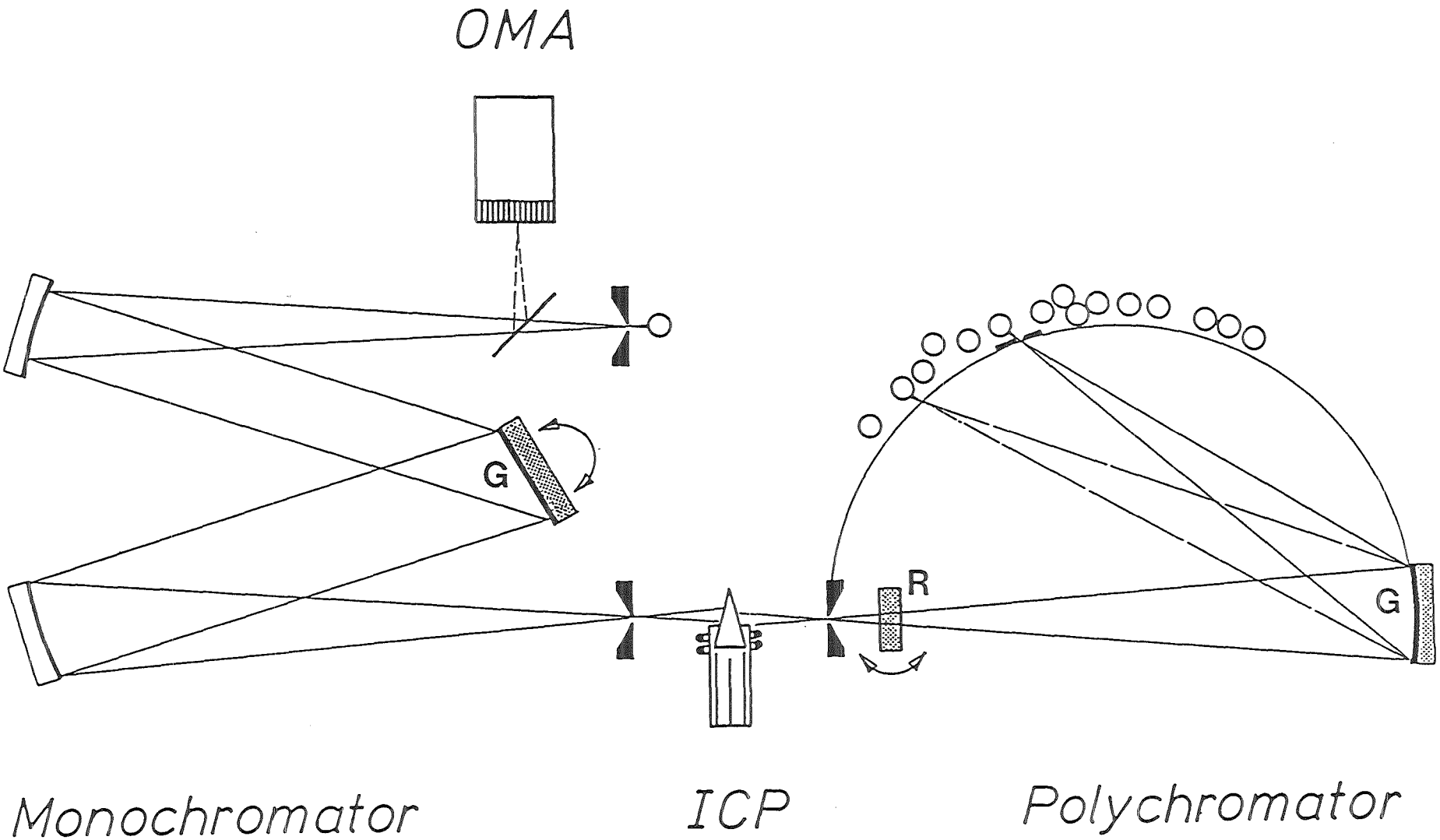
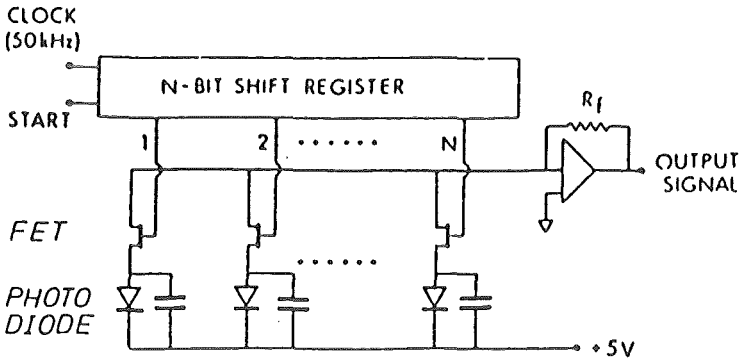
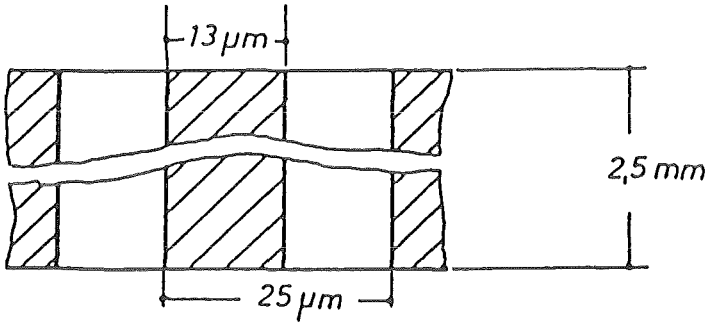


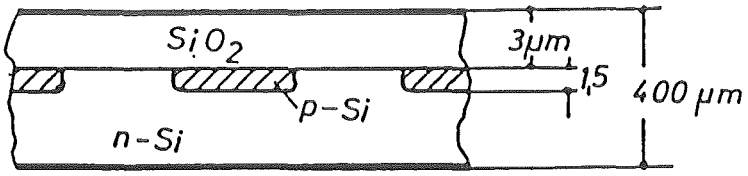
Abbildung 4



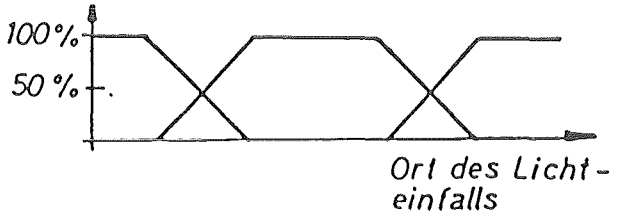
Schaltbild



Draufsicht



Schnitt



Empfindlkt.

Diode Array

Abbildung 5

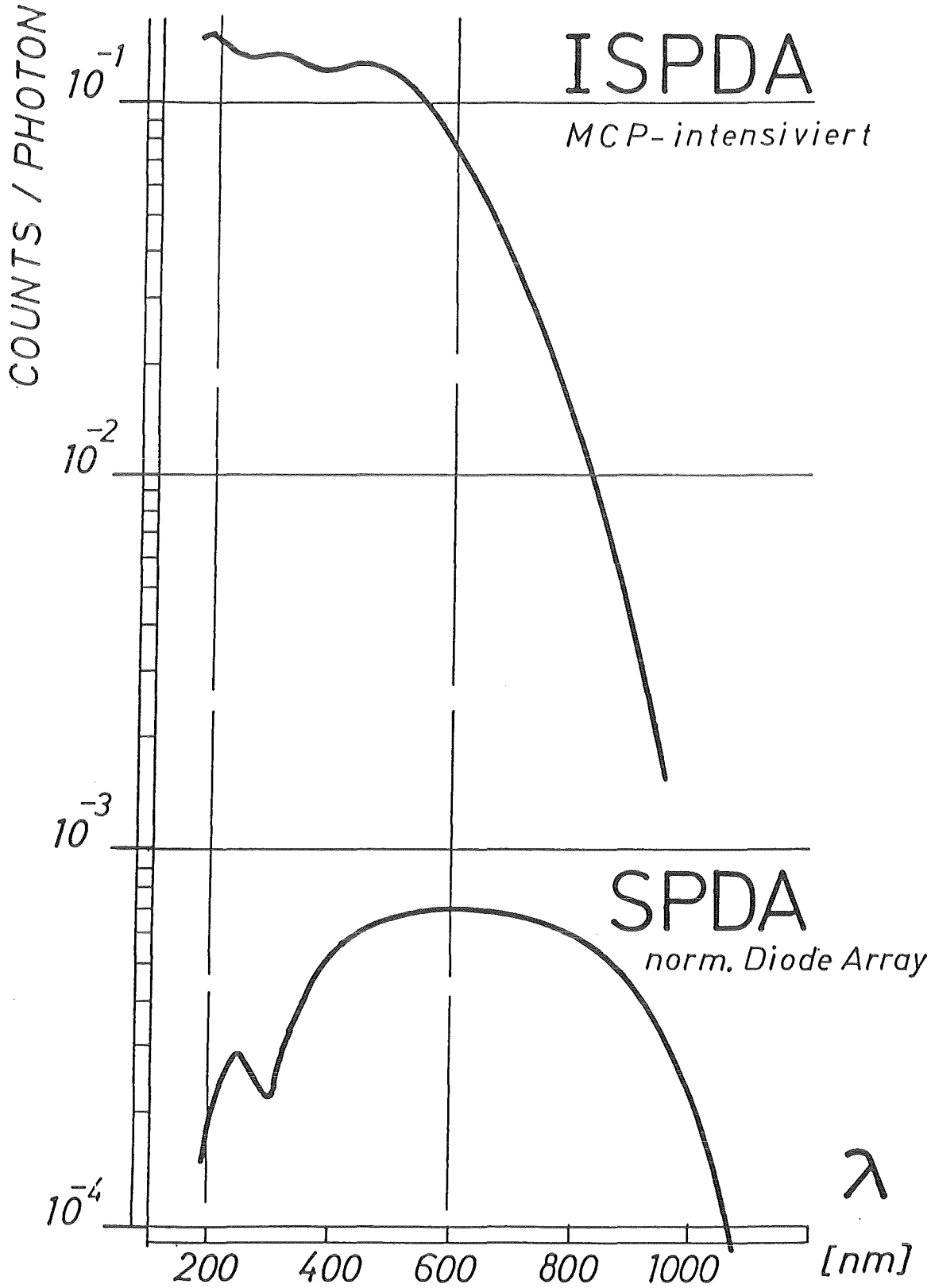


Abbildung 6

Spektraler Empfindlichkeitsverlauf

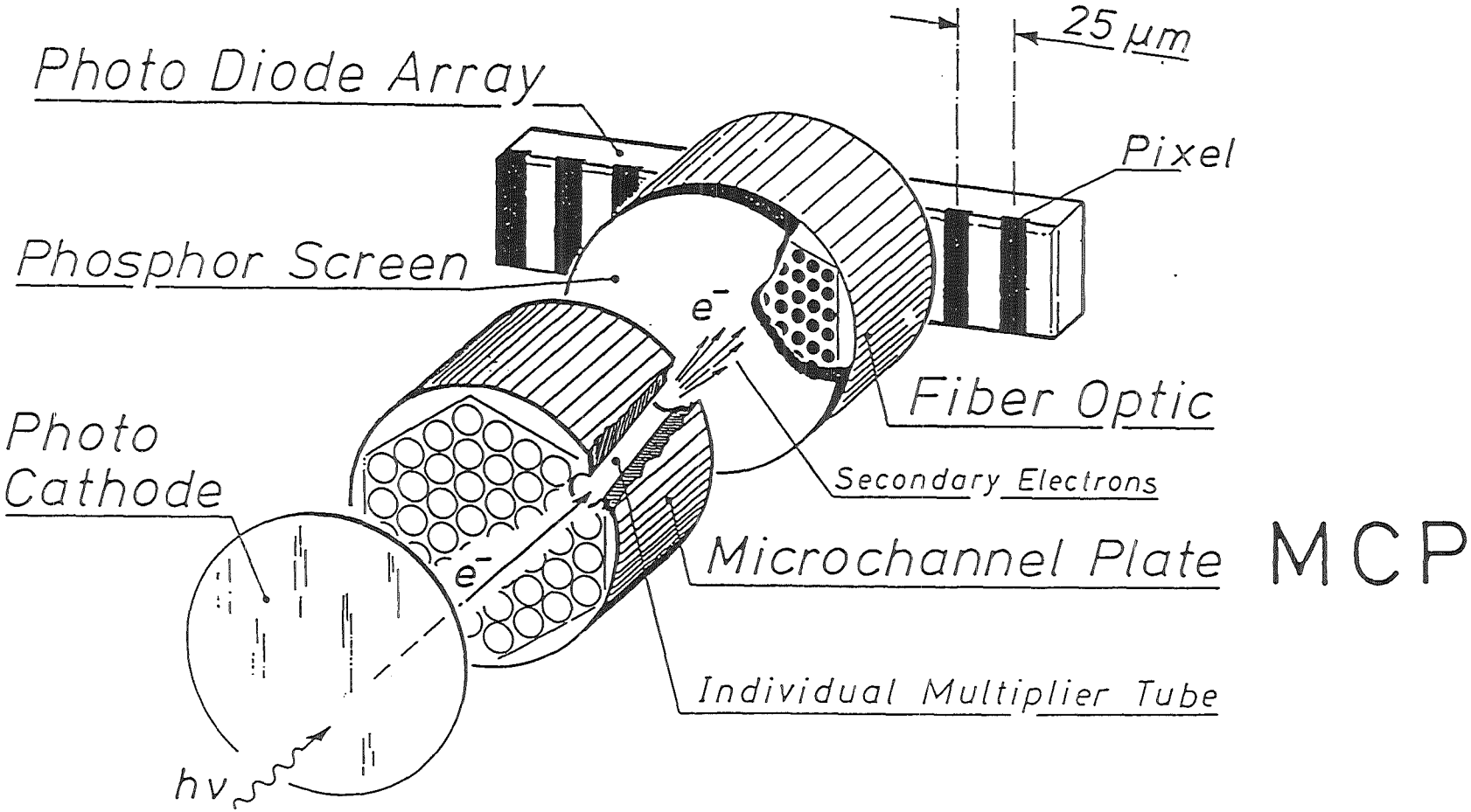


Abbildung 7

MCP - Intensified Diode Array

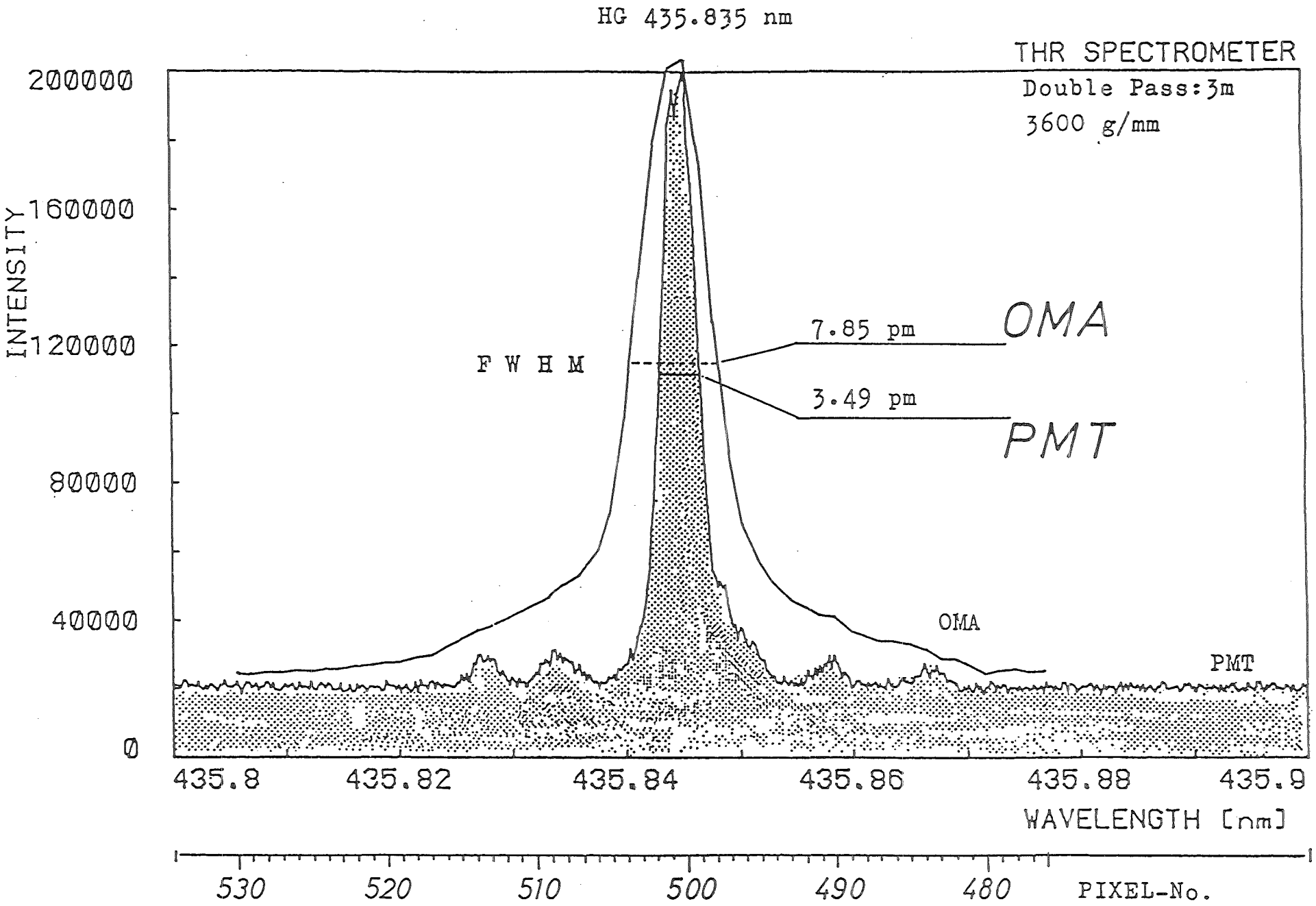

HG 435.835 nm
THR SPECTROMETER
Double Pass:3m
3600 g/mm
INTENSITY
200000
160000
120000
80000
40000
0
F W H M
7.85 pm
OMA
3.49 pm
PMT
OMA
PMT
435.8
435.82
435.84
435.86
435.88
435.9
WAVELENGTH [nm]
530
520
510
500
490
480
PIXEL-No.

Abbildung 8

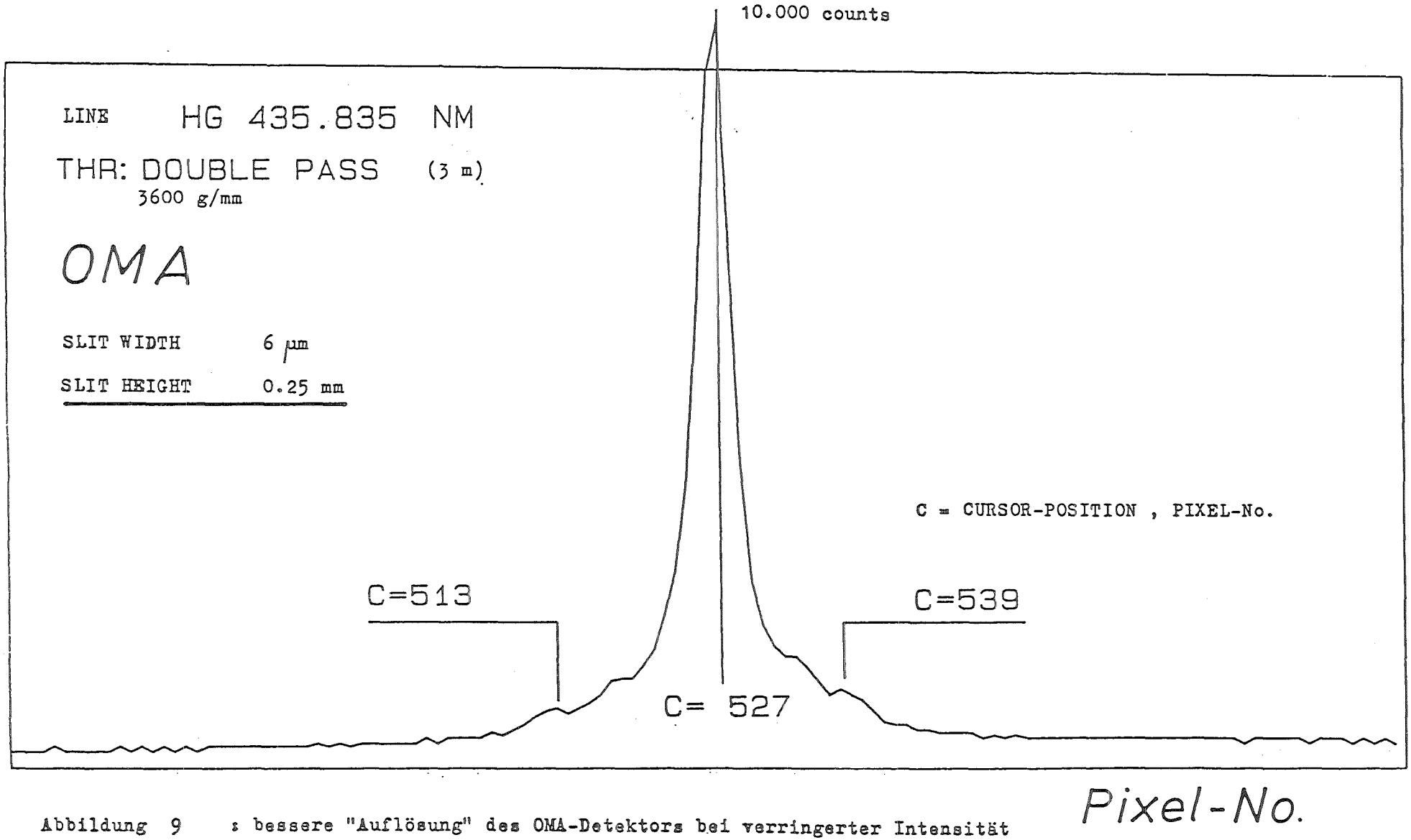
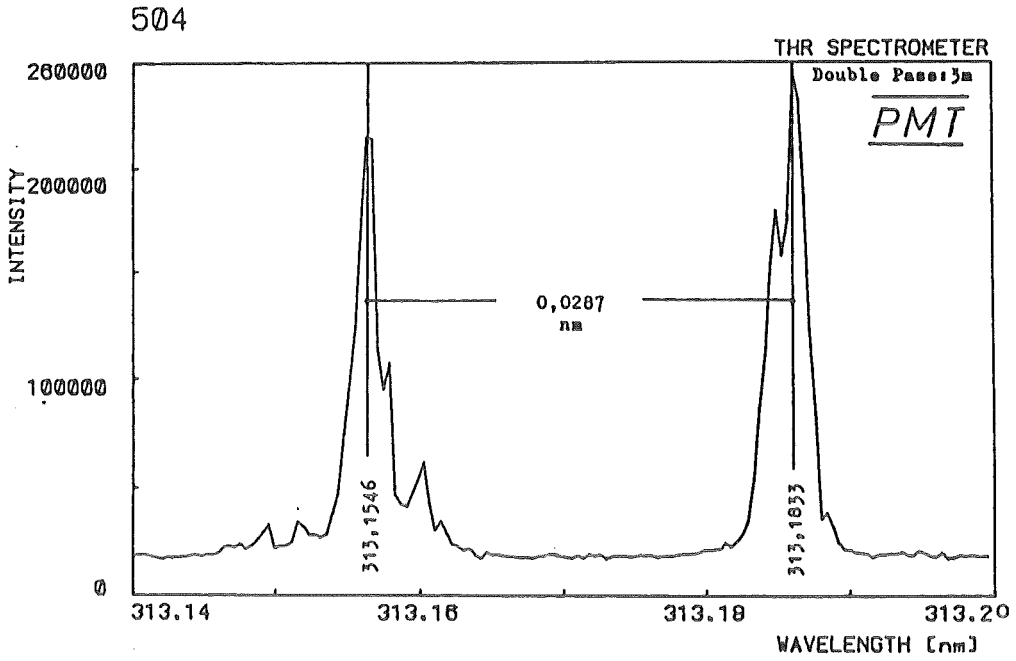
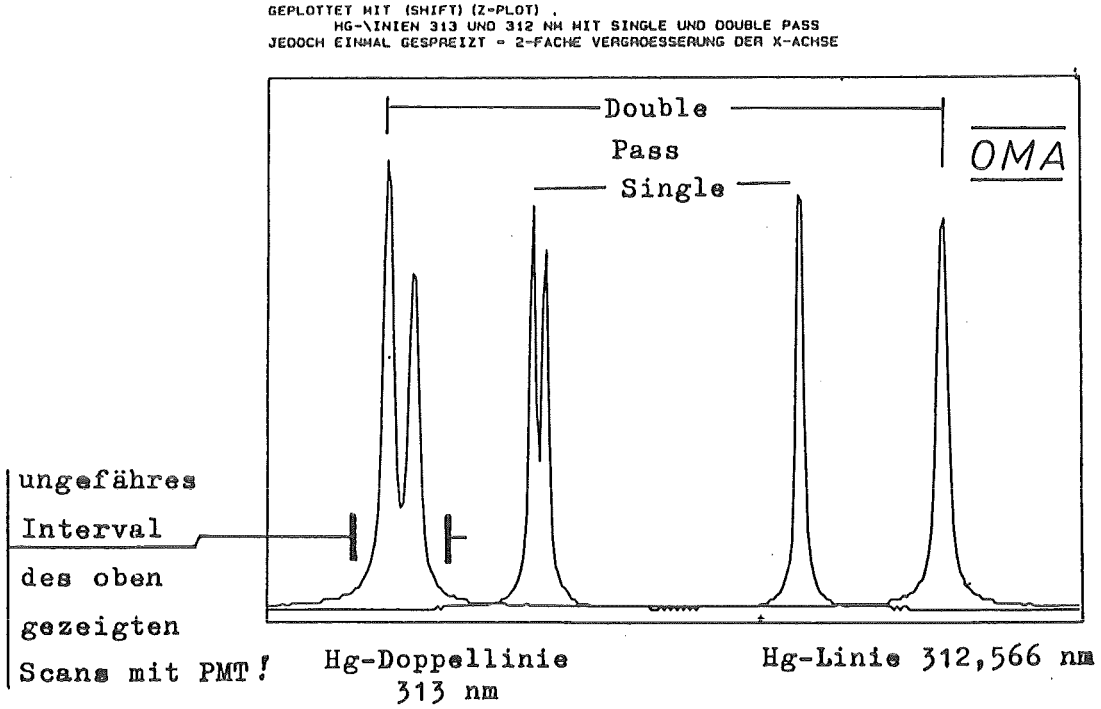


Abbildung 9 : bessere "Auflösung" des OMA-Detektors bei verringerter Intensität durch Verkleinern der Eingangs-Spalt-Höhe



Quecksilber-Doppellinie 313 nm
(ORIEL - Niederdrucklampe Typ Hg(A) 6035)
Eingangsspalt= 5 µm , Spalthöhe=10 mm
Wellenlängen-Interval= 313,14 - 313,20 nm
Step= 0,0004 nm , Delay= 0,5 s
Integrationszeit= 0,092 s , HV= 1000 V



Auflösung: mit PMT-Scanning (oben) und OMA-Detektor (unten) , Wirkung des doppelten Durchgangs (Double Pass)

Anhang Abb. 9

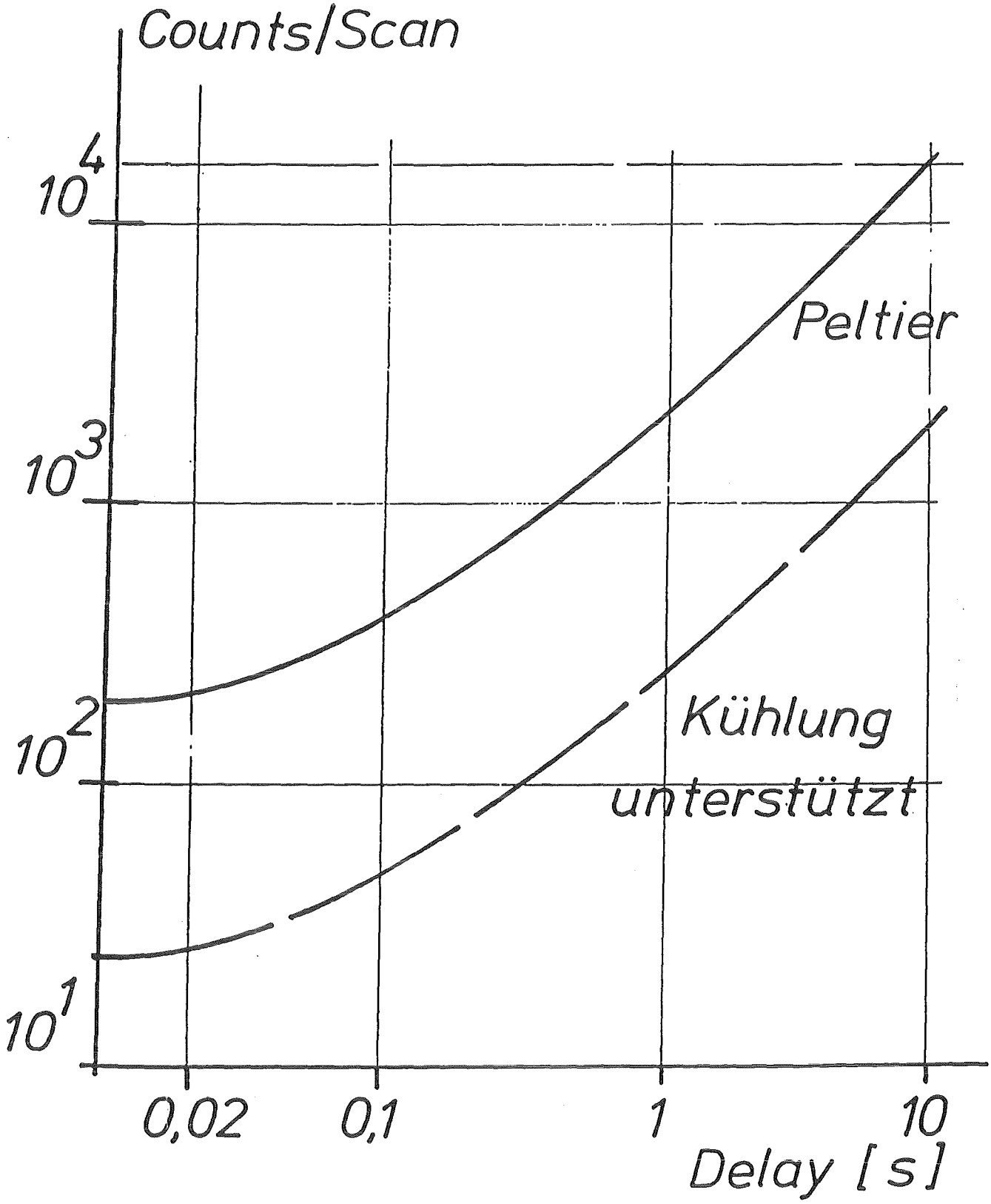


Abbildung 10

Dunkelstrom (OMA)

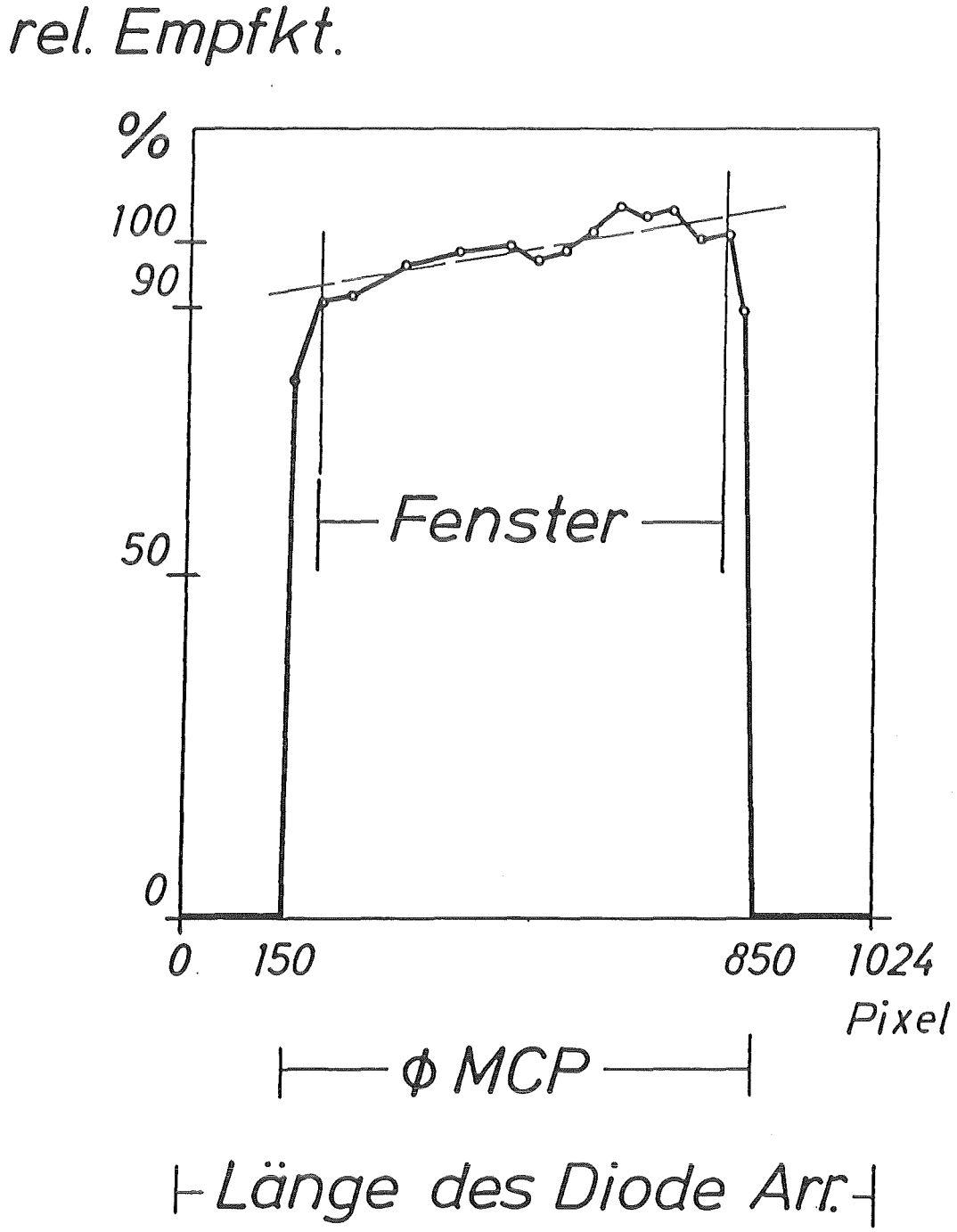


Abbildung 11

Empfindlichkeitsverlauf

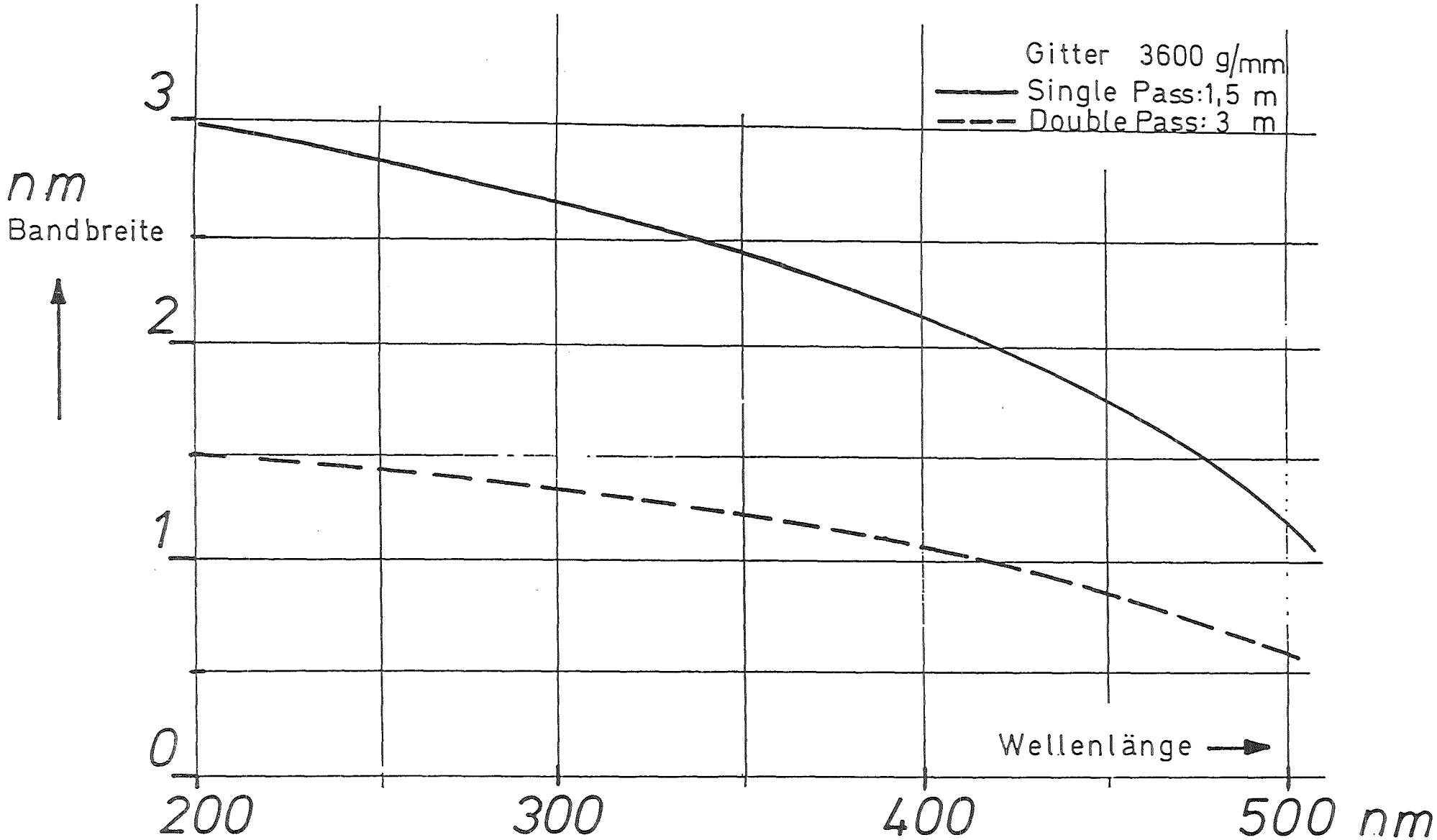


Abbildung 12

Bandbreite : OMA-Detektor mit MCP ϕ 18 mm

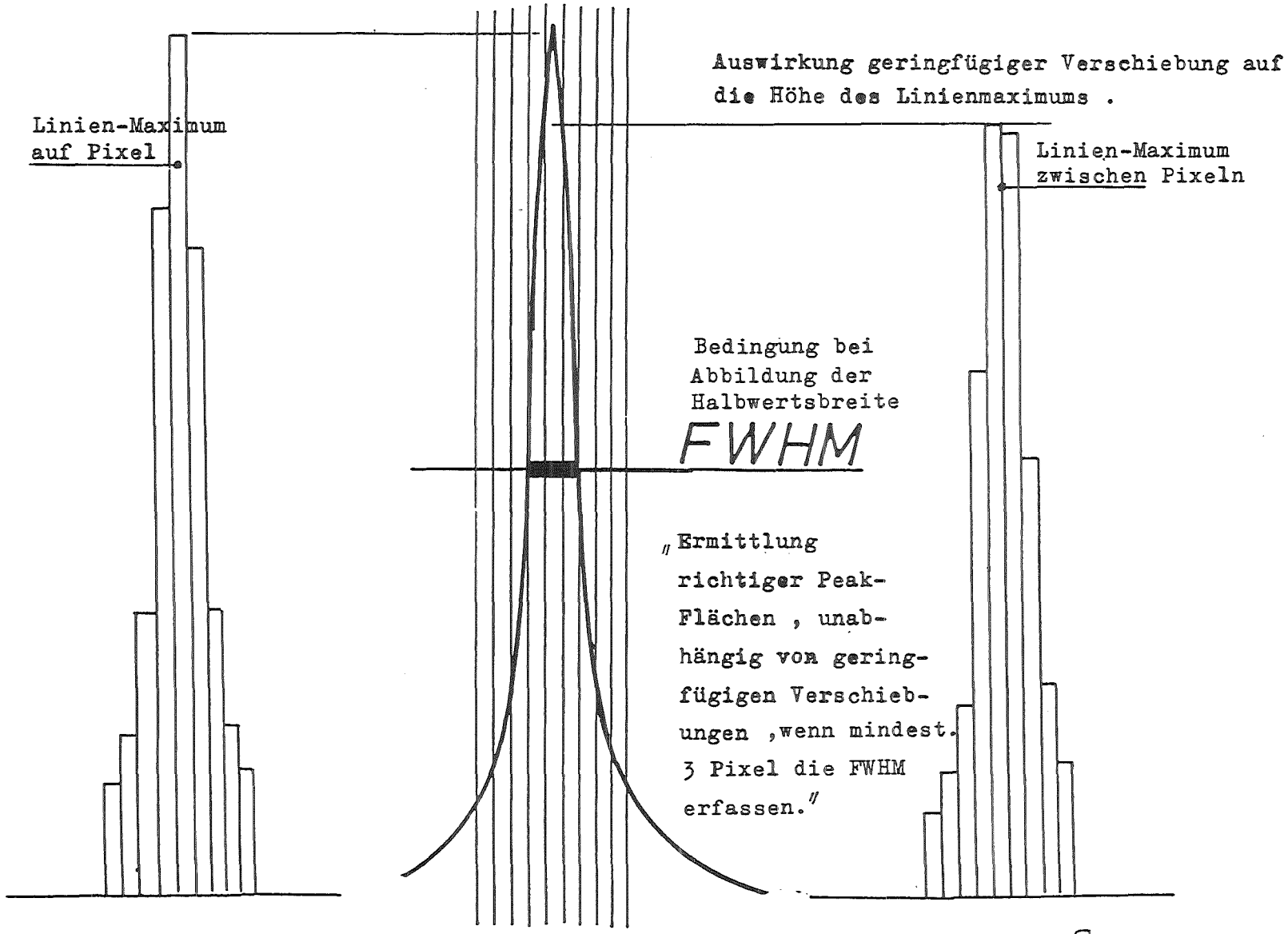


Abbildung 13

OMA-Detektor : Channels / FWHM

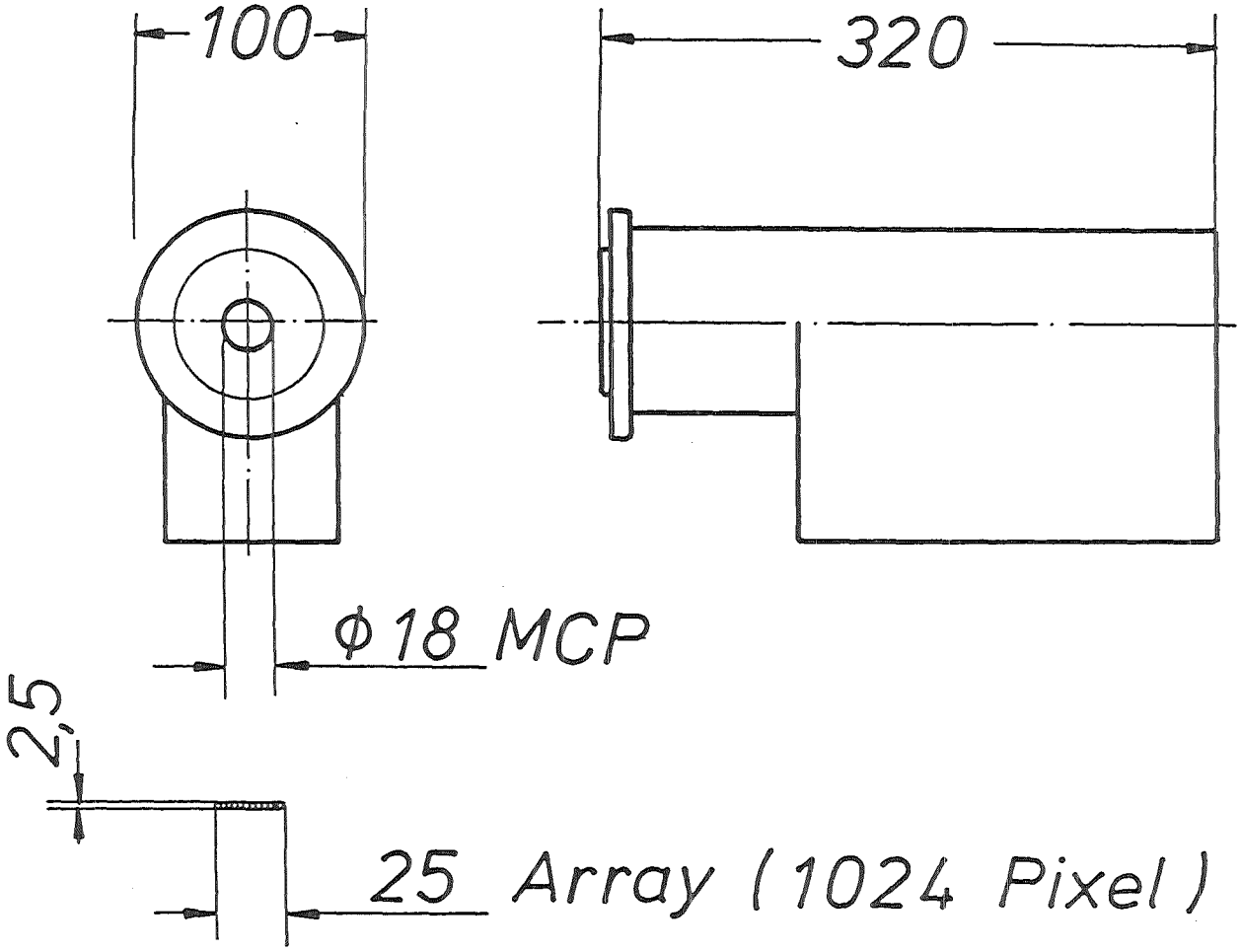


Abbildung 14

Maße : OMA-Detektor

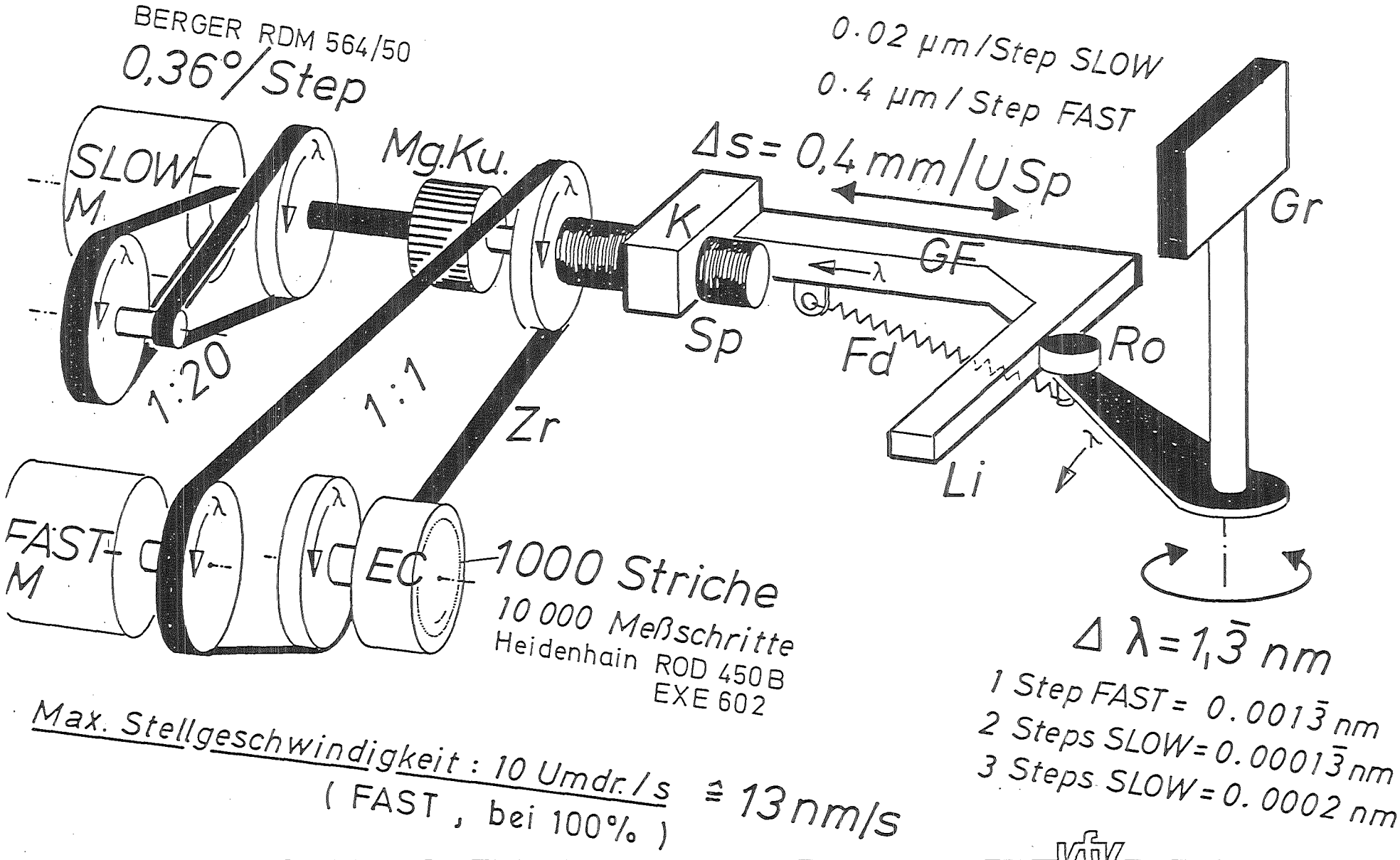


Abb. 15

KfK IRCH

Gitterstellantrieb THR 1500

λ ⟶ Stellrichtung zu höherer Wellenlänge

Legende zu Abb. 15 : Gitterstellantrieb THR 1500 (Sonderausführung)

0,36°/Step	Drehwinkel der Schrittmotoren pro Steuerschritt
SLOW M	5-Phasen-Schrittmotoren , SlOW für Scanning,FAST zur Positionierung bei OMA-Messungen und Rückkehr
FAST M	zur Start-Wellenlänge bei Scanning
Mg.Ku.	Magnet-Kupplung , trennt den SLOW-Motor ab bei FAST-Stellvorgängen (enthält unvermeidbares mech.Spiel , welches durch "backlash" ausgeglichen wird.)
Zr	Zahnriemen
EC	Encoder , Drehgeber mit Elektronik zur Vervielfachung der (dem Steuerrechner zugeführten) Meßschritte; 1000 Striche auf der Codierscheibe + Referenzspur mit Marke zur Erkennung der absoluten Drehlage
Sp	Stellspindel mit spielfrei eingreifender Klaue K
GF	Geradführung (kugelgelagert)
Li	geschliffenes Lineal , justierbar orthogonal zur Geradführung
Ro	kugelgelagerte Rolle , läuft unter Federandruck (Fd) auf dem Lineal ; justierbarer Abstand von der Gitterachse Ga
Gr	Gitter , austauschbar
Tk	Kompensations-Bauteil zum Ausgleich von Längenänderung durch kleine Temperaturänderungen ($\pm$ 0,5 °C) .
Δ s	Vorschub durch eine Spindel-Umdrehung
$\Delta \lambda$	Wellenlängen-Verstellung , verursacht durch eine Spindel-Umdrehung
0.02 um/Step...	Bewegung der Geradführung und des Lineals bei(z.B.) einem Steuerschritt des SLOW-Motors
	Der mechanische Wellenlängen-Zähler (der serienmäßigen Ausführung des Monochromators) fehlt

weitere Angaben im Anhang unter Stichwort "Gitterantrieb" .

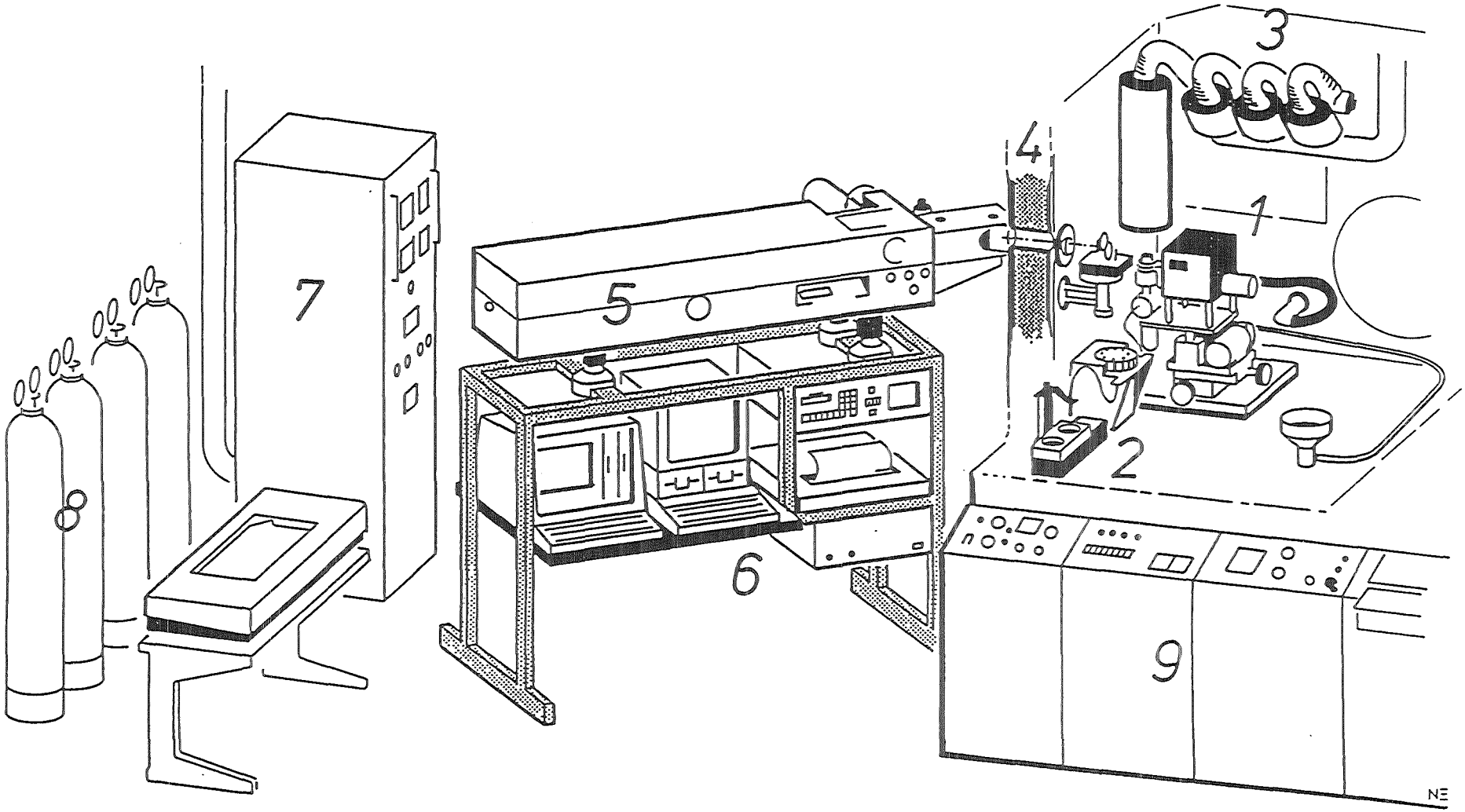


Abbildung 16

ICP-AES

KIK IRCH

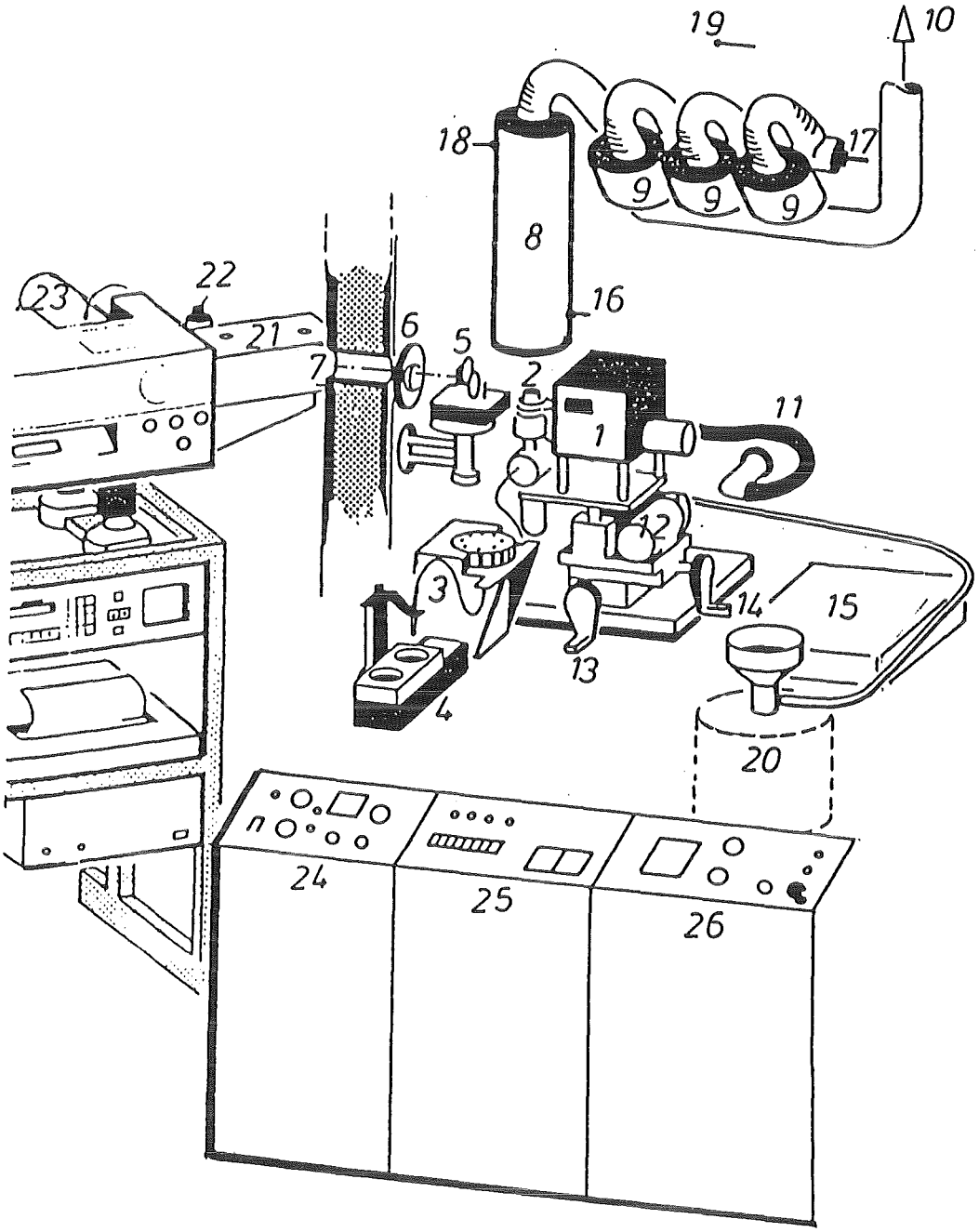


Abb. 17

ICP (Pb-Box)

Legende zu den Abbildungen

Abb. 16 :

1 I C P - Stativ mit Impedanz-Einheit (matchbox) , Torch , Sprühkammer , Zerstäuber

2 Peristaltik-Pumpe , Probenwechsler

3 Abgas-Kühler und-Filter

4 Boxenwand , 15 cm-Bleiabschirmung , Bohrung für Strahlengang zum Spektrometer .

5 Monochromator (ISA-THR-1500)

6 Meß-Steuer-und Auswerte-Elektronik

7 Hochfrequenz-Generator

8 Argon-Gasversorgung

9 Schaltpult zur ICP-Einheit

Abb. 17 :

1 Impedanz-Einheit (matchbox)
2 Torch , Spule , Plasma , Sprühkammer , Zerstäuber
3 Peristaltik-Pumpe
4 pneumatischer Probenwechsler
5 Spiegel-Optik (Sammeloptik)
6 Quarzfenster in der Stahlwand der Box
7 Bohrung in der Bleiwand
8 ICP-Abgaskühler (Wasserkühler)
9 ICP-Abgasfilter (Hochleistungs-Schwebstoff-Filter S DIN 24184)
10 Anschluß an das Boxenabluftsystem
11 Hochfrequenzkabel mit Wanddurchlaß (Steckverbindung)
12 Verstellantrieb zum Ändern der Beobachtungshöhe am Plasma
13 manuelle Querverstellung (Manipulatorbedienung)
14 manuelle Längsverstellung(Manipulatorbedienung)
15 abgeschirmtes Probenlager unter Boxenboden-Niveau
16-19 Thermo-Elemente (Kühlwasser-Zu-und Ablauf,Abgas,Boxenluft)
20 Sammelbehälter für flüssigen Abfall
21 Spiegel-Optik (Eingangsoptik am Spektrometer,mit Höhenverstellung)
22 Photomultiplier für Scanning
23 optischer Multikanal-Detektor (OMA)
24-26 ICP-Fernbedienung / Pumpenbedienung u.Abfall-Mengenkontrolle/ Temperatur-Überwachung ,Kühlung,Probenwechsel/

Erprobung von im IHCH entwickelten In-Line-Instrumenten

Dr. J. Römer, Dr. P. Groll, M. Persohn, L. Röder
B. Schlosser

1. Einleitung

Beim Prozeß der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen ist an verschiedenen Stellen eine schnelle und eindeutige Aussage über die Konzentration der Prozeßstoffe notwendig, um die Anlage effektiv steuern zu können. Zu diesem Zweck wurden im IHCH verschiedene In-Line-Geräte entwickelt, deren Tests und Entwicklungsstand hier aufgezeigt werden soll.

2. Der Alpha-Monitor

2.1 Das Prinzip

Durch einige Prozeßströme können bei Störungen Plutoniumverluste auftreten. Hier sind besonders die Wasteströme zu nennen, deren Konzentrationen möglichst unterhalb gewisser Schwellenwerte liegen sollten, um Reworkchargen zu vermeiden, die zusätzliche Prozeßkapazität kosten. Für die In-Line-Messung in diesem Konzentrationsbereich eignet sich die Detektierung der Alphastrahlung, die vom Plutonium ausgesandt wird, bei Abwesenheit anderer Alphastrahler. Für eine absolute Konzentrationsbestimmung sollte der Isotopenvektor des Plutoniums bekannt sein, um seine Radioaktivität zu berücksichtigen. Dieser Umstand ist jedoch nicht sehr schwerwiegend, da innerhalb einer aufgelösten Charge sicher nur geringfügige Änderungen in der Isotopenzusammensetzung auftreten.

Am Ende der Frühjahrskampagne der WAK am 30.3.84 wurde zum ersten Mal der im Frühjahr 1983 in der WAK installierte Alpha-Monitor mit realer Prozeßlösung aus dem 2AW-Strom des zweiten Pu-Zyklus betrieben. In den anschließenden Wiederaufabeitungskampagnen der Jahre 84 und 85 war der Monitor insgesamt über 2400 h in Betrieb. Während dieser Zeit konnten wertvolle Erfahrungen über seine Zuverlässigkeit und seine Ausfallsicherheit im realen Betrieb gewonnen werden und gewisse Schwachstellen lokalisiert werden.

2.2 Aufbau und Betriebsweise

Im Detail ist die Arbeitsweise und das Konstruktionsprinzip des Alphamonitors in anderen Veröffentlichungen beschrieben worden, sodaß hier nur ein kurzer Abriß gegeben werden soll.(1)

Der innere Aufbau des verbesserten Alphamonitors wird in der Abbildung 1 dargestellt. Die Lösung fließt durch die wannenförmige Vertiefung des Gerätes. Die Walze, die sich in der Flüssigkeit dreht, transportiert einen dünnen Film vor den Detektor.

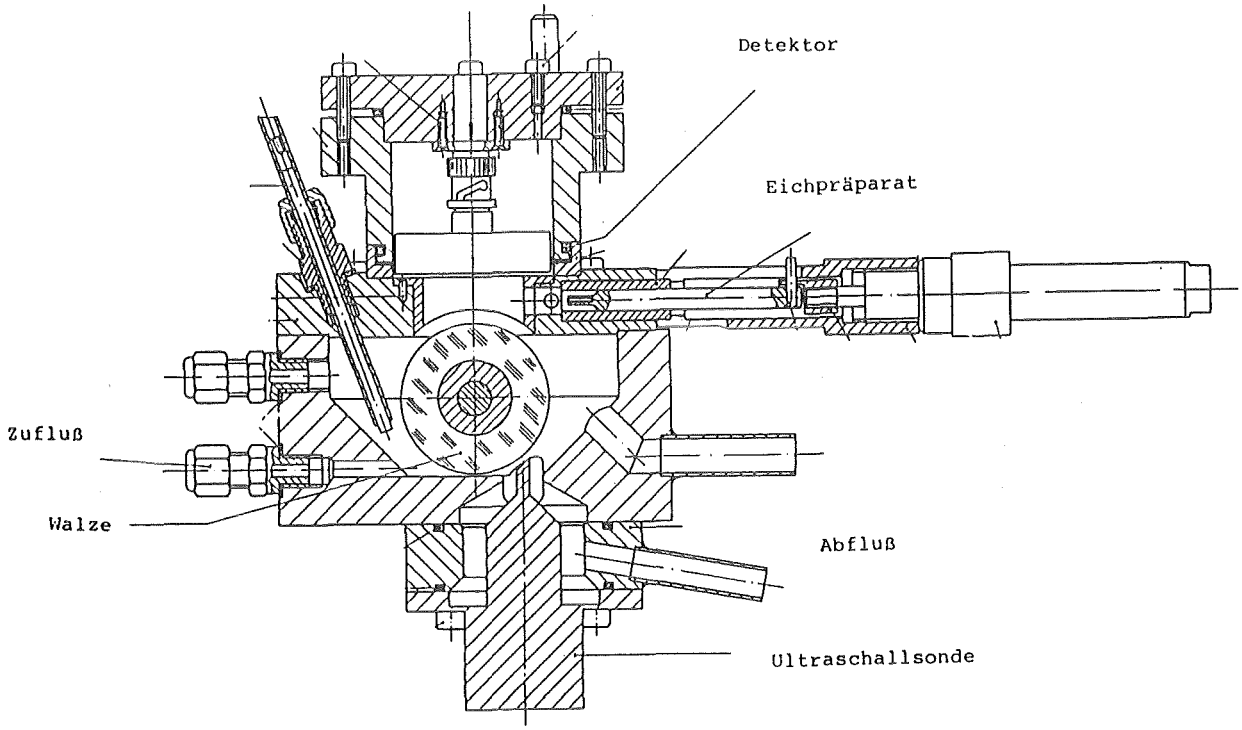


Abb.1 Schnittzeichnung des Alphamonitors

Es wird eine Sperrschichtdiode der Fa. Ortec mit einer Verarmungszone von 200 Mikrometern und einer aktiven Fläche von 450 mm^2 verwendet. Da die Reichweite der Alphastrahlen in Luft nur 3,5 cm beträgt, befindet sich der Detektor 1.0 cm über der Walzenoberfläche. Zu seinem Schutz vor Korrosion ist er mit einer Mylarfolie (2,5 Mikrometer, Typ Hostaphan RE, Fa. Kalle AG, Wiesbaden) abgedeckt. Eine Kondensatbildung aus der Lösung auf der Folie wird durch eine ständige Spülung mit trockner Luft von minimal 12 l/h wirkungsvoll verhindert.

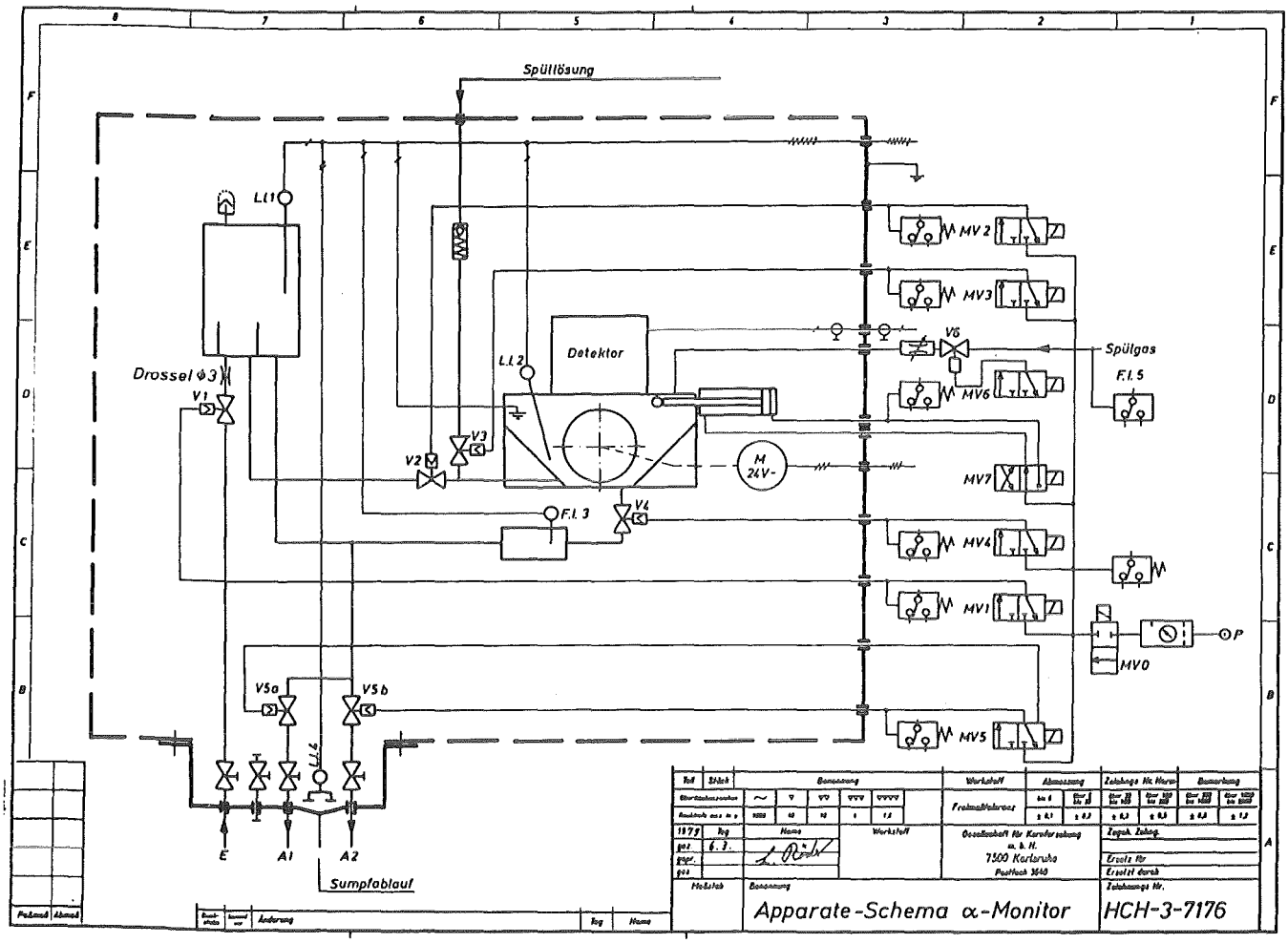


Abb.2 Installation des Alpha-Monitors in der WAK-Box

Die Abbildung 2 zeigt schematisch die Installation des Monitors in der Handschuhbox. Die Prozeßlösung gelangt über eine mit einem Doppeldeckel verschließbare Ventilbox in ein Niveaugefäß innerhalb der Handschuhbox. Dieses Gefäß hat einen Überlauf, der überschüssige Lösung wieder in den Prozeß zuzurückleitet. Von hier fließt die Lösung frei über das Ventil V2 zum Monitor. Über V4 und einen Strömungswächter verläßt sie wieder den Monitor. Über V3 kann ca. 1n Salpetersäure, von der Automatik gesteuert , zum Spülen in den Monitor geleitet werden. Durch ein dreimaliges Spülen gelingt es, den Monitor mit einer Lösung, deren Pu-Gehalt nahe Null ist, zu füllen. In diesem Zustand wird der Untergrund, der durch eine Kontamination des Monitors verursacht wird, bestimmt und für die folgenden Messungen korrigiert. Diese sogenannte Nullösung wird nach dem Gebrauch dem Prozeß zugeleitet, sodaß kein Waste anfällt. Da es sich nur

um wenige 100 ml handelt, die eventuell einmal pro Schicht anfallen, ist für den Prozeß keine Störung zu erwarten. Sollte der Untergrund zu hoch sein, so muß das Gerät durch Säubern oder Auswechseln von Teilen dekontaminiert werden.

2.3 Betrieb

Während dieser ersten vierzehn Tage, die das Gerät in Betrieb war, wurden sogenannte Reworklösungen aufgearbeitet. Bedingt durch Unregelmäßigkeiten im Mixersettlerbetrieb traten zum Teil erhebliche Plutoniumkonzentrationen von mehr als 1000 mg/l auf, die das Gerät einwandfrei verarbeitete.

Die Leitung für den 2AW-Strom weist keine Probeentnahmestelle auf. Er wird jeweils in einen von zwei Zwischentanks geleitet, die je ein Volumen von 120 l haben. Wenn ein Tank gefüllt ist wird auf den zweiten leeren Tank umgeschaltet, während vom ersten eine Analyse gezogen wird. Unterhalb von 50 mg/l Pu-Gehalt wird sein Inhalt den Verdampfern zugeleitet. Ist seine Konzentration höher, so muß der Inhalt zum Rework gegeben werden. Mit Hilfe des Monitors lassen sich hier durch eine schnellere Kontrolle diese Reworkchargen verringern.

In der folgenden Abbildung 3 ist eine Auswertung des Schreiberprotokolls über ca. drei Tage vorgenommen worden. In dieser Zeit traten im 2AW-Strom die größten Konzentrationsschwankungen auf, sodaß hier der Vergleich am interessantesten ist. Wegen der fehlenden Probenahmestation kann die Kurve des Alphamonitors nicht direkt mit Analysenwerten verglichen werden.

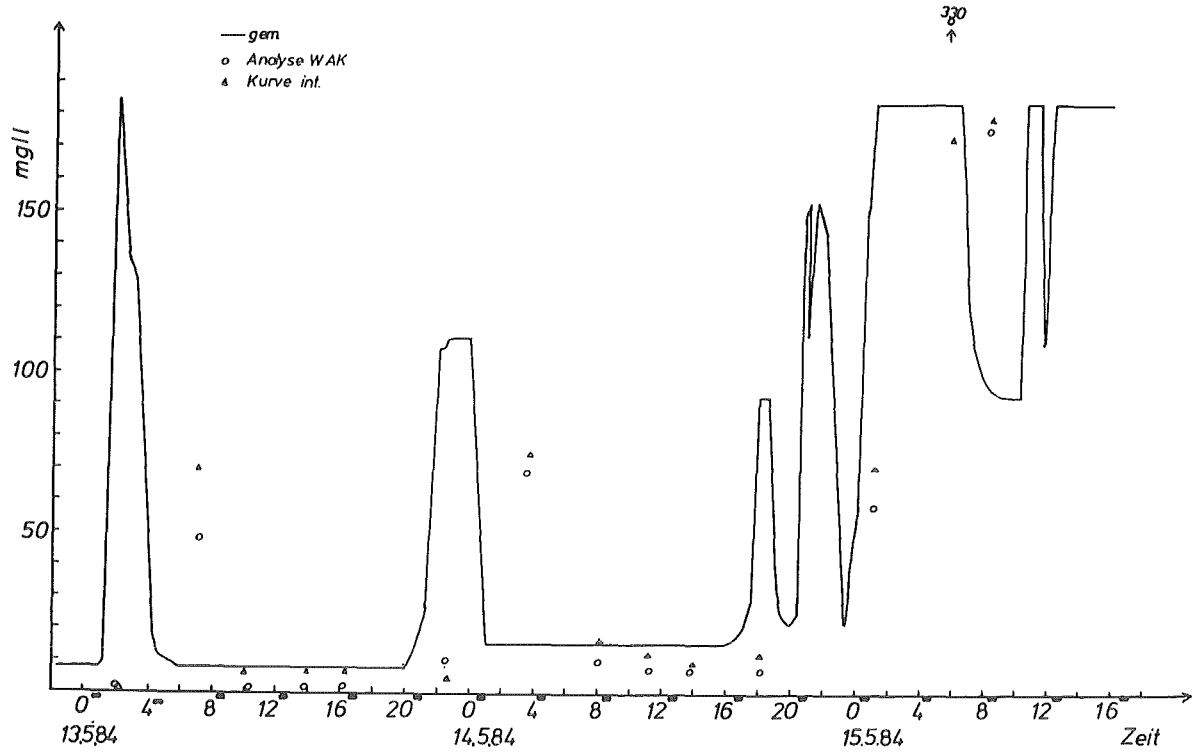


Abb.3 Auswertung des Schreiberprotokolls

Um trotzdem einen Vergleich zu erhalten, wurde die Kurve zwischen den Zeiten der Tankfüllung integriert und diese Werte mit den Analysewerten der Tankinhalte aufgetragen. Hierbei mußte angenommen werden, daß während dieser Zeitabschnitte der Fluß konstant blieb, was sicher nicht immer der Fall war, sodaß gewisse Diskrepanzen zu erwarten waren.

Es ist jedoch, auch trotz dieser nicht exakten Auswertung, sehr deutlich zu sehen, daß jedesmal, wenn der Monitor einen Anstieg signalisierte, später im Zwischentank eine erhöhte Konzentration festgestellt wurde. Teilweise zeigte er über eine Stunde früher eine Änderung im Prozeßablauf an. Die Integrale der Kurve und die Analysenwerte der Zwischentanks weisen bis auf einen systematischen Fehler, eventuell durch nichtexakte Flußwerte bedingt, in ihrem Verlauf eine gute Übereinstimmung auf.

2.4 Schlußfolgerungen aus dem gesamten Betrieb des Monitors

In den nachfolgenden Kampagnen 1984 und 85 war der Alpha-Monitor insgesamt für 97 Tage in der WAK im Einsatz und fiel nur durch das Ansprechen von Sumpfelektroden in der Box für ca. 14 Tage aus. Am Meßgerät selbst traten während der ganzen Zeit keine Fehler auf. Daneben wurden jeweils zwei Monitore im IHCH in die Testanlagen PUTE und MINKA für den AW- und BW-Strom installiert und während aller Kampagnen betrieben. Die Erfahrungen, die aus diesen Arbeiten gewonnen wurden, haben zu einer Weiterentwicklung des Monitors geführt.

Bedingt durch den Kolonnenbetrieb in unseren Testanlagen trat hier bei den Prozeßströmen eine erhöhte Dispersion an Fehlphase auf, die den Betrieb etwas störte. Zu ihrer Beseitigung wurde eine automatisch arbeitende, kleine Absetzkammer entwickelt und vor dem Monitor eingebaut.

Wührend des Betriebes zeigten sich vereinzelnd Verschmutzungen der Walzenoberfläche, die sich nicht durch den Spülzyklus beseitigen ließen und manuell behoben werden mußten. Hierfür wurde eine Ultraschallsonde entwickelt, die die Oberfläche während der Spülzyklen reinigt. Während der letzten MINKA-Kampagne konnte ihre Wirksamkeit eindeutig nachgewiesen werden, da keine manuelle Reinigung nötig war.

Damit kann der Monitor, wie er in Abbildung 1 dargestellt ist, als getestet betrachtet werden und steht für einen Einsatz in einer Wiederaufarbeitungsanlage für abgebrannte Brennelemente bereit.

3. Das Lichtleiter-Laser-Photometer

3.1 Das Prinzip

Einer der wichtigsten Schritte während des Wiederaufarbeitungsprozesses ist die genaue Einstellung der Wertigkeit der verschiedenen chemischen Stoffe, speziell bei den Wertstoffen Plutonium und Uran. Diese zeigen nun im sichtbaren und nahen IR-Bereich charakteristische und scharfe Absorptionsbanden in

wässrigen Lösungen, deren absolute Größe und Abhängigkeit von der Säurekonzentration bekannt ist.(2) Mit einem Iterationsverfahren läßt sich deshalb durch eine Messung der Transmission einer Prozeßlösung bei verschiedenen Wellenlängen und einer Bestimmung der Leitfähigkeit für die Komponenten U-IV, U-VI, Pu-III, Pu-IV, Pu-VI und der Salpetersäure deren Konzentration berechnen.(3)

3.2 Das In-Line-Photometer

Diese Methode, die im Labor routinemäßig für Konzentrationsbestimmungen benutzt wird, wurde zu einem In-Line-Gerät entwickelt. Dabei sollte sich nur die Durchflußküvette im aktiven Bereich befinden, während das Licht aus einem inaktiven Meßraum über Lichtleiter zu ihr geleitet wird. Eine Untersuchung zeigte, daß für Entfernungen über 30 m nur Einzelfasern aus Quarz, wie sie bei der Nachrichtentechnik benutzt werden, eine genügende Transmission aufweisen. Wegen der niedrigen Akzeptanz einer Einzelfaser für Licht mußte auf ein konventionelles Spektrometer verzichtet werden und als Lichtquelle ein Farbstofflaser eingesetzt werden.

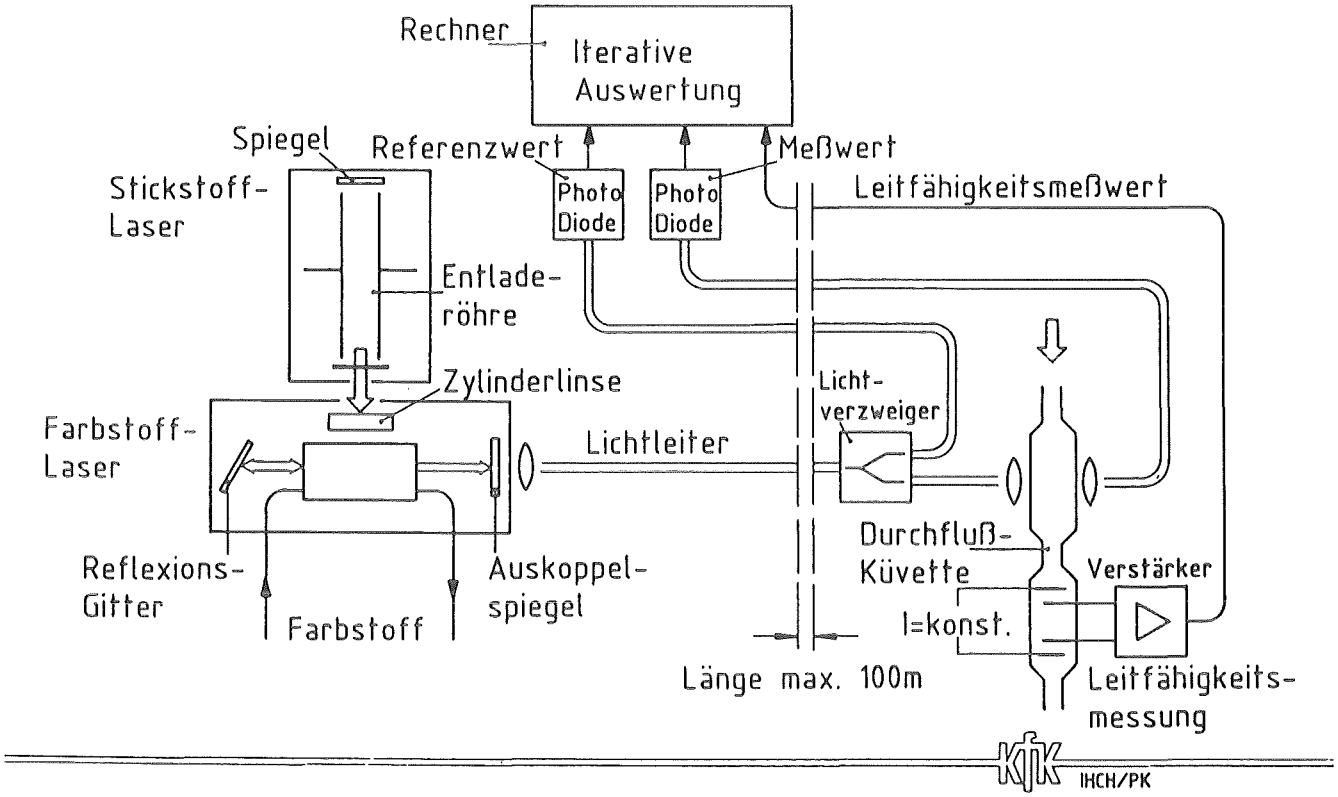


Abb. 4 Schema des Lichtleiter-Laser-Photometers

Die Abbildung 4 zeigt nun das entwickelte Photometer. Als Anregungsquelle wird ein gepulster Stickstofflaser mit einer Leistung von 1,0 Mw mit einer Pulsdauer von 10 ns eingesetzt. Er läßt sich bis zu einer maximalen Frequenz von 100 Hz fahren. Sein Licht wird mit einer Zylinderlinse auf die Durchflußküvette des Farbstofflasers abgebildet. Der Resonator dieses Lasers besteht aus einer Quarzplatte als Auskoppelelement am vorderen Teil und einer Interferenzfilter und Spiegelkombination am hinteren Ende zur Wellenlängenabstimmung. Da ein Farbstoff nur einen Bereich von ca. 40 nm überstreicht, wird für jede zu messende Absorptionsbande eine Farbstoffküvette und die passende Filterkombination in den Strahlengang gefahren. Der Laserstrahl wird dann über eine achromatische Linse in einen Lichtleiter eingekoppelt und bis vor den Meßort geleitet. Hier wird das Licht mit einem thermostatisierten Verzweiger im Verhältnis 1:10 aufgeteilt. Der schwächere Teil geht über einen Lichtleiter zu einer Nachweisdiode zurück und dient als Referenzsignal. Der andere Lichtstrahl wird mit Hilfe eines kurzen Lichtleiters in die Box zur Küvetteneinheit geführt.

Hier passiert das Licht über eine Linsenkombination die optische Küvette und wird dann durch einen weiteren Leiter zu der zweiten Diode geführt. Das Wechseln der Wellenlänge, die Messung der Transmission und die Berechnung der Konzentrationen wird automatisch von einem Mikroprozessor ausgeführt, der auch die Meßwerte als Analogsignal für einen Schreiber bereitstellt.

3.3 Der Betrieb an der MINKA

Nach ausführlichen Tests mit Uran-und Plutoniumlösungen im Labor wurde eine Durchflußküvette in unserer Testanlage MINKA installiert und während der letzten Kampagne im Dezember 1985 betrieben. In den ersten vierzehn Tagen, in denen an der Anlage ein Testbetrieb mit Uran erfolgte, war die Küvette an eine Probenahmestelle zur Profilmessung der A-Kolonne angeschlossen, um ein eventuelles Verschieben des Kolonnenprofils während einer Probenahme an der Kolonne zu detektieren. Bedingt durch fehlerhafte Phasentrennung in der Kolonne floß hier häufig organische Lösung durch die optische Küvette, ohne sie dauerhaft zu verunreinigen.

Für den nachfolgenden Plutoniumbetrieb erfolgte ein Einbau in den SR-Strom der Waschkolonne. Hier arbeitete das In-Line-Photometer während der gesamten Kampagne störungsfrei Bedingt durch die hohe Metallionenkonzentration von größer als 40 g/l in diesem Strom wurde die zu Anfang verwendete 10 mm Küvette nach kurzer Zeit gegen eine 1.0 mm Küvette ausgewechselt.

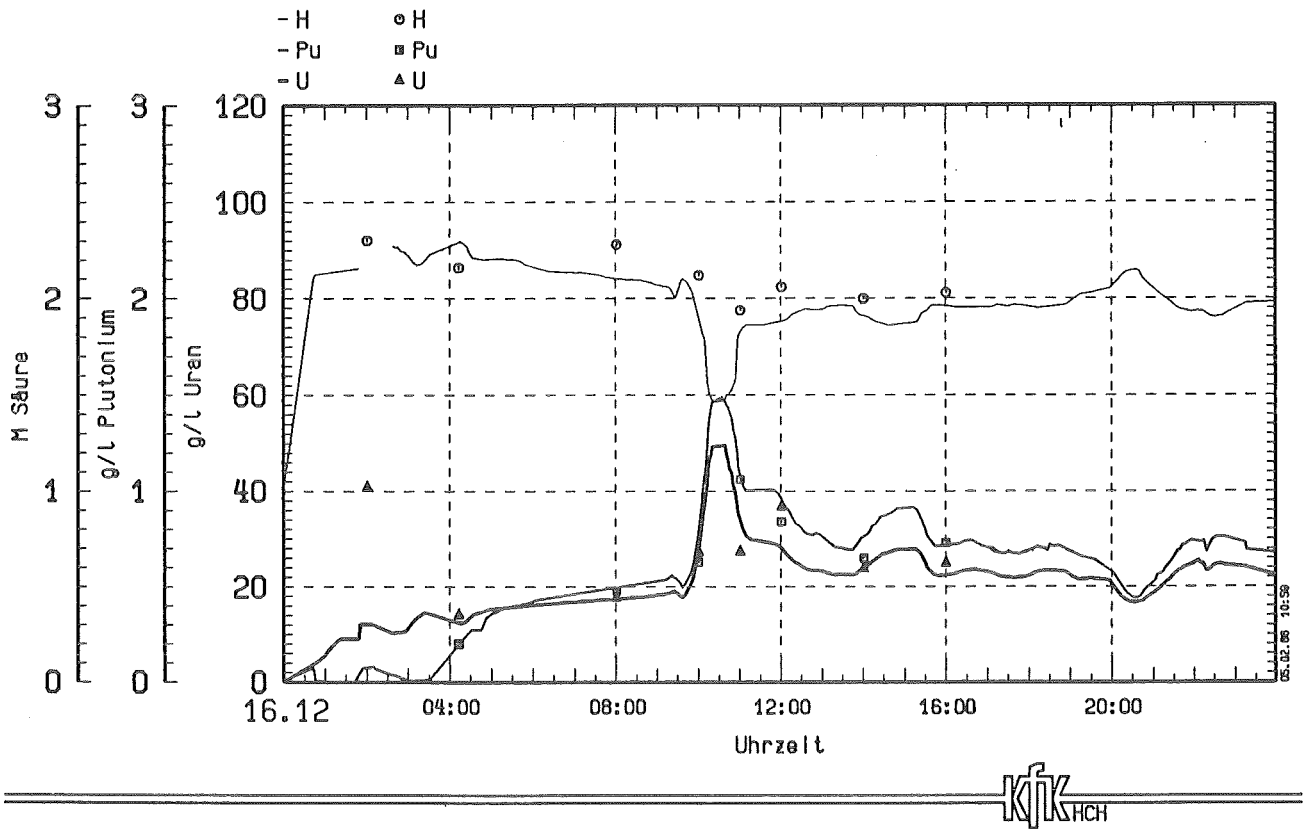


Abb. 5 Schreiberprotokoll der MINKA

Die Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt des Schreiberprotokolls, auf dem, verursacht durch eine Prozeßstörung, ein schnelles Ansteigen der Konzentration zu beobachten ist. Die eingezeichneten Punkte stellen die Meßwerte der Routineanalysen dar. Es ist zu sehen, das dieser kurzfristige Anstieg durch die Analysen garnicht erfaßt wird und nur durch das In-Line-Gerät eine effektive Regelung des Prozesses ermöglicht wird.

Die nachfolgenden Abbildungen 6 und 7 zeigen einen Vergleich der Meßwerte vom Uran und Plutonium zwischen der Routineanalytik und der In-Line-Messung. Die gelegentlich auftretenden Ausreißer lagen zum größten Teil auch außerhalb der sich kontinuierlich ändernden Meßreihen, wie man es bei einem stabilen Anlagenbetrieb erwartet, sodaß hier eventuelle Fehler, verursacht durch die Probenahme oder Behandlung, angenommen werden können. Eine genauere Auswertung ergab, daß 66% der Meßpunkte bei den Plutoniumwerten in einem Fehlerbereich von +- 0,2 g/l und bei den Uranwerten in einem Bereich von +- 2,0 g/l um die ideale Gerade lagen.

3.4 Schlußfolgerungen aus dem MINKA Betrieb

Diese erste In-Line-Meßkampagne zeigte, daß das Laserphotometer im kontinuierlichen Betrieb genügend Stabilität besitzt, um prozeßrelevante Daten, wie sie für eine Kontrolle benötigt werden, zu liefern. Die beobachteten Fehler gegenüber den Analytikwerten liegen im erwarteten Bereich. Der relativ große Fehlerbereich beim Uran erklärt sich durch die niedrige molare Extinktion dieser Spezie. Eine Verschmutzung der optischen Küvette trat während der gesamten Meßperiode nicht auf.

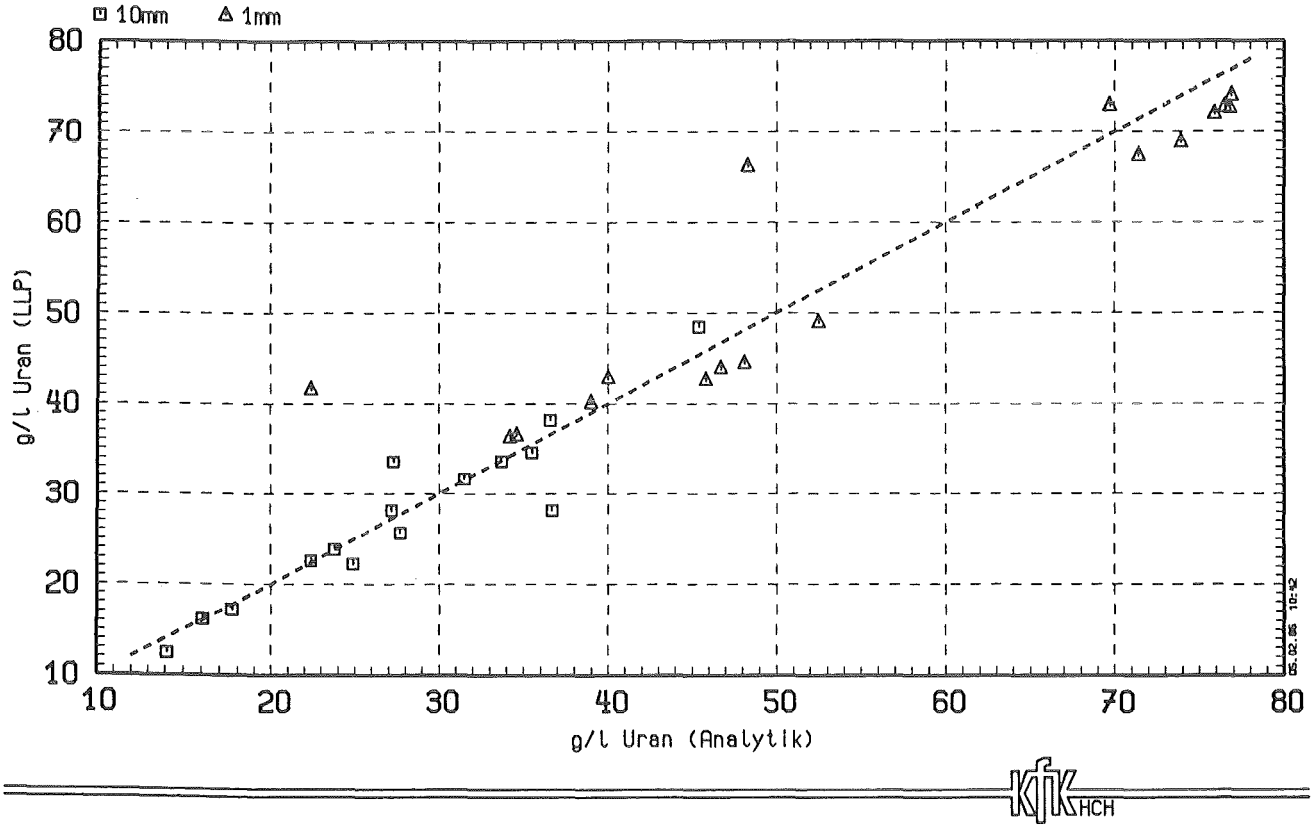


Abb. 6 Vergleich der Uranwerte

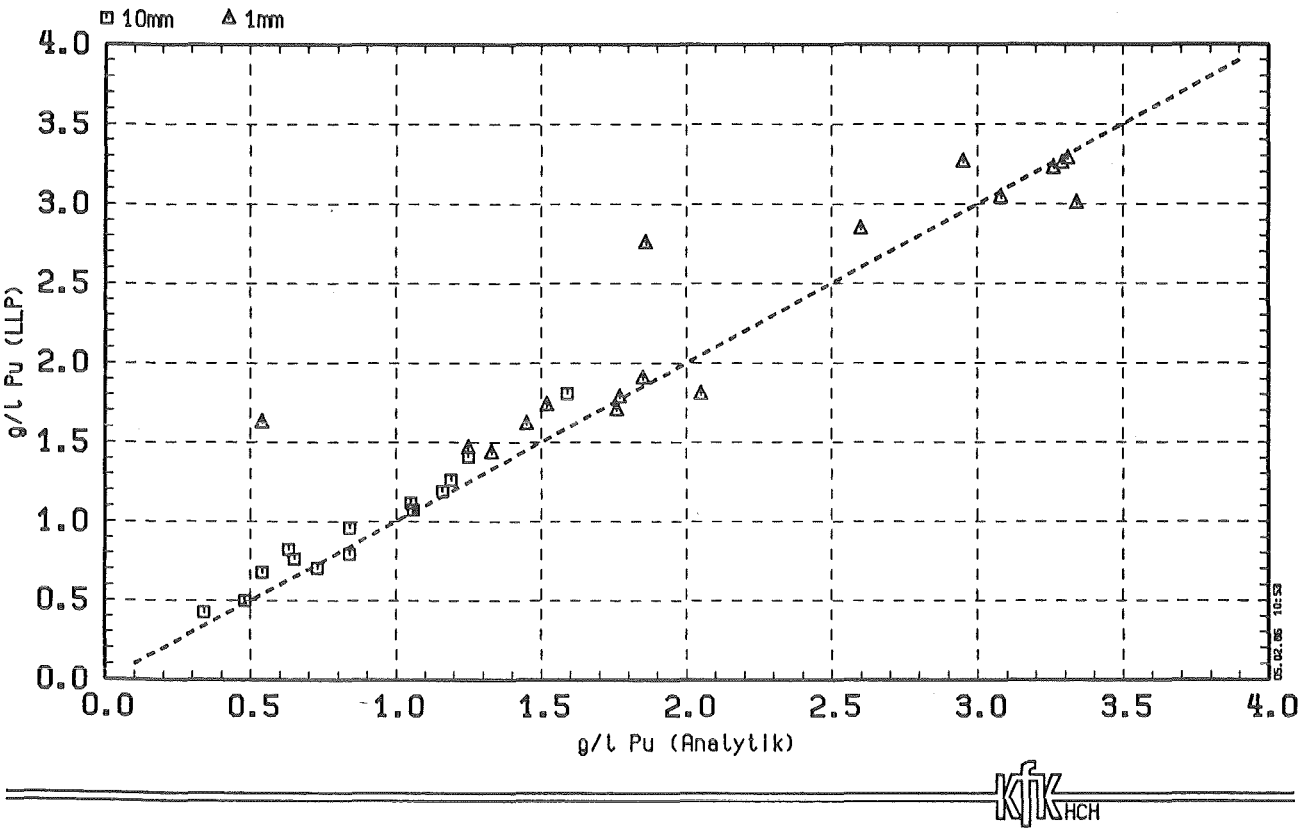


Abb. 7 Vergleich der Plutoniumwerte

Literaturnachweis:

(1) P. Groll, O. Brenk, G. Güttle, M. Persohn,
S. Radek, L. Röder, J. Römer
KfK 3231 März 1982

(2) H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld
Die Absorptionsspektren von Pu-III, Pu-IV, Pu-VI, U-IV und U-VI in Salpetersäure
KfK 1306 (1970)

(3) J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler
KfK 3844 (Nov. 1984)

Neutronenmonitore zur Überwachung von Prozeß- und Abfallströmen in einer Wiederaufarbeitungsanlage

K. Wagner — Hauptabteilung Ingenieurtechnik
H. Würz — Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik Kernforschungszentrum Karlsruhe
H.J. Becker — WAK Betriebsgesellschaft Leopoldshafen

1. Einleitung

Eine Prozeß- und Sicherheitskontrolle im Entsorgungsbereich setzt voraus, daß die Konzentration zumindest eines der Prozeßmedien Uran und Plutonium in den verschiedenen Funktionsbereichen einer Anlage fortlaufend überwacht werden kann.

Der Nachweis von Neutronen bietet die Möglichkeit zur Plutoniumbestimmung und zur Kritikalitätsüberwachung direkt am betreffenden Anlagenteil. Neutronen sind einfach und zuverlässig nachweisbar. Sie besitzen ein gutes Durchdringvermögen, ergeben damit einen repräsentativen Meßwert, auch für größere Behälter, und sie sind bis auf eine Ausnahme charakteristisch für Spaltstoff. Diese Ausnahme liegt dann vor, wenn Curium im System enthalten ist.

Die Erfahrungen mit Neutronenmonitoren auch im heißen Betrieb bezüglich Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit und Langezeiteinsatz waren durchweg positiv /1-3/. Aus diesem Grund kommen Neutronenmonitore im Entsorgungsbereich zum Einsatz. Im Folgenden werden der Stand der Neutronenmonitorentwicklung und grundsätzliche Anwendungsmöglichkeiten zur Prozeß- und Sicherheitsüberwachung aufgezeigt. Außerdem werden an Hand von Beispielen Erfordernisse an die Geräte und notwendige Qualitätssicherungsmaßnahmen diskutiert.

2. Meßmethode, Meßprinzip

Die Neutronenmeßmethoden sind grundsätzlich in die beiden Kategorien passiv und aktiv aufteilbar. Innerhalb dieser beiden Kategorien gibt es, wie in Tabelle 1 aufgelistet, weitere Unterscheidungsmerkmale. Bei der passiven Methode sind dies: die einfache Messung der Gesamtzahl der emittierten Neutronen und die etwas aufwendigere Bestimmung der von Spontanspaltungsprozessen stammenden Neutronen, die sogenannte Koinzidenzmessung.

Bei der aktiven Methode kann die Messung mit einer stationären Neutronenquelle oder auch mit einer gepulsten, d.h. zeitlich modulierten Neutronenquelle erfolgen.

Über die Koinzidenzmessung und die aktive Messung mit gepulster n-Quelle, sowie über die darauf aufbauenden Geräte und deren Entwicklungsstand wurde bereits verschiedentlich berichtet /4,-6/. Deshalb werden diese Methoden hier nicht weiter diskutiert.

2.1. Passive Messung

Bei dieser einfachen Methode wird die Neutroneneigenstrahlung des Plutoniums im Prozeßstrom nachgewiesen. Das Prinzip der Messung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Gesamtneutronenemission setzt sich zusammen aus (αn) und Spontanspaltungsneutronen.

Die Detektorzählrate ZR_{ne} ist bei bekanntem Pu-Isotopenvektor proportional zur Plutoniumkonzentration C_{Pu} gemäß

$$ZR_{ne} = K\ q_{ne}\ C_{Pu}$$

Es bedeuten:

K: Kalibrierkonstante; ist die auf die Einheitsquellstärke von 1n pro cm^3 Behältervolumen bezogene Zählrate

q_{ne}: spezifische Quellstärke im Einheitsvolumen

C_{Pu}: Pu Konzentration

Die Kalibrierkonstante ist eine Funktion der Detektorempfindlichkeit, der Materialzusammensetzung und der Geometrie. Sie ist für jeden Anlagenteil und damit für jeden Meßort zu bestimmen.

2.2. Aktive Messung

Das Meßprinzip für die aktive Messung zeigt Abb.2. Quelle und Detektor befinden sich auf einander gegenüberliegenden Seiten des zu überwachenden Anlagenteils. Aus Gründen einer besseren Neutronenökonomie wird ein Reflektor um den Behälter verwendet. n-Quelle und Detektor werden so dicht wie möglich an der Behälteroberfläche plaziert.

Die Detektorzählrate setzt sich wie in Abb.2 dargestellt aus 3 Anteilen zusammen. Der Zählratenanteil ZR_{ne} verursacht durch die Neutronenemission aus dem Behältervolumen wird in einer separaten Messung ohne externe Quelle bestimmt. Spaltstoff im Behälter bewirkt eine Zählratenerhöhung durch induzierte Spaltung relativ zum spaltstofffreien Fall. Die Erhöhung, gegeben durch ZR_{ind} bzw. die Multiplikation M, ist eine Funktion des Gehalts spaltbarer Isotope. Die äquivalente Spaltstoffmenge ist gegeben gemäß

$$^{239}m_{äq} = {}^{239}m_{Pu} + 1{,}38\ {}^{241}m_{Pu} + 0{,}658\ {}^{235}m_{u}$$

Für die im Routinebetrieb erreichbare minimal nachweisbare Spaltstoffkonzentration wird M=1,10 angenommen. Diese Bedingung ist auch unter erschwerten Betriebsbedingungen problemlos erreichbar. Die Erfahrungen zeigen, daß für gut reproduzierbare Meßbedingungen das Kriterium um bis zu einem Faktor 10 verschärft werden kann. Damit ergibt sich ein Signal zu Untergrundverhältnis von 1%. Bei den für die aktive Messung verwendeten Quellstärken der externen Neutronenquelle und bei Meßzeiten von 5 min entspricht dies immer noch einem 10σ Kriterium.

Für eine stationäre Neutronenquelle ist der Zählratenanteil ZR_{dir} verursacht durch Neutronen der externen Quelle relativ groß. Damit sind wegen des ungünstigen Signal zu Untergrundverhältnisses Spaltstoffkonzentrationen $^{239}m_{äq}$ kleiner 40 mg/l nicht nachweisbar. Eine empfindlichere Methode ergibt sich durch Verwendung einer gepulsten n-Quelle.

3. Einsatzmöglichkeiten

Neutronenmonitore zur Plutonium-Konzentrationsüberwachung können in den unterschiedlichsten Funktionsbereichen einer WA-Anlage eingesetzt werden.

3.1. Passive Neutronenmessungen

Die Einsatzmöglichkeiten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Passive n-Monitore in den Pu Reinigungszyklen sind einfache und zuverlässige In-Line Betriebsmonitore zur Plutoniumkontrolle. Mit solchen Monitoren können das sich entwickelnde Fehlverhalten von Extraktionseinheiten, und der Beginn eines Pu-Durchbruchs frühzeitig erkannt werden. Außerdem kann die Pu-Beladung der Raffinatströme überwacht werden /7/.

Der Geräteaufbau für passive n-Monitore ist einfach. Zu verwenden sind He-3 Zählrohre. Zählraten für 5 mg/Pu/l sind in Abb.3 für verschiedene Behälterdurchmesser angegeben. Unter Berücksichtigung des Phasenverhältnisses sind Pu-Konzentrationswerte im Bereich 20-60 mg Pu/l nachweisbar. Die dabei erreichbaren Zählraten liegen bei ca. 100 c/2 min. Solch niedrige Zählraten verdeutlichen, daß die tatsächlich erreichbare Pu Nachweisgrenze entscheidend vom n-Raumuntergrund am Meßort, von der Auslegung der Detektoranordnung mit Abschirmung und von der Störanfälligkeit von Meßaufbau und Elektronik abhängt. Rechnerkontrollierte Maßnahmen zur Qualitätssicherung wie z.B. die Verwendung von Standardpräparaten für Kontrolleichungen, laufende Überwachung der Funktionsfähigkeit von Detektor und Elektronik und Dokumentation des Iststandes sind notwendig.

Durch Verknüpfung der Monitormeßsignale mit anderen Prozeßdaten können die n-Monitore über die reinen Tendenzaussagen hinaus zu einem wertvollen Kontrollinstrument werden. Der Hinweis auf diesbezügliche positive Erfahrungen in der WAK soll hier nicht unerwähnt bleiben /8/.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für die passive n-Messung besteht am HA-Feed und an der HA-Kolonne. Für den HAF liegen Meßresultate aus der WAK vor. Abb.4 zeigt die Korrelation der gemessenen n-Emission im HAF mit der Pu Konzentration /3/.

Passive n-Monitore an der HA-Kolonne erlauben eine Kontrolle des Phasenverhältnisses wässrig/organisch und eine Überwachung auf Pu Akkumulation. Ein Kolonnenfehlverhalten mit Phasenänderungen von 10%, sowie eine Verdoppelung des Pu Inventars gegenüber dem Normalfall sind nachweisbar. Pu Akkumulation und Erhöhung des Anteils der wässrigen Phase sind allerdings, wenn sie kombiniert auftreten, nicht unterscheidbar.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für die passive Neutronenmessung stellen die MAW Abfälle Hülsen und Feedklärschlämme dar. Hier sind sowohl Messungen direkt am Hülsenkorb und an den mit FKS beladenen Filtern als auch an den betonierten MAW Abfallgebinden möglich. Messungen am Hülsenkorb dienen betrieblichen Belangen, nämlich der Entscheidung, ob die Hülsen einer Nachauflösung zu unterziehen sind. Die Messung am betonierten MAW Abfallgebinde soll Belangen der Spaltmaterialüberwachung gerecht werden.

Hülsen und FKS enthalten beide Curium. Die Neutronenemission wird von diesem Isotop mitbestimmt. Cm-244 erzeugt Neutronen fast ausschließlich durch Spontanspaltung. Der (αn) Neutronenanteil ist niedrig, eine Unterscheidung zwischen (αn) und Spontanspaltungsneutronen erübrigt sich damit. Wenn das Verhältnis Cm/Pu bekannt ist, kann damit die Spaltstoffmenge bzw. die Restbrennstoffmenge bestimmt werden. Nachweisgrenzen sind in Tabelle 2 angegeben. Über die Genauigkeit der passiven Messung können gegenwärtig keine Aussagen gemacht werden. Sowohl das Verhältnis Cm/Pu als auch der von batch zu batch mögliche Schwankungsbereich werden derzeit für Hülsen und Feedklärschlamm in der WAK bestimmt /9/.

3.2. Aktive Neutronenmessungen

Einsatzmöglichkeiten für diese Methode sind in Tabelle 3 angegeben. Solange das Verhältnis Cm/Pu in Hülsen und FKS unbekannt ist und wenn es von batch zu batch schwankt, ist eine passive n-Messung allein nicht zur Plutoniumbestimmung an diesen MAW Abfällen geeignet. Die einfachste Alternative ist

eine aktive Messung an den gefluteten Proben mit stationärer n-Quelle. Abb.5 zeigt ein Photo des Hülsenmonitors HÜMO. Die Ortsabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit ist für einen Korbdurchmesser $\emptyset_K$=24cm in Abb.6 dargestellt. Wenn 3 Detektoren wie in dieser Abbildung angedeutet, verwendet werden, ergibt sich für Korbdurchmesser bis 35 cm eine in radialer Richtung weitgehend ortsunabhängige Nachweisempfindlichkeit. Damit ist die Spaltstoffverteilung in der Ebene Quelle Detektor ohne großen Einfluß auf das Meßergebnis. Minimal nachweisbare Mengen an Plutonium sind in Abb.7 zusammen mit Signal zu Untergrundverhältnissen als Funktion des Spaltstoffgehalts dargestellt. Aus Abb.7 ergeben sich bei einem Signal zu Untergrundverhältnis s/b=1% $\hat{=}10\sigma$ folgende minimal nachweisbare Spaltstoffmengen: 1,5 g Pu an Hülsenkorbsegmenten von 50 cm Länge bei Korbdurchmessern zwischen 20 und 35 cm und 0,7 g Pu im Feedklärschlamm im Filtersack.

Übergänge von geometrisch sicheren Bereichen in Bereiche mit Spaltstoffkonzentrationsbeschränkungen müssen gesichert werden. Die zulässigen Konzentrationsgrenzwerte sind entweder durch Probenahme und Analyse oder durch eine zerstörungsfreie Messung direkt am Behälter zu gewährleisten. Die Plutoniumnachweisgrenzen für aktive Neutronenmonitoren wurden untersucht.

Multiplikationsmessungen an Uran Spaltstofflösungen liegen vor für unreflektierte und teilreflektierte zylindrische Behälter mit und ohne Hafnium Vergiftung /10,11/. Eine Nachrechnung der experimentellen Resultate für unvergiftete Lösungen mit dem Monte Carlo Programm MCNP /12/ ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechnung, siehe auch Abb.8. Damit sind Auslegungsoptimierungen mit Rechencodes möglich. Als Ergebnis solcher Studien ergeben sich für einen reflektierten Zylinder mit 18 cm Durchmesser für M_{min}=1,10 folgende Pu Nachweisgrenzen

unvergiftet:	0,7 g Pu/l
d_{Hf} 10,5 cm:	1,05g Pu/l
4,5 cm:	2,0 g Pu/l

Ein weiteres Beispiel für eine aktive Neutronenmessung ist der Brennelement Monitor (BEM). Er erlaubt die Bestimmung des Kritikalitätswertes von Auflöserchargen durch Messung am Brennelement vor der Zerlegung. Die Kritikalitätsbestimmung hat ohne Kennnis der BE Daten zu erfolgen. Außer der Kritikalität erlaubt der Monitor auch die Bestimmung der in Tabelle 4 angegebenen Größen. Für das head end einer WA-Anlage erfolgt die Messung im Wasserbecken am gefluteten Brennelement /2/.

4. Entwicklungsstand

Die Methodenerprobung ist für alle hier genannten Monitore mit Ausnahme des HAW Monitors abgeschlossen. BEM und Faßmonitor für 200 l LAW Abfallgebinde haben umfangreiche Laborerprobungen und anschließende heiße Tests in der WAK oder in anderen Anlagen des Brennstoffkreislaufs durchlaufen. Der HÜMO befindet sich derzeit im heißen Betrieb in der WAK. Dieser in der WAK Zerlegezelle installierte Monitor soll auch für einen heißen Test des HAW Monitorkonzepts verwendet werden. Der heiße Test des Faßmonitors für die MAW Abfälle Hülsen und Feedklärschlamm ist mit dem heißen Betrieb des HÜMO ebenfalls erfolgt.

Mit Abschluß der heißen Tests stehen belastbare Aussagen zur Anwendbarkeit von Neutronenmonitoren bereit. Außerdem liegen praktische Erfahrungen vor über Langzeitverhalten, Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Geräte und der mechanischen und elektronischen Komponenten, sowie über Maßnahmen zur Qualitätskontrolle und deren Möglichkeiten zur Beurteilung der Qualität der Meßresultate.

5. Qualitätskontrollmaßnahmen und Geräteauslegung

Am Beispiel des BE-Monitors sind die aus den Genauigkeitsanforderungen resultierenden Vorgaben für die Geräteauslegung in Tabelle 5 zusammengestellt. Da mit dem BE-Monitor Brennelemente unterschiedlicher Schlüsselweite auszumessen sind, verfügt das Gerät über bewegliche Zentrierbacken zur Positionierung des Brennelements und zur reproduzierbaren Einstellung des Abstandes n-Quelle-Detektor. Zur Funktionskontrolle von Gerät und Zentriermechanismus sind die in Tabelle 6 angegebenen rechnergesteuerten Qualtitätssicherungsmaßnahmen erforderlich. Damit ist die Einhaltung der Genauigkeitsanforderungen überprüfbar. Mit einem Prototypgerät ist der Nachweis zu erbringen, daß die geforderte Positionierungsgenauigkeit realisiert und auch im heißen Dauerbetrieb gewährleistet werden kann und daß die Meßresultate im Rahmen der geforderten Genauigkeit reproduzierbar sind.

Für den HÜMO sind wegen des niedrigen Signal zu Untergrundverhältnisse Qualitätskontrollmaßnahmen ganz wesentlich. Die in Tabelle 7 aufgelisteten Maßnahmen ermöglichen, daß der Monitor, der fernbedient in die WAK Zerlegezelle eingebaut wurde, bis herab zu einem Signal zu Untergrundverhältnis von 0,5 % zuverlässig arbeitet.

6. Schlußfolgerungen

Die heiße Erprobung von Methoden und Geräten in der WAK und in anderen Anlagen des Entsorgungsbereichs haben gezeigt, daß n-Monitore zur Prozeß- und Sicherheitsüberwachung in allen Funktionsbereichen einer Wiederaufarbeitungsanlage einsetzbar sind.

Die gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen zeigen, daß n-Monitore im Routinebetrieb in einer Anlage reproduzierbare Resultate auch über lange Standzeiten hinweg liefern. Sie zeigen aber auch, daß eine Analyse der Bedingungen am Meßort wie γ-Strahlenpegel, Umgebungstemperatur und n-Untergrund für die Monitorauslegung und die Komponentenauswahl ganz wesentlich ist.

Zur Erleichterung der Entscheidungskriterien, welche Komponenten (Detektoren, Kabel, Meßelektronik) einem Routinebetrieb gewachsen sind, werden die KfK-Entwicklungsaktivitäten im ingenieurtechnischen Bereich verstärkt. Außerdem werden für die verschiedenen n-Monitore Qualitätssicherungsmaßnahmen spezifiziert. Damit wird eine permanente Kontrolle der Monitore im Routineeinsatz ermöglicht.

7. Literatur

/1/ L.Finsterwalder, In Line Messung von Plutonium durch Neutronenzählung Reaktortagung Düsseldorf 30.3.-2.4.1976

/2/ W.Eyrich et al
Der Brennelement-Monitor: Ein Gerät zur Kritikalitätskontrolle des Auflösers einer Wiederaufarbeitungsanlage 4. PWA Statusbericht KfK 3290 p.228-249 1982

/3/ H.J.Becker, H.Würz
Neutron Measurements at a dissolver of a reprocessing plant. Int.Conf on Analytical Chemistry May 1985 Karlsruhe

/4/ H.Würz,Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden, 5.PWA Statusbericht,KfK 3740,Sept.84,p.321-345

/5/ W.D.Klotz, H.Würz
Eine Faßmeßanlage zur Plutoniumbestimmung in α-haltigen Abfällen. IT Kerntechnik 1985,p.321-324

/6/ H.Würz, Die gepulste Neutronenmessung - eine neue Methode zur Bestimmung von geringen Plutoniummengen im Abfall. IT Kerntechnik 1985,p.317-320

/7/ H.J.Becker, H.Würz, Neutronenprofilmessungen an Pulskolonnen, 6.PWA Statusbericht (1986)

/8/ M.Weishaupt, A.H.Stollenwerk
Private Mitteilung

/9/ K.Wagner, H.Würz, A Monitor for Characterization of Leached Hulls and Dissolver Sludges, 27th INMM Meeting, New Orleans 22.-25.6.86

/10/ A.C.Lapsley,Detection of ^{235}U buildup in separation processes by neutron multiplication, DP-533 (1960)

/11/ E.Gantner et al
Entwicklung von Neutronenmonitoren. 5.PWA Statusbericht KfK 3740,Sept.84, p.346-361

/12/ MCNP, A general Monte Carlo Code for Neutron and Photon Transport, Rep.LA-7396M LANL (1981)

Tabelle 1: n Meßtechnik; Methoden

I) Passive Messung

A) Gesamtneutronenemission q_{ne}

$q_{ne} = q_{\alpha n} + q_{sp}$

Sinnvoll wenn q_{ne} charakteristisch für Spaltstoff und Schwankungsbereich $q_{\alpha n}/q_{sp}$ klein, andernfalls:

B) Koinzidenzmessung

nur Spontanspaltungsneutronen

d. h. q_{sp}

II) Aktive Messung (mit äußerer n-Quelle)

A) Stationäre n-Quelle

Nachweis von promten Spaltneutronen

B) Gepulste n-Quelle

promte Spaltneutronen

verzögerte Spaltneutronen

Tabelle 2: Anwendungsmöglichkeiten: n-Monitore passiv

	Einsatz	Ziel	Nachweisgrenze	Bemerkungen	Prototyp erforderlich ?
total	Pu Produkt Dekander	Pu Konzentration Pu Konzentration	20-60 mg Pu / l	Abhängigkeit vom Phasen-verhältnis	nein
	HA Extraktion	Pu Akkumulation Kontrolle Phasen-verhältnis	Pu Verdopplung Änderung Phasen-verhältnis ± 10 %	beide Effekte nicht unter-scheidbar	nein
	Auflöserkorb betonierte MAW Gebinde FKS Hülsen	Restbrennstoff Bilanzierung	0.1 % 1 g Pu	Verhältnis Cm / Pu muß bekannt sein	heißer Test erfolgt Prototyp vorhanden HÜMO + Faßmonitor
Koinzidenz	LAW Abfall	Endlagerkriterium	≥5 mg Pu		Prototyp vorhanden

Tabelle 3: Anwendungsmöglichkeiten: n-Monitore aktiv

	Einsatz	Ziel	Nachweisgrenze	Prototyp erforderlich?
Stationäre n-Quelle	HÜMO: Hülsen und FKS	Pu und Cm/Pu auf Hülsen und FKS	Hülsenkorb 1.5 g Pu FKS in Filter 0.7 g Pu	für WAK vorhanden
	HAW-Monitor	Pu Kontrolle am wässrigen Dekanter Auslauf	0.7 g Pu/l	simuliertes Testbett geplant
	BE-Monitor	Kritikalitätswert von Stabschüttungen		ja
gepulste n-Quelle	LAW (200 l)	Spaltstoff	5 mg Pu	ja
	MAW Gebinde betoniert (V = 200 l)	Spaltstoff	50 mg Pu	ja

Tabelle 4: Meßgrößen und Genauigkeit für BE-Monitor, ohne jegliche Kenntnis der BE-Daten

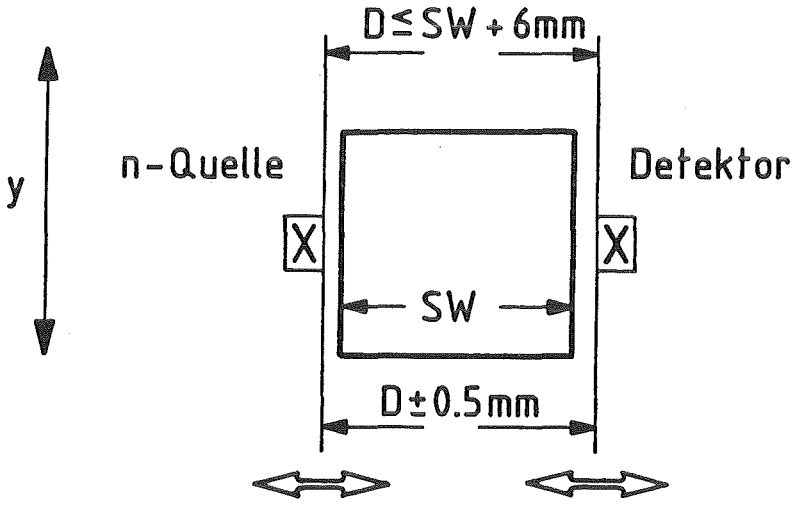
- Unterscheidung	U / MOX BE	
- Abbrand	± 1.2 GWd/tSM	
- Anfangsanreicherung (Uran BE)	± 5 %	
- Kritikalität Stabschüttung		
DWR	± 1.6 %	(1σ)
DWR	± 2.6 %	
- Pu-Gehalt (Uran-BE)	± 0.3 kg/tSM	
- Neutronische Charakterisierung der Eingangschargen (Cm/Pu)		

Tabelle 5: Vorgaben für Geräteauslegung

- Positioniergenauigkeit
  Quelle-Detektor besser ±0.5 mm

- BE Positionierung in y-Richtung
  besser ±10mm

- Zentrierspiel BE im Meßrahmen ≤6mm



Bei unterschiedlichen Schlüsselweiten:
Bewegliche Zentrierbacken erforderlich

Tabelle 6: Rechnergesteuerte Qualitätskontroll-maßnahmen für BEM

- Referenzmessungen ohne BE vor und nach jeder BE Messung bei vorgegebenem Abstand Quelle Detektor.
  Kontrolle: Meßkreise und Zentrierbacken

- Referenzmessung nach Anfahren eines Eichzylinders in regelmäßigen Zeitabständen
  Kontrolle des BE Zentriermechanismus

- Dokumentation aller Meßresultate und fortlaufende Aktualisierung

Tabelle 7: Qualitätskontrollmaßnahmen für HUMO. Reproduzierbarkeit der Meßresultate bis herab zu s/b=0.5%

- ausgetestete Elektronik mehrmonatiger Langzeittest
- Referenzmessungen vor und nach jeder heißen Messung. Analysevolumen wassergeflutet
- Kontrollmessungen mit inaktiven Hülsen und FKS in regelmäßigen Abständen
- γ- und n Dosisüberwachung am Meßort
- Temperaturkontrolle des Moderatoraufbaus

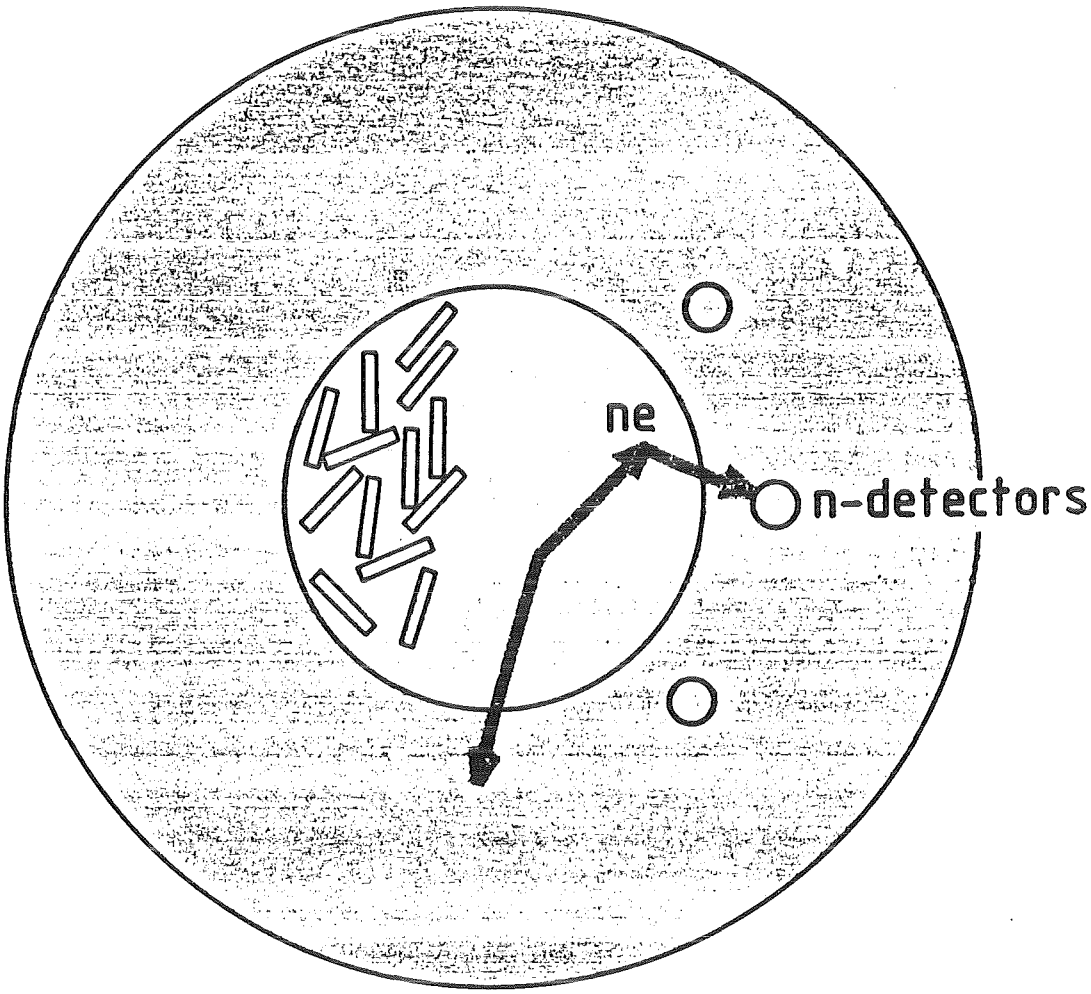


Abb. 1

<u>passive measurement</u>

$$ne = ne_{(\alpha n)} + ne_{(Sp)} = m_{Pu}\, ne_{Pu} + m_{Cm}\, ne_{Cm}$$

$CR_{ne} = K\, ne$; ne: neutron emission from the assay volume

K : calibration constant

$$K = \frac{1}{n_q} \int_{vol} CR_{ne}\,(r,\varphi,z)\, dV$$

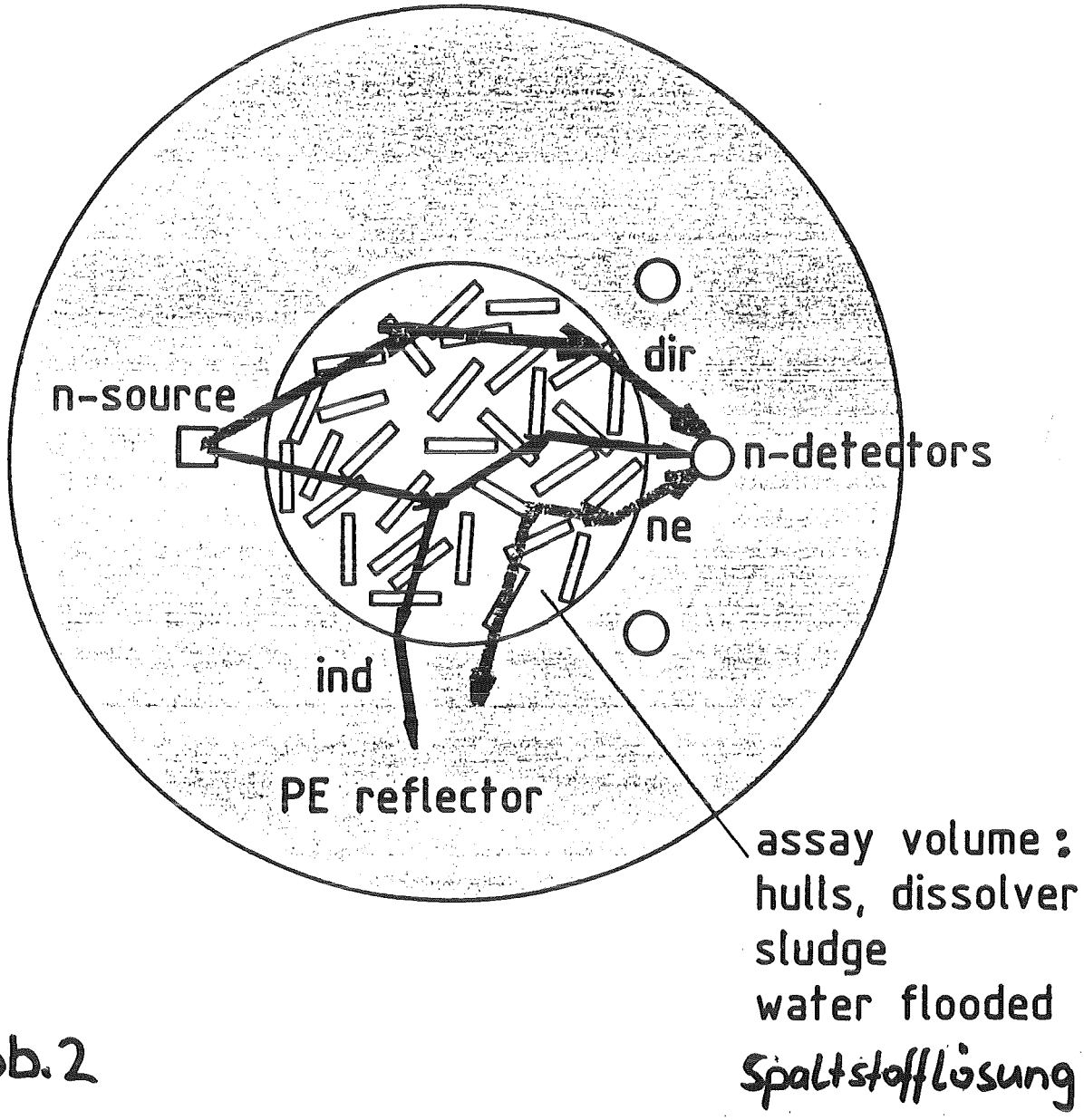


Abb. 2

<u>active measure_ment</u>

$$CR_{tot} = CR_{dir} + CR_{ne} + CR_{ind}$$

$$CR_{ind} = f(c_{fiss})$$

$$^{239}Pu_{eff} = {}^{239}m_{Pu} + 1{,}38\ {}^{241}m_{Pu} + 0{,}66\ {}^{235}m_{U}$$

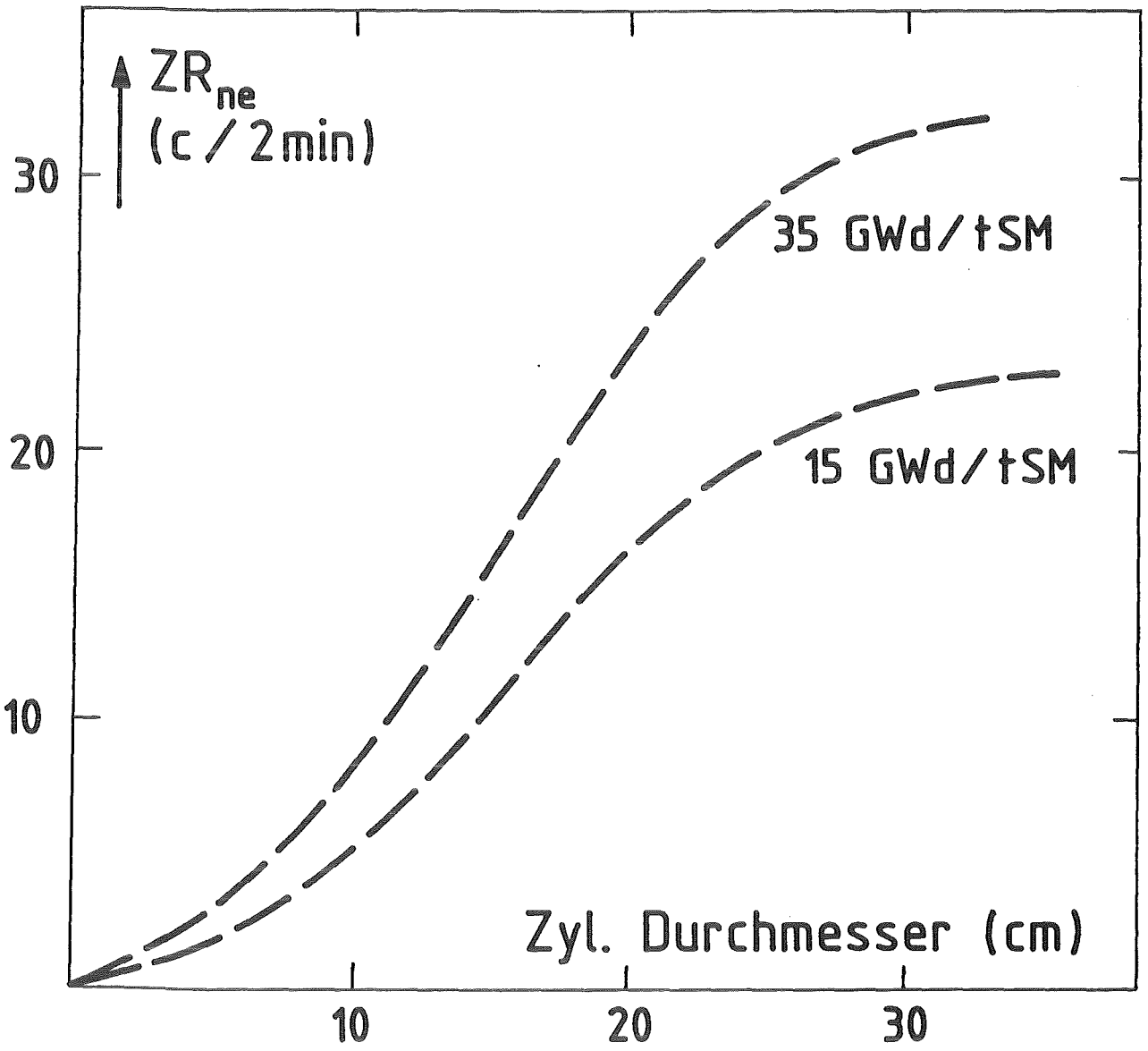


Abb. 3 Zählrate für externe Detektoranordnung
Pu Konzentration 5 mg/l
Detektorempfindlichkeit $\varepsilon = 25$ cps/nv

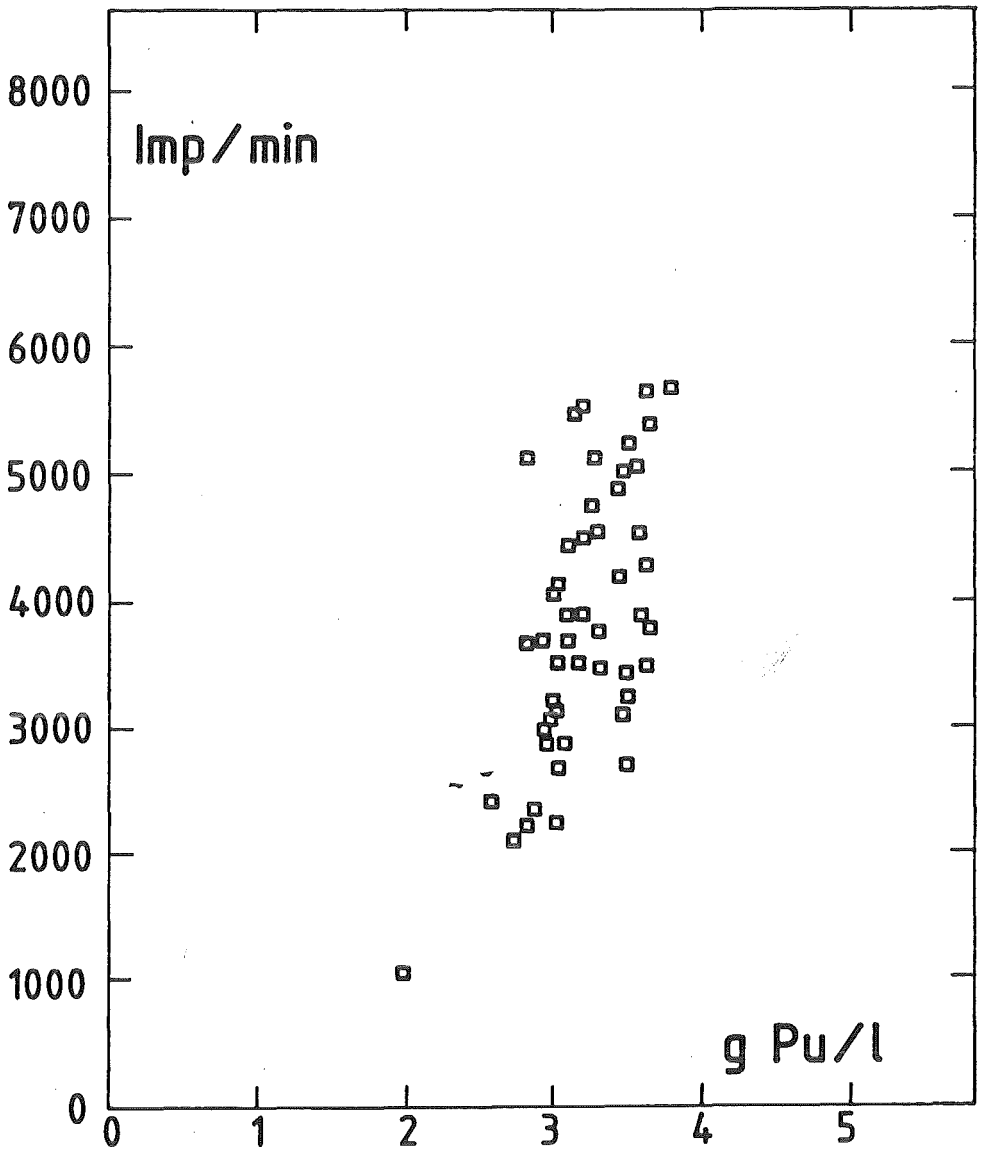
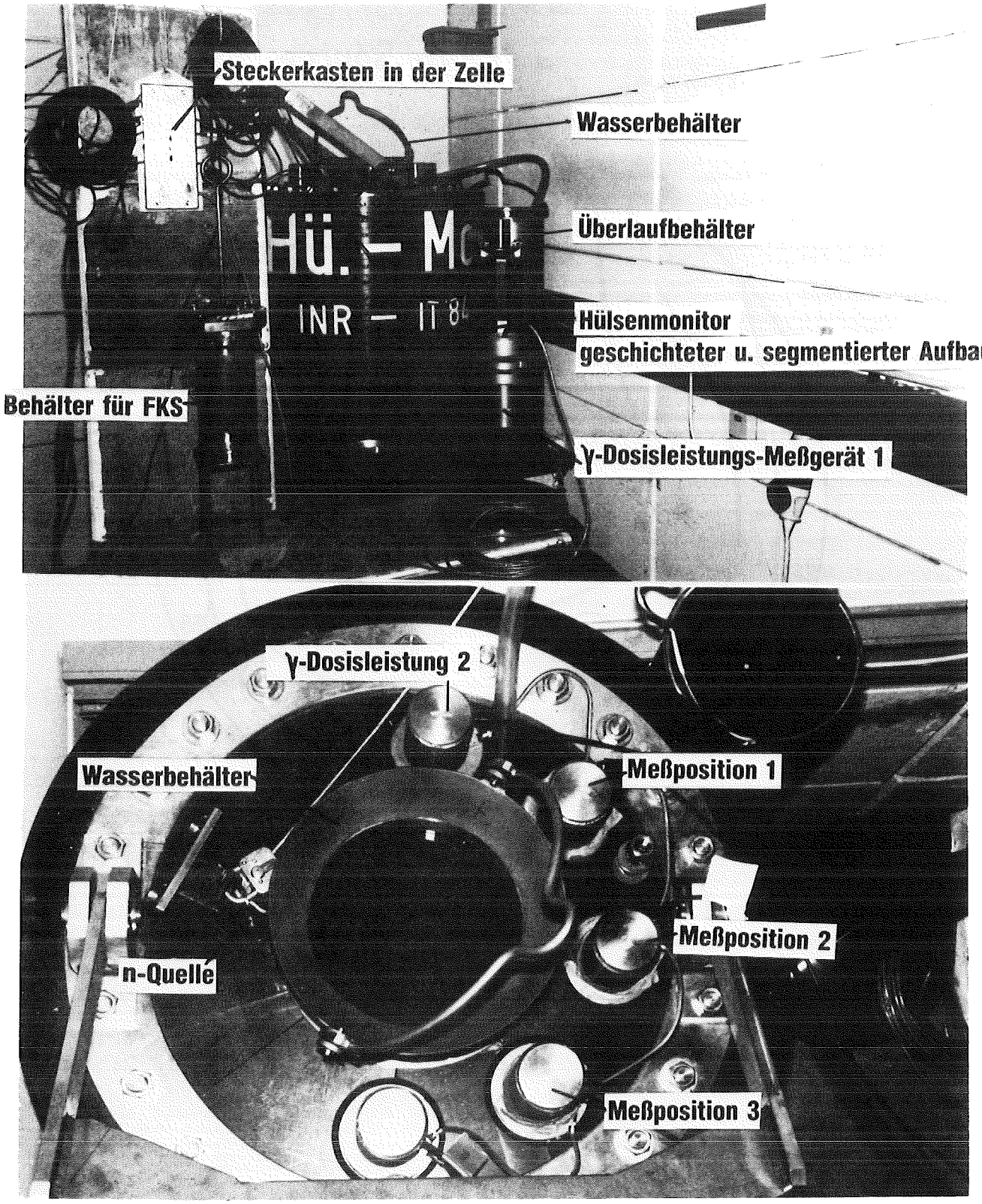


Abb. 4 Korrelation der Neutronenemission aus der Feedlösung (HAF) mit der Pu-Konzentration im HAF



IT / INR 1986

n-Monitor für Hülsen und FKS (HÜMO)

oben: Ansicht unten: Draufsicht

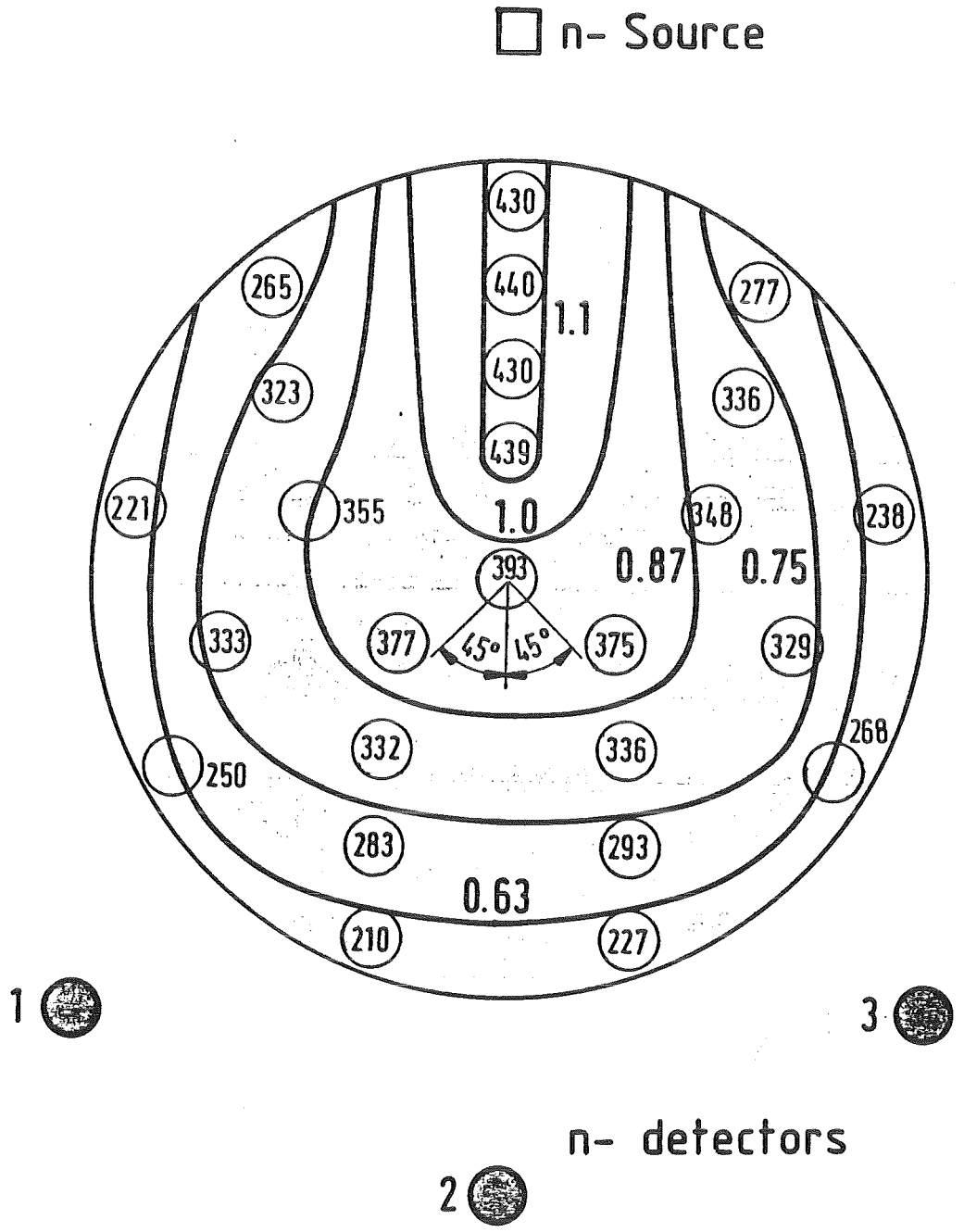
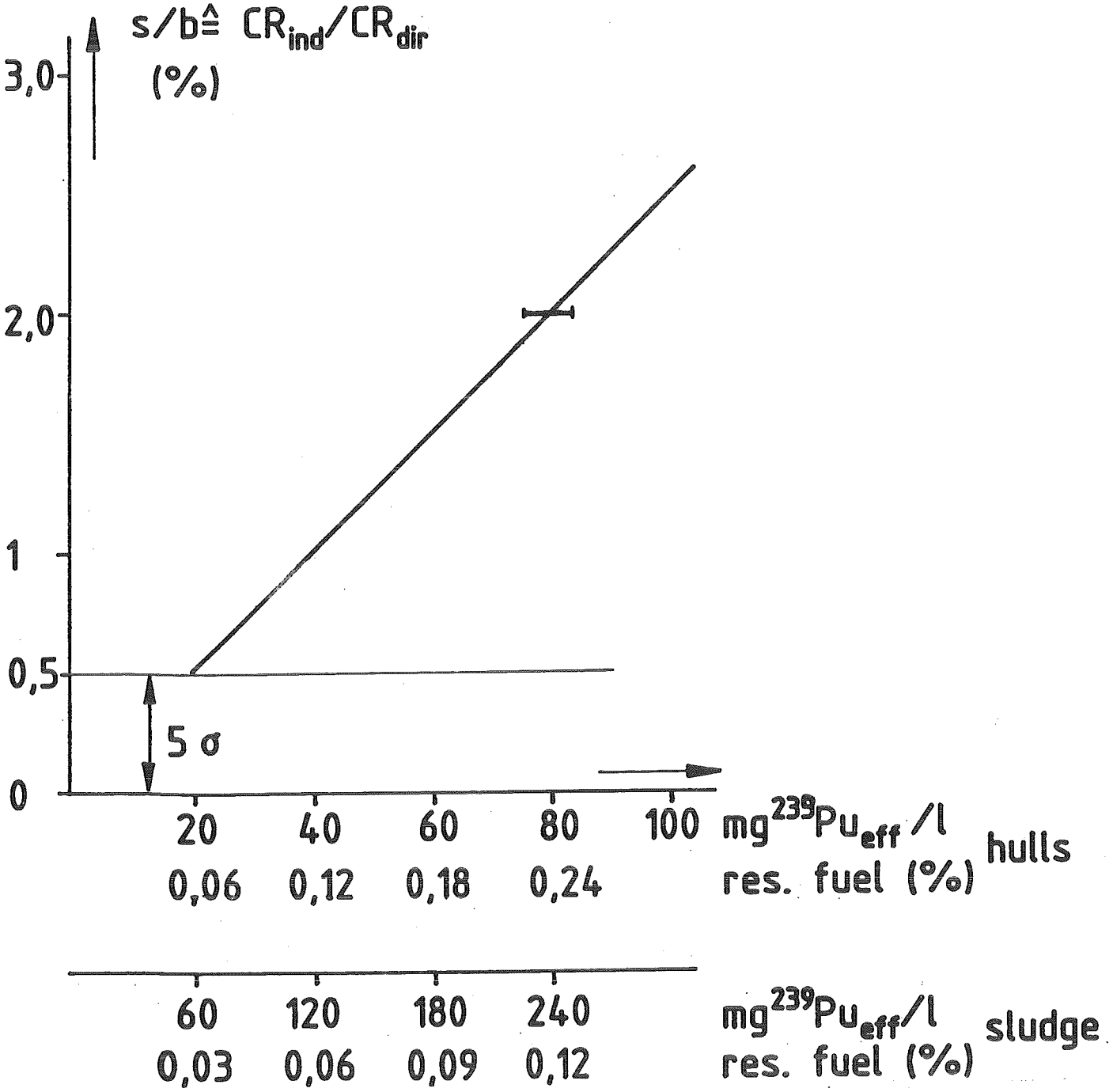


Abb. 6

Detection sensitivities for 3 detectors Zircaloy hulls water flooded, diameter of assay volume 24cm, basket diameter 23,2cm

Abb. 7

Signal to background ratio for the active measurement



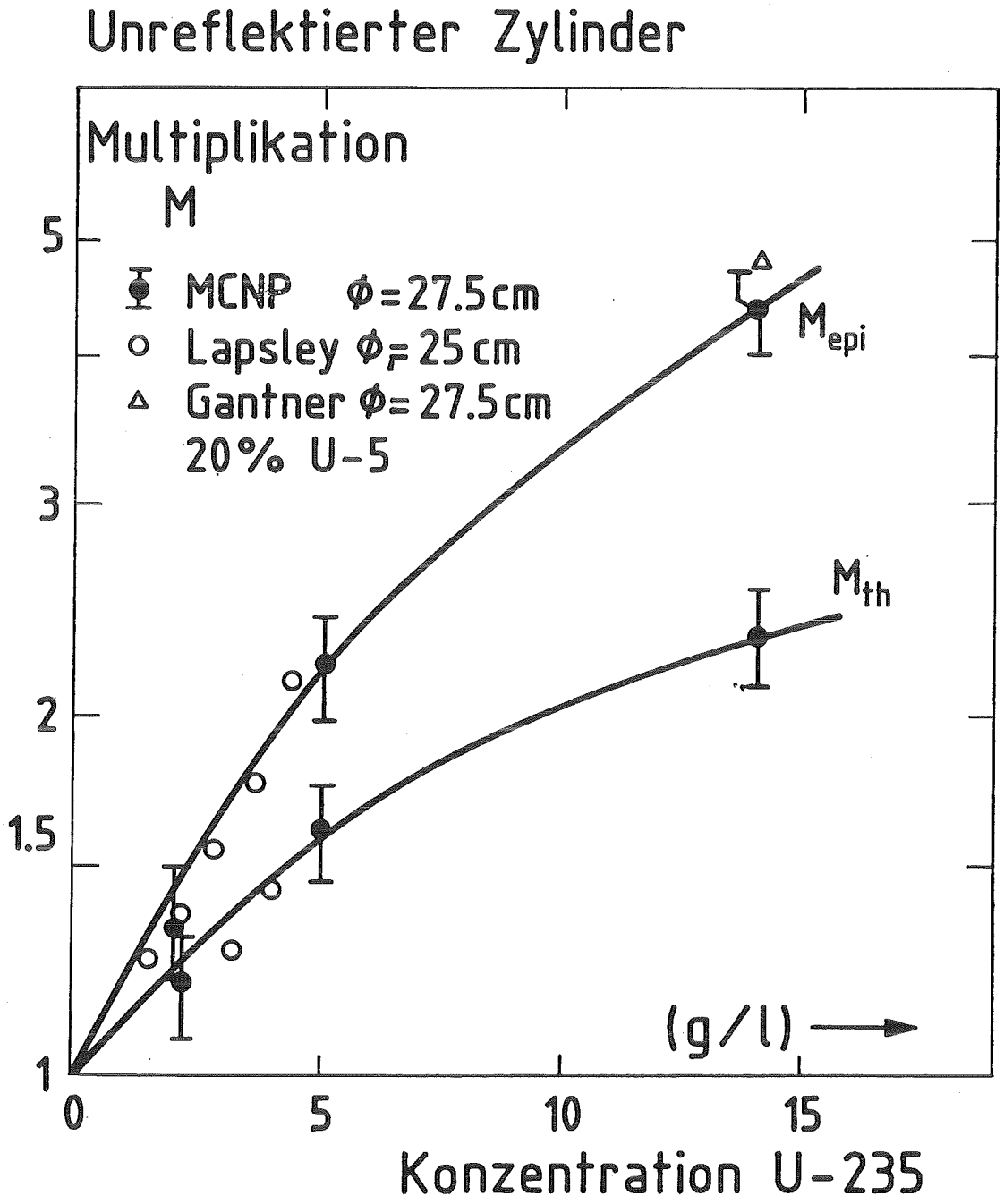


Abb. 8 Multiplikation als Funktion der Spaltstoffkonzentration. Vergleich: Messwerte-Rechnung

NEUTRONENPROFILMESSUNGEN AN PULSKOLONNEN

H.-J. Becker (1), H.Würz (2)

(1) Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsgesellschaft
Postfach 220 D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

(2) Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640 D-7500 Karlsruhe

1. Einleitung

In der im Institiut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe aufgebauten Plutoniumtestanlage PUTE /1/ wird die Feinreinigung des Plutioniums im PUREX-Prozeß untersucht. Mit ihrem Durchsatz von bis zu 10 kg/d entspricht sie in etwa den Pu-Reinigungszyklen der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage.

Ein Hauptversuchsziel dieser Testanlage ist die Demonstration der Elektroredox-Verfahren. Dabei erfolgt in einer Elektrolysekolonne (ELKE) die Reduktion des Pu und die Rückextraktion in die wässrige Phase.

Für die Kontrolle des Betriebsverhaltens der Anlage bietet sich neben der konventionellen Meßtechnik der Einsatz von Neutronenmonitoren an, da die Neutronen leicht außerhalb der Prozeßapparate (Pulskolonnen, Dekanter, Vorlagebehälter etc.) registriert werden können und somit keine äußeren Eingriffe an den Apparaten oder an Rohrleitungen vorgenommen werden müssen.

Die übliche Prozeßkontrolle stützt sich auf die konventionelle Meß- und Regeltechnik, und die Beurteilung des erreichten Reinigungs- oder Trennergebnisses erfolgt über Probenahme und nachfolgende Analytik im Betriebslabor. Diese Analytik-Information ergibt sich naturgemäß erst mit einer gewissen Verzögerung. Durch eine in- oder on-line-Messung ergibt sich jedoch fast verzögerungsfrei eine Anzeige des aktuellen Zustands, so daß mit einer solchen Messung sofort Trendänderungen, Gleichgewichtseinstellungen oder Abweichungen vom Normalverhalten erkennbar sind.

Ziel der Neutronenmessungen war es, festzustellen:

- inwieweit außen an der Boxenanlage installierte Neutronenmonitore Aussagen über das Betriebsverhalten der Kolonnen ermöglichen

- inwieweit die Neutronenmessungen das sich ausbildende

Plutonium-Profil in der Kolonne wiedergeben

- in welcher Form die Meßinformationen dargestellt werden müssen, um dem Betriebspersonal eine wirksame Kontrolle über das augenblickliche Extraktionsgeschehen zu ermöglichen.

2. Durchgeführte Messungen

Während der PUTE-Kampagnen 1982, 1983 und 1984 wurden Neutronenmessungen an der A- und B-Pulskolonne durchgeführt. Die Meßwerterfassung, -verarbeitung und -auswertung wurde mit einem Kleinrechner vorgenommen und stetig verbessert.

In allen Kampagnen wurden die Meßwerte aller angeschlossenen Monitore im 10-Minuten-Takt ausgegeben. Diese Taktzeit erwies sich als völlig ausreichend für eine on-line-Kontrolle.

Während der ersten PUTE-Kampagne wurden fünf BF3-Neutronenzählrohre eingesetzt: vier entlang der eletrolytischen Kolonne ELKE (B-Kolonne; K03) und das fünfte Zählrohr auf Höhe des Feed-Punkts der A-Kolonne (K01). Um eine Kontamination der Zählrohre zu vermeiden, wurden sie mit ihrem Moderatormantel außen an der Boxenanlage installiert. Der Abstand der Zählrohre zu der Kolonne betrug ca. 30 cm.

Nachdem sich der Meßaufbau in der ersten Meßkampagne als grundsätzlich geeignet erwiesen hatte, wurde für die nachfolgenden Kampagnen die Anzahl der Detektoren auf 10 erhöht (je vier für die A-Kolonne und die ELKE, je einer für den AP-Pufferbehälter und die Rückoxidationszelle ROXI). Die Anordnung der Detektoren ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.
Die Meß- und Auswerteelektronik wurde erweitert, so daß der Zählratenverlauf der einzelnen Monitore auf einem externen Monitor in der Meßwarte graphisch dargestellt wurde. In Absprache mit der Betriebsmannschaft wurden zwei separate Graphiken für den Zählratenverlauf der Monitore jeweils an der A- und der B-Kolonne über einen Zeitraum von 15 Stunden erzeugt, ein Zugriff auf zurückliegende (gespeicherte) Daten vorgesehen und die Möglichkeit geschaffen, die dargestellte Bildschirmgraphik auszudrucken. Bei Erzeugung einer neuen Bildschirmgraphik sollten stets noch die letzten fünf Betriebsstunden dargestellt werden, um immer einen Überblick über den aktuellen Trend der betreffenden Meßstellen zu haben.
Abb.2 zeigt das Blockschaltbild für die Meßelektronik.

3. Betriebsverhalten der Monitore

3.1 Zählrohrverhalten

Die Zählrohre arbeiteten in der ersten Kampagne einwandfrei und ohne Störungen. In der zweiten und dritten Kampagne traten bei den neu installierten Zählrohren zwischenzeitlich kurzfristige Ausfälle bzw. unkorrelliert hohe Zählraten auf, die wahrscheinlich auf Hochspannungsüberschläge zurückzuführen sind, so daß einzelne Zählrohre ausgetauscht werden mußten. Auch sind die Detektoren gegen Erschütterungen und Stöße empfindlich. Aufgrund der Detektoranordnung außerhalb der Boxenanlage traten z.T. Behinderungen bei der Probenahme auf, so daß auch hierbei Störungen auftreten konnten. Nach Kampagnenabschluß wurden noch Nulleffektmessungen durchgeführt, hierbei traten solche Störungen nicht mehr auf.
Insgesamt war jedoch anhand der aufgenommenen Zählraten deutlich ersichtlich, wann elektronische Störungen auftraten, da diese sprunghafte Zählratenänderungen hervorrufen, während Änderungen im Prozeßgeschehen sich langsamer entwickeln.

3.2 Meßelektronik

Als unbefriedigend zeigte sich der während der ersten Kampagne eingesetzte Verstärkertyp, der lediglich über einen Zählratenausgang verfügt und keinerlei Beurteilung der Detektorsignalqualität ermöglicht.
Daher wurde in der zweiten und dritten Kampagne ein neuartiger Verstärker eingesetzt, der sowohl einen Analog- als auch einen Digital-Ausgang besitzt und eine von außen steuerbare Diskriminatoreinheit enthält, mit der zwischen Nutz- und Rauschimpulsen unterschieden werden kann. Außerdem ist im Verstärkergehäuse eine Hochspannungseinheit implementiert. Mit diesem Verstärkertyp kann die Qualität des Detektorsignals jederzeit überprüft werden.
Beide Verstärkertypen waren direkt am Zählrohr angeschlossen; von dort wurden die Meßsignale über bis zu 25 m lange Kabelstrecken zur Meßelektronik geführt.

3.3 Meßwertverarbeitung

Von Anfang an wurde Wert darauf gelegt, die Meßdaten über den Rechner aufzunehmen, zu verarbeiten und abzuspeichern.

Bei der ersten Meßkampagne war noch wenig Erfahrung für die Datenaufnahme und -Speicherung mit dem Kleinrechner vorhanden, so daß sich die Informationsausgabe auf die gemessenen Einzelzählraten und die Uhrzeit beschränkte. In den nachfolgenden Kampagnen wurden die zuvor beschriebenen Verbesserungen nach und nach eingeführt.
Durch Programm- und Bedienungsfehler kam es leider zwischenzeitlich zu Ausfällen im Meßprogramm, die jedoch stets kurzfristig behoben werden konnten.

4. Ergebnisse

Anhand der ausgedruckten Zählraten konnten bereits in der ersten PUTE-Kampagne die Plutonium-Konzentrationen von der Betriebsmannschaft grob abgeschätzt werden: nach Abzug des Untergrunds entsprachen 2 Impulse der Netto-Zählrate (pro 10 Minuten Meßzeit) einer Pu-Konzentration von 1 mg pro Liter. Dabei wurde auch festgestellt, daß an der oberen Meßposition der ELKE, wo nur noch geringe Pu-Konzentrationen zu erwarten sind, das Meßsignal durch die Neutronenemission aus dem AP-Pufferbehälter stark beeinflußt wird. Dieser Pufferbehälter befindet sich auf der gleichen Ebene wie die Meßstelle und war während des Betriebs unterschiedlich befüllt. Während der nachfolgenden Kampagnen wurde eine zusätzliche Abschirmung in der Box und außen ein Detektor für den Pufferbehälter installiert, um eine Kompensation dieses Einflusses vorzunehmen.

Die vier entlang einer Kolonne angeordneten Neutronenmonitore zeigen eine mit der Kolonnenhöhe deutlich abnehmende Pu-Konzentration, geben also das Pu-Profil in der Kolonne richtig wieder. Darüber hinaus können die zeitlichen Änderungen der Pu-Konzentration gut registriert werden (Abb.3). In einer solchen Darstellung kann der Operateur sowohl den stabilen Zustand der Kolonne als auch Pu-Akkumulationen erkennen.
Ein Beispiel einer solchen Pu-Akkumulation ist in Abb.4 dargestellt: um etwa 7 Uhr wurde die Einspeisung des BX-Stroms in die B-Kolonne reduziert, die Pu-Einspeisung jedoch konstant gehalten. Daraufhin zeigt die Meßstelle 3 eine zunehmende Pu-Konzentration, während die Zählrate der beiden unteren Monitore (in der Nähe der Einspeisung) unverändert bleibt, wie auch die Pu-Konzentration im Pu-führenden Produktstrom (BP). Dies bedeutet, daß Pu in der Kolonne akkumuliert und das Extraktionsprofil nach oben verschoben wird. Etwa drei Stunden später steigen die Pu-Verluste im BW von weniger als 1mg Pu/l auf über 4 mg Pu/l; der Monitor am oberen Kolonnenabschnitt zeigt einen leichten Zählratenanstieg. Nachdem daraufhin gegen 12 Uhr der BX-Strom wieder erhöht wurde, baut sich die Pu-Akkumulation wieder ab und auch die BW-Verluste fallen wieder.

Auch das Abfahren der Anlage und die damit verbundene Verringerung des Pu-Inventars ist am Zählratenverlauf deutlich zu erkennen.

Insgesamt haben sich die in der PUTE eingesetzten Neutronenmonitore trotz der aufgetretenen Störungen bei der Meßwerterfassung und -verarbeitung auch in dieser sehr einfachen Form gut bewährt und sich neben den ebenfalls eingesetzten In-line-Alpha-Monitoren als wichtiges Hilfsmittel erwiesen, um Änderungen im Verhalten der Apparate s c h n e l l zu erkennen.

Für eine betriebliche Überwachung ist eine größere Anzahl von Einzeldetektoren pro Kolonne empfehlenswert: mit einem Detektor pro 1 - 1,5 m aktiver Kolonnenlänge wird das

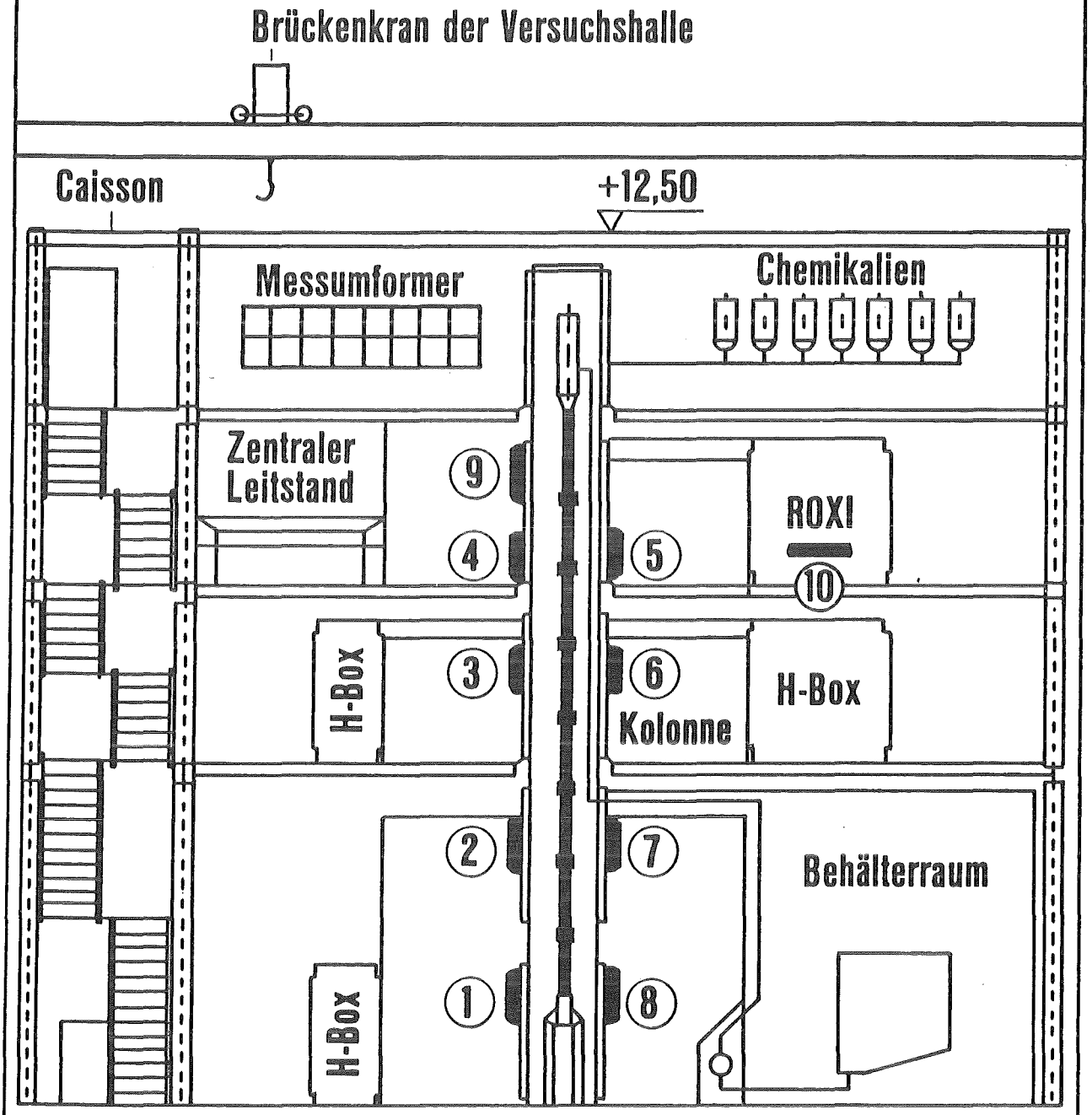
Plutonium-Konzentrationsprofil besser wiedergegeben und der Ausfall eines Einzeldetektors kann durch Interpolation der Meßwerte der benachbarten Detektoren kompensiert werden.

5. Weitere Neutronenmessungen

Das gleiche Meßsystem, das zur Neutronenmessung in der PUTE eingesetzt wurde, wird seit März 1985 in der WAK betriebsbegleitend und -unterstützend für Neutronenmessungen an verschiedenen Prozeßapparaten verwendet. Hierbei werden je nach Strahlenfeld am Meßort auch Spaltkammern oder B-10-beschichtete Proportionalzählrohre eingesetzt. Die Verstärker sind zum Teil wie bei der PUTE-Messung direkt am Detektor angeschlossen, teilweise aber auch etwa 10 Meter entfernt, um die Elektronik nicht durch die Strahlung zu beeinträchtigen. Zwischen den Verstärkern und der Meßelektronik können Entfernungen von mehr als 100 Metern überbrückt werden.
Die während der PUTE-Kampagnen gemachten Erfahrungen hinsichtlich der Meßwertdarstellung wurden weiter verbessert, so daß in der WAK den Anlagenfahrern eine wichtige zusätzliche on-line-Prozeßinformation zur Verfügung steht.
An dieser Stelle möchten wir dem PUTE-Team für die fruchtbaren Anregungen danken, die zu der stetigen Verbesserung in der Datenaufbereitung geführt haben.

6. Literatur

/1/ U.Galla, D.Leuchtmann
PUTE - Plutoniumtestanlage
KfK-Nachrichten 3/82,130

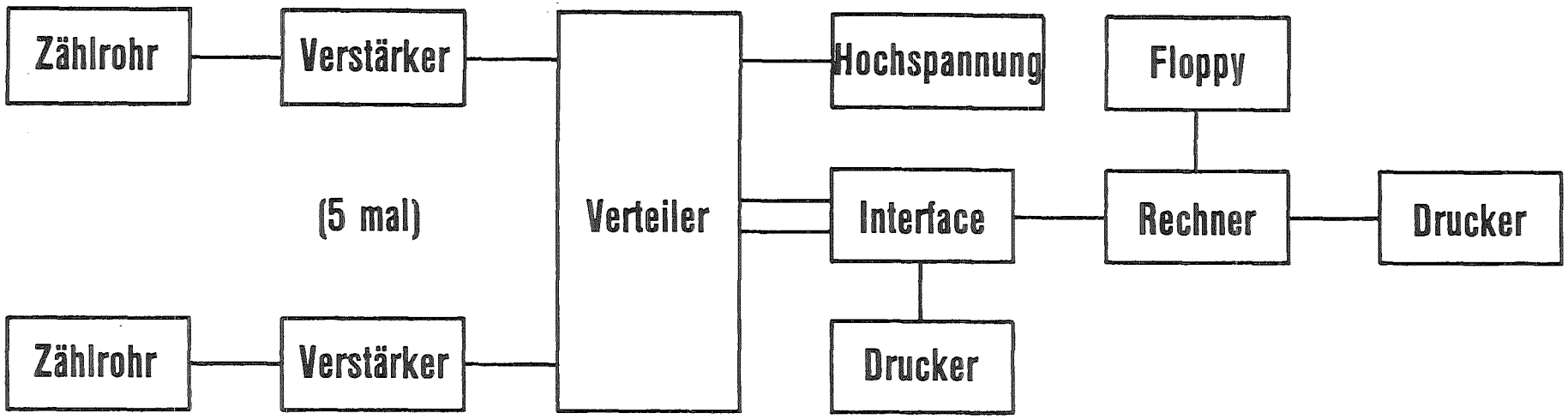


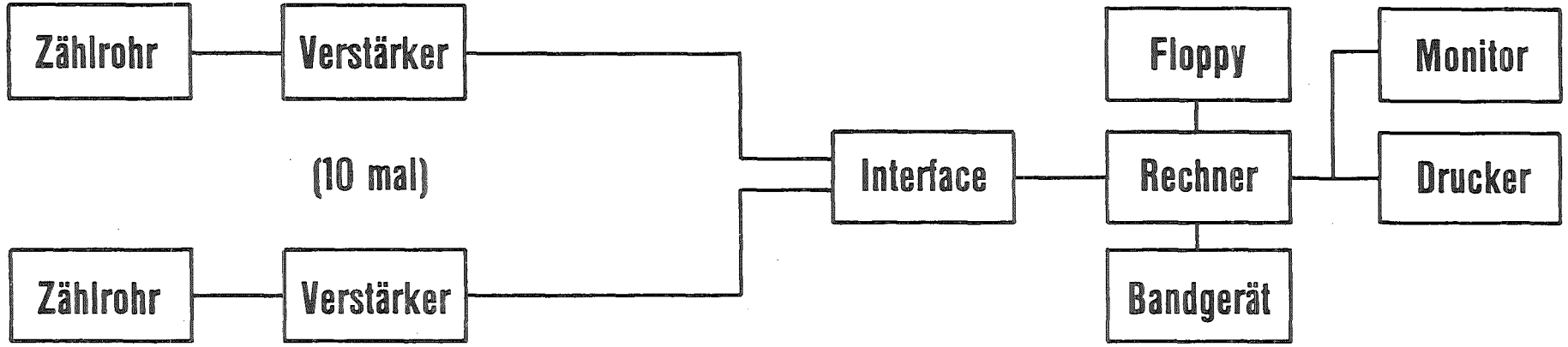
Meßstelle 1 – 4 entlang der B-Kolonne (ELKE)
Meßstelle 5 – 8 entlang der A-Kolonne
Meßstelle 9 AP-Pufferbehälter
Meßstelle 10 ROXI

WAK

Anordnung der Monitore

Abb.1

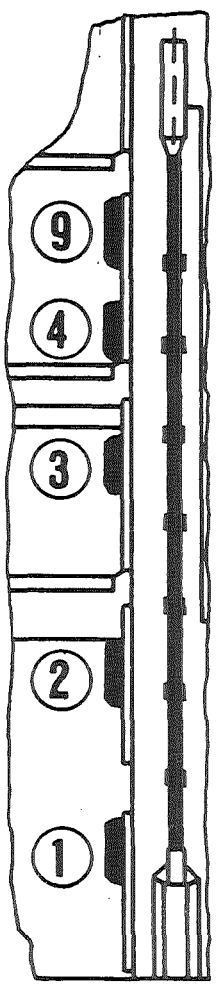


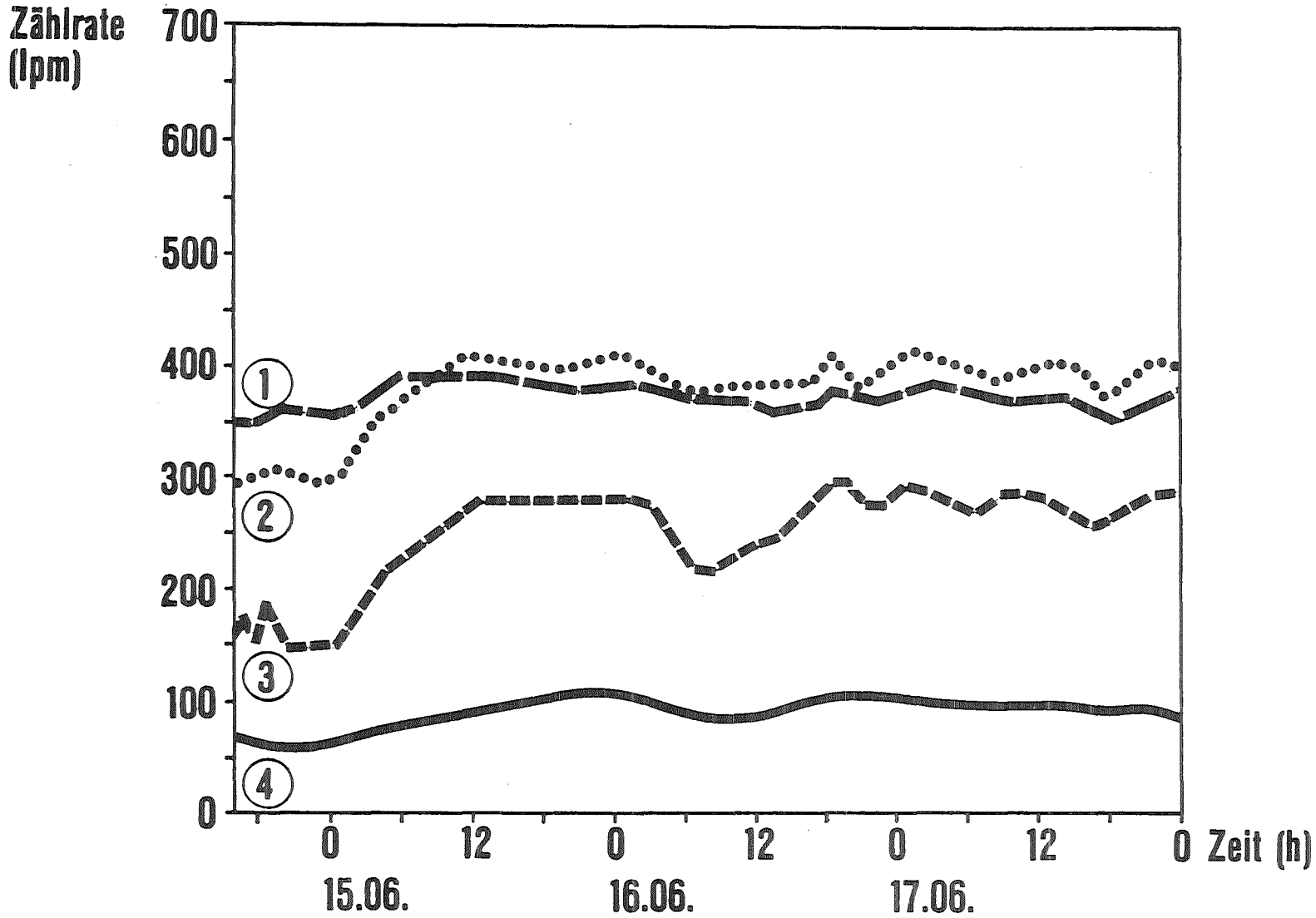


WAK

Blockschaltbild für Neutronenmessungen während der PUTE-Kampagnen

Abb.2

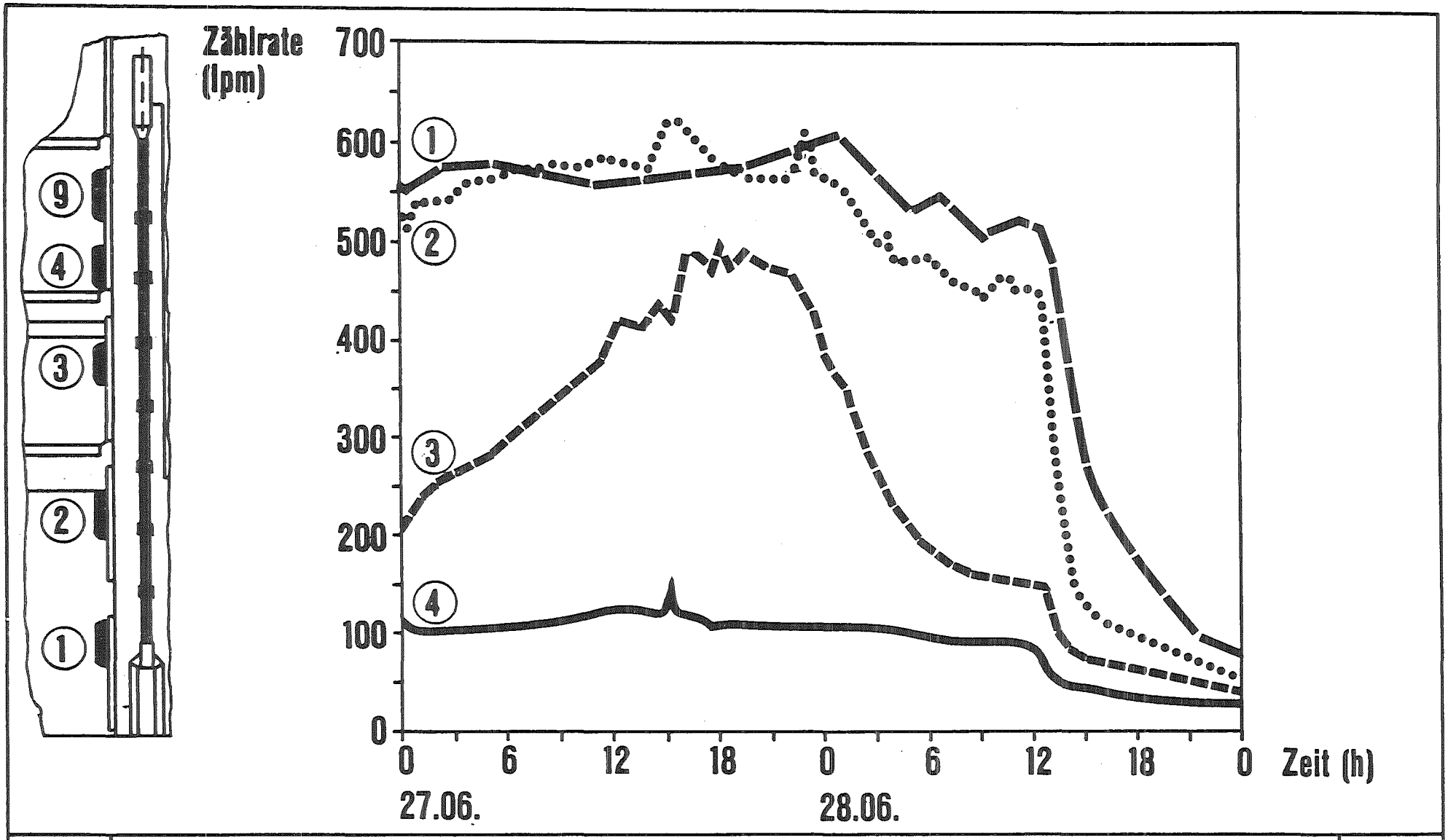




WAK

Zeitliche Entwicklung Pu-Profil

Abb.3



WAK

Pu-Akkumulation in der Kolonne

Abb.4