

KfK 4476
Oktober 1988

**Sammlung der Vorträge
anlässlich des 7. Statusberichtes
des Projektes
Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung
am 15./16. März 1988**

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4476

PWA 44/88

Sammlung der Vorträge anlässlich des 7. Statusberichtes
des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
am 15./16. März 1988

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. Eröffnung und Begrüßung
H. Böhm, Vorsitzender des Vorstandes
der Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 1 - 4 |
| 2. Stand der Projektarbeiten zur Wiederaufar-
beitung und Abfallbehandlung
R. KroebeI, Kernforschungszentrum Karlsruhe
GmbH | 5 - 12 |
| 3. Present Reprocessing Situation in France
R. Lallement, J.P. Chaudat, Commissariat à
l'Energie Atomique | 13 - 32 |
| 4. Die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke
- Stand und zukünftige Entwicklung -
W. Weinländer, Mitglied des Vorstandes der
Deutschen Gesellschaft für Wiederaufarbeitung
von Kernbrennstoffen mbH, Hannover | 33 - 50 |
| 5. Stand der Planung und Errichtung der Wieder-
aufarbeitungsanlage Wackersdorf
J. Mattern, Errichtungskonsortium Wiederaufar-
beitungsanlage Wackersdorf / Siemens AG
Offenbach | 51 - 54 |
| 6. Stand und Entwicklungsziele der Wiederaufarbei-
tung
K. Ebert, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 55 - 68 |
| 7. F+E-Arbeiten im Institut für Nukleare Entsor-
gungstechnik zur Behandlung radioaktiver Abfäl-
le
H. Krause, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 69 - 83 |
| 8. Wiederaufarbeitungs- und abfallbehandlungsre-
levante Entwicklungen und Teststände im IRCH
H.J. Ache, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 85 - 104 |

9. Die industrienahen Entwicklungsarbeiten 105 - 114
- Bausteine für den Betrieb und die Anlagen-
planung -
K.L. Huppert, K. Eiben, K.D. Kuhn, W. Issel
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebs-
gesellschaft mbH
10. Neuere Betriebsergebnisse der WAK 115 - 143
H.-O. Willax, M. Weishaupt, B. Stojanik,
H. Hübner
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebs-
gesellschaft mbH
11. Zusammensetzung der Rückstände bei der Auflösung 145 - 154
bestrahlter LWR-Brennstoffe in Salpetersäure
H. Kleykamp, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
12. Ioddesorption aus der Brennstofflösung 155 - 181
- Ein Vergleich von Theorie und Experiment -
E. Henrich, R. Grimm, N. Boukis
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
L. Finsterwalder, Wiederaufarbeitungsanlage
Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH
13. Experimenteller Vergleich von zwei Verfahren zur 183 - 196
Edelgasrückhaltung durch Rektifikation oder Ab-
sorption bei tiefer Temperatur
E. Henrich, R. von Ammon
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
14. Rückhaltung von Iod aus dem Behälterabgas der WAK 197 - 200
J. Furrer, R. Kaempffer
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
F.-J. Herrmann, B. Nemes, V. Motoi
Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe Betriebsge-
sellschaft mbH
15. Experimente zur Pu-Akkumulation in Extraktion 201 - 219
und Spaltproduktwäsche
J. Schön, H.-J. Bleyl, G. Höffle, E. Hamburger,
M. Kluth, H. Schmieder, H. Wilde, D. Ertel
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
A. Stollenwerk, Wiederaufarbeitungsanlage
Karlsruhe Betriebsgesellschaft mbH

III

- | | |
|--|-----------|
| 16. Vermeidung von Pu-Akkumulationen und Verbesserung der Np- und Spaltproduktabtrennung
G. Petrich, H.-J. Bleyl, E. Hamburger,
G. Höffle, Z. Kolarik, H. Schmieder,
R. Schuler, P. Schwab, D. Ertel
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 221 - 233 |
| 17. Drastische Verbesserung der Pu-/U-Trennung in Pulskolonnen
U. Galla, H. Goldacker, E. Hamburger,
R. Schlenker, H. Schmieder, P. Schwab, D. Ertel
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
H. Tatzel, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
Betriebsgesellschaft mbH | 235 - 254 |
| 18. Reinigung des Urans durch Nitratkristallisation
U. Bauder, E. Henrich, R. Stahl
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 255 - 266 |
| 19. Filterentwicklung und -erprobung einschließlich der Fernbedienungseinrichtungen
K. Jannakos, H.J. Becka, W. Legner, H. Mock,
G. Potgeter, A. Scherer, J. Furrer, A. Linek
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 267 - 282 |
| 20. Theoretische Analyse hochabgebrannter U-, MOX- und WAU-Brennstoffe
H.-W. Wiese, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 283 - 295 |
| 21. Arbeiten zur Rohrleitungsverbindungstechnik in den Testständen JUTTA und PAULA
G. Böhme, M. Selig, R. Ullrich
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 297 - 308 |
| 22. Expertensystemgestütztes Analytisches Labor für die Wiederaufarbeitung
A. Jaeschke, H. Orth, G. Zilly
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 309 - 317 |
| 23. NRTA Methoden zur Kernmaterialüberwachung
R. Beedgen, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 319 - 338 |
| 24. Aktive Neutronenmessungen an Spaltstofflösungen in Gegenwart heterogener und homogener Neutronengifte
E. Gantner, Z. Kuhnes, D. Trundt
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH | 339 - 356 |

IV

25. Versuche zur Iodanalyse in Abfallströmen 357 - 366
E. Mainka, W. Coerdts, U. Jegerle, H. Wertenbach
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
26. Chemische Vorgänge bei der Verglasung von HAWC 367 - 391
- Untersuchungen mit Hilfe eines flüssigge-
speisten Laborschmelzers -
M. Kelm, H. Pentinghaus, B. Oser
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
27. Fällung als Schritt zur Konditionierung von 393 - 407
mittelaktiven flüssigen Abfällen
K. Gompper, S. Kunze
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
28. Chromatographische Dekontamination mittelakti- 409 - 422
ver Abfallkonzentrate
W. Faubel, P.-M. Menzler, Sameh A. Ali
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
29. Ergebnisse zur Tritiumanreicherung aus wäßri- 423 - 434
gen Abfalllösungen nach dem CECE-Verfahren
U. Berndt, E. Kirste, Sameh A. Ali
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
30. Entwicklung von Konditionierungsverfahren für 435 - 452
Hüll- und Strukturmaterialabfälle aus der LWR-
Brennstoffwiederaufarbeitung
H. Frotscher, G. Böhme
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
31. Pulvertechnologische Verglasung von hochradioak- 453 - 463
tivem Abfall aus der LWR- und SBR-Wiederaufar-
beitung
S. Gahlert, G. Ondracek
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Eröffnung und Begrüßung

H. Böhm, Vorsitzender des Vorstandes der Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

Meine sehr verehrten Damen und Herren,

zum 7. Statusbericht des Projektes Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung des Kernforschungszentrums Karlsruhe begrüße
ich Sie sehr herzlich, insbesondere unsere Gäste aus dem In-
und Ausland.

Mein besonderer Gruß gilt unserem Aufsichtsratsvorsitzenden,
Herrn Dr. Lehr, der es - einer guten Tradition folgend -
übernommen hat, einen kurzen Bericht zum Stand und zu den
Perspektiven des deutschen Entsorgungskonzeptes zu geben.

Wir freuen uns ganz besonders darüber, daß Herr Lallement vom
französischen CEA einen Vortrag über die Situation der Wieder-
aufarbeitung in Frankreich halten wird und uns damit über den
Stand der Entwicklung in dem Land informiert, das in der
Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente zweifellos eine
führende Rolle einnimmt. Mit seiner Anwesenheit bringt er auch
seine Verbundenheit mit dem Projekt Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung zum Ausdruck und unterstreicht den beidersei-
tigen Wunsch nach einer noch engeren deutsch-französischen
Zusammenarbeit auf diesem Gebiet.

Besonders begrüßen darf ich auch die Vertreter der mit uns
verbundenen Firmen, insbesondere der DWK, der WAK und des EWW,
die nicht nur wichtige Kooperationspartner für uns sind,
sondern auch durch Referate zum Gelingen des diesjährigen
Statusberichtes beitragen.

Da in den Vorträgen des heutigen Tages, insbesondere des Vormittages, die verschiedenen Aspekte der nuklearen Entsorgung, auch die politischen und industriellen abgedeckt und in einer Art Bestandaufnahme dargelegt werden, kann ich mich bei meiner Eröffnung kurz fassen.

Das Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung, das aufbauend auf den seit Anfang der 60er Jahre laufenden Arbeiten des KfK 1974 gegründet wurde, ist nach wie vor eines der großen Projekte des KfK, das nichts von seiner Bedeutung eingebüßt hat.

Die Fachvorträge werden, so hoffe ich, eindrucksvoll belegen, was im Rahmen des PWA seit dem letzten Statusbericht alles geleistet worden ist.

Der Erfolg unserer Arbeiten mißt sich aber nicht nur an deren Qualität sondern auch daran, in welchem Maße die Ergebnisse Eingang in die Planung und den Betrieb technischer Anlagen gefunden haben, sei es in der WAK, der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf oder anderen Anlagen im In- und Ausland. Insoweit ist auch der zukünftige Erfolg unserer Arbeiten eng gekoppelt an die technische Realisierung der entsprechenden Entsorgungsanlagen, über deren Stand im folgenden noch ausführlich berichtet wird.

Die guten Betriebserfahrungen der WAK mit den im Institut für Heiße Chemie entwickelten elektrolytischen Apparaten, der erfolgreiche Betrieb der weitgehend vom Institut für Nukleare Entsorgungstechnik entwickelten und von der DWK gebauten und betriebenen Anlagen PAMELA zur Verglasung hochradioaktiver Abfälle, die im Rahmen eines Lizenzabkommens vereinbarte Übernahme von KfK/DWK-Know-how im Bereich der Abgasbehandlung durch die Japaner für deren große Wiederaufarbeitungsanlage, dies sind Beispiele für Ergebnisse, die sich zweifellos sehen lassen können.

Selten zuvor ist uns aber auch so deutlich vor Augen geführt worden, wie stark unsere F+E-Arbeiten zur nuklearen Entsorgung Gegenstand politischer Diskussionen sind und wie schnell sich die Einstellung ganzer Gruppen zu gewissen technischen Entwicklungen ändern kann. Daß sich politische Parteien dezidiert gegen die Kernenergie aussprechen, ist ihr gutes Recht. Daß manchen Gruppierungen aber in ihrem Bestreben, den Ausstieg aus der Kernenergie zu erzwingen, die Wiederaufarbeitung und die entsprechenden F+E-Arbeiten in der Bundesrepublik in die Nähe militärischer Anwendung rücken, ist eine ebenso abenteuerliche wie bösertige Unterstellung.

Es geht mir nicht darum, das politische Primat der Entscheidung über die Art unserer Energieversorgung in Zweifel zu ziehen, es geht mir vielmehr darum, mich im Interesse unserer Mitarbeiter gegen diffamierende Unterstellungen zu wehren, die allein dem Zweck dienen, einen raschen Ausstieg aus der Kernenergie zu bewerkstelligen. Hier heiligt nicht der Zweck die Mittel.

Ich möchte diese Gelegenheit des Statusberichtes nutzen, allen am Projekt tätigen Mitarbeiter sehr herzlich zu danken, nicht nur für ihre fachlichen Leistungen, sondern insbesondere auch dafür, daß sie ihre Arbeiten trotz der genannten Diffamierungen engagiert weitergeführt haben und für ihre Sache überzeugt eintreten.

In unserer mittelfristigen F+E-Planung spielen die Arbeiten zur nuklearen Entsorgung nach wie vor eine wichtige Rolle und nehmen einen nennenswerten Umfang ein, nicht nur weil das KfK das einzige Forschungszentrum ist, das über die notwendigen Einrichtungen und das umfassende Potential verfügt, sondern insbesondere, weil wir diesen Aufgaben auch zukünftig eine große Bedeutung beimessen. Mit der Modernisierung der MILLI-Anlage und der Fertigstellung des neuen Verglasungssofens ist in letzter Zeit viel getan worden, um auch weiterhin über moderne technisch-wissenschaftliche Einrichtungen zu verfügen, die

Voraussetzung sind für eine auch in den kommenden Jahren erfolgreiche Tätigkeit. Hoffen wir, daß auch die sonstigen Randbedingungen eine kontinuierliche Fortsetzung unserer Arbeiten ermöglichen.

Ich möchte meine Einführung aber nicht beschließen, ohne unserem Aufsichtsratsvorsitzenden und damit sogleich dem BMFT für die stete Förderung und Unterstützung unserer Arbeiten zu danken. Danken möchte ich auch unserem Kooperationspartner DWK für die vertrauensvolle partnerschaftliche Zusammenarbeit.

Ihnen meine Damen und Herren wünsche ich eine interessante Veranstaltung mit anregenden Diskussionen.

STAND DER PROJEKTARBEITEN ZUR WIEDERAUFARBEITUNG UND ABFALLBEHANDLUNG

R. Kroebel, PWA-PL

Sehr geehrte Damen und Herren, sehr verehrte Gäste, liebe Mitarbeiter des Projektes,

seit nunmehr rund 14 Jahren sind die F+E-Arbeiten der KfK zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung in einem Projekt zusammengefaßt. Wesentliches Projektziel war die Zuarbeit zu einer industriell betriebenen Wiederaufarbeitungsanlage für die in der Bundesrepublik Deutschland typischen LWR-Brennstoffe. Wie Sie sich aus früheren Statusberichten erinnern werden, wurden auf Institutsebene entsprechende Forschungsarbeiten bereits 1960 aufgenommen. So können wir heute auf 28 Jahre F+E auf diesem Gebiet zurückblicken, die Prototypanlage WAK* ist seit 18 Jahren in Betrieb.

Dies ist eine lange Zeit, in der jedoch ca. 30 sicherheits- oder verfahrenstechnische Entwicklungen entweder in die WAK als Verbesserungen oder in die WAW** -Planung Eingang gefunden haben. Über diese Entwicklungen wurde vor zwei Jahren an dieser Stelle von mir ausführlich berichtet, weshalb hier auf die Veröffentlichung im KfK-Bericht zum 6. Statusbericht des Projektes verwiesen sei.

Aus dem Rückfluß der Erfahrungen der Umsetzung unserer F+E-Ergebnisse sind z.T. neue verbesserte Varianten entstanden oder man ist zu ganz neuen Ansätzen, z.B. in der Datenverarbeitung

* Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

** Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf

gelangt. Wenn eine Technik sich einmal etabliert hat, sind Änderungen oder Neuerungen nur noch zeit- und mittelaufwendig durchzusetzen. Das ist auch in unserem Fachgebiet der Fall. Dies bedeutet andererseits, daß die weitere Verbesserung nach dem Stande von Wissenschaft und Technik das planungs- und baubegleitende F+E voraussetzt, hierauf komme ich noch zurück.

Erinnern wir uns ferner:

Die DWK-Planungen für die Gorleben-Anlage gingen von einem Durchsatz von 1400 jato aus, für die "Hessen-Anlage" wurde der Durchsatz aus politischen Gründen auf 350 jato reduziert. Beide Konzepte beruhten auf der bis dahin weltweit angewandten Vielzellenbauweise. Wie Sie wissen, wurde das Konzept für den Hauptprozeßteil der WAW auf die FEMO-Großzellenbauweise umgestellt. Sie können sich vorstellen, welche Rückkopplungen zwischen Forschung und Entwicklung einerseits, Planungsänderungen andererseits berücksichtigt werden müssen. Die Neukonzeption hat z.B. zu einer starken Ausweitung der Fernhantierungstechniken geführt, deren Weiterentwicklung längst nicht mehr nur von KfK durchgeführt werden kann, die aber sehr wohl die wesentlichen Elemente aus unserer mehr als zwanzig Jahre betriebenen Entwicklung übernahm.

Wir bei KfK arbeiten daher intensiv sowohl mit der DWK^{*}, als auch seit ca. drei Jahren mit den Konsorten des EWW^{**} zusammen. Nach der anfänglichen "Schnupperphase" des EWW hat sich hieraus nunmehr ein fachlich bestimmter Erfahrungsaustausch, d.h. Technologietransfer ergeben, der - soweit es die Planung der WAW angeht - auch durch Aufträge ergänzt wird, so daß hieraus keine zusätzlichen Lasten für unser F+E-Programm erwachsen, welches aus der Grundfinanzierung bestritten wird.

* Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

** Errichtungskonsortium Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf

Im Rahmen eines gemeinsam getragenen F+E-Programms unterhält die DWK eigene Entwicklungsgruppen vornehmlich für 1:1 Prototypen. Über einige dieser Arbeiten wird im Verlaufe dieses Statusberichtes in Einzelbeiträgen von Mitarbeitern der WAK, TEKO* und aus dem Modulteststand Lahde berichtet.

Während der Planungs- und Bauphase bleiben unseres Erachtens unabdingbar für die Realisierung der WAW vier Aufgabenbereiche, die durch unser KfK-F+E-Programm abgedeckt, z.T. durch Sonderförderungsmaßnahmen des Bundes ergänzt werden. Sie alle verbessern die Sicherheit der Anlage bzw. ermöglichen eine weiter verbesserte Spaltmaterialüberwachung.

Es sind dies

1. die nochmalige drastische Verbesserung der Jodrückhaltung, ausgelöst durch eine standortbedingte Genehmigungsaufgabe,
2. die auf die WAW-Verhältnisse zugeschnittene Anpassung der Schmelzertechnologie zur Hochaktivverglasung nach dem aktiv in Mol demonstrierten PAMELA-Verfahren,
3. die auch experimentell abzusichernde Kritikalitätssicherheit der Extraktionszyklen mit Hilfe der seit dem letzten Statusbericht mehrfach betriebenen Anlage MINKA sowie
4. die experimentell und theoretisch weiter entwickelte sequentielle Bilanzierung (im englischen als near real time accountancy (NRTA) bezeichnet), die in der WAK erprobt wird, um hiermit die Anforderungen der internationalen Überwachungsorganisationen an die Kontrolle des Spaltmaterialflusses auch in großen Wiederaufarbeitungsanlagen zu befriedigen.

* Technikum zur Komponentenerprobung

Zu diesen vier Themenbereichen sieht das Programm Einzeldarstellungen vor, so daß ich es bei der summarischen Nennung bewenden lassen möchte. An dieser Stelle sollte aber der Hinweis nicht fehlen, daß ca. 70 Arbeitsthemen im Projekt angesiedelt sind, von denen diesmal nur 20 dargestellt werden können.

Die Tatsache, daß es uns gemeinsam mit der DWK gelungen ist, unsere Jodrückhaltetechnologie gegen renommierte internationale Konkurrenz an die japanische WA-Industrie zu lizensieren und wir auch in der Abfallbehandlung beachtliche internationale Lizenzerfolge haben, wird unsere Mitarbeiter bei der Fortführung ihrer Arbeiten weiter anspornen und motivieren.

An dieser Stelle möchte ich einige wichtige Daten der letzten zwei Jahre erwähnen. Kurz nach dem letzten Statusbericht konnte die PAMELA-Kampagne zur Verglasung des gesamten HAW aus der Aufarbeitung von LWR-Brennstoff der EUROCHEMIC erfolgreich nach ca. 8 Betriebsmonaten abgeschlossen werden. Die verarbeitete Menge von 50 m^3 entspricht etwa $2/3$ des Volumens, das derzeit bei der WAK in Tanks eingelagert ist. Der F+E-Beitrag des KfK zu dieser Leistung wurde mit der Verleihung des Günter-Wirths-Preises auf der Jahrestagung Kerntechnik 1986 an Herrn Dr. Weisenburger von unserem Institut für Entsorgungstechnik ausgezeichnet.

Inzwischen läuft die Anlage PAMELA nicht mehr zur Demonstration, sondern unter einem kommerziellen Kontrakt von Belgoprocess mit der DWK, um Abfälle aus der MTR-Aufarbeitung der EUROCHEMIC zu verglasen.

Schließlich hat KfK die Laborwiederaufarbeitungsanlage MILLI für Zwecke der aktiven Fließschemaerprobung modernisiert. Sie steht von Mai 1988 an wieder zur Verfügung. In der MILLI werden neben hochabgebrannten kurzgekühlten Brennstoffen, z.B. aus dem auf dem Gelände befindlichen KNK-Reaktor, auch die neueren

MOX-Brennstoffe aus LWR auf ihr Löse- und Extraktionsverhalten untersucht. Da der Einsatz des durch Wiederaufarbeitung zurückgewonnenen Plutoniums zunächst fast vollständig in die bereits vorhandenen LWRs erfolgen wird, kommt diesen Untersuchungen aktuelle Bedeutung zu.

Die Plutoniumtestanlage (PUTE) hat in mehreren Testläufen weitere wertvolle Daten für die KfK-Entwicklungen zur elektrolytischen Plutoniumreduktion und Oxidation geliefert.

Inzwischen ist auch ein weiteres Verfahren zur Rückhaltung des Kryptons aus dem Auflöserabgas soweit entwickelt worden, daß die DWK zwischen der bereits 1985 zum Abschluß gebrachten Tieftemperaturrektifikation (TTR) und dem Frigen^R-Waschverfahren sowie anderswo in der Entwicklung befindlichen Verfahren wählen kann. Die beiden KfK-Verfahrensentwicklungen werden in einem Beitrag anhand experimenteller Daten miteinander verglichen.

Zum Schluß sollten auch solche Ergebnisse besonders erwähnt werden, die durch unermüdlichen Fleiß zur Anerkennung geführt haben. Stellvertretend für viele soll hier an die Verbesserung der Verfahren für die Korrosionsprüfung sowie die Eignungsprüfung verbesserter Konstruktionsmaterialien erinnert werden. Auch eine Apparateentwicklung für die Spaltmaterialüberwachung, die die IAEA anwenden wird, das sogenannte Hybridgerät auf der Basis der K-Kantenabsorption in Verbindung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse, verdient hier Beachtung. Zu diesen Themen ist diesmal kein Einzelbeitrag im Programm, da bereits früher berichtet wurde.

Sie mögen aus den bisherigen Ausführungen erkennen, daß trotz der leider noch nicht vertraglich abgesicherten internationalen Zusammenarbeit zur Wiederaufarbeitung von Brennstoffen fortgeschrittener Reaktorlinien - z.B. dem Brüter - bisher noch genügend interessante Themenstellungen bearbeitet werden. Die

Übersichtsvorträge der drei Institutsleiter werden heute nachmittag hierzu weitere interessante Schwerpunkte der Arbeiten vorstellen.

Gleichwohl bleibt es unser Ziel, für diesen zukünftigen Aufgabenbereich - der Wiederaufarbeitung von Brennstoffen fortgeschrittener Reaktorlinien - unserem am LWR gewachsenen know-how ein neues Anwendungsfeld zu eröffnen. So haben wir in den letzten Jahren programmatisch vor allem dort Schwerpunkte gesetzt, wo das rückgeführte Pu erhöhte Anforderungen an bereits entwickelte Verfahren für den LWR-Kreislauf stellt und uns zum Ziel gesetzt, diese durch weitere Verbesserungen oder parallele Ansätze zu erreichen.

Hier macht sich jedoch besonders störend bemerkbar, daß ausländische Testanlagen, z.B. in Großbritannien und Frankreich, von uns nicht genutzt werden können und ein deutscher Industriepartner mit einer vergleichbaren heißen Anlage fehlt. Es wäre daher dringend erforderlich, sowohl die geplante internationale Zusammenarbeit bald zu beginnen als auch die noch nötige KfK-eigene Infrastruktur für aktive Arbeiten zu ertüchtigen bzw. zu ergänzen.

Die DWK hat Anfang Juli 1987 den Generalunternehmervertrag zum Bau der WAW endgültig in Kraft setzen können. Hierdurch können KfK-Arbeitsergebnisse - wie oben erwähnt - z.T. direkt vom EWW übernommen werden und in die weitere Planung bzw. den Bau einfließen. Dies gilt insbesondere im Bereich der Hantierungstechnik, der Prozeßkontrolle sowie der Sicherheitstechnik einschließlich der Filtertechnik und beim Bau der Versuchsanlage zur Rückhaltung auch des Kryptons aus dem Auflöserabgas.

Die beiden im Programm ausgewiesenen Vorträge von Herrn Dr. Weinländer, DWK, und Herrn Mattern, EWW, werden Sie mit dem Stand der Arbeiten zur WAW und den Zielen zur Entsorgung der Kernkraftwerke vertraut machen.

In welchem erweiterten Umfeld bewegen sich nun unsere Entwicklungsziele im Projekt und mit wem arbeiten wir, außer mit DWK und EWW, zusammen?

Da für die kommerzielle Brütereinführung noch geraume Zeit kein weiteres LWR-Plutonium benötigt wird, kommt, wie oben bereits erwähnt, der thermischen Rückführung besondere Bedeutung in Europa zu. Hier haben die im Brennstoffkreislauf tätigen Firmen in der Bundesrepublik international bisher die umfangreichsten Erfahrungen bei der Herstellung der Brennelemente, zum Abbrandverhalten im Reaktor und - seitdem die WAK im Herbst 1987 das erste MOX-Brennelement aufgrund der Vorarbeiten in der MILLI sehr erfolgreich aufarbeiten konnte - auch in der Wiederaufarbeitung gesammelt. Frankreich hat sich nunmehr auch für diese Art des Plutonium Einsatzes in LWR entschieden und die Planungen für den Umbau der UP-2 800 in La Hague entsprechend umgestellt. Wir sind aber zusammen mit der DWK stolz darauf, derzeit in dem Nachweis der Wiederaufarbeitung von MOX um eine Nasenlänge voraus zu sein.

Bei alledem sind wir dem BMFT sehr dankbar für die Unterstützung, die unsere Projektarbeiten aus dem Bereich der Projektträgerschaft der Universitätsforschung erfahren haben. Nach nunmehr 12 Jahren dieses Programms sind viele Anregungen zwischen KfK und Uni-Gruppen ausgetauscht worden. Diese haben vor allem in den Bereichen der Spezialanalytik, Radioökologie, Korrosion, Abtrennverfahren und Sicherheit zu vielen neuen Erkenntnissen und Verbesserungen geführt. Damit wurden außerdem Nachwuchskräfte herangebildet. Gerade hier drückt uns der Schuh, weil nicht zuletzt durch den Abschreckeffekt der Negativberichterstattung in den Medien unser Fachgebiet nicht mehr sehr attraktiv ist, so daß die Nachwuchsfrage durchaus sehr ernst genommen werden muß.

Zuletzt soll auch auf die internationale Zusammenarbeit hingewiesen werden. Wie schon früher, existiert ein reger Austausch

auf Vertragsbasis mit japanischen Partnern, mit den USA über zwei BMFT/DOE-Verträge sowie mit der europäischen Gemeinschaft, die sich auch finanziell an einigen F+E-Arbeiten beteiligt.

Trotz noch fehlender Verträge ist die beiderseitige Bereitschaft zum Gedankenaustausch und zu Besuchen mit bzw. bei unseren englischen und französischen Kollegen stark gestiegen. Eine echte Zusammenarbeit kann aber erst aufgrund von Verträgen beginnen.

Namens des Projektes bedanke ich mich bei unseren Geldgebern aus Bund und Land sowie den Auftraggebern und Lizenznehmern aus der beteiligten Industrie für ihr Vertrauen und bitte sie, die noch fehlenden Entscheidungen - insbesondere zur internationalen Zusammenarbeit - bald zu treffen und uns dann auch die Mittel für die Erfüllung der Verträge zu gewähren.

Mit meinem Dank an alle Zuhörer und vor allem natürlich an die am Projekt beteiligten Mitarbeiter möchte ich zu den weiteren Vortragsthemen überleiten.

Nach der Pause werden wir erstmals - ich sehe das als gutes Omen - einen ausländischen Gast begrüßen, der uns aus erster Hand "On the Reprocessing Situation in France" berichten wird. Herr Lallement ist unseren Schnellbrüter-Kollegen seit langem bestens als guter Freund und Förderer der internationalen Zusammenarbeit bekannt. Wir setzen auf ihn die gleichen Hoffnungen für unser Fachgebiet!



Direction des Technologies

7 . STATUSBERICHT

DES PROJETES WIEDERAUFARBEITUNG UND ABFALLBEHANDLUNG
DES KERFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Karlsruhe - 15/16 März 1988

PRESENT REPROCESSING SITUATION IN FRANCE

Invited paper

R. LALLEMENT
Deputy Director for Nuclear Activity (DT/DgN)

J.P. CHAUDAT
Coordinator for Reprocessing on Fuel Cycle
(DT/DgN/CRC)

First of all, I want to thank the Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung and especially Dr Kroebel for its kind invitation to present the reprocessing situation in France. It is a pleasure for me to have this opportunity to discuss the French experience in the reprocessing before such a distinguished group as this.

I. THE ROLE OF REPROCESSING IN THE FRENCH NUCLEAR POWER PROGRAM.

France is an industrial country with limited energy resources. Based on 1983 production rates, coal reserves would be depleted within 25 years, and oil and gas reserves will not last more than ten years. Hydroelectricity projections show a maximum yield equal to 16 million metric tonnes of oil per year, since almost all sites which could support a hydroelectricity project have been developed. Fortunately, France has relatively plentiful natural uranium resources, enough at least to make up for any interruption in its foreign uranium supplies.

Thus, in the early 1970's, it became obvious that nuclear power was the only solution which would offset the country's dependence on imported energy and reduce the rising costs of foreign energy imports. In 1974, an ambitious nuclear power program was launched. (Fig. 1). The program anticipated that nuclear power would supply nearly 70 % of France's electricity requirement by 1990, lowering the country's dependence on foreign fuel to 50 % of its needs.

The French nuclear power program was designed to provide both continuous energy supply and energy independence without affecting its balance of payments, and therefore has to be based on sound technologies. A failure of any link had to be avoided at all cost since it could jeopardize the whole program. This consideration led to the implementation of a complete nuclear fuel cycle. The complete fuel cycle approach emphasizes the essential nature of the back end of the fuel cycle. To meet the need of the back end of the fuel cycle while keeping in mind the objectives of independence and low cost reprocessing of spent fuel was the logical choice. Reprocessing alone could fulfill two fundamental concerns :

1. The first concern was the optimal use of energy resources, through the recovery of plutonium and of slightly enriched uranium. The recovery of plutonium has two objectives :
 - to recycle Pu in PWR for both economical and technical considerations. A first reload of 16 MOX fuel assemblies has been done by EDF in 1987 in the Saint Laurent B1 plant and will be followed in the next years by partial recycling (a third of the core) in 16 other plants ;
 - to pave the way for the second generation of nuclear reactors, the breeder reactor, which increases by a factor of 60 the energy produced from the same quantity of natural uranium burned in a light water reactor.

2. The second concern centered on a comprehensive nuclear waste management program. That is the only responsible approach with regard to the future generations. Indeed the reprocessing allow to separate the different categories of waste, to optimize, technically and economically, the conditioning and the storage of each type of waste and to decrease to some extent the volume of very high activity waste with regard to the non reprocessing approach.

Today, what is the status of the French nuclear power program ? In 1987, nuclear power accounted for more than 70 % (Fig.2) of France's electricity production. The la Hague reprocessing facility in operation since 1976 on light water reactor fuel has reached and even exceeded his nominal capacity showing that industrial reprocessing of irradiated light water reactor fuel is a reality and fully secure. The experience on fast reactor fuel (21,7 tons) has confirmed the feasibility of reprocessing, even at the highest burnups and the closure of the cycle.

Finally, the general lines of waste management policy have been laid and the major part of the techniques are available.

II - FUEL REPROCESSING HISTORY.

The main characteristics of the french authorities, from the beginning and over 30 years, has been to pursue a systematic policy for reprocessing irradiated fuels from all types of nuclear power plants built in France.

II.1. THE MAIN OBJECTIVES.

The main objectives of our national policy were as follows :

- from the sixties onwards, to supply the plutonium required to launch the breeder reactors by reprocessing fuel from gas graphite reactors ;
- from the seventies onwards, to demonstrate the technical feasibility of reprocessing oxide fuels from the light water reactor on an industrial basis ;
- from the eighties onwards, to offer economically attractive conditions for reprocessing irradiated fuels to EDF and a certain number of European and Japanese utilities. This is the industrial adventure which is materializing today in la Hague.

II.2. THE STEPS TOWARDS INDUSTRIALIZATION (Fig.3)

It is impossible not to be stricken by the huge change required in the seventies to shift from gas graphite fuels to PWR fuels.

This change has been achieved

- without any major change of the Purex process ;
- nor any fundamentally new construction.

. The early startup of reprocessing was a small semi-industrial pilot plant which operated in Fontenay-aux-Roses from 1954 to 1958.

The large scale extrapolations of this pilot plant were successful and many of the options taken then both with respect to processes and technology still continue to be applied today, thirty years later.

. The first extrapolation of the CEA pilot plant was UP1, started in 1958 in Marcoule, and devoted to gas graphite fuel reprocessing.

. The second extrapolation was the UP2 plant commissioned in 1966 in la Hague, which utilized all the options chosen for UP1 and drew full benefit from the innovations resulting from the CEA R and D from the experience acquired on UP1.

Reprocessing of GCR fuel irradiated at an average burnup of 3 000 MWJ/t, clad in magnesium alloys was carried out successfully in UP2. Nevertheless it became necessary in the seventies to adapt UP2 to the reprocessing of a totally different fuel, irradiated at an average burnup of 30 000 MWJ/t, clad in zircaloy... How to measure mastery and the boldness of the CEA research teams, of the engineering companies (SGN), and of operating teams (COGEMA), which accepted the idea and decided that the Purex process and the existing plants were capable of accommodating such a difference.

. The third step did not involve construction of new plants ; complementary facilities were constructed as extensions to the existing units :

- HAO in la Hague to prove that oxide fuel rod assemblies could be reprocessed in UP2 ;
- AVM facilities in Marcoule to demonstrate that the process for vitrifying fission products was feasible under industrial conditions and was suitable for the new quantities and nature of fission products.

In order to reach the objectives, the R and D teams had to solve new problems :

- . shearing oxide fuel ;
- . batch dissolution ;
- . clarification of solutions ;
- . gas treatment and iodine trapping ;
- . analytical control methods, which had to be more and more rapid and effective ;
- . teleoperation ;
- . improvement of components.

In the plants, which were not optimized for the new tasks, the operation experience was utilized to improve the processes, the procedures and the components.

The CEA, then, decided to set up new facilities in Marcoule (Service of industrial prototypes) to test some components at full scale.

Finally, this third step which was bold and risky, revealed itself as very rich period, precisely because of the difficulties inherent to the choices which had been made, and led to the industrial period which is developed today, and for which all the lessons coming from the plants and all the innovations of R and D have been taken into account.

. The fourth step is now to increase the reprocessing capacity at La Hague from 400 to 1 600 t of irradiated fuel per year by constructing two new production units UP3 and UP2 800, with improved safety conditions for operators and the environment, and also at reduced costs, through :

- . increased-working efficiency of the process ;
- . greater reliability of the technologies and equipment used ;
- . more effective, safer techniques for maintenance and interventions ;
- . new modes of operational control and process piloting.

III - FUEL REPROCESSING EXPERIENCE.

III.1. THERMAL REACTOR FUEL.

UP1, the first French reprocessing facility, commissioned in Marcoule in 1958, is still in operation after 25 years, with its expanded facilities, to reprocess graphite/gas fuels.

UP2, the second major reprocessing facility, built at La Hague, and initially intended to handle graphite/gas fuels, was commissioned in 1966. Up to now, UP1 and UP2 have reprocessed some 4 900 tons of irradiated fuels from EDF and Spanish Vandellos gas-graphite reactors. Following the implementation of the light water reactor system. HAO facility went on stream in 1976. By the end of 1987, HAO-UP2 plant had reprocessed 2 100 tons of light water reactor oxide fuels (that is nearly 2/3 of the total tonnage reprocessed in the world as illustrated in Fig.4).

Figure 5 gives the annual BWR and PWR spent fuel tonnages reprocessed from 1976 to 1987 and the number of months per year available for LWR reprocessing.

HAO maximum nominal work rate at the start of operations was set at four standard PWR fuel elements per day, i.e. a maximum daily capacity of 2 tons, corresponding to a 400 tons/year capacity. This capacity has been reached since 1984 and even exceeded. During the reprocessing campaign of 1987, 425 tons of light water fuel have been reprocessed.

III.2. FAST REACTOR FUEL.

The French program for the reprocessing of fast neutron reactor fuels fits into the logical pattern of development of this system, in which the reactor has reached the industrial stage, passing through the three phases corresponding to the construction of the Rapsodie, Phenix and Super-Phenix reactor.

As soon as Rapsodie succeeded in supplying pins irradiated to significant burnups, laboratory tests were conducted at Fontenay-aux-Roses. These tests are still proceeding in so far as Phenix supplies fuels with increasing burnups and different grades of clad materials.

The AT1 facility at la Hague, specially designed to reprocess Rapsodie fuel with a capacity of 1 kg per day, went on stream in 1969, and, by July 1979, when it was finally shut down, processed more than one ton of heavy metals derived from mixed oxides irradiated to 120,000 MWd t⁻¹, thus guaranteeing the closure of the Rapsodie cycle several times.

The Marcoule pilot plant adapted to reprocess Phenix and Rapsodie fuels since 1975, has handled 10.7 tons of fuels from Rapsodie, Phenix and the West German reactor KNK1. The plutonium recovered by reprocessing Phenix fuel served to close the cycle of the power plant. More than 75 % of the fuel assemblies of the Phenix core are thus fabricated with recycled plutonium. Some of the fuels reprocessed actually contain plutonium that has undergone two passages in the Phenix reactor.

During these reprocessing runs of Phenix fuels at the Marcoule pilot plant, excellent performance was achieved, both from the standpoint of plant capacity and that of safety and personnel irradiation. Adding this to the 9.9 tons of Phenix fuels reprocessing in the UP2 plant at la Hague, diluted with graphite/gas fuel, 21,7 tons of fuels irradiated in fast reactors, including 16.8 tons of Phenix fuels, have been reprocessed in France as illustrated in figure 6.

This unique experience has confirmed the feasibility of reprocessing fast neutron fuels, even at the highest burnups. It did not entail any significant change in the Purex process used for light water fuels, but allowed a set of improvements to this process and of waste characterizations, constituting indispensable know-how for passage to the industrial phase.

After having demonstrated the effectiveness of the process in significant condition, the Phenix fuel has been stored since 1985 in order to raise the capacity of the pilot to 5 tons (U+Pu) per year. The plant, now called A.P.M., is again in operation since the beginning of 1988.

IV - RESEARCH AND DEVELOPMENT ASPECTS.

The well-known Purex process, the main stages of which are shown in figure 7, is employed in present and planned reprocessing facilities.

From the very beginning, the R and D program was carried on to use the Purex process on the gas graphite natural uranium fuel and was then adapted to the reprocessing of light water and fast breeder fuels. Modest till 1960, the program was experiencing two important stages (Fig.8) :

- 1960 to 1975 due to the first la Hague reprocessing plant and the start up of the fast reactor program (100 MF, 150 people) ;
- since 1975 due to the la Hague plant extension and the development of the fast breeder reactor (900 MF, 900 people).

At the present time, reprocessing is the major R and D program still carried out by CEA. Important studies are still in progress to improve the process itself and to optimize the components and wastes treatment methods.

1. Process : one major goal is to reduce effluents and wastes. The corresponding studies are devoted to :

- containment and concentration of alpha emitters in effluents assigned to vitrification
- use of organics reagents, instead of inorganic one which increase salt content of solutions and raise problems on treatment and conditioning
- maximum recycling of major reagents (water, nitric acid and tributylphosphate). This could mean a significant improvement in process management, both technical and economic
- treatment of gaseous flow (mainly iodine 129 and krypton 85).

2. Component technology : the major components comprehensively studied are :

- shear machine : at the plant head, the fuel elements are cut by chopping. New choppers are currently undergoing tests for the La Hague expansion and are being investigated for fast breeder fuels
- continuous rotary dissolver : in the present facilities, the chopped irradiated fuels are dissolved in boiling nitric acid in batch dissolver. A continuous rotary dissolver, which is far more efficient and which will be used in the new facilities, is now undergoing full-scale tests
- decanter : it is very important to clarify the solution, that is to separate the highly active insoluble fines. New prototypes of centrifugal pendular decanter and pulsed filters are undergoing tests
- pulsed columns : chemical engineering research projects on pulsed columns for extraction are currently under way, as well as radioactive extractions cycles on a pilot scale, with cold cycle investigated in full-scale pulsed columns, for the new facilities
- remote handling and maintenance devices : in general, new designs for components and systems emphasize remote control and remote maintenance and repair. The aim is to achieve very high equipment reliability and operating flexibility, in order not only to reduce personnel dose, but also to improve safety and load factor
- analysis and instrumentation : the aim is to develop in line analysis system in order to reduce the number of active sampling.

3. Waste processing : the main characteristic of reprocessing waste has to do with the presence of long life alpha emitters (Pu and actinides) which require special arrangements for final disposal.

Programs under way are designed to reduce the quantities of effluents and waste by :

- Carrying out internal recyclings
- requiring that the materials leave the facilities at a small number of specific and carefully monitored points
- adopting a specific packaging technique for each category

In reprocessing, apart from uranium and plutonium, nearly all the radio-nuclides are separated during the process and are subsequently found in the form of wastes. Some of these wastes contain alpha emitters (plutonium and other actinides) with long half-lives and high radiotoxicity. A distinction is made between various categories of waste :

. Very high activity wastes containing nearly all the fission products and actinides other than plutonium, separated during the extraction phase.

. High activity wastes such as mechanical treatment wastes (hulls, pieces of clad, ends, etc) which still contain high β γ activity and are contaminated with α plutonium.

. Low and medium activity wastes produced at different points of the process, and consisting mainly of wastes of the effluent treatment station. Some of these contain α emitters

On the whole, about 1 per cent of the plutonium is immobilized in all these wastes. The results already obtained and advances under way in R and D on recycling and analytical methods will mean a considerable reduction in the quantity of plutonium in wastes produced by future plants.

These wastes are packaged according to their category :

- The very high activity wastes are packaged in the form of borosilicate glasses by the process developed at the Marcoule Vitrification Unit. Research and tests on glasses are continuing, and the prototypes of the future la Hague vitrification unit are undergoing initial trials at Marcoule.
- High activity wastes for the future plants will be immobilized in cement. The cementation installations are undergoing trials.
- Low and medium activity wastes will be immobilized in cement, in thermosetting resin, or in bitumen, depending on the physicochemical characteristics of the material to be immobilized.

After packaging, these wastes are then sent to final repository (after an adequate interim period of storage) involving : deep storage for wastes containing α emitters above a certain threshold ; and surface or subsurface storage for other wastes.

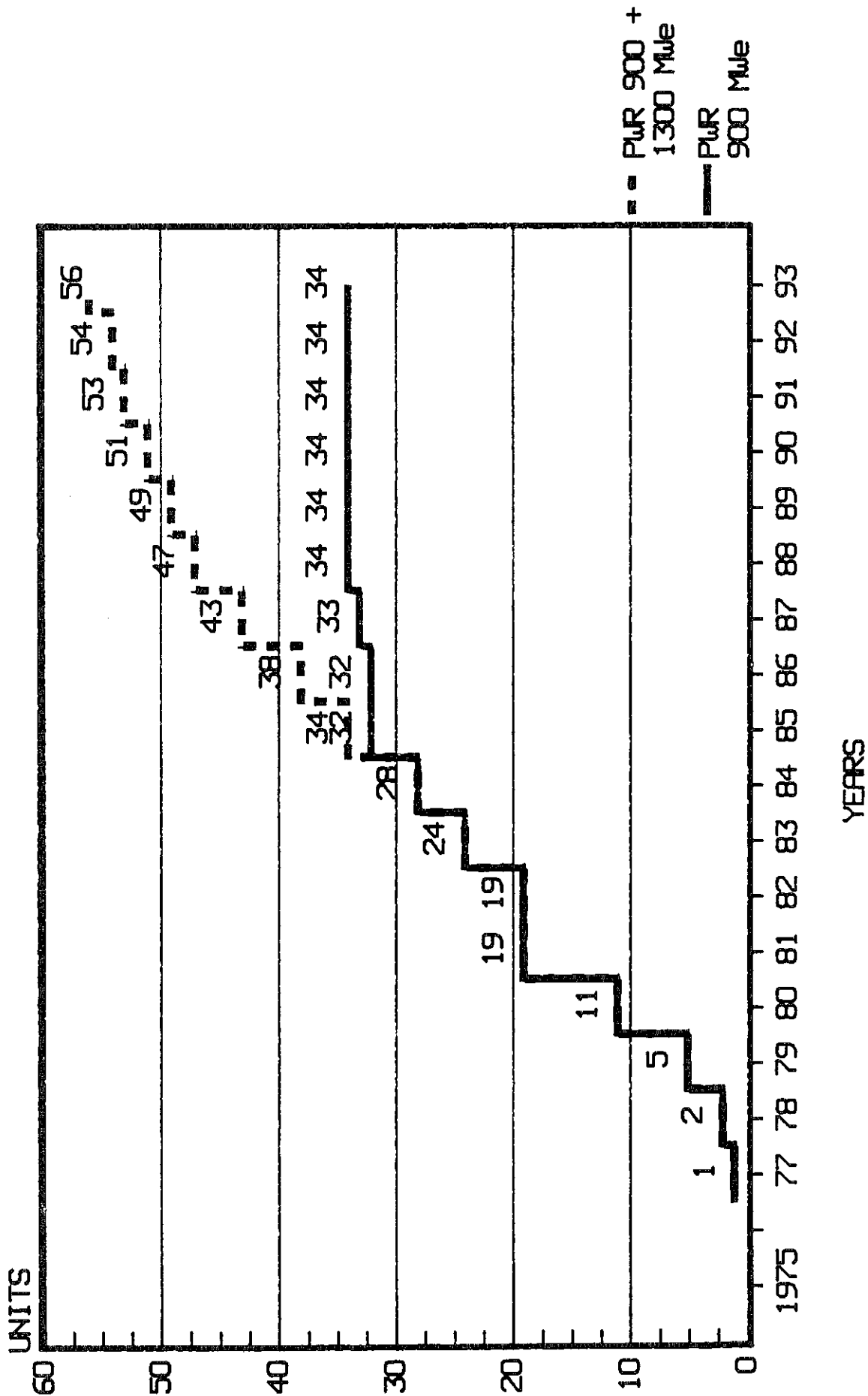
CONCLUSION.

From this wide, but too fast in my opinion, survey of the innovations developed for the techniques and processes applied in French reprocessing plants, it becomes easier to measure one of the essential characteristics of the reprocessing industry, which is permanent adaptability of the resources utilized to the problems caused by changes in the nature of fuel and the search for new technical and economic objectives.

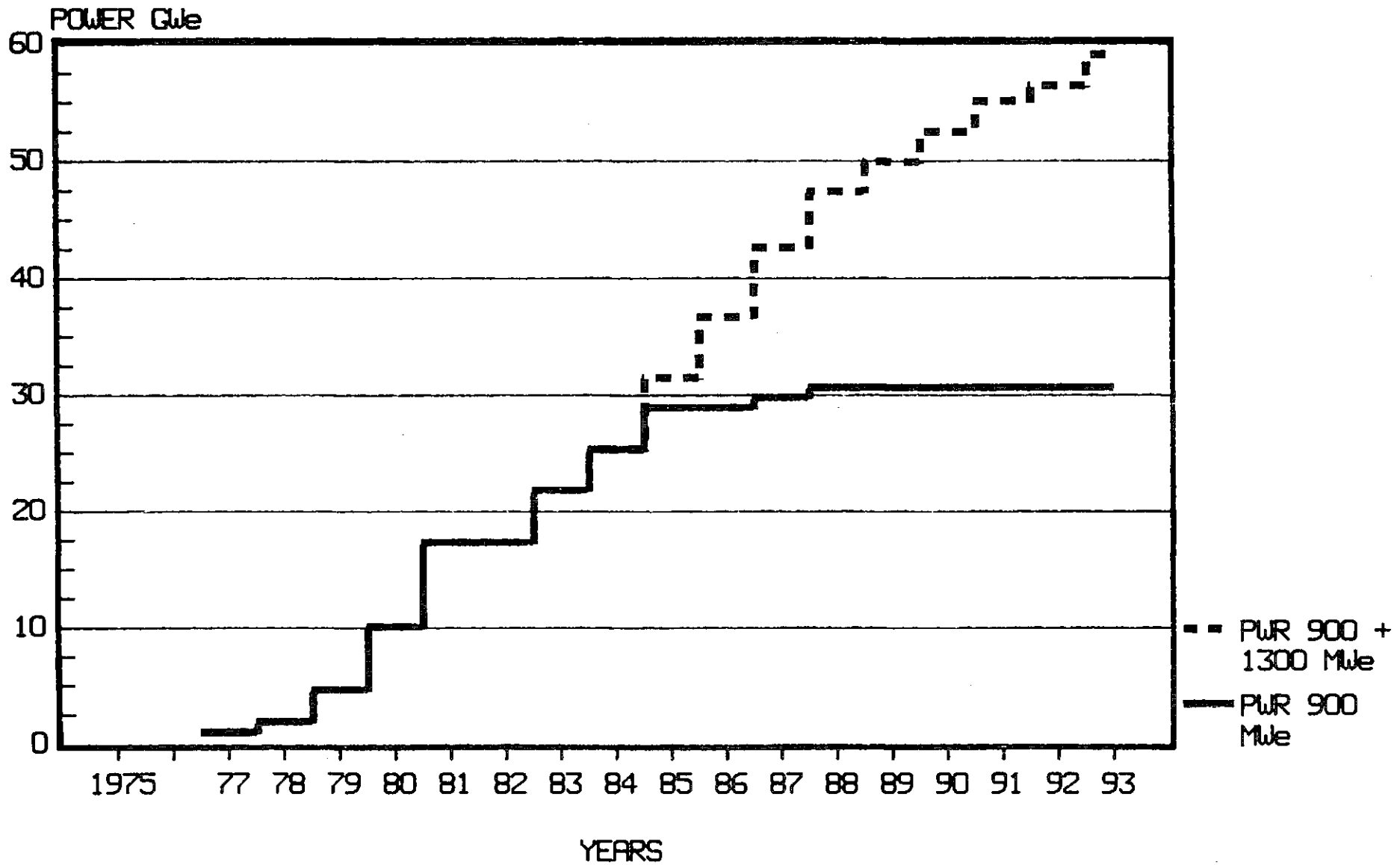
This adaptability has been made possible in France by the close and permanent relations existing within the research and development (CEA), the engineering (mainly SGN) and the operating organisations (COGEMA) which exchange their experience and knowledge on a day-to-day basis, thus guaranteeing the best possible continuity progress and innovation.

For my part, I am convinced that the reprocessing industry will be a vital regulating link for nuclear energy as a whole in the next century. Through it and the combined running of thermal and fast breeder stations, taking into account a partial allocation of Plutonium to recycling in PWR's, it will be easier to manage the supply of natural uranium whilst, at the same time, the use of the uranium depleted by isotopic separation together with plutonium will be a major contributor to energy independence, particularly for our country.

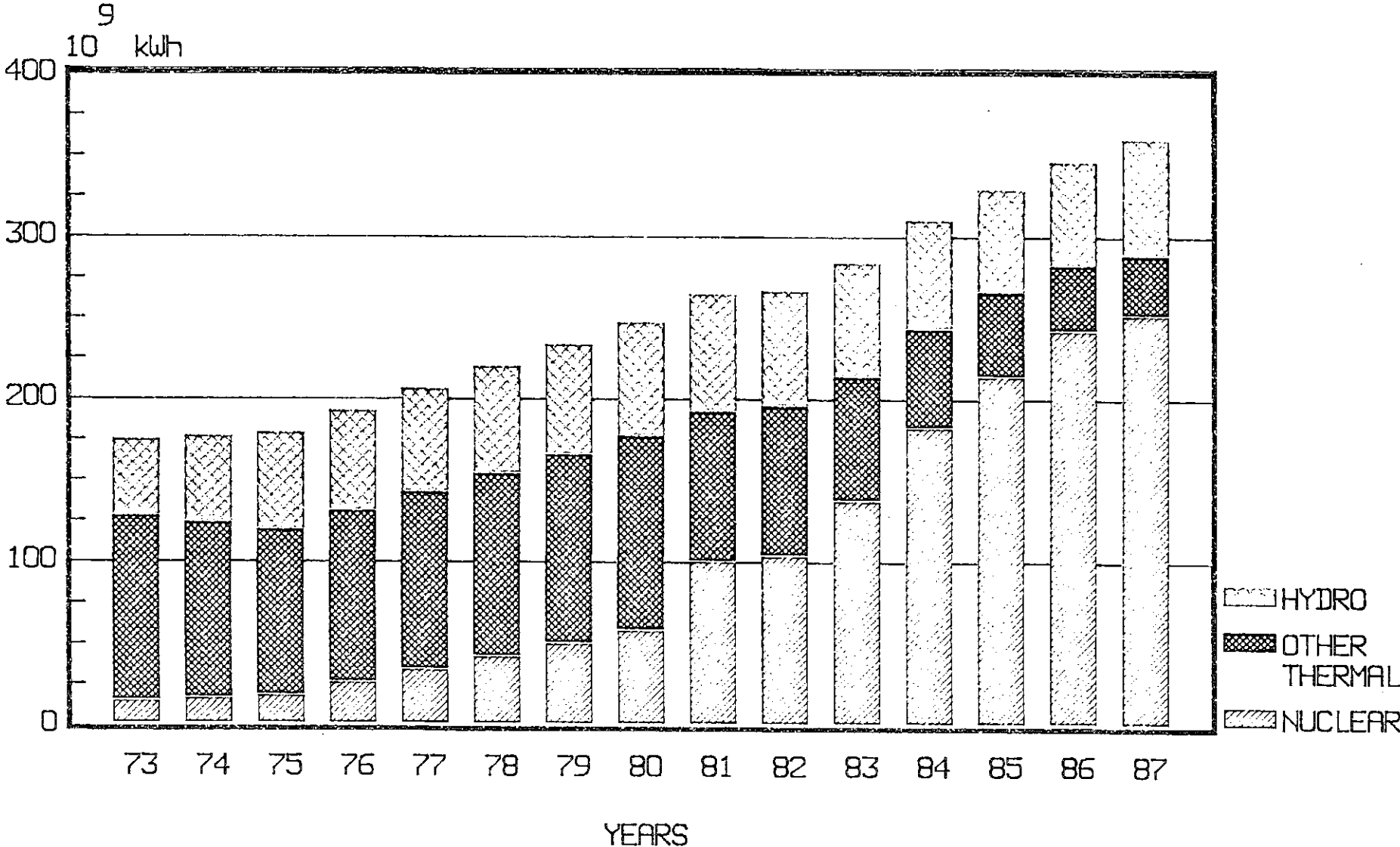
PWR FRENCH NUCLEAR POWER PROGRAM
NUMBER OF UNITS
Figure 1 - 1



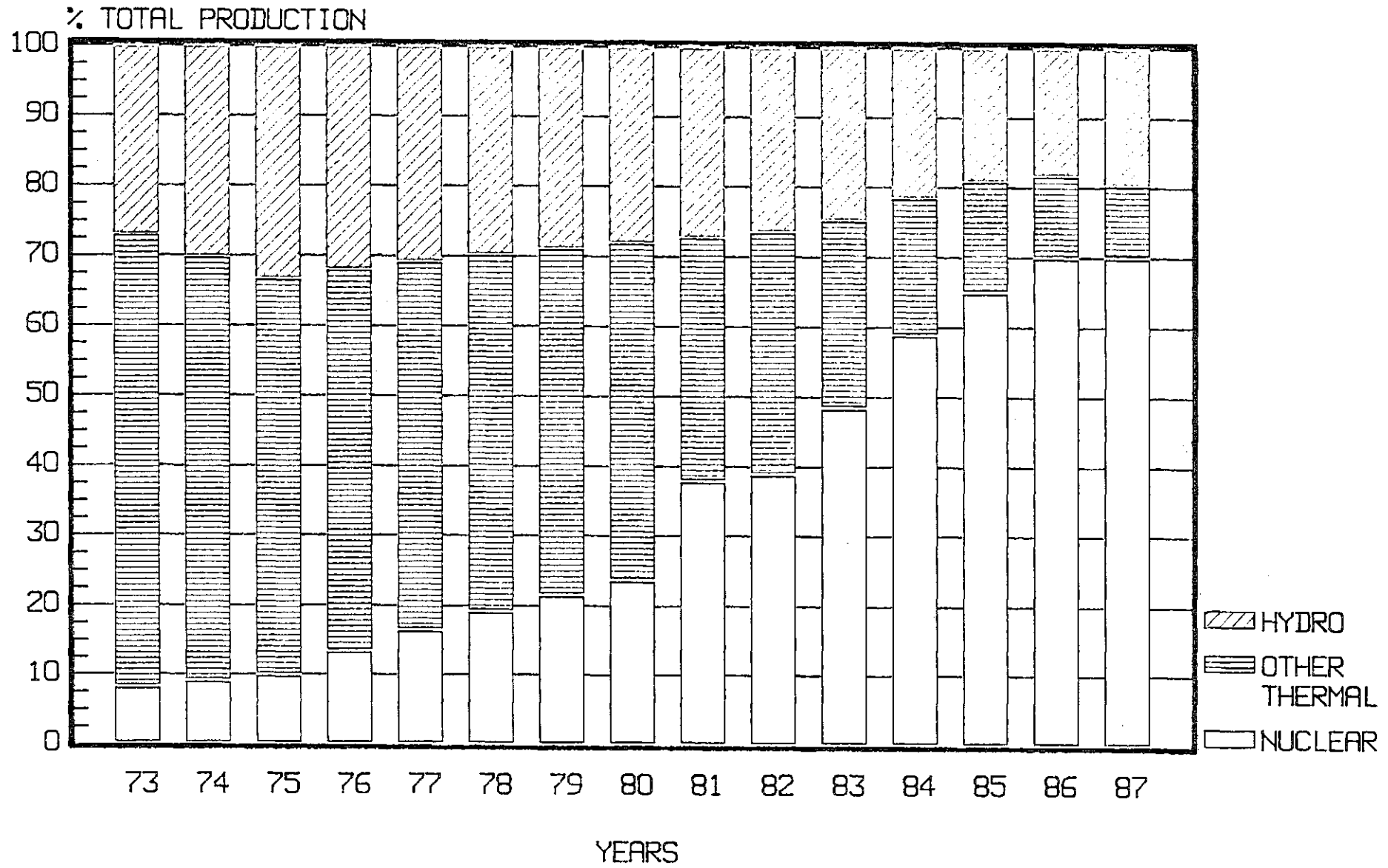
PWR FRENCH NUCLEAR PROGRAM
POWER
Fig 1 - 2



FRENCH ELECTRICITY PRODUCTION
 NUCLEAR CONTRIBUTION
 Figure 2 - 1



FRENCH ELECTRICITY PRODUCTION
 % OF NUCLEAR, OTHER THERMAL, HYDRO
 Figure 2 - 2



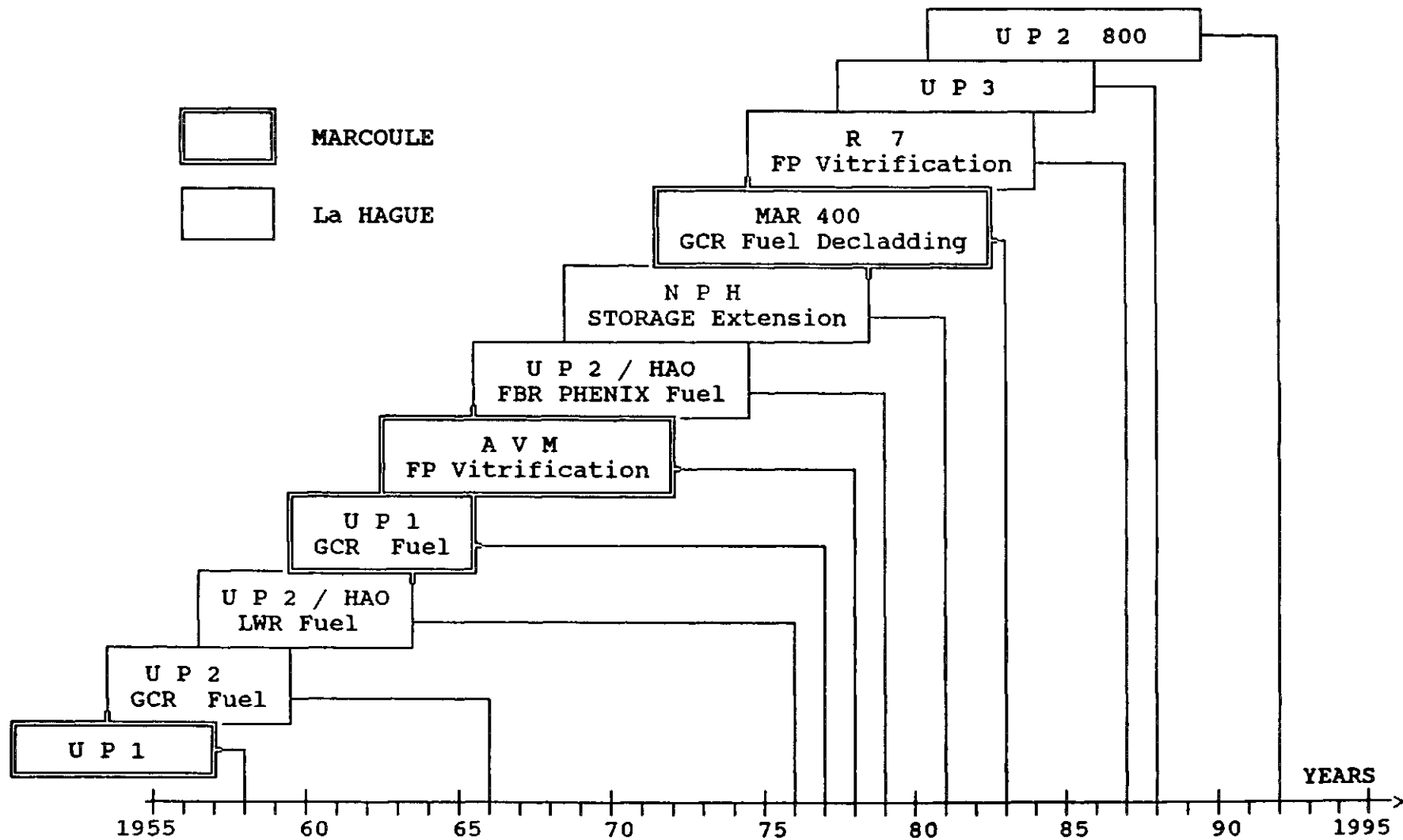
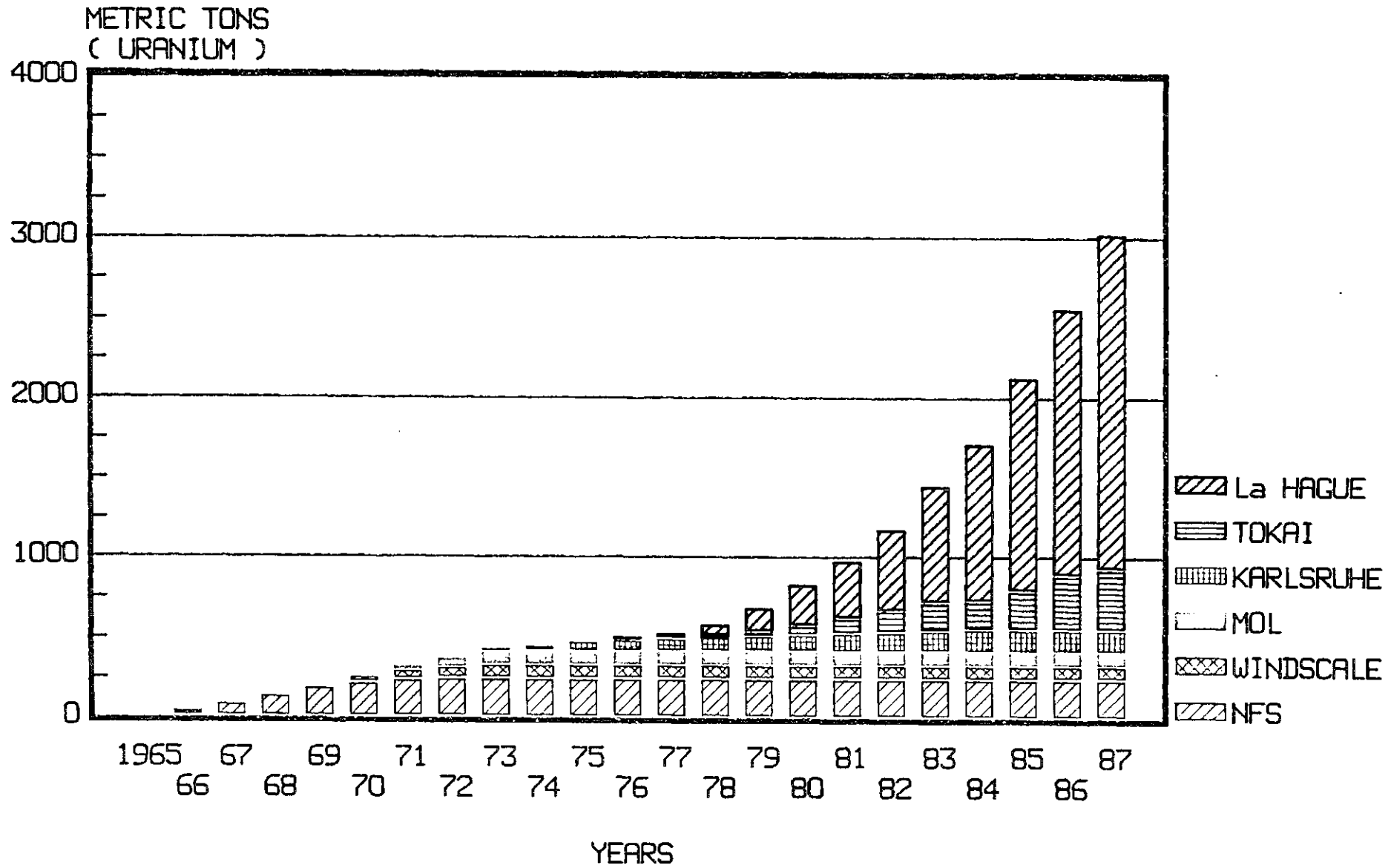


Figure 3 - Landmarks in the development of the Reprocessing Industry at MARCOULE and La HAGUE

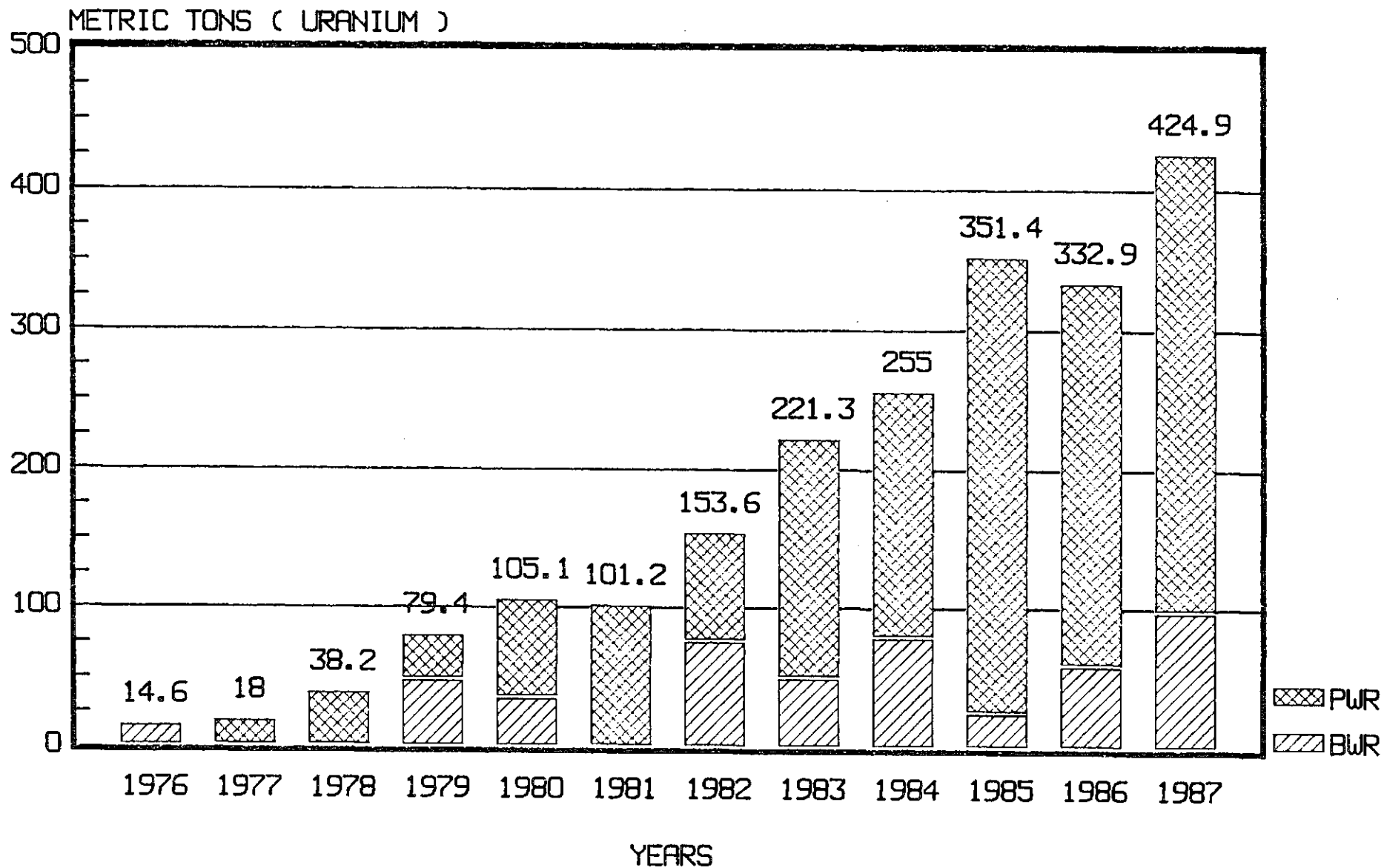
CUMULATED REPROCESSED LWR SPENT FUEL
(PLANTS OPERATING IN THE FREE WORLD)

Figure 4



ANNUAL LWR SPENT FUEL REPROCESSING
AT La HAGUE PLANT 1976 - 1987

Figure 5-1



NUMBER OF MONTHS PER YEAR AVAILABLE
FOR REPROCESSING LWR FUELS
Figure 5-2

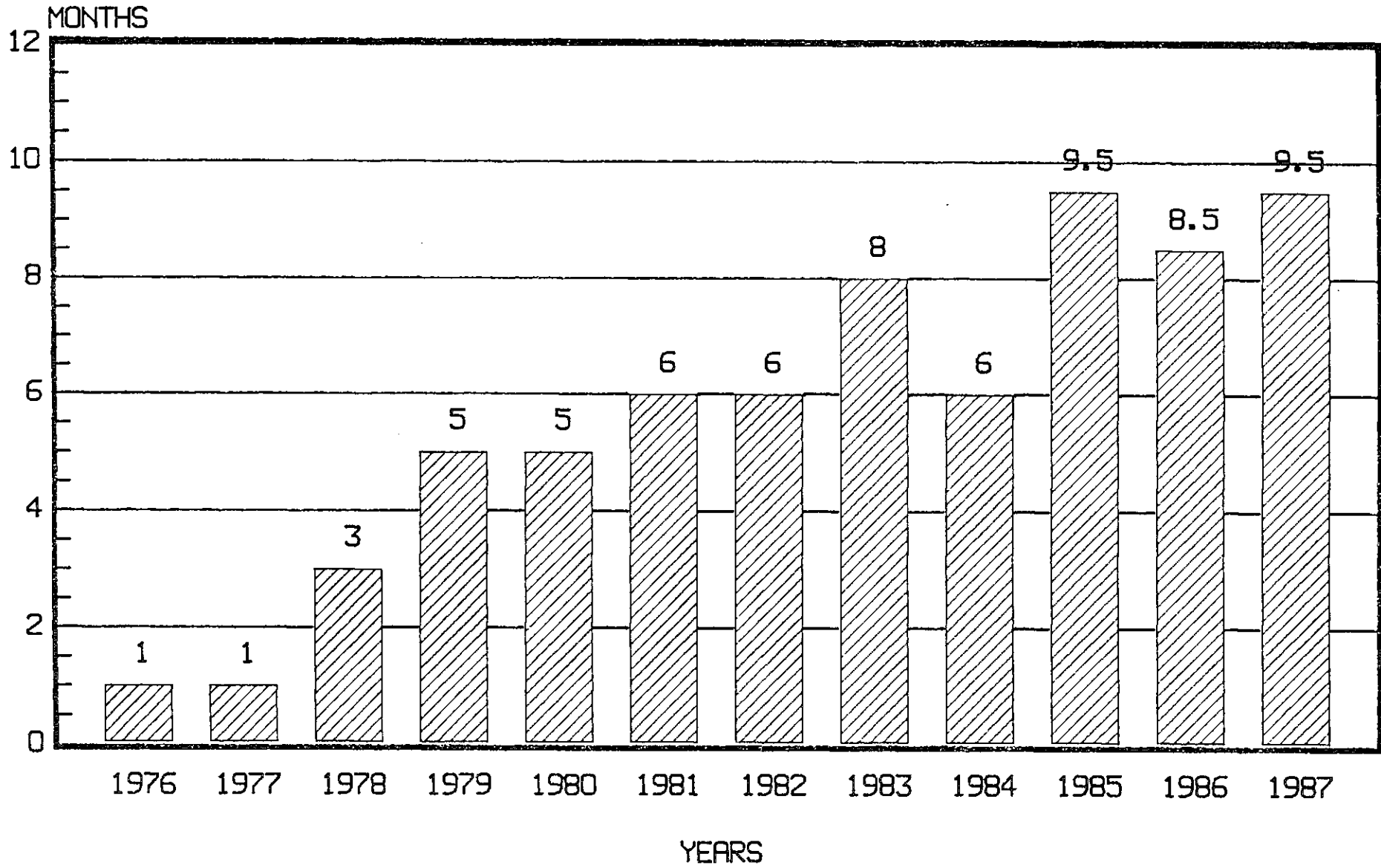


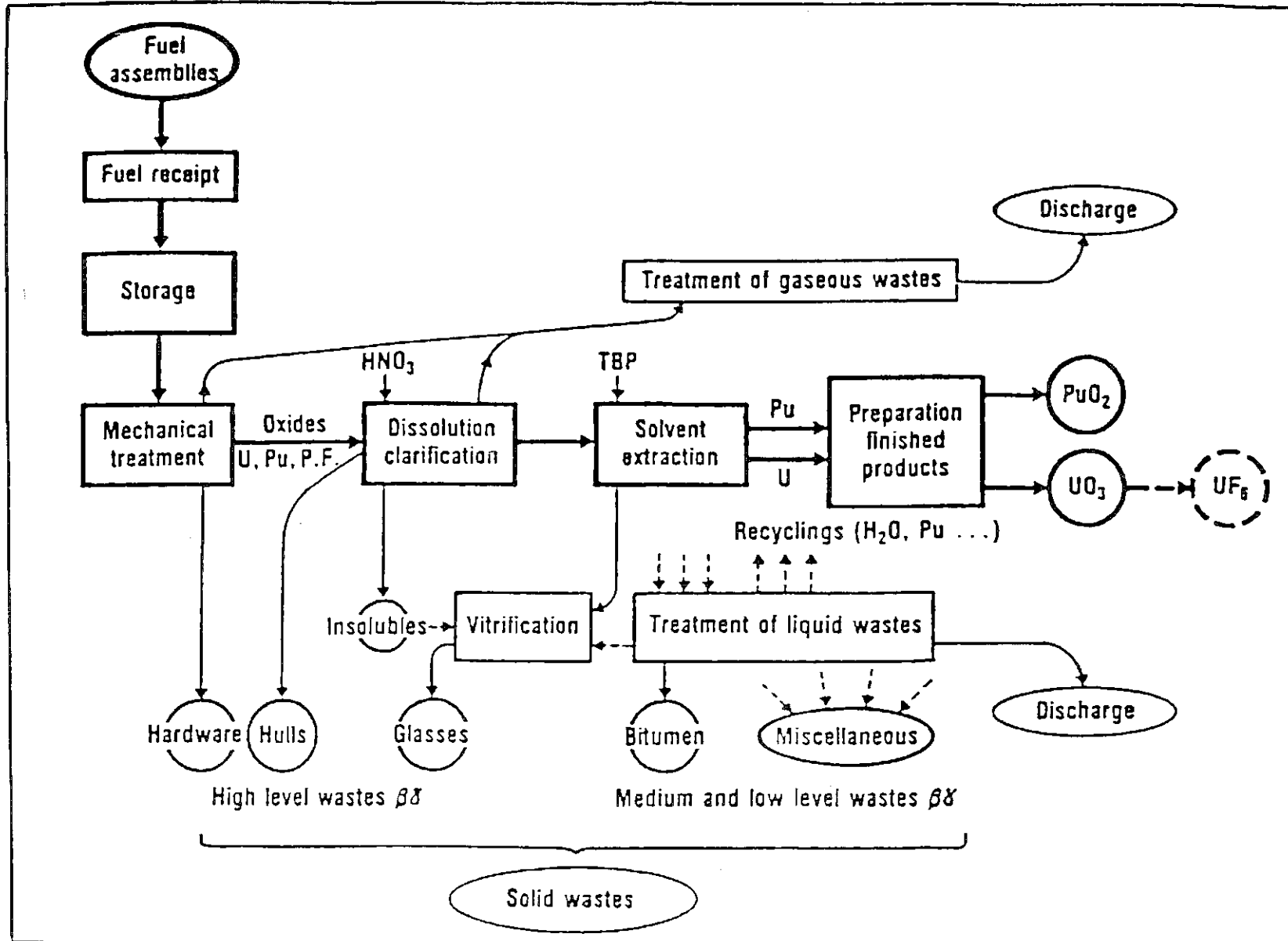
FIGURE 6

FBR FUELS REPROCESSING AT MARCOULE AND AT LA HAGUE (1965-1984)

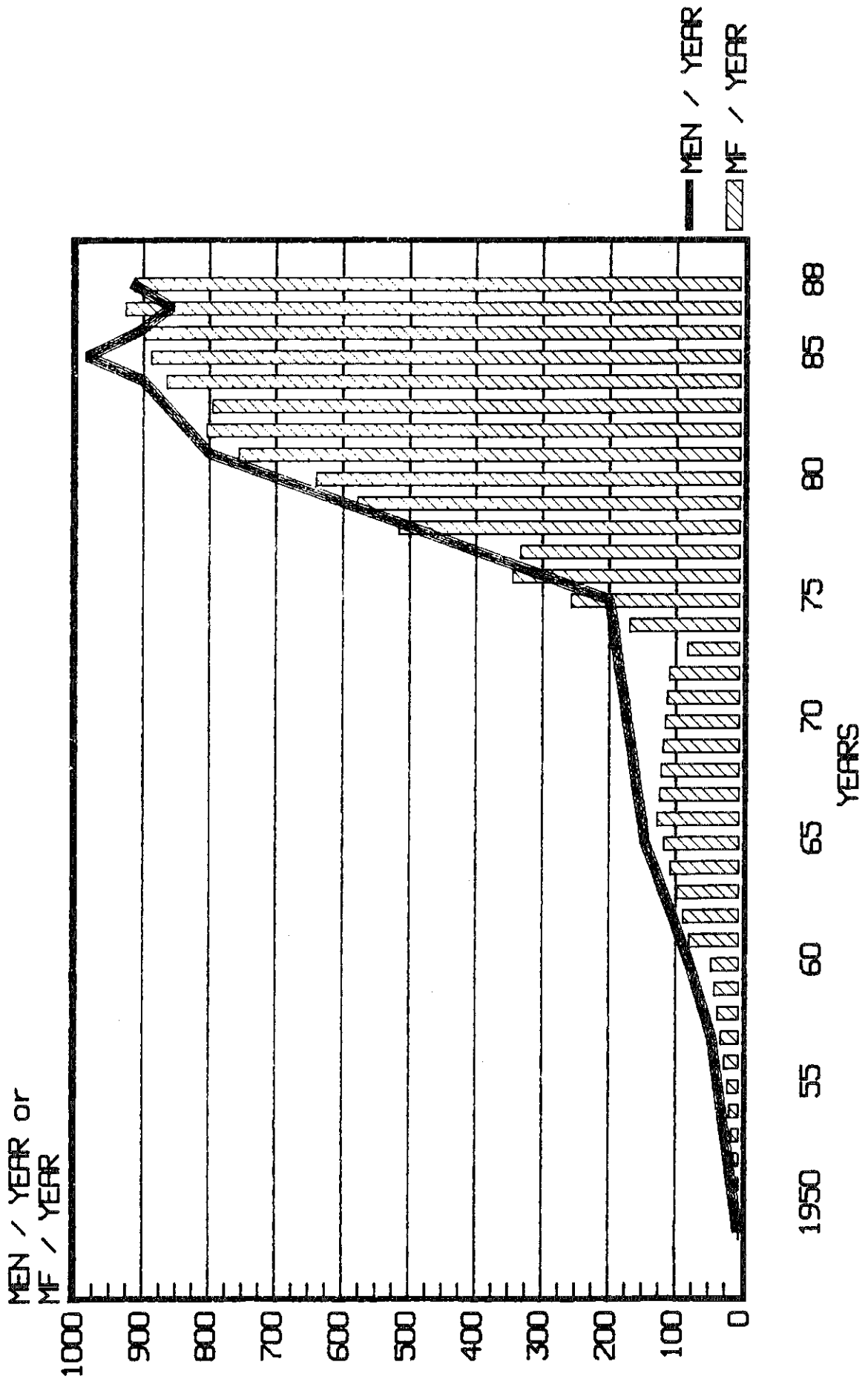
REACTOR	Pu/U+Pu(%) CORE INITIAL COMPOSITION	M W DAY.T ⁻¹ MAX CORE	COOLING TIME (MONTHS)	QUANTITIES (T)
RAPSODIE FORTISSIMO	25 TO 30	10 000 TO 120 000	6-30	0,96
PHENIX (Pu)	18 TO 25	30 000 TO 100 000	10-40	16,83
PHENIX (U)	ENRICHED U	38 000 TO 45 000	10-30	2,3
KNK I (U)	ENRICHED U	-	-	1,65
TOTAL				21,74

FIGURE 7

THE PUREX PROCESS WHICH IS EMPLOYED IN ALL FRENCH REPROCESSING FACILITIES



EVOLUTION OF R & D BUDGET AT CEA
IN THE FIELD OF REPROCESSING
Figure 8



Die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke

- Stand und zukünftige Entwicklung -

Vortrag gehalten anlässlich des 7. Statusberichtes
des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehand-
lung des KfK

Dr. Walter Weinländer

15. März 1988

1. Einführung

Wenn wir uns heute erneut mit dem Stand der Wiederaufarbeitung und ihrem Status innerhalb des integrierten Entsorgungskonzepts befassen, so tun wir das in dem Bewußtsein, ein gutes Stück Weges vorangekommen zu sein.

Die jüngsten Vorgänge um die Behandlung radioaktiver Betriebsabfälle im Rahmen der sogenannten Hanauer Affäre haben in Teilen der Öffentlichkeit den Eindruck erweckt, die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke sei nicht gesichert und die Reaktoren könnten deshalb nicht weiterbetrieben werden. Wir sind uns jedoch zusammen mit den Fachleuten, die wir uns beruflich seit Jahrzehnten mit dem Thema beschäftigen, darin einig, daß hier ein Bild gezeichnet wird, das von jeder Realität der tatsächlichen Entsorgungssituation weit entfernt ist.

In einer Beziehung teilen wir die Meinung einiger Kernenergiekritiker: Nur die Sicherstellung einer vollständigen und optimalen Entsorgung macht eine weitere Nutzung von Kernkraftwerken vertretbar.

Die Negationen eines durchführbaren Entsorgungskonzepts sowie die Behinderung aller in Angriff genommenen Entsorgungsschritte ist insofern als durchsichtige Konsequenz kernkraftgegnerischer Ausstiegspolitik zu bewerten.

Der jüngste "Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag zur Entsorgung der Kernkraftwerke und anderer kerntechnischer Einrichtungen" macht deutlich, daß wir uns nach wie vor auf dem richtigen Weg befinden und dabei schon eine beachtliche Strecke zurückgelegt haben.

Dies mag ein wenig nach "Selbstbeweihräucherung" klingen. Es ist aber keine Frage, daß wir uns in der Verfolgung eines durchdachten und realistischen Entsorgungskonzepts in Planung und technischer Realisierung mit an der Weltspitze bewegen.

2. Stand der Zwischenlagerung

Externe und interne Zwischenlagerung, Wiederaufarbeitung der bestrahlten Brennelemente und endlagergerechte Abfallkonditionierung stützen sich in der Bundesrepublik Deutschland schon lange nicht mehr auf rein theoretische Planungsdaten ab, sondern basieren auf dem praktisch erprobten Stand einer weitentwickelten und ausgereiften Technik.

Der erste, schon seit Jahren praktizierte und bewährte Entsorgungsschritt nach der Entnahme der bestrahlten Kernbrennstäbe aus dem Reaktor ist ihre Zwischenlagerung in den Kernkraftwerken. Jedes Kernkraftwerk hat - entsprechend den Betriebsgenehmigungen - Lagerkapazitäten in Höhe einer Kernladung freizuhalten. Da grundsätzlich die internen Lagerkapazitäten nicht kraftwerksübergreifend genutzt werden dürfen, sind auf Dauer externe Zwischenlager für den Entsorgungsnachweis unerlässlich.

Reaktor ist ihre Zwischenlagerung in den Kernkraftwerken. Jedes Kernkraftwerk hat - entsprechend den Betriebsgenehmigungen - Lagerkapazitäten in Höhe einer Kernladung freizuhalten. Da grundsätzlich die internen Lagerkapazitäten nicht kraftwerksübergreifend genutzt werden dürfen, sind auf Dauer externe Zwischenlager für den Entsorgungsnachweis unerlässlich.

2.1 Zwischenlager Gorleben

Das von uns verfolgte Konzept der trockenen Zwischenlagerung mit speziellen Transport/Lagerbehältern (TBL) wurde erstmals in der Welt in Gorleben realisiert.

Das Brennelement-Zwischenlager Gorleben hat eine Aufbewahrungsgenehmigung für maximal 420 TBL, entsprechend einem Inventar von 1 500 t SM. Die nach § 6 des Atomgesetzes am 5. September 1983 erteilte Aufbewahrungsgenehmigung ist

jedoch bisher nicht mit dem für die Einlagerung erforderlichen Sofortvollzug ausgestattet.

Der Antrag der Brennelementlager Gorleben GmbH (BLG) auf Anordnung des Sofortvollzugs liegt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig seit dem 31.10.1985 zur Entscheidung vor. Eine positive Bewertung des Antrags durch die PTB erwarten wir in Kürze.

Gegen die erteilten Baugenehmigungen war seit Ende 1982 eine Verfassungsbeschwerde beim Bundesverfassungsgericht anhängig, die der Erste Senat des BVerfG am 26.1.88 als unzulässig verworfen hat. Die bisherige Argumentation der DWK, daß der materielle Schutz vor Schäden durch den Transport- und Lagerbehälter gewährt wird und daher die atomrechtliche Nutzungsgenehmigung nach § 6 AtG hinreichend und rechtzeitigen Rechtsschutz gewährt, wurde vom BVerfG nicht in Zweifel gezogen.

Wegen des noch ausstehenden Sofortvollzugs der Einlagerungsgenehmigung werden im Zwischenlager der BLG z.Zt. nur zwei unterschiedliche TBL ohne aktives Inventar aufbewahrt und zu Übungszwecken wie zur Funktionsüberwachung eingesetzt.

2.2 Zwischenlager Ahaus

Das teilerrichtete Brennelement-Zwischenlager Ahaus ist baurechtlich genehmigt. Es hat - wie das Zwischenlager Gorleben - eine Lagerkapazität von 1 500 t SM. Das atomrechtliche Genehmigungsverfahren läuft seit dem Jahre 1979.

Die Genehmigung nach § 6 AtG zur Aufbewahrung von Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren wurde am 10. April 1987 erteilt. Über den Antrag, in Ahaus Brennelemente des THTR-300 zwischenlagern zu dürfen, soll ebenfalls kurzfristig entschieden werden.

Der Weiterbau des Zwischenlagers ist aus baurechtlichen Gründen durch gerichtliche Entscheidungen vorläufig untersagt. Im Hauptsacheverfahren hat das Obergerverwaltungsgericht Münster am 22.10.87 den von der Stadt Ahaus erlassenen Bebauungsplan zwar für rechtens erklärt, die vom Kläger eingelegte Revision hat jedoch nach Auffassung des Gerichts aufschiebende Wirkung. Eine Aufhebung der vorläufigen Untersagung des Weiterbaus ist dennoch möglich und wird, wie wir hoffen, bald verfügt.

2.3 BE-Eingangslager WAW

Nicht als Zwischenlager im Sinne von Gorleben und Ahaus, aber mit der gleichen Lagerkapazität von 1 500 t SM, hat das im Bau befindliche Brennelement-Eingangslager der WAW Zwischenlagerfunktion zu erfüllen.

3. Stand der Wiederaufarbeitung

3.1 Allgemeines

Daß die Zwischenlagerung der abgebrannten Brennelemente für sich allein gesehen keine Anerkennung als Entsorgungsvorsorge für den Bau und Betrieb von Kernkraftwerken findet, ist bekannt. Für das integrierte Entsorgungskonzept mit Wiederaufarbeitung und schadloser Beseitigung der radioaktiven Abfälle ist sie dennoch unabdingbar.

Über die Kapazität der externen Zwischenlager der BZA und BLG mit dem Brennelement-Eingangslager der WAW zuzüglich der kraftwerksinternen Lagermöglichkeiten kann mit entsprechender Breitstellungslogistik die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in Wackersdorf bis weit über das Jahr 2000 erfolgen.

Das heißt gleichzeitig, daß für diesen Zeitraum der im Atomgesetz § 9a Abs. 1 verankerten öffentlich-rechtlichen Sorge- und Handlungspflicht, die anfallenden radioaktiven Reststoffe vorrangig schadlos zu verwerten, entsprochen werden kann.

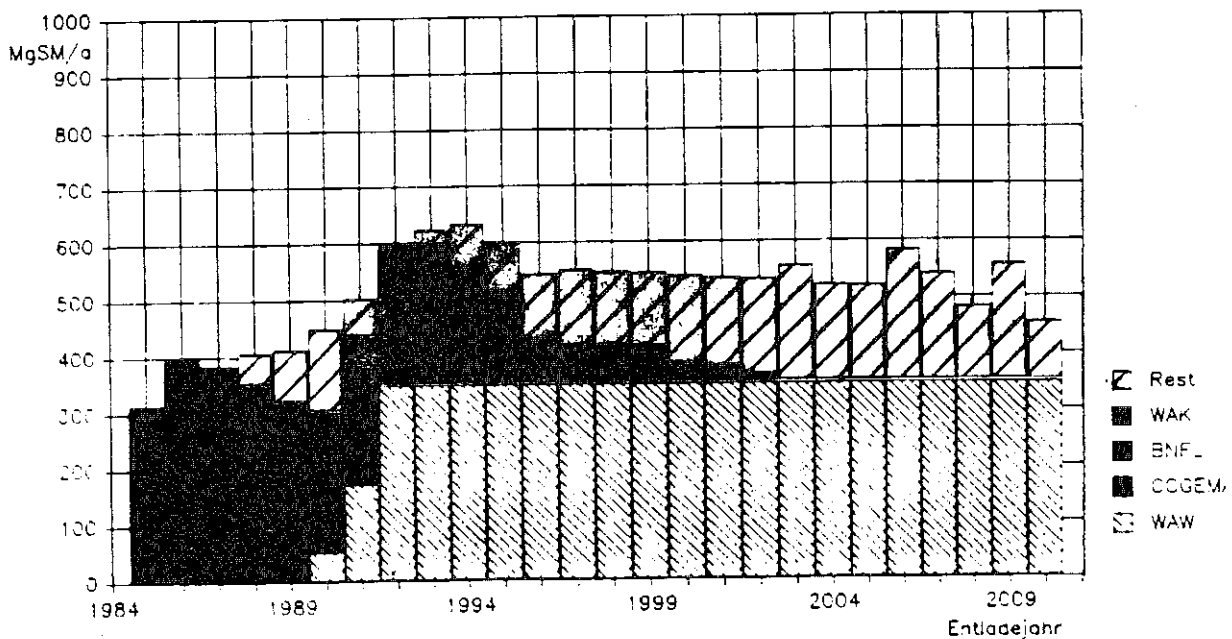
Daß die Wiederaufarbeitung technisch machbar um im In- und Ausland seit Jahrzehnten erprobt ist, muß vor diesem Gremium nicht mehr besonders hervorgehoben werden, hat jedoch im Hinblick auf die Bestimmungen des Atomgesetzes ("....soweit technisch machbar") besonderes Gewicht.


3.2 Zeitl. Notwendigkeit

Der Bau der WAW ist nicht nur gesetzlich notwendiger Entsorgungsschritt entsprechend der gebotenen "schadlosen Verwertung" gemäß § 9a Abs. 1, sondern entspricht auch dem gemeinsamen Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern vom September 1979. Danach ist eine Wiederaufarbeitungsanlage in der Bundesrepublik Deutschland so zügig wie möglich zu errichten und in Betrieb zu nehmen.

Dieser letztgenannte Beschluß wurde durch die in der Bekanntmachung der "Grundsätze zur Entsorgungsvorsorge für Kernkraftwerke" vom 19. März 1980 geforderten Entsorgungsvorsorgenachweise konkretisiert. Auch das hier von der Bundesregierung festgelegte gestufte Vorsorgekonzept sieht vor, daß im Anschluß an die Wiederaufarbeitungsverträge mit dem Ausland die dann anfallenden abgebrannten Brennelemente, nach begrenzter inländischer Zwischenlagerung, einer deutschen Wiederaufarbeitungsanlage zuzuführen sind.

Einen Vergleich der im Ausland und in der WAK bereits entsorgten und noch zu entsorgenden Brennelementmengen zeigt Bild 1.:



 Entlademengenaufteilung jährlich
KKW in Bau und Betrieb

Berücksichtigen wir die 7-jährige Vorlaufzeit der Brennelementbereitstellung für die WAW, so wird zum einen deutlich, daß eine Fristgerechte Inbetriebnahme der Wiederaufarbeitungsanlage zu Beginn der zweiten Hälfte der 90er Jahre notwendig und wünschenswert ist; zum anderen, daß die von uns angestrebte und beantragte Steigerung der Wiederaufarbeitungskapazität eines mittleren Jahresdurchsatzes von 350 t auf 500 t SM geboten ist. Für dieses Ziel sind unter Umständen betriebsbegleitende Erprobungsarbeiten zu leisten, auf die ich noch eingehen werde.

Verschiebungen der WAW-Inbetriebnahme würden - wie Sie sehen - zu sich rasch aufbauenden Brennelementmengen führen, die wieder über Zwischenlagerkapazitäten aufgefangen werden.

3.3 Stand der Bauarbeiten

Wie sieht nun der aktuelle Stand der Planung, des Baus und des Genehmigungsverfahrens für die WAW aus ?

Mit den Bauarbeiten haben wir im Dezember 1985 begonnen und sind, trotz erheblicher, unvorhersehbarer Auflagen und juristischer Auseinandersetzungen, bisher gut im Terminplan vorangekommen.

Der Generalunternehmer-Vertrag, den DWK im April 1986 mit dem Errichtungskonsortium (EWW) über Planung, schlüsselfertige Errichtung und Inbetriebnahme der WAW abschloß, hat sich - zusammen mit den notwendig gewordenen Anpassungen vom Juli 1987 - im wesentlichen bewährt.

Am 11. Dezember 1985 begann der GU mit den Bauarbeiten, nachdem am 24.9.1985 das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen die erste Teilgenehmigung und das Regierungspräsidium der Oberpfalz unter Anwendung des Selbsteintrittsrechts am 11.11.1985 die ersten Baugenehmigungen erteilt hatten.

Die Rodungsarbeiten, die Einrichtung der Baustelle, der Bau der Zaunanlage und der großräumige Erdbau konnten trotz erheblicher Behinderungen recht zügig bewältigt werden. Immerhin waren insgesamt rund 110 Hektar Wald zu roden, ca. 2,3 Millionen Kubikmeter Erdmassen zu bewegen, auszugleichen und den baulichen Erfordernissen entsprechend zu verdichten.

1987 wurden die großräumigen Erdarbeiten abgeschlossen und mit den eigentlichen Bauarbeiten begonnen: Im März 1987 Baubeginn für das Brennelement-Eingangslager, dann der Wache, Hauptwerkstatt und des Modulteststandes. Es folgten Regenrückhaltebecken Nr.1, Löschwasserpumpenhaus, ein weiteres Regenrückhaltebecken und zwei Sandfänge.

Wesentliche Teile des 1. Bauabschnittes konnten bis heute bewerkstelligt werden. Der Rohbau des Brennelement-Eingangslagers ist praktisch fertiggestellt; weit gediehen sind der Geschoßbau der Zentralwerkstatt und die Betonierarbeiten am Modulteststand. Trotz der z.Zt. noch andauernden Winterperiode konnte in diesem Jahr mit dem Bau der Fundamente für den Hallenbau fortgefahren werden.

3.4 Stand des Genehmigungsverfahrens

Daß die Bauarbeiten trotz Aufhebung der 1.TG durch den Bayerischen Verwaltungsgerichtshof vom 2.4.87 fortgeführt werden konnten, ist auf die mit Sofortvollzug ausgestatteten Baugenehmigungen zurückzuführen. Das Gericht hatte die Aufhebung der 1.TG damit begründet, daß Brennelement-Eingangslager, Anlagenwache und Anlagenzaun keiner atomrechtlichen Genehmigung bedürften; eine Rechtsauffassung, die heute mit dem sogenannten "engeren Anlagenbegriff" belegt ist.

Das Bundesverwaltungsgericht Berlin hat, auf die Beschwerde der DWK hin, zwischenzeitlich die Revision gegen das Urteil des Bayerischen Verwaltungsgerichtshofes zugelassen. Wir haben die Revision am 9. November 1987 eingelegt.

Am 29. Januar wurde vom Bayerischen Verwaltungsgerichtshof zum anderen auch der Bebauungsplan für die WAW als nichtig erklärt. Begründet wurde das Urteil mit der Einstellung des erkennenden Senats, der Bebauungsplan entbehre der notwendigen Abwägung von nuklearspezifischen Gesichtspunkten. Diese Entscheidung hat jedoch keinen Einfluß auf die Gültigkeit der vorliegenden Baugenehmigungen.

Der Antrag auf Erteilung der 2. Teilgenehmigung, die als wesentliches Bauwerk das Hauptprozeßgebäude umfaßt, wurde am 31.10.86 gestellt. Gemäß § 3 der Atomrechtlichen Verfahrensverordnung (AtVfV) sind einem Antrag auf eine solche Genehmigung u.a. eine Kurzbeschreibung des Vorhabens sowie ein Sicherheitsbericht beizufügen. Diese Unterlagen sind nach § 6 Abs. 1 der gleichen Verordnung auch für die öffentliche Auslegung bestimmt.

Letztere findet seit dem 22. Februar statt und kann zusammen mit dem Antrag zur zweiten TG bis zum 22.4.1988 an den bekanntgemachten Stellen von jedermann eingesehen werden.

Formal hätten die jetzt ausliegenden Unterlagen nur die neubeantragten Projekte der Teilgenehmigung und die Planungsänderungen gegenüber dem ersten Genehmigungsantrag vom 28. Okt. 1982 enthalten müssen. Da aber bei einer alleinigen Beschreibung der beabsichtigten Änderungen die anlagentechnischen und verfahrenstechnischen Auswirkungen auf die Gesamtanlage für Dritte nur schwer beurteilbar wären, ist in dem jetzt vorliegenden Sicherheitsbericht nochmals die gesamte Anlage einschließlich der mit der 1. TG bereits genehmigten Teile beschrieben worden.

Einrichtungen, deren Errichtung nach der noch nicht rechtskräftigen Entscheidung des Bayerischen Verwaltungsgerichtshofs in München vom 2.4.87 keiner atomrechtlichen Genehmigung bedürfen, sind ebenfalls in die Unterlagen mit aufgenommen worden, um den Überblick über die Gesamtanlage zu erhalten.

4. Entwicklungsvorhaben

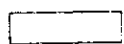
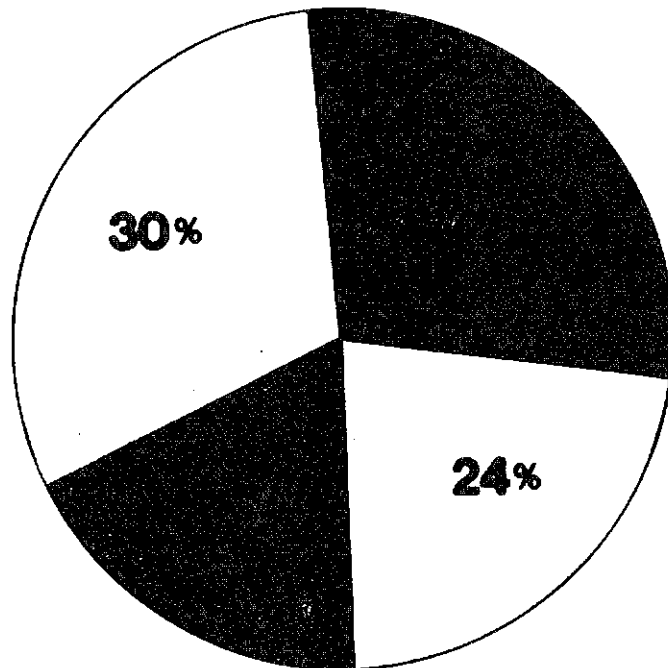
4.1 Allgemeines

Wenn ich an dieser Stelle nicht näher auf die erwähnten Planungsänderungen für die WAW eingehe, dann deshalb, weil Sie der geschätzte Herr Kollege Mattern, wie ich hoffe, in seinem Vortrag darüber noch ausführlich informieren wird.

Erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang aber jetzt schon, daß die Änderungen die technischen Anpassungen der Planung bei einzelnen Verfahrensschritten und die daraus resultierenden Angleichungen an die Gesamtarchitektur betreffen. Sie berücksichtigen den derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik.

Dieser Fortschritt, meine Herren, wäre ohne den Erfahrungsgewinn aus unzähligen Berechnungen, Tests und Detailplanungen unvorstellbar, wenn wir keine Einrichtungen wie die WAK, die Verglasungsanlage PAMELA, den Modulteststand Lahde, das Technikum zur Komponentenerprobung TEK0 zur Verfügung hätten und, das möchte ich heute hervorheben, wenn hier in der KfK nicht so hervorragende Arbeit geleistet worden wäre.

Mit der Unterzeichnung des Generalunternehmer-Vertrages hat sich DWK verpflichtet, eine Reihe von Entwicklungsvorhaben sowie die zielgerichtete Erfassung von Betriebsdaten in den eigenen Anlagen und Betrieben durchzuführen. Diese Entwicklungsleistungen sind bis Ende 1987 bereits zu einem großen Teil erbracht worden und werden in diesem Jahr abgeschlossen, so daß sich das EWW auf die Ergebnisse erfolgreich abgeschlossener Erprobungen in den Technikums- und Heißbetrieben abstützen kann. (Bild 2.)



WAK



KIK




TEKO



PAMELA



LAHDE

 DWK	E-Vorhaben zur WAW	
---	--------------------	--

Diese, an den Planungsnotwendigkeiten des EWW ausgerichteten Vorhaben, sind zu etwa gleichen Anteilen an den inaktiven und aktiven Testanlagen des KfK im Rahmen des Projektes PWA, an den eigenen Testständen in Lahde und in der TEKO, aber vor allem in den Betrieben WAK und PAMELA durchgeführt worden. Die Bedeutung dieser für uns wichtigen Arbeiten sollen hier kurz angesprochen werden:

4.2 Entwicklungsarbeiten des KfK

Die erfolgreiche Entwicklung, Erprobung und Qualifizierung des Elektroreduktions-Verfahrens in einer Pulskolonne ELKE sowie der Plutonium-Oxidation in einer Elektrolyse-Zelle ROXI, die im Institut für Heiße Chemie bereits seit Jahren verfolgt werden, haben zu einer Übernahme dieser Apparate in die Planung und damit zu wesentlichen Verfahrens-Vereinfachungen in den Plutonium-Reinigungszyklen der WAW geführt.

Die Simulation von Betriebsstörungen unter Berücksichtigung der WAW-Fließschema-Bedingungen im Pulskolonnenteststand MINKA hat zu den erforderlichen Nachweisen über die Akkumulation von Plutonium in den Extraktionsapparaten des ersten Zyklus geführt. Hiermit sind wesentliche Eingangsparameter für die kritischsichere Auslegung der Kolonnen und Erkenntnisse über die notwendige Instrumentierung des 1. Zyklus erbracht worden.

Die Arbeiten zur Verbesserung der Pu-Trennung im ersten Zyklus haben das für die WAW vorgeschlagene Fließschema nachdrücklich bestätigt. Aus vertragsrechtlichen Gesichtspunkten stützt sich das EWW für diesen Bereich der Anlagenplanung auf ausländisches Know-how ab. Es wird jedoch mit dem Vertragspartner noch festgelegt werden, daß die Planung die Option einer möglichen späteren Anpassung der Kolonnenfahrweise entsprechend den Empfehlungen des IHCh offen hält.

Die Entwicklung der Verglasung mit Hilfe des Keramischen Schmelzers ist bei KfK erfolgreich durchgeführt worden. Das 1:1 Modell der WAW-Verglasungsanlage befindet sich in der Erprobung. Die Betriebserfahrungen der PAMELA-Anlage Mol und Erkenntnisse aus Versuchskampagnen mit edelmetallhaltigem HAWC-Simulat haben zu einem geänderten Schmelzofen-Design geführt, das nach entsprechender Bestätigung durch die 1988 geplante Betriebskampagne in die Planung der WAW übernommen wird.

4.3 Entwicklungsarbeiten in der TEKO

Im Uran-Extraktions-Zyklus der TEKO, der maßgebend von KfK - IHCh beeinflusst wurde, sind seit 1984 995 t Uran in zum Teil mehrwöchigen Betriebskampagnen im Verbundbetrieb aller Komponenten des 1. Extraktionszyklus durchgeführt worden. Dabei konnten Betriebsweise und Einbauten der Pulskolonne und Mischabsetzer optimiert werden. Die Auslegungsdaten des TBP-Dampfabstreifers und der BK-Mischabsetzer in kritisch sicherer Röhrenform sind in mehreren Betriebskampagnen bestätigt worden.

In einem neuen Teststand wurden 1:1-Modelle des Bilanzierungsbehälters sowie des Feedklärschlamm-Sammelbehälters errichtet. Sie werden seit Beginn des Jahres zur Untersuchung der Anordnung von Puls- und Rührlufteinrichtung zur Homogenisierung bzw. der Fördereinrichtungen zum Feststoffaustrag betrieben.

4.4 Großzellenteststand LAHDE

Obwohl sich die Planungsarbeiten zur fernhantierungsgerechten Modultechnik (FEMO-Technik) auf umfangreiche amerikanische Erfahrungen abstützen und wesentliche Bausteine der FEMO-Technik als Stand der Technik angesehen werden können, ist die Erprobung der FEMO-Technik mit einer Demonstration der technischen Machbarkeit und Genehmigungsfähigkeit im Teststand Lahde ein Schwerpunkt der planungsbezogenen Entwicklungsarbeiten. Seit 1983 wurde durch eine Vielzahl von Erprobungen die Machbarkeit des Konzepts nachgewiesen. Hierbei konnten wir uns vor allem auch auf die Erfahrungen und die Kooperation mit dem KfK in der Entwicklung der Flansch- und Verbindungstechnik abstützen.

Betriebliche Erprobungen im Teststand haben gezeigt, daß sich die Prozeßkomponenten in einer Standardgerüstkonfiguration unterbringen lassen und daß diese Module und die in ihnen angeordneten Wechselkomponenten fernhantiert

gewechselt werden können. Hierzu benutzt man Hantierungsgeräte mit herkömmlichen Video-Sichteinrichtungen, auf die das Modul-Design abgestimmt ist. Die erfolgreich abgeschlossenen Arbeiten zum fernhantierten Schweißen haben die Möglichkeit der Vorort-Instandsetzung von Rohrleitungen am Wandrohrvorhang ermöglicht.

Die bis jetzt durchgeführten Versuche werden in den beiden nächsten Jahren noch durch Hantierungsarbeiten an Wechselkomponenten, Jumpfern bzw. Baugruppen ergänzt mit anschließenden Funktions- bzw. Dichtheitsnachweisen an prototypischen Testobjekten, wie dem Verdampfermodul und mit einem Prototyp Manipulator-Trägersystem.

4.5 Betriebliche Erprobungen in der WAK

Seit Inbetriebnahme der WAK 1971 sind in ca. 30 Wiederaufarbeitungskampagnen Brennelemente aus Forschungs- und Leistungsreaktoren durchgesetzt worden. Hierbei wurden insgesamt rd. 200 t Uran und mehr als 1.000 kg Plutonium wiederaufgearbeitet, darunter auch hochabgebrannte Brennelemente aus Druckwasser-Reaktoren mit Abbränden über 40.000 MW/t Uran sowie - weltweit erstmals - ein MOX-Element aus einem Leistungsreaktor.

Neben diesen betrieblichen Aufgaben wurden in der WAK eine Reihe von Interventionsprogrammen durchgeführt. Diese Eingriffe in die Anlage dienten neben der betriebsnotwendigen Instandhaltung dem eigentlichen Zweck der WAK als Pilotanlage, nämlich der Realisierung von betrieblichen Erprobungen für neuartige Verfahren und Apparate. Hierzu gehören die Ermittlung der Betriebsdaten der von KfK entwickelten elektrolytischen Apparate im ersten und zweiten Zyklus, die Erprobung von Neutronen-Monitoren zur Online-Prozeß-Verfolgung, die Erprobung der verdünnten Fahrweise für eine verbesserte Plutonium- und Neptunium-Abtrennung in der Uranreinigung gemäß WAW-Fließschema und die Rückhalteeigenschaften von Filtereinrichtungen, insbesondere des gemeinsam mit KfK entwickelten Jodfilters im Behälterabgas.

4.6 PAMELA

Die Pilot-Anlage PAMELA hat im Oktober 1984 den heißen Produktionsbetrieb aufgenommen. Bereits 1986 wurde die Verglasung des sog. LEWC (low enriched waste concentrate) der Eurochemic-Anlage, einem flüssigen Abfallprodukt der Anlage aus den 60er Jahren, mit der Produktion von insgesamt 74 t Glas, abgefüllt in ca. 550 Glas-Kokillen, erfolgreich abgeschlossen. Der PAMELA-Betrieb hat wesentliche Erkenntnisse über das Betriebsverhalten der Glasabfüllsysteme, der hantierungstechnischen Einrichtungen und des Glasschmelzers erbracht. Derzeit wird die Anlage für die kommerzielle Verglasung des sog. HEWC (high enriched waste concentrate) der Eurochemic-Anlage genutzt. Die Anlage läuft so gut, daß bereits 230 m³ hochaktiver Abfall verglast und in fast 1.300 Kokillen abgefüllt wurde.

4.7 Ausblick

Aus dem Vorhergesagten haben Sie entnehmen können, daß wir die Phase der planungsvorbereitenden und -begleitenden E-Vorhaben weitgehend abgeschlossen haben. Wie erinnerlich, stellte DWK mit Hilfe ihrer Tochtergesellschaften WAK und KEWA 1978 alle zur Realisierung einer industriellen WAA notwendigen E-Vorhaben zu einem umfassenden Konzept zusammen. Dieses Konzept basierte auf Überlegungen und Vorarbeiten, die von KfK geleistet wurden. Dieser Katalog wurde im Rahmen der Planungsforderungen festgeschrieben und ständig ergänzt, wobei Wünsche und Forderungen von Behörden, Gutachtern und RSK/SSK eingeflossen sind.

Nun kommen wir in die Phase, in der baugleitende, betriebsvorbereitende und betriebsverbessernde Anforderungen zu einem überzeugenden und tragbaren Konzept zukünftiger E-Arbeiten zusammengefügt werden müssen.

Bei diesen zukünftigen Aktivitäten wollen wir auch weiterhin die bestehenden Betriebe und Einrichtungen WAK, TEK0, HDB und PAMELA, soweit als möglich nutzen.

Und wir wollen mit Ihnen, mit KfK, die bewährte Zusammenarbeit fortsetzen und vertiefen. Aus diesem Grund haben wir vereinbart, den Kooperationsvertrag im bisherigen Umfang erneut bis 1992 zu verlängern, um mit Ihrer Hilfe, den Forderungen der Zukunft gerecht zu werden; Forderungen zur Minimierung der Strahlenbelastung und der Kosten und zur Erhöhung der Sicherheit und des Durchsatzes.

In diesem Sinne begrüßen und fördern wir die bei KfK im Rahmen der PWA laufenden Arbeiten, z.B.:

- beim IHCh: zur Verbesserung der DF, zur Vereinfachung des Prozesses, zur weiteren Einführung elektrolytischer Verfahren;
- bei INE: zur Weiterentwicklung der Verglasungstechnologie und besonders des Keramischen Schmelzers;
- bei LAF: zur Verbesserung der Abgasreinigungseinrichtungen im Hinblick auf eine Minimierung der Emissionen;
- bei IT: zur Fernhantierungstechnik mit ihren Vorteilen hinsichtlich der Reduzierung der Strahlenbelastung und Erprobung der Verfahren.

Leider erlaubt mir die Zeit nicht, alle die bei KfK laufenden und für uns wichtigen Arbeiten aufzuzählen.

Im Rahmen dieser Veranstaltung wird von den Mitarbeitern des KfK, der WAK und der DWK in verschiedenen Fachvorträgen über weitere Vorhaben noch vertieft berichtet werden.

5. Abschluß

Sicher ließe sich in einem Statusbericht zur Wiederaufarbeitung noch eine ganze Menge mehr an Details unterbringen. In den vergangenen Jahren haben wir uns überwiegend mit dem Wiederaufarbeitungskonzept und den praktischen Versuchen dazu befaßt. Wenn ich heute mehr Gewicht auf die realisierten und teilrealisierten Punkte eingegangen bin, dann hoffe ich, damit auch Ihrem Interesse entsprochen zu haben, die Sie beachtliches zur Umsetzung der Wiederaufarbeitungsidee in ein gutes Konzept beigetragen haben, dessen Verwirklichung endlich Gestalt angenommen hat.

Zu guterletzt danke ich Ihnen und unseren Mitarbeitern für die geleistete, solide Arbeit.

Stand der Planung und Errichtung der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf

J. Mattern EWW/Siemens-KWU

Sehr geehrte Damen und Herren,

Ich freue mich in diesem Fachkreis über die Fortschritte bei der Planung und Errichtung der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf berichten zu können. Sie werden daraus erkennen können, daß das Ziel der Entsorgung von Kernkraftwerken mit dem Wiederverwertungsgebot näher rückt.

Die Aktivitäten in Wackersdorf begannen am Jahresende 1985 mit Erteilung der Genehmigung für Rodung, dem Zaunbau und dem großräumigen Erdbau. Nach der Winterpause liefen dann die Arbeiten sehr zügig weiter, so daß z.B. Ostern 1986 der Zaun schon geschlossen werden konnte. Mit der ersten Teilgenehmigung waren auch die Gewerke Brennelementeingangsiager, Wiodulteststand, Zentralwerkstattgebäude und Anlagenwache umfaßt. Im Verlauf des Jahres 87 kamen noch die Entsorgungseinrichtungen für Niederschlagswasser hinzu, so daß sich einer rege Bautätigkeit mit ca 300 Personen auf der Baustelle entwickeln konnte. Die Baustellentätigkeiten werden fast ausschließlich durch lokale Firmen ausgeführt, was, wie Sie wissen, eine große Verpflichtung vom Errichter der Anlage ist.

Die nächsten Tätigkeiten, die sich über das Jahr 1988 erstrecken, sind neben dem weiteren Roh- und Ausbau der gezeigten Gewerke, die Komplettierung der Baustelleneinrichtungen und die Weiterführung der erdverlegten Rohrleitungen mit anschließendem Straßenbau, damit alles präpariert ist für den Baubeginn der terminführenden Prozeßgebäude.

Dies leitet über auf die weitere Terminplanung der Anlage.

Der kritische Pfad läuft über den Erhalt der 2. atom-

rechtlichen Teilgenehmigung, die u. a. das Hauptprozeßgebäude umfaßt. Dieses Bauwerk mit rund 500.000 m³ umbauten Raum bildet mit den Zeitspannen für Roh- und Ausbau, den anschließenden Montagen und Funktionsprüfungen der prozeßtechnischen Gewerke den kritischen Pfad bevor es zur kalten, warmen und heißen Inbetriebnahme in den Jahren 1995 bis 1997 kommt. Neben der wichtigen 2. atomrechtlichen Genehmigung spielt die 3. Teilgenehmigung ebenfalls eine Schlüsselrolle, da sie die hauptsächlichsten verfahrenstechnischen Prozeßsysteme enthält. Zusammen mit der 2. Teilgenehmigung wird die Gesamtanlage nochmals der atomrechtlichen Prüfung unterzogen. Die Gesamtprüfung oder auch die Bestätigung des vorläufigen positiven Gesamturteils ist deswegen vorgesehen um den zwischenzeitlichen Planungsfortschritt einzubeziehen; das Atomrecht kennt hier den Begriff der wesentlichen Änderung. Wie Sie sicher aus der Presse erfahren haben, geschieht dies durch die Auslegung des neuen Sicherheitsberichts mit der Folge eines Erörterungstermins um die Jahresmitte 88. Diese Prozedur ist unabhängig davon, daß Rechtsverfahren anhängig sind mit der Fragestellung welche Anlagenteile dem atomrechtlichen Verfahren unterliegen und welche nicht. Neben dem atomrechtlichen Verfahren sind parallel dazu bau- und wasserrechtliche Verfahren abzuwickeln, die zusammen mit dem Raumordnungsverfahren eine große Öffentlichkeitsresonanz genießen, obwohl diese den Anlagenkern nicht berühren.

Das vor uns liegende Verfahren zur Erlangung der 2. Teilgenehmigung einschließlich des neuen vorläufigen positiven Gesamturteils gibt die Überleitung zum nächsten Thema nämlich die Darstellung des Planungsfortschritts.

Wie einige von Ihnen wissen, wird die Anlage in 3 Planungsbereiche eingeteilt. Der Planungsbereich 1 umfaßt das Herzstück der Anlage mit dem Hauptprozeßgebäude und den angrenzenden Bauwerken einschließlich des Kamingebäudes. Der Planungsbereich 2 umfaßt im wesentlichen die Nebenprozeßgebäude mit dem Abfall-Lägern. Der Planungsbereich 3 umfaßt die Peripherie der Anlage mit der Aufgabenstellung der Infrastrukturversorgung einschließlich des Brennelementeingangslagers.

Als Planungsbereich 4 könnte man die Fertigungseinrichtungen für Mischoxidbrennlemente bezeichnen.

ich darf zu den wesentlichen Planungsarbeiten im Planungsbereich 1 kommen mit dem Schwerpunkt der zwischenzeitlichen Änderungen gegenüber dem Stand von 1984 d.h. der Basis des ersten positiven Gesamturteils.

Das Hauptprozeßgebäude ist durchgeplant und wurde vor einigen Wochen für die atomrechtliche Begutachtung bei der Behörde eingereicht. In einigen Wochen folgen die Unterlagen für das baurechtliche Genehmigungsverfahren. Im Anschluß an die Planung vom Jahre 1984 fand man heraus, daß aus einer Reihe von Gründen das Gebäude vergrößert werden mußte. Die Hauptursache waren Hebezeugabmessungen und Hebezeugabstände untereinander und zu Störkanten sowie die Platzanforderungen für Trassen. Da diese Vergrößerungsgründe das Hauptprozeßgebäude in einem der Baubarkeit bedrohende Weise hätte wachsen lassen und den Bebauungsplan überschritten hätte, wurden der Servicebereich mit heißer und warmer Werkstatt sowie die Zuluftanlage ausgelagert. Dadurch konnte das Hauptprozeßgebäude wieder auf etwa die Planungsgröße aus dem Jahr 1984 zurückgeführt werden. Der Servicebereich zusammen mit den Werkstätten wurde in ein neues Gebäude auf der Nordseite des Hauptprozeßgebäudes zusammengefaßt. Die Verbindung dieser beiden Gebäude stellt der Modultransportkanal dar, in dem der Transport sowohl neuer als auch zu reparierenden oder zu verschrottender Prozeßkomponenten erfolgt (siehe Abbildungen). Soweit zum grundsätzlichen Lay-out. Im Bereich des head-end wurde eine Änderung vollzogen in dem von der Bündelschere zur Stabschere übergegangen wurde. Dieser Übergang hat einmal gebäudebezogene Gründe (Transportwege) wie auch die konsequente Nutzung der WAK-Erfahrung. Im Bereich der FEMO-Zellen fanden Änderungen mehr im Verborgenen statt. So wurden elektrolytische Kolonnen nach der erfolgreichen Karlsruher Erprobung im Bereich der Plutoniumreinigung und Vereinfachungen im Bereich der MAW-Verarbeitung und der Glaskokillenhandhabung eingeführt. Diese Vereinfachungen waren schon früher Anlaß, große Teile der Uranreinigung in das Hauptprozeßgebäude mit einzubeziehen, um so das separate Uranreinigungsgebäude einzusparen.

Zu erwähnen sind noch die Vorkehrungen für die Reduktion der Jodemission. Dazu wurde in dem Kamingebäude Platz für Jodfilter geschaffen, um das Behälter- und Zellenabgas filtern zu können. Ob darüberhinaus noch Modulreserveplätze in der FEMO-Zelle herangezogen werden müssen, werden weitere Untersuchungsergebnisse zur Jodaustreibung im Auflöser zeigen. Das Versuchsvorhaben "Jatema" wird hierzu dann die Information zur Behandlung des feed

ergeben. Zu weiteren Planungsänderungen bzw. Planungsverfeinerungen im Bereich des Hauptprozesses möchte ich außer den Stichworten Doppelrohr-auflöser, Zentrifuge, 1 BX-Kolonne nichts im Detail berichten, da dies nach Abschluß der Arbeiten zur 3. Teilgenehmigung sicher ein eigenes Thema in einem solchen Fachkreis wäre.

Ich komme zum Planungsbereich 2. Gemäß Terminplan sind die Planungsarbeiten noch nicht so weit gediehen. Die hauptsächlichen Bauwerke des Planungsbereichs 2 sind Bestandteil der 3. Teilgenehmigung. Die dominierende Änderung ist die Eliminierung des Uranreinigungsgebäudes, so daß aus dem Dreiergebäude südlich des Hauptprozeßgebäudes ein Zweiergebäude geworden ist.

Das Gebäude für die Verarbeitung der niederaktiven Abfälle wurde aus 3 Gründen gegenüber der Planung 1984 umgestaltet:

- Unterbringung von Restteilen der Uranreinigung
- Unterbringung der Lagerung für tritiumhaltige Wässer (dadurch Einsparung eines eigenen Gebäudetrakts)
- Erweiterung durch erforderliche zusätzliche Reinigungsstufen für die Behandlung des LAW-Kondensats.

Letztere Maßnahmen leitet über zu dem Planungsbereich 3.

Dieser hat die größte Änderung im Bereich der Abwasserbehandlung erfahren. Durch die Novellierung des Wasserhaushaltsgesetzes, die die Reinigung von Teilströmen vorschreibt, müßten Erweiterungen vorgesehen werden. Die Trennung von Sanitär-, Betriebsabwasser und Niederschlagswasserentsorgung mit der Behandlung in eigenen Reinigungssträngen hat zu einer durchgreifenden Umgestaltung des Gebäudekomplexes zur Wasserver- und entsorgung geführt. Der Vergleich im Lageplan "alt" und "neu" zeigt dies deutlich.

Ich hoffe, der kurze Überblick hat Ihnen demonstrieren können, daß die Arbeiten zur Realisierung der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf mit voller Intensität mit der Zielsetzung der termingerechten Realisierung laufen .

Ich danke Ihnen

Stand und Entwicklungsziele der Wiederaufarbeitung

K. Ebert

Vortrag zum PWA-Statusbericht 15.3.1988

Trotz ständiger Berichte in den Medien und trotz sogenannter sachverständiger Erklärungen von meist selbsternannter Experten, daß die Technologie der Wiederaufarbeitung nicht sicher ist, sind derzeit im Westen 8 Wiederaufarbeitungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von ca. 9000 t/a in Betrieb und arbeiten, wie auch unsere WAK, seit Jahren störungsfrei. Der sichtbare Ausdruck dafür ist die Tatsache, daß der uralt-Störfall in Windscale vor 30 Jahren noch heute von dieser Seite als Beweis für die "Nichtmachbarkeit" der Wiederaufarbeitung herhalten muß.

Wir sollten uns an dieser Stelle vielmehr daran erinnern, daß in Europa derzeit erhebliche Investitionen für technische Wiederaufarbeitungsanlagen getätigt werden, in Cap LaHague, in Sellafield und in Wackersdorf. In den USA sind unseres Wissens nach die militärischen Anlagen voll in Betrieb und in Japan geht das Projekt der JNFS im Rokkashomura zügig voran. Allen diesen Anlagen liegt der PUREX-Prozess zugrunde; das wäre sicherlich nicht der Fall, wäre dieser nicht technisch ausgereift und sicher betreibbar.

Weitgehend unbekannt sind uns die Zahl und die Kapazitäten der WAK-Anlagen in der Sowjetunion und in China, auch wissen wir nicht ob dort bereits Anlagen ausschließlich für nicht-militärische Zwecke gebaut werden oder gar schon in Betrieb sind. Dagegen ist bekannt, daß die Sowjetunion sich eine "Zukunft der Energieerzeugung ohne

Kernenergie und schnelle Brutreaktoren nicht vorstellen kann" wie der sowjetrussische Delegierte Kochetkov im letzten Herbst auf der Brüterkonferenz in Pasco es formulierte. Und zu jedem Brüterprogramm gehört nun einmal ein entsprechendes Programm zum Bau und Betrieb von WA-Anlagen.

Über die Vorteile und die technischen Voraussetzungen der Brütertechnologie, insbesondere was die Wiederaufarbeitung betrifft, ist - nicht zuletzt auch an dieser Stelle - schon wiederholt hingewiesen worden, und dies soll nicht nochmals wiederholt werden. Ich möchte jedoch auf eine Studie hinweisen, die gemeinsam von der BNFL, der CEGB und UKAEA erarbeitet wurde, und die im letzten Heft von "Nuclear Technology International" erschienden ist. Sie beinhaltet einen quantitativen Vergleich zwischen den Kosten des Kernbrennstoffkreislaufs der Druckwasserreaktorlinie und der Brüterlinie. Das Ergebnis ist auf dem folgenden Schaubild gezeigt. Für moderne Reaktoren beider Typen mit Abbränden von 49 Gwd/t für den PWR und 15% (Spitzenabbrand) für den Brüter sind die Brennstoffkosten pro erzeugter kWh etwa gleich groß. Jedoch sind die Kostenstruktur und die Kostensensitivitäten für beide Typen sehr unterschiedlich. Während für den PWR die Gesamtkosten bei einer Kostenreduktion für die Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung inklusive Endlager von 50% nur um etwa 5% abnehmen, liegt dieser Wert für den Brüter mit etwa 30% erheblich höher, d.h. daß Kosteneinsparungen bei der Wiederaufarbeitung für die Wirtschaftlichkeit der Brütertechnologie in erheblichem Maße zu Buche schlagen. Dies ist, wenn man diese Analyse betrachtet, sofort einsichtig, da beim PWR die Kosten für den Rohstoff Uran viel stärker ins Gewicht fallen. Interessant ist auch, daß für den PWR der Dollarkurs - weil Uran in dieser Währung weltweit gehandelt wird - den weitaus

größten Einfluß auf die Brennstoffkosten hat.

Von der technischen Entwicklung her ist es klar, daß für die Wiederaufarbeitung Brüterbrennstoffe mit hohen Abbränden erhöhte Anforderungen an das Verfahren stellen, die aber seit langem erkannt und für die Lösungen gefunden sind. In mehreren Ländern ist - darunter auch hier bei uns - schon vor Jahren demonstriert worden, daß das PUREX-Verfahren für Brüterbrennstoffe bestens geeignet ist. Mehr noch, wir wissen, daß alle Entwicklungen zur Beherrschung von höheren Abbränden und höheren Plutoniumgehalten, die man als "brüterspezifisch" bezeichnet, auch dem Verfahren für Leichtwasserbrennstoff zugutekommen.

Wenn man diesen Zusammenhang sieht und dazu noch eine alte Binsenweisheit nicht vergißt, daß technischer Fortschritt immer auch verbesserte Sicherheitstechnik beinhaltet, dann tut man sich bei der Formulierung von Forschungszielen nicht besonders schwer. Bedauerlicherweise trägt diese Klarstellung kaum etwas dazu bei, wer für diese in aller Regel sehr teure Forschung aufzukommen hat, der Staat oder die Industrie. Für die Forscher und Entwickler, wie wir das sind, erscheint dies mehr oder weniger als Scheinproblem. Wenn beide Seiten an den Ergebnissen der Forschung gleichermaßen interessiert sind, nämlich um die nach Stand der Technik wirtschaftlichsten und sichersten Anlagen zu bauen, so wie dies alle Beteiligten vorhaben, wird sich eine abgestimmte Lösung finden lassen. Schlimm wäre es, nicht zuletzt im Angesicht zu dem was in Ländern wie Japan, Frankreich oder Großbritannien für F&E-Arbeiten aufgewendet wird, wenn beide Seiten übereinkommen würden gemeinsame Abstriche an dem F&E-Programm vorzunehmen, die heutzutage gerne als "Streckung" formuliert werden. So wenig bestimmte

Forschungsaufgaben nicht beliebig komprimiert werden können, so können diese auch nicht einfach gestreckt werden. Dies soll an einem Beispiel erläutert werden. Der Betrieb von F&E-Anlagen muß, sollen technisch relevante Ergebnisse erhalten werden, im Langzeitbetrieb rund um die Uhr erfolgen. Schichtbetrieb erfordert ein Mindestmaß an Personal, das auf die gleichwertigen Schichtmannschaften aufgeteilt ist. Zu diesen gehört zusätzliches Personal für die Betreuung neuer Entwicklungen und zur Behebung von Störungen, sowie Personal für den Strahlen- und den Objektschutz. Hier können formal durchgeführte Personalkürzungen eine ganze Kampagne infrage stellen und das wäre in der letzten Zeit auch bereits geschehen, hätten wir uns nicht durch außerordentliche Maßnahmen helfen können. Mit dem Betrieb unserer Anlagen MILLI, PUTE, MINKA und Abgaswäsche erfüllen wir aber noch eine andere wichtige Aufgabe, nämlich die Heran- und Weiterbildung von hochqualifiziertem Personal, das in der Lage ist, auch beim Betrieb von großtechnischen Anlagen wie die, die in Wackersdorf errichtet wird, leitende Tätigkeiten zu übernehmen.

Man sollte in diesem Zusammenhang immer wieder betonen, daß hier in Karlsruhe seit nun fast 30 Jahren Forschung und Entwicklung zur Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen intensiv betrieben wird. Diese Arbeiten haben insbesondere durch die Entwicklung und den Bau von betriebsnahen F&E-Einrichtungen auf praktisch allen Teilgebieten der Wiederaufarbeitung ein Niveau und eine Qualität erreicht, die einen internationalen Vergleich nicht zu scheuen braucht. Dies haben auch die an dem Bau der Wackersdorf-Anlage beteiligten Industriefirmen erkannt und es muß daher auch in ihrem Interesse liegen diese Aktivitäten hier zu erhalten, auch wenn dies in den nächsten Jahren zu höheren Aufwendungen führen

sollte.

Ich möchte nun zu meinem eigentlichen Thema kommen. Das Verfahrensschema der Wiederaufarbeitung besteht bekanntlich aus den Verfahrensschritten:

- Mechanisches Headend
- Auflösung
- Abtrennung der Spaltprodukte
- Uran-Plutonium-Trennung
- Feinreinigung der beiden Produktströme
- Lösungsmittelwäschen und
- Abgas- und Abfallbehandlung

Unterschiede in den einzelnen Varianten bestehen hauptsächlich im apparativ-konstruktiven Bereich vor allem im Extraktionsteil, wobei spezielle Anforderungen an den Prozeß, wie z.B. Produktspezifikationen, oder Emissionsgrenzwerte eine besondere Rolle spielen. Zu diesen Randbedingungen gehört, aber auch das "Technische Gesamtkonzept" der Anlage, bei der in Wackersdorf insofern Neuland betreten wird, als von der alten Verfahrensweise des direkten Wartungs- und Instandsetzungskonzeptes abgegangen und eine Technik konzipiert wurde, die einen fernbedienten Eingriff in das Verfahren erlaubt. Ein solches Konzept ist für die weitere Verfahrensentwicklung von großem Vorteil, denn es erlaubt - zumindest in Maßen - Neuentwicklungen in einer bestehenden Anlage zu realisieren und nicht erst in der nächsten neuen Anlage. Ich sage "in Maßen", da bestimmte Voraussetzungen für solche späteren Maßnahmen bereits bei der Planung vorgesehen und geschaffen werden müssen. Das bedeutet einerseits eine enge Zusammenarbeit der Planer und

der Forscher zu einem möglichst frühen Zeitpunkt aber auch eine realistische Abschätzung des Nutzens solcher zukünftiger Maßnahmen durch den späteren Betreiber, der letztlich heute schon zusätzliche Mittel dafür aufzubringen hat.

Leitlinien für die Entwicklung der Verfahrenstechnik eines Prozesses bzw. einer Anlage sind Verfahrensvereinfachung durch Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte zu höheren Trennleistungen und höheren Durchsätzen hin. Dabei ist der Ersatz einzelner Verfahrensschritte durch einfachere dann zu vertreten wenn dabei erhebliche Vorteile prozeßtechnischer und wirtschaftlicher Art zu erwarten sind. Eine nicht wichtig genug zu nehmende Bedingung dabei ist das ohnehin schon sehr hohe Sicherheitsniveau noch höher zu schrauben.

Der lang erprobte PUREX-Prozeß gehört zu den best untersuchten chemischen Prozeßen überhaupt. Eine weitere Vereinfachung erfordert einerseits eine detaillierte Analyse des Gesamtsystems und andererseits Einrichtungen für Experimente mit dem realen Stoff bis hin zu technisch repräsentativen Pilot-Anlagen, wie sie in Karlsruhe, und nur noch in Karlsruhe, vorhanden sind. Unser weitgestecktes Ziel zur Prozeßoptimierung ist, darauf habe ich beim letzten Statusbericht vor zwei Jahren schon hingewiesen, die notwendigen Trennoperationen bereits im ersten Extraktionszyklus so effektiv auszuführen, daß die Feinreinigung der beiden Produktströme (Uran und Plutonium) durch einen einfacheren Verfahrensschritt, nämlich durch Kristallisation, erreicht werden kann.

Unsere Forschungsarbeiten, die zu diesem sog. "Einzykler" führen sollen, konzentrieren sich folgerichtig auf zwei Thematiken:

- Optimierung des ersten Extraktionszyklus und
- Entwicklung geeigneter Kristallisationsverfahren zur
Feinreinigung.

In Fachvorträgen morgen vormittag werden diese Themen sehr eingehend behandelt. Den Bereich meines ersten Punktes umfaßt ein Vortragsblock von 3 Vorträgen mit dem Generalthema: Verbesserung von Betriebssicherheit und Trennleistungen im ersten PUREX-Zyklus. Daher kann ich mich hier auf einige allgemeine Bemerkungen beschränken.

Voraussetzung für eine optimale Trennleistung sowohl hinsichtlich der Abtrennung der Spaltprodukte als auch der Uran-Plutonium-Trennung in einem Zyklus ist die Festlegung der Extraktionsbedingungen, von denen die Konzentrationen der beteiligten Stoffe, Temperaturen, Flußverhältnisse sowie Pulsprofile in den Extraktionskolonnen die wichtigsten sind. Man weiß aus der Extraktionstechnik, daß unter Hochsättigungsbedingungen häufig extrem hohe Trennleistungen erreicht werden können. Dies kann aber auch Gefahren mit sich bringen, wenn bestimmte Stoffe durch "chemisch bedingte" Flaschenhalse in den im Gegenstrom gefahrenen Kolonnen akkumuliert werden. Dies hätte in unserem Falle im besonderen für Plutonium erhebliche Konsequenzen. Die Vorträge von Herrn Dr. Petrich und Herrn Schön werden aufzeigen wie man ein solches Problem anpacken muß, und wie man in der engen Zusammenarbeit zwischen Modellsimulation, Labor- und Technikumsversuchen zum Ergebnis kommt.

Ein wichtiger Effekt, der die Trennleistung einer Kolonne entscheidend vermindern kann, ist die sog. heterogene Kontamination.

Darunter versteht man die Inklusion von kleinen Tröpfchen oder Partikeln aus der kontinuierlichen Phase in den Tropfen der dispersen Phase. Abhilfe kann man durch eine Teilung der Trennkolonne und das Zwischenschalten eines Phasenabscheiders schaffen. Wir haben diesen Effekt an unserer Technikums-Anlage PUTE eingehend untersucht; über die Ergebnisse wird morgen vormittag Herrn Galla berichten.

Der Erfolg solcher Arbeiten hängt ganz wesentlich von der Güte und Leistungsfähigkeit des Prozeßmodells ab. Mit VISCO besitzen wir ein solches Modell, dessen Erarbeitung über zehn Jahre gedauert hat und das permanenter Weiterentwicklung und Pflege bedarf. Ich weiß, daß es im Sinne von Herrn Dr. Petrich ist, wenn ich besonders darauf hinweise, daß zur Entwicklung seines Modells im Laufe der Jahre die Ergebnisse vieler Arbeiten des Instituts entscheidend beigetragen haben, an denen eine große Zahl von Mitarbeitern beteiligt war. Dies ist auch mit der Grund dafür, daß bei derartigen Publikationen die Zahl der Autoren häufig erheblich ist.

Die Entwicklung des VISCO-Modells hat heute einen Stand erreicht, der auch neue Anwendungen möglich macht. So sollte man einmal zusammen mit dem betreffenden Industriepartner prüfen, inwieweit es zur Unterstützung der Prozeßleittechnik für die Anlage in Wackersdorf dienen kann. Ferner scheint es uns dazu geeignet zu sein, es als Basis zum Bau eines Prozeß-Simulators zu verwenden. Solche Prozeß-Simulatoren findet man in der chemischen Industrie immer häufiger. Sie sind bestens geeignet zum Aufbau und zum Testen des Prozeßleitsystems, aber sie eignen sich auch zum Ausbilden von Betriebspersonal und in diesem Zusammenhang auch zur Untersuchung von Störfallszenarien und zum Entwickeln von Stör-

fallstrategien. Selbstverständlich bedeuten solche Anwendungen noch ein erhebliches Maß an Weiterentwicklungen und Anpassungsarbeiten, denen wir uns im Rahmen unserer Möglichkeiten gerne unterziehen würden, wenn eine Realisierungschance für solche Vorhaben in Sicht ist.

Ein weiteres wichtiges Problem, vor allem bei der U-Pu-Trennung ist eine effektive Wertigkeitseinstellung von Plutonium. Wir haben dieses Problem mit Hilfe der Elektrochemie gelöst; darüber wurde an dieser Stelle wiederholt berichtet. Die elektrochemischen Methoden haben in der WAK und bei uns in der PUTE längst ihre technische Reife bewiesen und die Tatsache, daß die Franzosen in ihrer THOR-SAP-Anlage in Marcoule elektrochemische Extraktoren eingebaut haben, spricht für die hier entwickelten Methoden. Einen weiteren Vorteil der elektrochemischen Methoden ist, daß sie es erleichtern stabile Verhältnisse in den Extraktoren einzustellen und daher chemische Stabilisatoren weitgehend entbehrlich machen.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Arbeiten über den ersten Extraktionszyklus zusammen, so können wir konstatieren, daß es uns gelungen ist in der Trennleistung einen wesentlichen Schritt weiterzukommen. Wir meinen, daß unser Ziel die beiden Reinigungszyklen für Uran und Plutonium durch Kristallisationsschritte zu ersetzen in erreichbare Nähe gerückt ist.

Eingehende Untersuchungen über die Kristallisation von Urannitrat-hexahydrat wurden in der letzten Zeit verstärkt unternommen; sie haben überzeugende Resultate gebracht. Sowohl die Form der Löslichkeitskurve, die Größe des metastabilen Bereichs, die Kristallform als auch die kinetischen Daten der Kristallisation sind

günstig. Generell können Dekontaminationsfaktoren von größer als 100 für alle infrage stehenden Verunreinigungen erreicht werden.

Dies ist notwendig, da an die Reinheit des Uranprodukts aus bekannten Gründen besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Wir zweifeln nicht daran, daß wir ähnlich gute Ergebnisse auch für Plutonium erhalten werden, auch wenn dort die Wertigkeits-einstellung und die Aufkonzentrierung uns noch einige Probleme aufgeben. Aber darüber fehlt es nicht an Erfahrung in unserem Institut und wir sind optimistisch diese in angemessener Zeit lösen zu können. Erhebliche Vorteile sehen wir in diesem Verfahren in den sehr kleinen Apparatévolumina und in der Möglichkeit die anfallenden Waste-Ströme direkt in den ersten Zyklus zu rezyklie-ren, sodaß keine zusätzlichen Wastequellen entstehen. Im Verlauf dieser Veranstaltung wird Herr Dr. Bauder über die Ergebnisse unserer Arbeiten zur Urankristallisation berichten.

Ein weiterer wichtiger Prozeßteil, dem wir schon lange unsere Auf-merksamkeit und eine Menge Arbeit widmen ist der verfahrensschemi-sche Teil der Abgasbehandlung. Kritische Punkte dabei sind die Ab-trennung von Jod und Krypton. Die Emissionsgrenzwerte für Jod sind bei uns in der Bundesrepublik extrem niedrig und für Krypton ist eine technische Demonstrations-Anlage in Wackersdorf gefordert. Den Grenzwert für Jod wird man im Auflöserabgas mit Hilfe der im LAF entwickelten Filter erreichen können, im Behälterabgas aller-dings mit einem Aufwand, der Anlaß zur Suche nach alternativen Lösungen sein sollte. Über unsere Anstregungen das Jod bereits aus der Brennstofflösung möglichst vollständig abzutrennen, berichtet Herr Dr. Boukis am heutigen späteren Nachmittag.

Mit der Rückhaltung des Edelgases Krypton haben wir uns schon sehr frühzeitig beschäftigt. Nachdem wir zusammen mit anderen Institutionen des KfK die Entwicklung eines kryogenen Verfahrens vorangetrieben haben und lernen mußten, daß dieses doch einige ganz entscheidende generelle Schwachstellen enthält, haben wir uns sehr intensiv mit einem drucklosen Freon-Waschverfahren beschäftigt, über das ebenfalls an dieser Stelle schon berichtet wurde. Eine Technikumsanlage wurde in unserem Institut aufgebaut und hat ihre Bewährungsprobe in den letzten

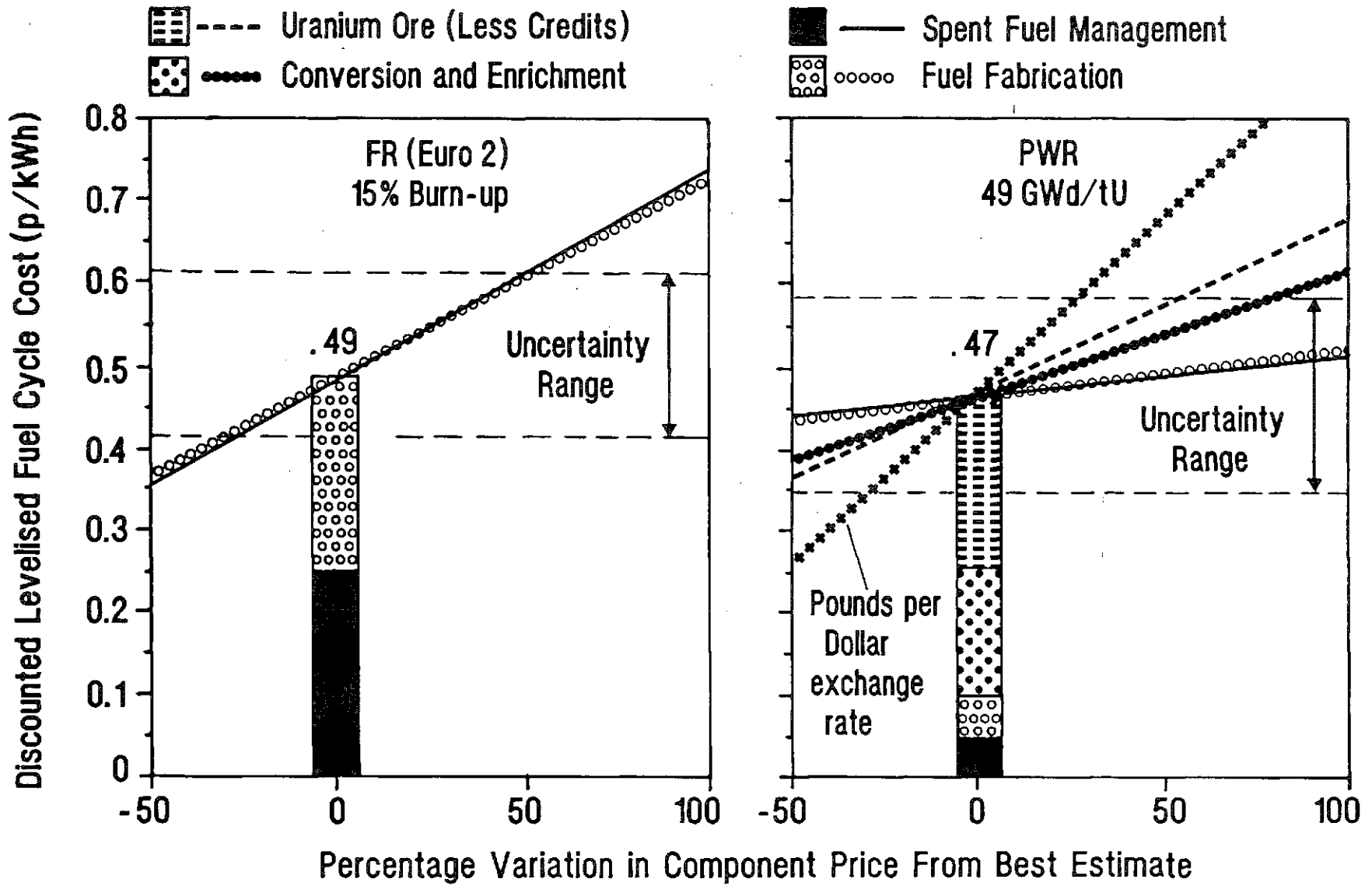
2 Jahren bravourös bestanden. Die Anlage hat die sehr hohen Erwartungen, auch aus verfahrenstechnischer Sicht voll erreicht. Sie wurde mit einem Prozeßleit- und alarmsystem ausgerüstet, das es erlaubt die Anlage völlig ohne Bedienungspersonal zu fahren, was bei den zahlreichen Kampagnen teuren Schichtbetrieb entbehrlich macht. Nachdem für beide Verfahren genügend Erfahrungen der Technikumsanlagen vorliegen ist es angebracht diese vergleichend zu bewerten. Dies ist der Inhalt des Vortrages von Herrn Dr. Henrich am heutigen späteren Nachmittag.

Vielleicht sollte in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß in Tokai mura in diesen Wochen die erste technische Anlage zur Kryptonrückhaltung der Welt in den heißen Betrieb gegangen ist. Diese arbeitet nach einer kryogenen Verfahrensvarianten. Herr Kollege von Ammon hat von unseren japanischen Kollegen die Gelegenheit bekommen, in dieser ersten Phase des heißen Betriebes dabeizusein. Ich bemerke dies, da ich es als sehr großzügig ansehe, Herrn von Ammon die Möglichkeit zu bieten für uns sozusagen Erfahrungen aus erster Hand über dieses Verfahren zu sammeln.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung haben

ihre Risiken. Das größte Risiko aber ist, daß die erfolgversprechenden Ergebnisse von Forschungsarbeiten nicht oder erst zu einem sehr späten Zeitpunkt in die Technik übernommen werden. Das ist so ungewöhnlich nicht, auch in der konventionellen chemischen Technik. Die Forschung auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung aber ist ungleich teuer als übliche chemische Forschung und das gibt den Forschern eine besondere Verantwortung, auch weil diese Forschung - zumindest bisher - zum überwiegende Teil von der öffentlichen Hand finanziert wird. Anzeichen dafür - wie in anderen kerntechnischen Bereichen - daß die betroffene Industrie in Zukunft stärker beteiligt werden soll, sind seit einiger Zeit vernehmbar. Ich habe bereits darauf hingewiesen. Dabei heißt es, der BMFT möchte sich auf die Förderung der Sicherheitsforschung zurückziehen. Solche Forderungen mögen im politischen Rahmen durchaus verständlich sein, sie dürfen aber nicht zu einer mehr oder weniger willkürlichen thematischen Trennung der Forschungsförderung führen. Technischer Fortschritt muß immer mit Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und Sicherheit verbunden sein, besonders auf unserem Gebiet. Auch davon war früher schon die Rede. Es wäre fatal, wenn folglich allein Forschungsvorhaben, die im wesentlichen Sicherheitsaspekte haben, staatlich gefördert würden. Insofern sollte behutsam vorgegangen werden. Schließlich steht eine Menge auf dem Spiel, vor allem die in mühsamer Arbeit aufgebauten und über die letzten Jahre erhaltenen und weiter ausgebauten heißen Arbeitsplätze, die in der Bundesrepublik einzigartig sind. Ich meine vor allem die in unseren Anlagen wie MILLI, PUTE, MINKA usw., aber auch in den Heißen Zellen. Arbeitsplätze dieser Qualität können auch nicht einfach woanders hin transferiert werden, und sind sie einmal verloren, benötigt man mindestens ein Jahrzehnt um sie wieder neu aufzubauen, ganz zu schweigen von den erheblichen Mitteln die dazu

notwendig wären. Diese Arbeitsplätze wären wertlos ohne ihre Mitarbeiter, die sich in vielen Jahren harter Arbeit bestens qualifiziert und eine große Erfahrung gesammelt haben. Seit Jahren kann eine unbedingt notwendige Heranführung von Nachwuchs nicht mehr realisiert werden. Stellenkürzungen fressen die natürliche Fluktuation mehr als auf. Dies ist auf Dauer ein unerträglicher Zustand und beunruhigt uns weit mehr als das politische Theater und die Panikmache um die Kernenergie. Denn, wenn nicht bald etwas Entscheidendes zur Nachwuchsförderung geschieht - hier meine ich weniger die Akademiker, für die es ein Programm gibt, sondern vor allem ^{die} Techniker und Operateure - braucht man sich über zukünftige Entwicklungen auf unserem Gebiet bald nicht mehr viel Gedanken zu machen oder den Kopf zu zerbrechen.



Cit. R. H. Allardice, R. S. Hall and R. L. Pilling in NUCLEAR ENGINEERING INTERNATIONAL (March 1988)

F+E-Arbeiten im INE zur Behandlung radioaktiver Abfälle

H. Krause

Die Arbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) erstrecken sich im wesentlichen auf die

- Entwicklung und Demonstration technischer Verfahren zur Behandlung radioaktiver Abfälle
- unterstützende Arbeiten hierzu im Labormaßstab mit dem Ziel, die stofflichen Vorgänge bei den technischen Prozessen besser zu verstehen und zu optimieren
- die Entwicklung neuer Abfallbehandlungsverfahren und Abfallprodukte
- die Untersuchung des Verhaltens von Abfallprodukten unter Zwischenlager-, Transport- und Endlagerbedingungen einschließlich der Untersuchung der Vorgänge im Nahbereich eines Endlagers (Arbeitsschwerpunkt Endlagerung).

Aus diesen Arbeitsbereichen wird hier je ein Ergebnis kurz vorgestellt.

BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONZENTRATION VON TRANSURANELEMENTEN (TRU) ZWISCHEN ZEMENTPRODUKTEN UND SALZLÖSUNGEN

Über die Kinetik der Korrosion von Zementprodukten durch Salzlösungen und die Auslaugung von Cäsium wurde auf dem letzten Statusbericht des PWA berichtet [1]. Hier werden einige Ergebnisse der anschließenden Arbeiten zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen im System TRU-haltige Zementprodukte und NaCl- bzw. quinäre Salzlösung (Q-Lösung)*) vorgestellt.

Im postulierten Falle des Einbruchs von Wasser bzw. Salzlauge in die Lagerkammer eines Endlagers im Salinar ist das Volumenverhältnis Salzlösung zu Abfallprodukt zwangsläufig klein. Die Strömungsgeschwindigkeit der Salzlösung kommt im wesentlichen durch die Konvergenz der Hohlräume im Salz zustande und kann deshalb auch nur niedrig sein. Andererseits sind die Kontaktzeiten zwischen Abfallprodukt und Salzlösung ausreichend groß für die Einstellung der Gleichgewichte von Radionuklide zwischen der wäßrigen Phase (Salzlauge) und den Produktphasen. Damit sind alle Voraussetzungen für eine thermodynamische Betrachtung gegeben. Diese erfaßt auf alle Fälle die Maximalkonzentration der Radionuklide in Lösung, unabhängig vom zeitlichen Verlauf von Produktkorrosion und Auslaugung. Dabei kann das Gleichgewicht durch das Löslichkeitsprodukt oder ein Adsorptionsgleichgewicht bestimmt sein [2].

System Zementprodukt/Q-Lösung

Bei der Reaktion von Q-Lösung^{*)} mit Zementprodukten stellt sich unter den vorliegenden Bedingungen ein pH-Wert von ca. 6,5 ein. Bei diesen pH-Werten liegt die Löslichkeit der Oxide und Hydroxide von Plutonium, Americium und Neptunium bei 10^{-5} - 10^{-6} Mol/l [3].

Bei unseren Versuchen wurden jedoch wesentlich niedrigere Werte gefunden. Es konnte nachgewiesen werden, daß hierfür Adsorptionsgleichgewichte der Aktiniden zwischen fester und flüssiger Phase verantwortlich sind [4].

Bei einer der Versuchsreihen wurde zu je 30 ml Q-Lösung jeweils 2 g Zementprodukt mit Am-Gehalten von 10^{-9} - 10^{-5} g gegeben (Abb. 1). In Parallelversuchen wurden Am-freie Zementproben verwendet und das Americium der Q-Lösung in gelöster Form zugesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes fand sich in beiden Fällen in der Lösung die gleiche Am-Konzentration, abhängig lediglich von der zugesetzten Menge an Americium aber unabhängig davon, ob es dem Zementprodukt oder der Lösung zugegeben wurde. Aus ther-

*) Quinäre Salzlösung im Punkt Q; Zusammensetzung bei 55°C (in Gew.%):
MgCl₂ 26,8; KCl 4,8; MgSO₄ 1,4; NaCl 1,5; H₂O 65,7.

modynamischer Sicht war dies auch zu erwarten. Bei doppelt-logarithmischer Auftragung liegen die Werte auf einer Geraden, entsprechend der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme. Prinzipiell die gleichen Ergebnisse wurden auch mit Plutonium und Neptunium erhalten.

Diese Ergebnisse bedeuten für den Fall des Einbruchs von Q-Lösung in eine Lagerkammer, die mit Zementprodukten geringen TRU-Gehaltes gefüllt ist, daß die TRU-Konzentration der Lösung um ca. 1 1/2 Größenordnungen niedriger liegen würde als ihrer Löslichkeit entspricht. Erst bei TRU-Gehalten, die um viele Größenordnungen höher liegen als beispielsweise in den Zementprodukten der HDB, würde die Konzentration an TRU-Elementen die dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Werte erreichen.

System Zementprodukt/NaCl-Lösung

Bei der Reaktion von NaCl-Lösung mit Zementprodukten bilden sich nicht wie bei Q-Lösung oberflächenreiche, adsorptionsfähige Umsetzungsprodukte des Zements, die vorwiegend aus basischen Magnesiumchloriden bestehen, sondern nur lösliche Korrosionsprodukte. Dementsprechend finden in einem solchen System auch keine nennenswerten Adsorptionsvorgänge statt. Hier wird der TRU-Gehalt der NaCl-Lösung durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt. Er ist damit unabhängig von der Menge der eingesetzten TRU-Elemente (Tab. 1). In dem System Zementprodukt/NaCl-Lösung liegt jedoch die Löslichkeit der TRU-Elemente wegen des sich hier einstellenden pH-Wertes von 12-13 sehr niedrig, nämlich bei 10^{-9} - 10^{-10} Mol/l.

Eine realistische Betrachtung zeigt also, daß sich sowohl im System Zementprodukt/Q-Lauge als auch im System Zementprodukt/NaCl-Lösung nur sehr niedrige Konzentrationen an TRU-Elementen einstellen würden; im ersten Fall wegen der sich einstellenden Adsorptionsgleichgewichte, im zweiten Fall aufgrund der durch den hohen pH-Wert bedingten niedrigen Löslichkeit. Die Konzentration an TRU-Elementen würde damit im Falle eines Wasser- bzw. Salzlaugeneinbruchs bereits in den Salzlaugen der Lagerkammern nur um 2-3 Größenordnungen über den Richtwerten der Strahlenschutzverordnung für die Ableitung radioaktiver Abwässer in Oberflächenwässer liegen.

ARBEITEN ZUR ENTWICKLUNG EINES NEUEN BEHANDLUNGSKONZEPTES FÜR HOCH-, MITTEL- UND TRANSURANELEMENT (TRU)-HALTIGE ABFÄLLE

Ziel dieser Arbeiten ist es, aus den verschiedenen hoch-, mittel- und TRU-haltigen Abfällen aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe und der Herstellung von UO_2/PuO_2 -Mischoxid (MOX)-Brennelementen den größten Teil der Radionuklide durch chemische Verfahren abzutrennen und in einer kleinen Fraktion zu konzentrieren. Der Radionuklidgehalt der Hauptfraktion soll so gering sein, daß sie als kurzlebiger, schwachaktiver Abfall behandelt und endgelagert werden kann [5]. Das hochaktive Konzentrat, das rund 99% aller Radionuklide enthält und etwa 10% des Gesamtvolumens ausmacht, soll in einer Matrix verfestigt werden, die unempfindlich ist gegen hohe Temperaturen und Strahlendosen und somit auch hohe Abfallgehalte aufnehmen kann.

Das Prinzip des gewählten Verfahrens ist in Abb. 2 dargestellt. Die brennbaren Abfälle mit einem hohen Pu-Gehalt werden z.B. zwecks Plutonium-Rückgewinnung durch Naßveraschung behandelt [6]. Die Rückstände werden zusammen mit den Rückständen aus der Veraschung der brennbaren Abfälle mit einem geringen Pu-Gehalt, den flüssigen Abfällen aus der MOX-Brennelementfertigung sowie dem mittelaktiven flüssigen Abfall aus der Wiederaufarbeitung einer chemischen Fällung zugeführt. Für die Verfestigung des Filtrats bietet sich die Einbindung z.B. in Zement oder Bitumen an.

Der bei der Fällung entstehende Fällschlamm kann zusammen mit der hochaktiven Spaltproduktlösung und dem Auflöserückstand aus der Wiederaufarbeitung verglast werden. Die Verglasung von reinen, hochaktiven Spaltproduktlösungen in einem elektrodenbeheizten, keramischen Schmelzer nach einem, im INE entwickelten Verfahren wurde bereits im technischen Maßstab aktiv demonstriert.

Dagegen sind bei der Verglasung eines Abfallgemisches, wie es bei dem hier vorgestellten Fließschema anfällt, wegen dessen chemischer Zusammensetzung Probleme denkbar. Aus diesem Grunde wird im INE als Alternative

zur Verglasung des hochaktiven Konzentrats die Einbindung in Keramik untersucht. Die hier entwickelte Keramik ist weniger empfindlich gegenüber der chemischen Zusammensetzung des Abfalls wie das Borosilikatglas und ist darüber hinaus dem Glas auch hinsichtlich einiger Produkteigenschaften überlegen.

Über einige Ergebnisse dieser Arbeiten wurde bereits früher [1,5-7], bzw. wird auf diesem Statusbericht noch näher berichtet [9]. Für einen Teil der Arbeiten, z.B. zur chemischen Fällung und zur Keramisierung wurden inzwischen halbtechnische inaktive Anlagen errichtet.

Von Bedeutung ist die Weiterentwicklung der Keramik zu einem Produkt das nicht nur, der früheren Forderung entsprechend, der TRU-Elemente oder Cäsium und Strontium jeweils getrennt binden kann, sondern alle nach dem oben beschriebenen Schema konzentrierten Radionuklide gleichzeitig. Das dieser Keramik zugrundeliegende Prinzip ist in Abb. 3 zu erkennen. Die Transuranoxide und alle sonstigen unlöslichen Abfallbestandteile sind als feine Partikel in der keramischen Matrix eingebettet. Die Zusammensetzung dieser Matrix erlaubt es aber, die restlichen Radionuklide durch Bildung neuer Phasen isomorph zu binden.

Das hier kurz vorgestellte Behandlungsschema für TRU-haltige Abfälle aus der Wiederaufarbeitung und MOX-Brennelementfertigung führt zur Konzentrierung des überwiegenden Teils aller Radionuklide (> 99%) in einer kleinen Fraktion. Diese wird in einer hoch strahlen- und temperaturbeständigen Matrix gebunden, die sehr hohe Abfallgehalte zuläßt. Hierdurch, und durch die Tatsache, daß bei diesem Verfahrensprinzip keine abschirmungsbedürftigen mittelaktiven Abfälle mehr entstehen, werden sehr große Ersparnisse an Abfallvolumen erreicht. Nebenbei wird auch noch ein Sicherheitstechnischer Gewinn erzielt.

Das hier vorgestellte Abfallbehandlungsprinzip kann als Gesamtsystem naturgemäß erst in der ferneren Zukunft realisiert werden. Einzelne Verfahren könnten aber schon viel früher zur Verfügung stehen und einen Beitrag zur Verbesserung der Abfallbehandlung leisten.

ARBEITEN ZUR PROZESSCHEMIE DER VERGLASUNG RADIOAKTIVER ABFÄLLE

Diese Arbeiten haben zum Ziel, die Vorgänge bei der Verglasung radioaktiver Abfälle besser zu verstehen und einzelne Parameter zu optimieren. Einzelheiten werden in einem gesonderten Beitrag dargestellt [10]. Hier sollen nur die wichtigsten Arbeitsthemen aufgelistet werden:

- Untersuchungen zum Verhalten der Edelmetalle in einem keramischen Schmelzer; dieser Fragestellung kommt bei der Verglasung von Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von Brennstoffen mit einem hohen Abbrand große Bedeutung zu.
- Kinetische und thermodynamische Untersuchungen sollen die Frage der Bildung und Beständigkeit der sog. "Gelben Phase" klären; es ist dies ein molybdänreiches Salz, das einen Teil des Cäsiums der Bindung im Glas entzieht und als Salzschnmelze sehr korrosiv wirken kann.
- Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die Wechselwirkung von Salz- und Glasschnmelzen mit dem Elektroden- und dem keramischen Wandmaterial.
- Schließlich wird die Qualität der Glasprodukte aus dem technischen Prozeß untersucht im Hinblick auf ihre Qualifizierung für ein späteres Genehmigungsverfahren.

ARBEITEN ZUR ENTWICKLUNG EINES TECHNISCHEN VERGLASUNGSVERFAHRENS

Das Prinzip des im INE entwickelten Verfahrens ist in Abb. 4 dargestellt [11,12]. Spaltproduktlösung und Glasfritte werden einer elektrodenbeheizten keramischen Glasschnmelzanlage zugeführt. Das darin befindliche Glas wird durch den zwischen den Elektroden fließenden Strom auf ca. 1200°C erhitzt (Joul'sche Wärmefreisetzung). Aus der auf das heiße Glasbad auftreffenden Spaltproduktlösung verdampfen Wasser und Salpetersäure. Die festen Abfallbestandteile bilden zusammen mit dem zudosierten Glaspulver eine mehrere Zentimeter dicke Schicht, die ca. 90% der Glasbadoberfläche

bedeckt. Von dieser Schicht wird im Gleichgewicht kontinuierlich ein Teil von der Glasschmelze aufgenommen, während von oben laufend Abfall und Glaspulver nachgespeist werden. Die Verdampfung von Wasser und Salpetersäure findet auf der festen Schicht statt.

Die Abgase werden in einem Naßwäscher von groben Feststoffpartikeln gereinigt; in dem nachfolgenden Kondensator werden Wasser und Salpetersäure abgeschieden. Es folgt eine weitere Reinigung der nicht kondensierbaren Abgase in einem Strahlwäscher und die Abscheidung der Stickoxide in zwei Naßwäschern. Zur abschließenden Reinigung wird das Abgas über ein Glasfasermattenfilter und zwei Feinstfilter (HEPA) geleitet.

Das gebildete Glas wird nach einer mittleren Verweilzeit von ca. 20 Stunden von Zeit zu Zeit über einen Bodenauslauf in Edelstahlzylinder abgelassen, die langsam abgekühlt und dann verschweißt werden.

Dieses Verfahren wurde von 1976-1985 im INE entwickelt und mit einem Durchsatz von 15-30 l Abfalllösung pro Stunde inaktiv getestet. Die aktive Demonstration erfolgte von Oktober 1985 - Juni 1986 durch die DWK in der Anlage PAMELA bei der "Eurochemic" in Mol, Belgien. Dabei wurden knapp 50 m³ sog. LEWC mit insgesamt $2,6 \cdot 10^{17}$ Bq ($7 \cdot 10^6$ Ci) zu 78 t Glasprodukt in 540 Kokillen verarbeitet, davon 440 Kokillen mit Glasblöcken und 100 Kokillen mit Glaskugeln, die in Blei eingebettet sind.

Seit Oktober 1986 betreibt die Gesellschaft Belgoprocess die Anlage PAMELA im Routinebetrieb, um auch die in der Eurochemic angefallenen nahezu 800 m³ sog. HEWC-Lösung zu verglasen. Bis Anfang März 1988 wurden hiervon bereits 190 m³ verarbeitet.

Die Betriebserfahrungen mit der Anlage PAMELA waren sehr gut. Ihre Verfügbarkeit lag im Mittel bei 90 - 95%. Bis zum Sommer dieses Jahres wird sie 3 Jahre in Betrieb sein. Die Abgasanlage erreichte mit Werten bis zu 10^{13} und darüber Dekontaminationsfaktoren, die weit über den in der Betriebsgenehmigung geforderten lagen. Trotz einiger Probleme, die nachfolgend noch kurz beschrieben werden, ist die Gesamtbilanz des Betriebes ausgesprochen gut.

Die weiteren Arbeiten des INE zur Verglasungstechnik konzentrieren sich auf

- die Erhöhung des Durchsatzes von gegenwärtig ca. 25 l Abfalllösung pro Stunde auf den für Wackersdorf erforderlichen Wert von 72 l/h und
- die Umsetzung der bei inaktiven Versuchen und beim aktiven Betrieb gemachten Erfahrungen.

Die Durchsatzerhöhung auf 72 l/h und mehr wurde im Jahr 1987 mit der Verglasung von 80 m³ simulierter Abfalllösung in 1300 Betriebsstunden erstmals erfolgreich demonstriert.

Zur Klärung und Lösung des wichtigsten der bisher beobachteten Probleme, der Absetzung von Edelmetallen im keramischen Schmelzer, wurden verschiedene Arbeiten durchgeführt. Bei inaktiven Versuchen und bei der Verglasung des LEWC in der Anlage PAMELA wurde eine starke Akkumulation der Edelmetalle beobachtet. In der PAMELA betrug sie z.B. ca. 65%. Es bildete sich eine etwa 5 cm dicke Glasschicht mit einem Edelmetallgehalt von annähernd 10 Gewichtsprozent. Allerdings kam es bei der nachfolgenden Verglasung des sog. HEWC mit seinem sehr geringen Edelmetallgehalt zu keiner weiteren Akkumulation mehr, möglicherweise sogar zu einem geringfügigen Austrag von Edelmetallen.

Die stark mit Edelmetallen angereicherten Glasschmelzen zeigen zwei wichtige Eigenschaftsänderungen. Sie haben eine höhere Viskosität als edelmetall-arme oder -freie Glasschmelzen, wodurch ihr Ausfließen erschwert wird. Ihre erhöhte elektrische Leitfähigkeit führt zu einer ungenügenden Aufheizung, was eine Verringerung der Ausdampfleistung und damit des Durchsatzes bewirkt.

Um Edelmetallanreicherungen künftig zu vermeiden, wurde inzwischen ein neuer Schmelzer mit einem allseitig um 45° geneigten Boden gebaut. Diese Neigung sollte nach den bisherigen Kenntnissen ausreichen, um auch edelmetallhaltige Glasschmelzen zum Ausfließen zu bringen. Versuche mit einem entsprechenden Laborschmelzer zeigten auch nach 5 Monaten Betriebszeit

einen 1st vollständigen Austrag der Edelmetalle. Zur Demonstration der Wirksamkeit der 45°-Bodenneigung im technischen Schmelzer ist für das zweite Quartal 1988 ein Großversuch zur Verglasung einer edelmetallhaltigen Abfalllösung geplant. Dabei sollen in einem mehrwöchigen Betrieb ca. 30 m³ einer simulierten Abfalllösung mit einem Gehalt von 73 kg Ru, 17 kg Rh und 63 kg Pd verlast werden.

Der Bau des technischen Schmelzers mit einer allseitigen Bodenneigung von 45° ist abgeschlossen. Konstruktion und Errichtung stellten hohe Anforderungen, konnten jedoch erfolgreich durchgeführt werden. Die ersten Inbetriebnahmetests verliefen zufriedenstellend. Darüber hinaus wurden an der Anlage und ihrer Peripherie eine Reihe weiterer Verbesserungen und Vereinfachungen vorgenommen.

Damit läßt sich feststellen, daß sich das im INE entwickelte Verfahren zur Verglasung hochaktiver Abfälle in einem keramischen Schmelzer im Ganzen betrachtet sehr gut bewährt hat. Zwar gab es im Laufe des über 2 1/2-jährigen aktiven Dauerbetriebes einige Schwierigkeiten, doch haben diese weder den Betrieb noch das Prinzip in Frage gestellt. Mit den inzwischen vorgenommenen Verbesserungen sollten diese Schwierigkeiten beseitigt sein. Deshalb ist die Annahme berechtigt, daß die für Wackersdorf in Entwicklung befindliche zweite Schmelzergeneration ihre Aufgabe noch besser erfüllen wird, als die bereits sehr erfolgreiche Anlage PAMELA in Mol.

Mit diesem Ausschnitt aus den Arbeiten der letzten zwei Jahre wird ein Einblick gegeben in das Arbeitsprogramm des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik. Es ist darauf ausgelegt, die Vorgänge bei der Behandlung radioaktiver Abfälle soweit zu verstehen, daß die Verfahren optimiert werden können. Die Untersuchungen zum Verhalten der radioaktiven Abfälle unter Zwischenlager-, Transport- und Endlagerbedingungen liefern die Ausgangsdaten für die entsprechenden Sicherheitsbetrachtungen. Daneben werden Beiträge geleistet zur Weiterentwicklung der gegenwärtigen Behandlungsverfahren, aber auch Arbeiten für die Entwicklung neuer Verfahren und Konzepte.

Literaturverzeichnis

- [1] Krause, H.
Neuere Ergebnisse aus den F&E-Arbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik. Sammlung der Vorträge anlässlich des 6. Statusberichts des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am 13./14. März 1986, KfK 4177 (April 1987) S. 68-80.
- [2] Köster, R.; Rudolph, G.
Das Gleichgewichtskonzept - Ein neuer Ansatz zur Abschätzung der Langzeit-Radionuklidfreisetzung aus einem Endlager für radioaktive Abfälle. KfK 4406, 1988.
- [3] Kim, J.I.; Treiber, W.; Lierse, Ch.; Offermann, P.
Solubility and colloid generation of plutonium from leaching of a HLW glass in salt solutions. Mat. Res. Symp. Proc. Vol.44, p. 359-68, (1985) Materials Research Society.
- [4] Vejmelka, P.; Köster, R.; Rudolph, G.
Source term evaluation for actinide elements in the system ILW-cemented waste form/salt brines. International Symposium on Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes. Stockholm, Sweden 16-20 May 1988, IAEA-SM-303-41P.
- [5] Krause, H.
R&D Activities at KfK/INE on a Waste Management System for the Fast Breeder Fuel Cycle. International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management "RECOD 87" Paris, August 23-27, 1987. Proceedings Vol. 4, p. 1619-28.
- [6] Wieczorek, H.; Oser, B.
Development and active demonstration of acid digestion of plutonium-bearing waste. Spectrum '86, Proceedings of the American Nuclear Society International Topical Meeting Waste Management and Decontamination and Decommissioning. September 14-18, 1986, Niagara Falls, N.Y., USA, p. 475-85
- [7] Gompper, K.; Kunze, S.; Eden, G.; Loesch, G.; Zemski, C.
Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittelaktiven wässrigen Abfallösungen. EUR-10893-DE (1986).
- [8] Loida, A.; Schubert, G.
Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung alphahaltiger Abfälle in einer keramischen Matrix. EUR-9452-DE (1985).
- [9] Gompper, K.; Kunze, S.
Fällung als Schritt zur Konditionierung von mittelaktiven flüssigen Abfällen. PWA-Statusbericht, März 1988, KfK-Bericht (in Druck).
- [10] Kelm, M.; Pentinghaus, H.; Oser, B.
Chemische Vorgänge bei der Verglasung von HAWC: Untersuchungen mit Hilfe eines flüssiggespeisten Laborschmelzers. PWA-Statusbericht, März 1988, KfK-Bericht (in Druck).

- [11] Höhle, G.; Weisenburger, S.; Tittmann, E.; Wiese, H.
High level liquid waste vitrification technique in a ceramic-lined electric glass melter. Nuclear Energy of Today and Tomorrow; 4th Intern. ENS/ANS Conf. and 9th Foratom Congress, Geneva, CH., June 1-6, 1986. Transactions, Bern: ENS, 1986 - Vol. 4 - p. 633-640.

- [12] Grünwald, W.; Koschorke, H., Roth, G.
Development of an HLLW melter to large scale industrial application. Spectrum'86; American Nuclear Society International Topical Meeting Waste Management and Decontamination and Decommissioning, September 14-18, 1986, Niagara Falls, NY, USA, p. 1002- .

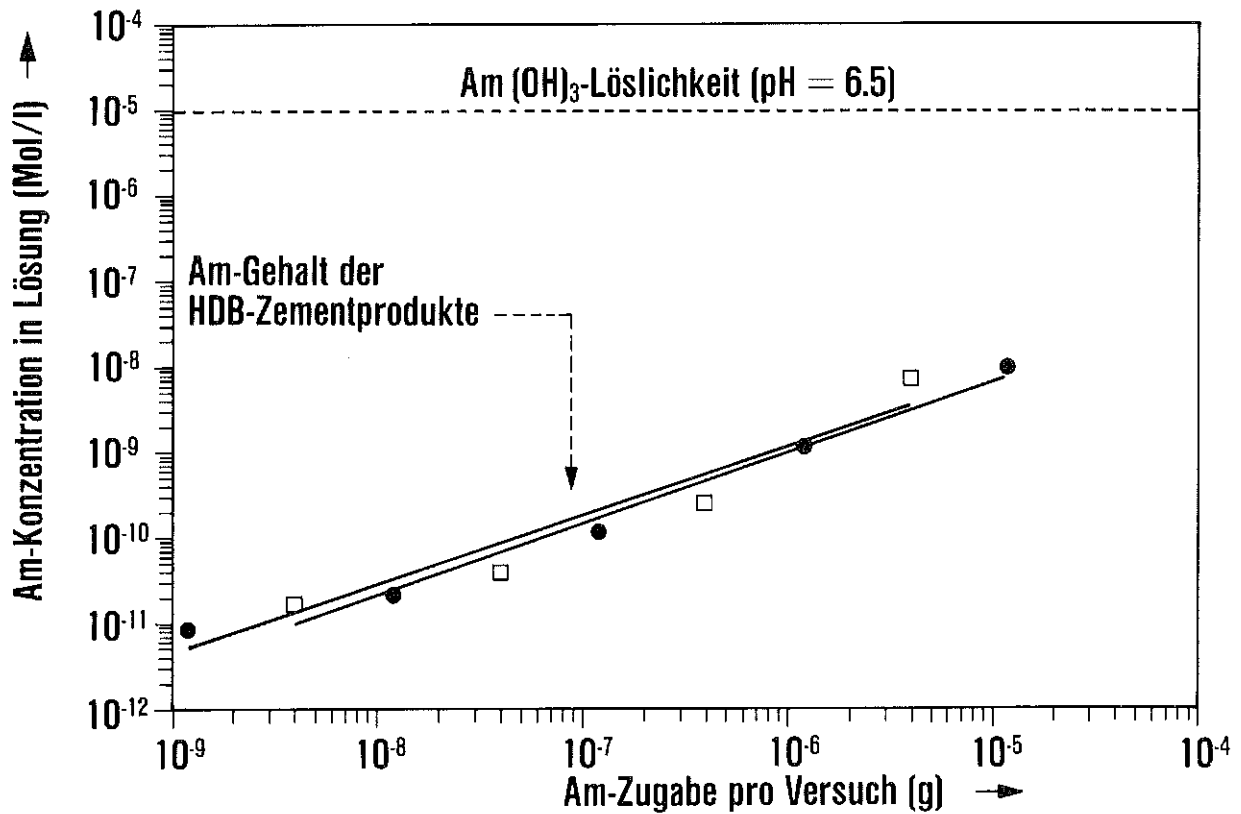


Abb. 1 Adsorptionsgleichgewicht für Americium im System Zementprodukt/Q-Lösung

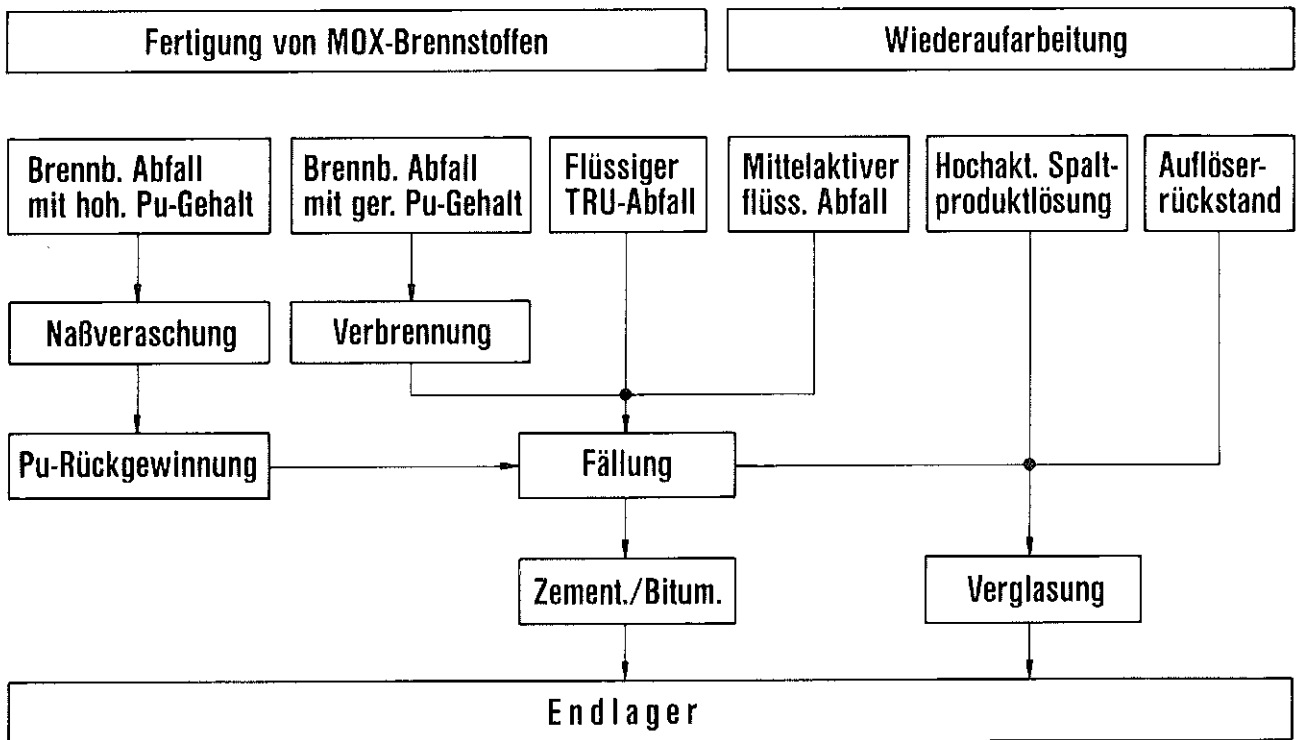
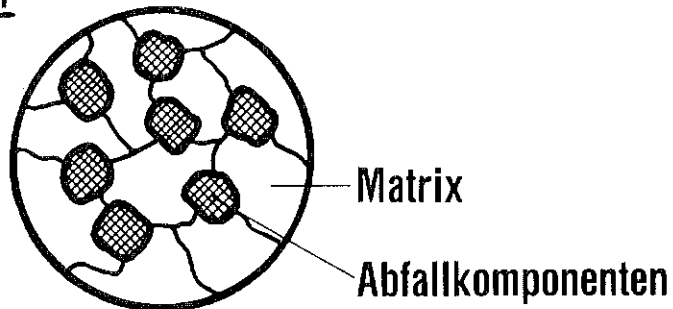


Abb. 2 Behandlungssystem für TRU-Abfälle mit chemischer Fällung und Verglasung der Radionuklide

Mikrostruktur



Phasenbestand

Matrix (70 - 80 Gew.-%)

- Korund (Al_2O_3)
- Mullit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$)
- Nephelin (NaAlSiO_4)
- Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Abfall (20 - 30 Gew.-%)

- Metalle : Rh, Pd
- Oxide : $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, Am_2O_3 , ZrO_2 , RuO_2
- Silikate : CaAlSiO_4 , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
 ZrSiO_4
- Mobydate: CaMoO_4

Abb. 3 Komposite Keramikprodukte

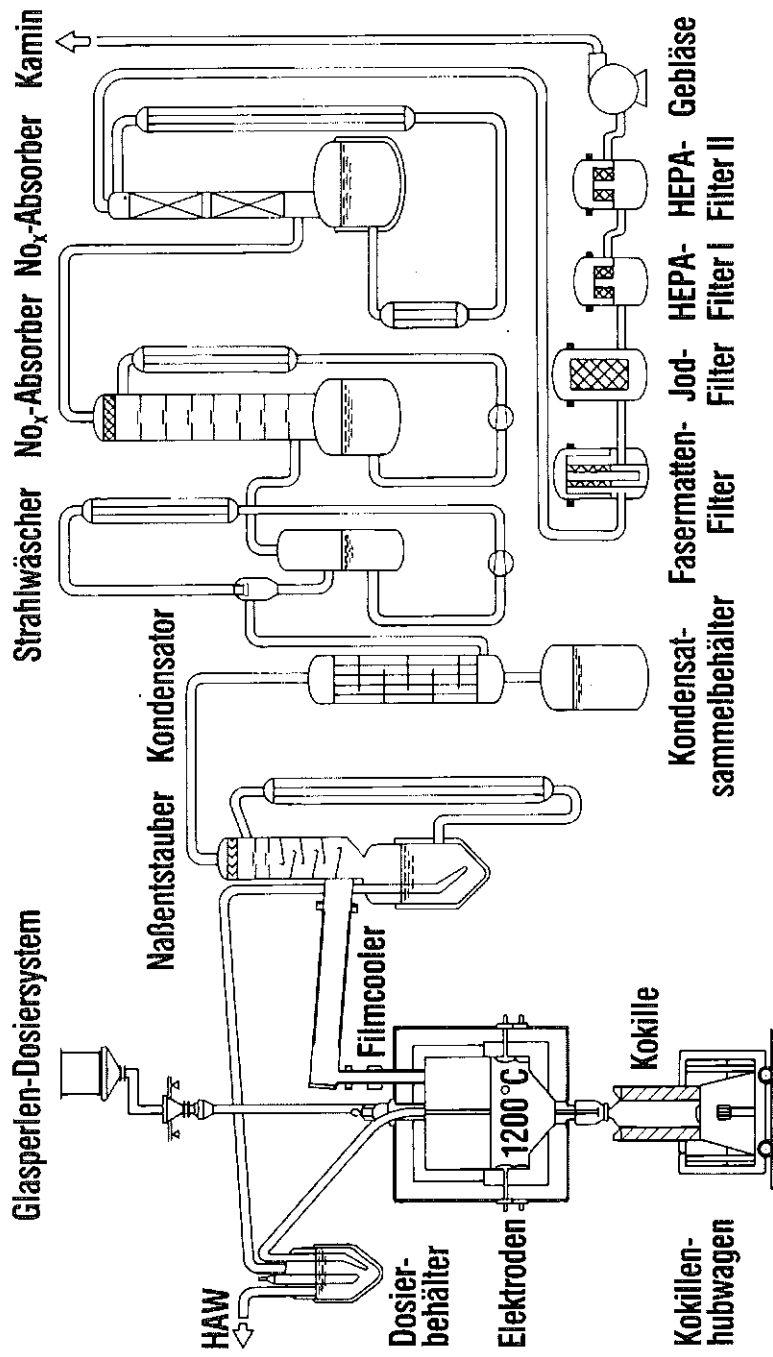


Abb. 4 Anlage zur Verglasung hochaktiver Spaltproduktlösungen

Tabelle 1: Konzentration von Pu, Am und Np im System MAW-Zementprodukt/
NaCl-Lösung bei Raumtemperatur (2 g Produkt, 30 ml Lösung)

Nuklid	Dotierung (g)	Konzentration (Mol/l)
Pu	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$
	$9,7 \cdot 10^{-4}$	
	$9,7 \cdot 10^{-5}$	
	$9,7 \cdot 10^{-6}$	
	$9,7 \cdot 10^{-7}$	
Am	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
	$1,2 \cdot 10^{-8}$	
	$1,2 \cdot 10^{-9}$	
Np	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-8} *$
	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
	$1,7 \cdot 10^{-6}$	

* Nachweisgrenze

Statusbericht 1988
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, 15. - 16. März 1988

Innerhalb des wissenschaftlichen Programms des IRCH nehmen die Arbeiten zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung einen breiten Raum ein wie aus der Abb. 1 ersichtlich, wo die PWA relevanten Arbeitsgebiete umrandet dargestellt sind. Ein Vergleich dieser Vorhaben mit denen, die wir in früheren Statusberichten vorgestellt haben, läßt aber auch erkennen, daß diese Arbeiten in den letzten zwei Jahren, das ist der Zeitraum, über den hier berichtet werden soll, eine deutliche Verlagerung von der Verfahrenstechnik und Prozeßchemie hin zu der Prozeßanalytik und Analytik im allgemeinen erfahren haben, wobei die letztere auch Werkstoffuntersuchungen mit einschließen soll.

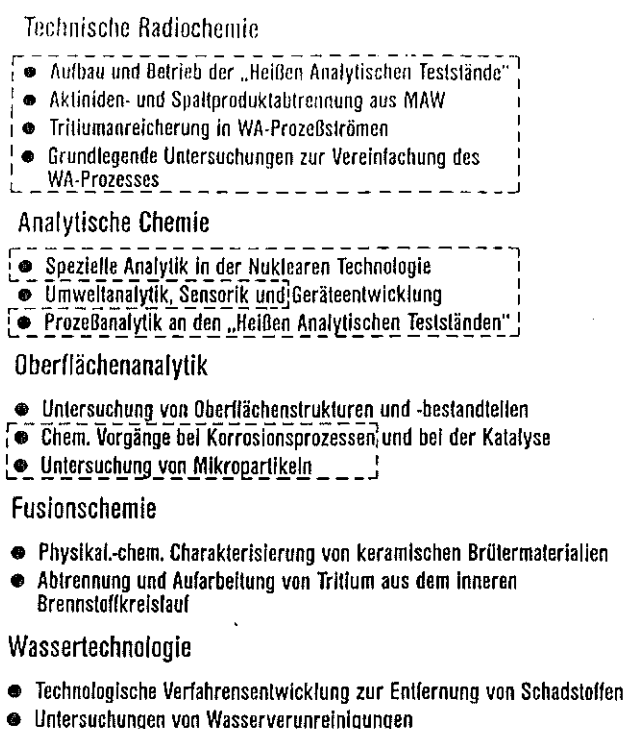


Abb. 1 Programm des IRCH

Zunächst sollen daher die analytischen Arbeiten im IRCH diskutiert werden. Es empfiehlt sich dabei die bewährte Aufgliederung beizubehalten in die vier Bereiche: "Spezielle Analytik," die "Entwicklung analytischer Techniken" die "Oberflächenanalytik" und schließlich die "Prozeßanalytik". Im letzteren Falle liegt das Schwergewicht ganz eindeutig auf der Entwicklung und Erprobung von In-line-Instrumentierung für den Einsatz zur Prozeßkontrolle und als Überwachungs-instrumente in Wiederaufarbeitungsanlagen.

Aus den zahlreichen Arbeiten in der **Speziellen Analytik** sollen diesmal nur zwei hervorgehoben werden. Das sind einmal die Arbeiten zur **Waste-Charakterisierung** und zum anderen die **Untersuchungen der Feed-Klärschlämme oder Nachfällungsprodukte**, die bei der Auflösung bestrahlter LWR-Brennstäbe entstehen (s. auch Vortrag Dr. Mainka und Mitarbeiter: Jod-Analyse in Wastelösungen).

Eine **Waste-Charakterisierung** vor dem Verfestigungsprozeß ist notwendig, um einmal aus Gründen der Kernmaterialüberwachung (Spaltstoffflußkontrolle) den Kernbrennstoffgehalt im Abfall zu ermitteln, zum anderen ist die Kenntnis der Zusammensetzung eine wichtige Voraussetzung zur Beurteilung der verfestigten Proben und deren Verhalten während der Endlagerung. Unter Einsatz einer Reihe von Methoden, die zum Teil erst kürzlich für diese Aufgabe im IRCH entwickelt wurden, wie z. B. der Ionenchromatographie und der ICP-AES, die in einer heißen Zelle inkorporiert ist, konnte gezeigt werden, daß die Zusammensetzung des LAW und MAW Konzentrats, wie sie in der HDB zur Verarbeitung kommen, sehr ähnlich ist. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wo die Zusammensetzung in mg/g für die einzelnen

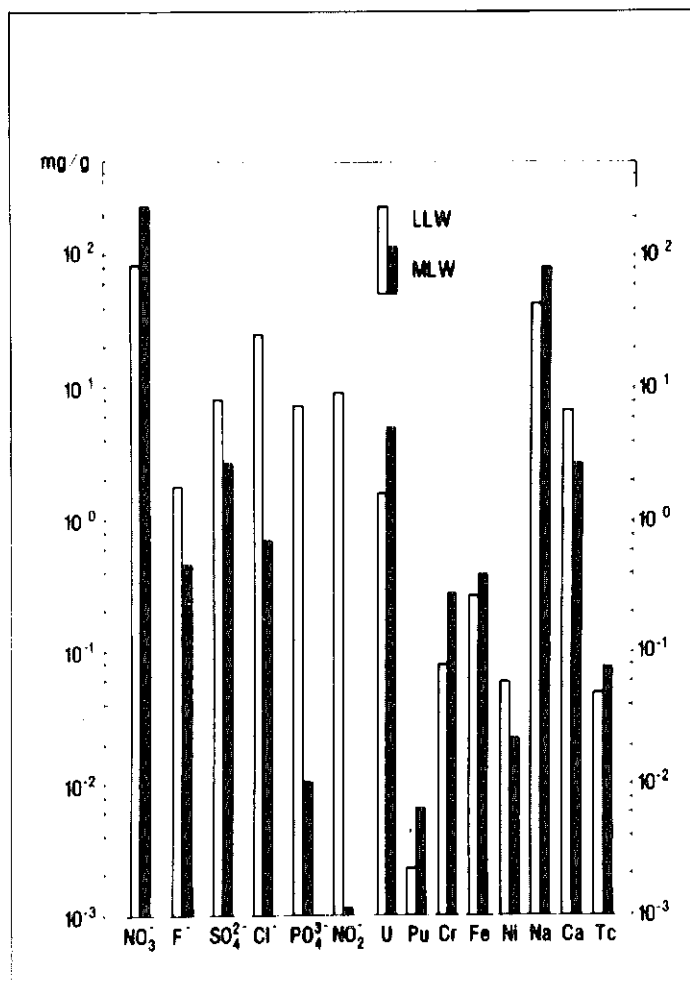


Abb. 2 Chemische Zusammensetzung der LAW- und MAW-Konzentrate

Bestandteile aufgetragen ist, sind Abweichungen von mehreren Größenordnungen lediglich bei den Anionen Cl^- , PO_4^{2-} und NO_3^- zu beobachten. Auch die Pu-Isotopenzusammensetzung, wie in Abb. 3 gezeigt, unterscheidet sich in diesen Proben nur unwesentlich. Einer gemeinsamen Weiterverarbeitung der LAW und MAW Konzentrate sollte aufgrund dieser Ergebnisse nichts im Wege stehen.

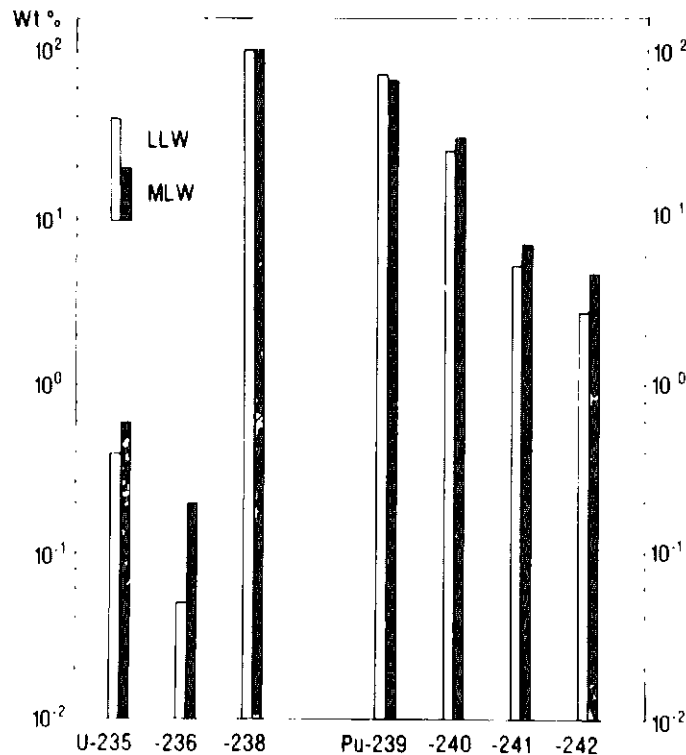


Abb. 3 Isotopenzusammensetzung von Uran und Plutonium in LAW- und MAW-Konzentraten

Interessant ist ferner, daß in keiner dieser LAW oder MAW Lösungen das EDTA-Anion nachgewiesen werden konnte, obwohl man die Anwesenheit dieser Verbindung, die häufig zur Dekontaminierung von Oberflächen etc. verwendet wird, in diesen Lösungen erwarten sollte. Dieser zunächst etwas überraschende Befund fand in weiteren Untersuchungen seine Erklärung darin, daß sich EDTA in Gegenwart kleiner Mengen an Uran, und alle diese Lösungen enthalten Uran, zum HEDTA abgebaut wird, das jedoch ebenfalls als Komplexbildner für Schwermetalle auftritt. Will man die Gefahr der Mobilisierung von Schwermetallen durch Bildung wasserlöslicher Komplexe im Abfall restlos ausschließen, so muß man, wie ebenfalls in diesen Arbeiten gezeigt wird, durch UV-Bestrahlung diese Komplexbildner zerstören durch vollständigen Abbau zum CO_2 .

Bisher konnte man davon ausgehen, daß mit der Spezifizierung der Abfall-Lösungen die Aufgabe des Analytikers auf diesem Gebiet abgeschlossen. Die Ereignisse der letzten Wochen haben jedoch den Analytiker eines besseren belehrt. So ergab sich für die Analytiker des IRCH im Zuge der weithin bekannten Vorfälle bei der Transnuklear die **Aufgabe, konditionierte Abfallgebinde auf ihren Plutoniumgehalt zu untersuchen.** Pu in Zementproben zu bestimmen und noch dazu im Nanogramm-Bereich, gehört sicher nicht zu den alltäglichen Aufgaben unserer Analytiker. Es war deshalb nötig, eine völlig neue Methodik dafür zu entwickeln; die einzelnen Analysenschritte, wie z. B. den Aufschluß der Proben und die zahlreichen Extraktionsschritte auf ihre Ausbeuten zu untersuchen, bevor der Pu-Gehalt der Probe mittels alpha-Spektrometrie exakt ermittelt werden konnte. Das Analysenschema für die alpha-spektrometrische Pu-Bestimmung, das in Abb. 4

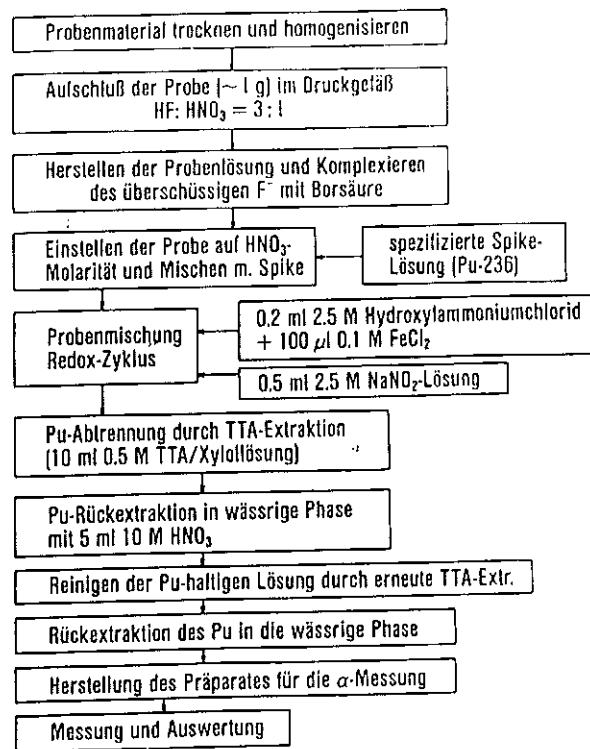


Abb. 4 Analysenschema für die alpha-spektrometrische Pu-Bestimmung in Zementproben

wiedergegeben ist, wird sicher den Eindruck vermitteln, daß es sich hierbei keineswegs um eine triviale Aufgabe handelt. Die Untersuchungen konnten jedoch in bemerkenswert kurzer Zeit zum Abschluß gebracht werden. Die Ergebnisse zeigten, daß in keinem der untersuchten Abfallgebinde mehr als 2.8 mg Pu pro 200 l Faß vorlagen.

Der zweite Aspekt, der ebenfalls Gegenstand langjähriger Untersuchungen ist, betrifft die Arbeiten zur **Charakterisierung der bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten LWR-Brennstäben auftretenden Lösungsrückstände oder Nachfällungen.**

Die erste Reihe von Untersuchungen umfaßte die Charakterisierung von FKS Proben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Ein Vergleich der Analysendaten, die sich bei der Untersuchung realistischer Proben, die bei der Verarbeitung von KWO Brennstäben in der WAK anfielen, mit dem Referenzkonzept, das auf Auflösungsexperimenten der DWK im Labor-Maßstab beruht, ist in Abb. 5 wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß bei Uran und Plutonium eine gute

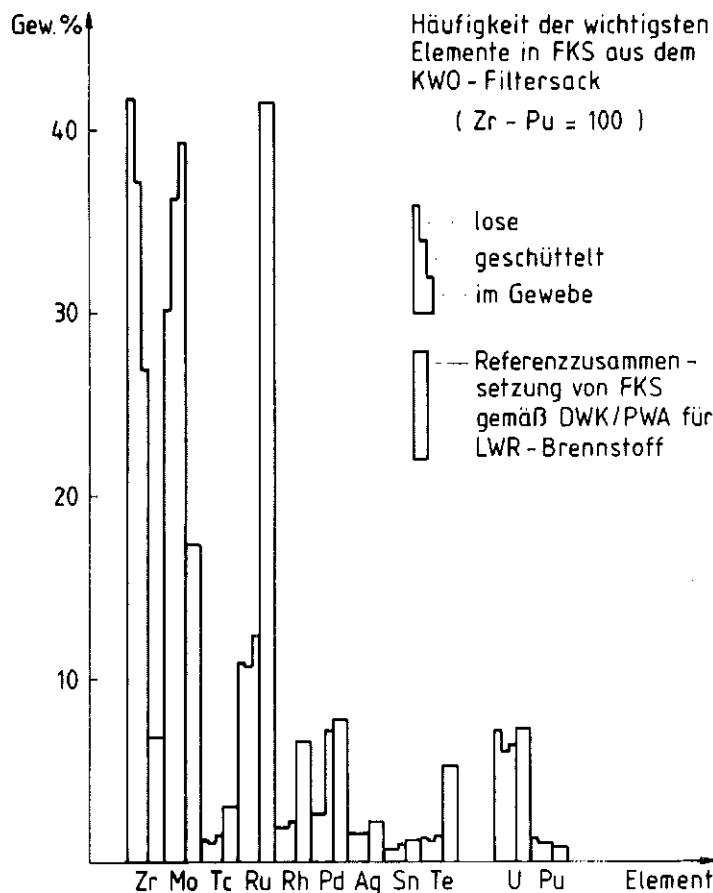


Abb. 5 Zusammensetzung von WAK Feedklärschlämmen

Übereinstimmung besteht, daß bei einigen Elementen aber deutliche Unterschiede auftreten. So zeigt es sich beispielsweise, daß die Elemente Zr und Mo in den WAK Proben einen wesentlich höheren Anteil ausmachen, während Ru im Vergleich entschieden niedriger liegt. Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht geklärt, könnte aber mit unterschiedlichen Löse- oder Probenahmenstrategien in Verbindung gebracht werden.

Die grundsätzliche Bedeutung der Untersuchung der Rückstände liegt darin, daß die genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung Anhaltspunkte dazu geben kann, wie durch eine geänderte Prozeßführung das Auftreten dieser unerwünschten und den weiteren Prozeßablauf störenden Rückstände weitgehend verhindert werden kann.

Bisherige Untersuchungen wurden einmal, wie gerade diskutiert, mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie durchgeführt. Diese gaben Aufschlüsse über die bulk Zusammensetzung der Proben, während zum anderen Untersuchungen mit der Mikrosonde im IMF oder mittels der Rasterelektronenmikroskopie an der TU München erste Aussagen zur Größenverteilung und der chemischen Zusammensetzung der Mikropartikel, aus denen sich der FKS zusammensetzt, erlaubten. Bisher nicht oder nur unbefriedigend gelöste analytische Probleme sind hierbei der quantitative Nachweis von Elementen niedriger Ordnungszahl ($Z < 24$), d. h. leichter als Chrom, und der Nachweis des chemischen Zustands (Speziation) der verschiedenen Komponenten im FKS.

Zur Lösung dieser Fragen wurden im IRCH **oberflächenanalytische Techniken wie ESCA und Auger Elektronen Spektrometrie** eingesetzt. Wegen der erheblichen Radioaktivität dieser Proben und auch um eine unnötige Kontamination des Spektrometers zu vermeiden, wurde der in Indium eingepreßte FKS zunächst in einer separaten Präparationskammer vorbehandelt. Diese ist in einer Glove-box untergebracht (Abb. 6). Die weitgehend zur Messung vorbereitete Probe wird dann mittels eines speziell konstruierten UHV Transfergefäßes in das eigentliche Spektrometer, das in Abb. 7 wiedergegeben ist, eingeschleust. Es versteht sich von selbst, daß diesen Untersuchungen von hochradioaktivem Material zahlreiche, und dabei auch sehr zeitaufwendige Untersuchungen mit simulierten FKS vorangingen. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den zwei bisher untersuchten Proben lassen eine quantitative Ermittlung einer Reihe leichterer Elemente im FKS wie in Abb. 8 dargestellt, wo ein ESCA Spektrum einer aktiven Probe wiedergegeben ist, möglich erscheinen. In dieser Abbildung erkennt man z. B. sehr schön den P-peak. Wir hoffen, in Zukunft durch Optimierung der experimentellen Bedingungen auch zu definitiven Aussagen über die chemische Speziation verschiedener Komponenten zu gelangen. Bei allen Untersuchungen mit der ESCA-Technik muß man jedoch in Betracht ziehen, daß der auf die Probe auffallende Röntgenstrahl einen Durchmesser von ca. 0.8 cm hat und damit die erhaltenen Ergebnisse nicht die

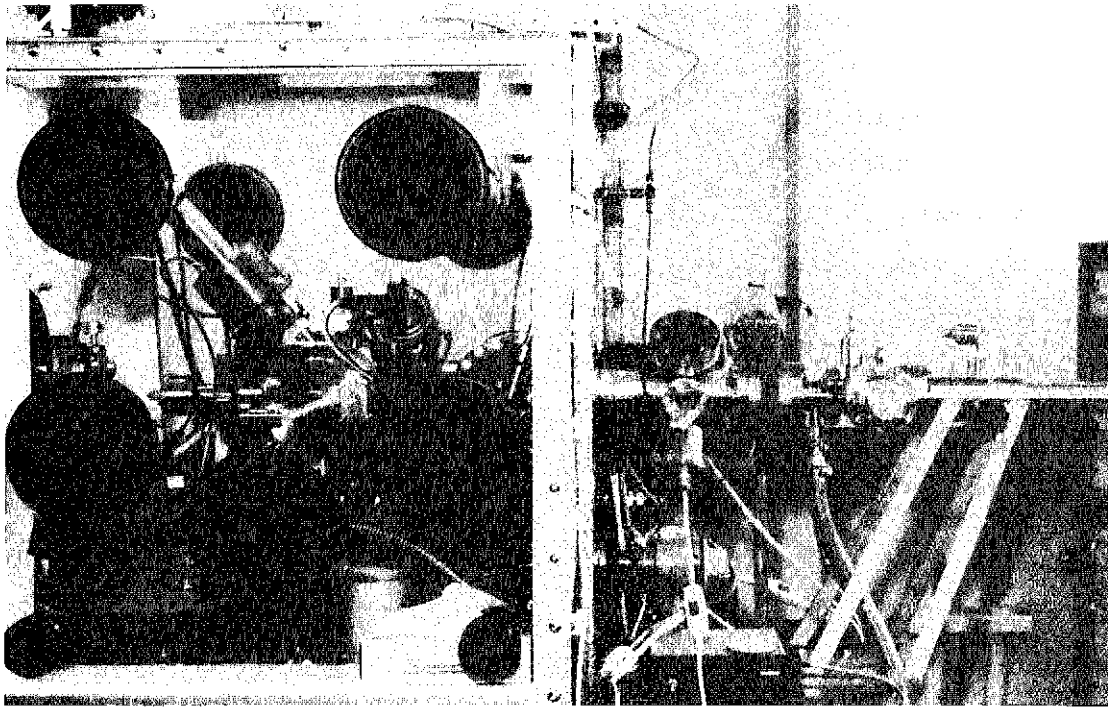


Abb. 6 Ansicht der Präparationskammer für die Vorbereitung von radioaktiven Proben für ESCA/AUGER Untersuchungen

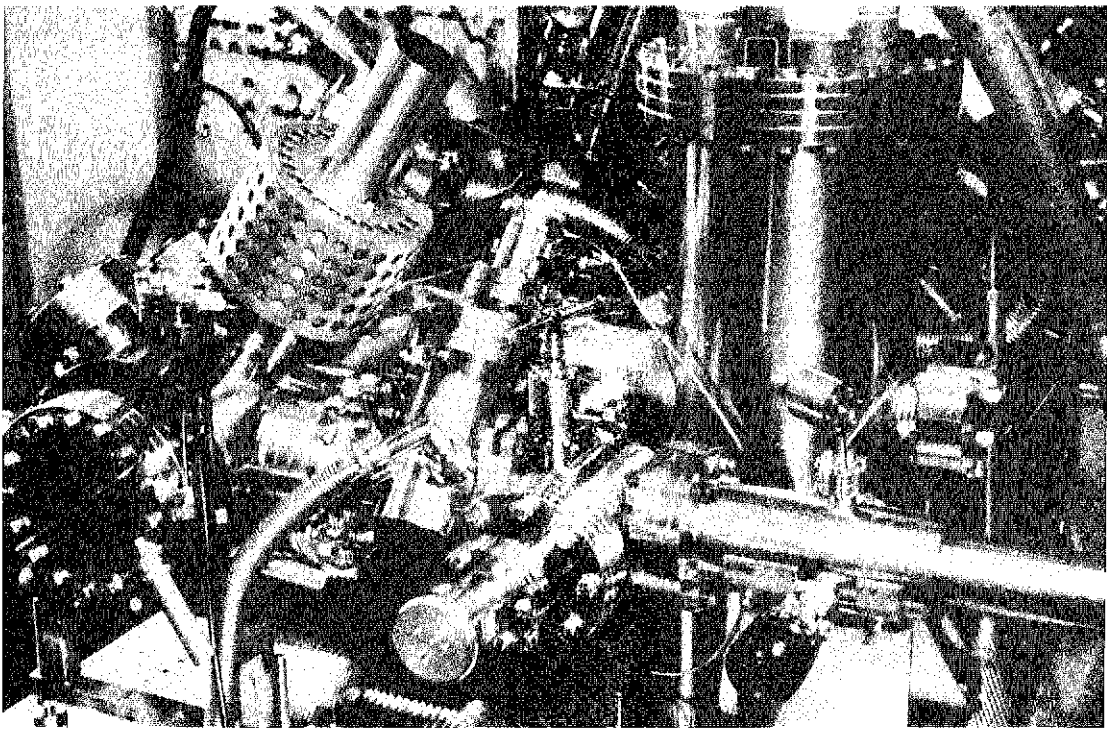


Abb. 7 Teilansicht eines ESCA-Spektrometers

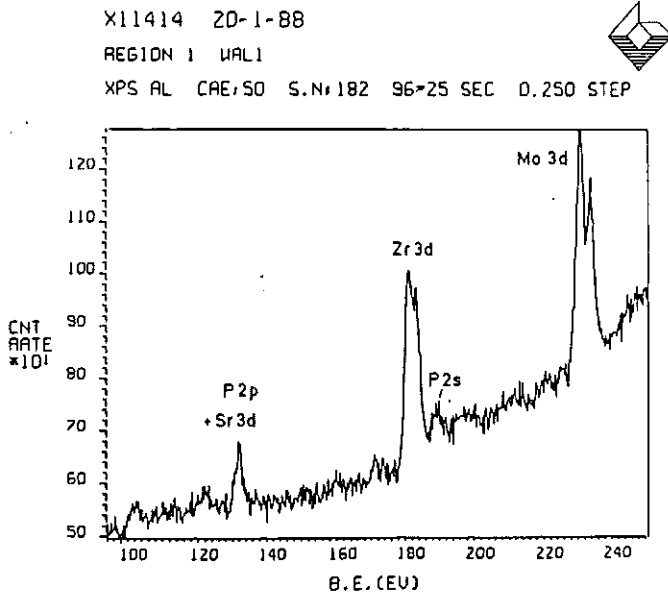


Abb. 8 ESCA-Spektrum einer Feedklärschlamm-Probe

chemische Zusammensetzung von einzelnen Mikropartikeln wiedergeben. Eine wesentliche Verbesserung erhoffen wir uns durch den Einsatz einer "small spot" ESCA, wo der Durchmesser des Röntgenstrahls auf 150 μm reduziert werden kann. Bei der Verwendung der Augerelektronenspektrometrie dagegen kann der anregende Elektronenstrahl noch wesentlich besser fokussiert werden (Durchmesser kleiner als 1 μm), jedoch wird eine Interpretation der Ergebnisse, soweit es den chemischen Zustand der Komponenten anbetrifft, durch die relative Unempfindlichkeit der gemessenen Auger Parameter gegenüber der chemischen Umgebung erschwert oder auch oft unmöglich gemacht. Es wird daher versucht werden, in Zukunft die ESCA-Auger Untersuchungen dieser Proben durch eine andere Methode zu komplementieren, nämlich mit Hilfe der **Laserramanspektroskopie**. Diese Technik war im IRCH bereits früher erfolgreich zur Charakterisierung von simulierten Nachfällungsprodukten eingesetzt worden. Der in Abb. 9 wiedergegebene Aufbau läßt das Mikroskop erkennen, durch dessen Linsensystem der Laserstrahl auf ein Mikropartikel fokussiert werden kann. Das gestreute Ramanlicht wird ebenfalls durch das Mikroskop in das Spektrometer zurückgeführt und dort analysiert. Der Laserstrahl kann bis auf ca. 1 μm Durchmesser fokussiert werden und erlaubt daher die gezielte Untersuchung von Mikropartikeln mit einem Durchmesser größer als 1 μm . Erste Untersuchungen von FKS Proben werden zur Zeit durchgeführt.

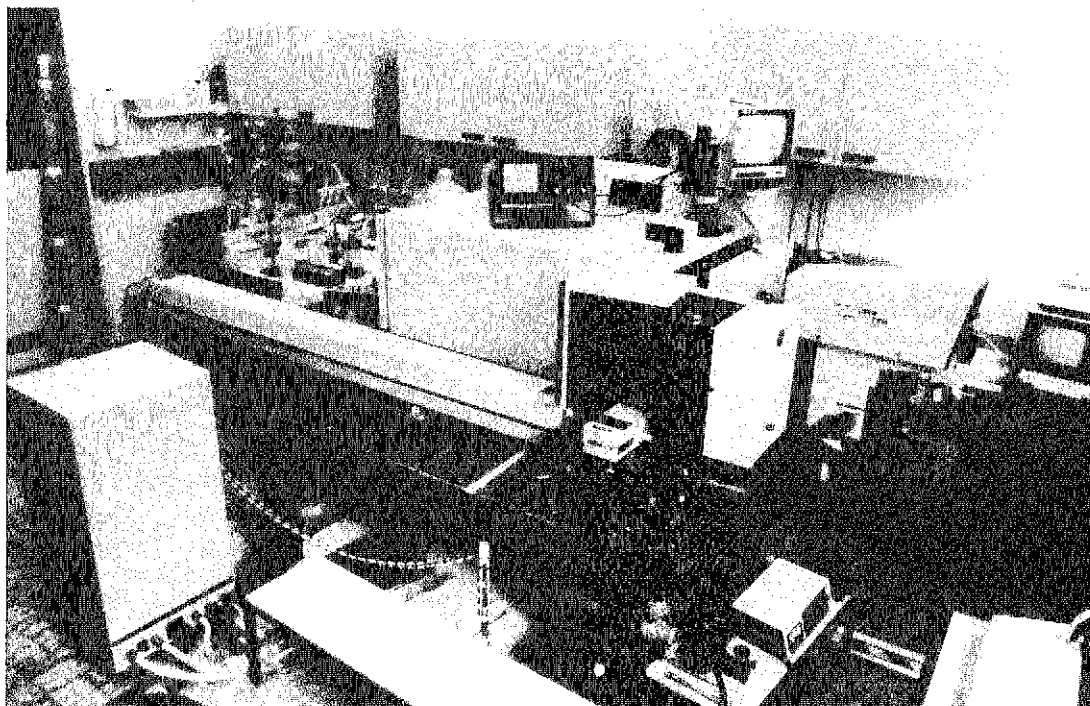


Abb. 9 Ansicht des Laser-Raman-Spektrometers mit Raman-Mikroproben

Die Tatsache, daß erst durch eine Kombination mehrerer analytischer Methoden schlüssige Aussagen über einen Mechanismus gemacht werden können, zeigte sich auch bei den **Korrosionsuntersuchungen des in der nuklearen Technologie häufig verwendeten Si-haltigen Stahls 1.4361**. Hier gelang es mit Hilfe **elektrochemischer radionuklidtechnischer und oberflächenanalytischer Techniken**, den Einfluß der verschiedenen Vorbehandlungsschritte auf die Oberflächenbeschaffenheit und damit auf das spätere Korrosionsverhalten des Stahls festzustellen. Ebenso war es möglich, insbesondere mit der Oberflächenanalytik, den Einfluß geringer Fluoridkonzentrationen in der Lösung auf die Stabilität der SiO_2 -Deckschicht des Stahls zu beurteilen.

Damit sind wir bereits bei der Diskussion der **Entwicklung moderner analytischer Methoden im IRCH** angelangt. Abb.10 soll noch einmal eine Übersicht der verschiedenen analytischen Techniken vermitteln, die in den letzten zwei Jahren im IRCH für den Einsatz in der nuklearen Technologie weiterentwickelt wurden. Einige davon wurden auf früheren Statusberichten ausführlich diskutiert, so wurden zum Beispiel die Vorzüge der **Zeitaufgelösten-Laserfluoreszenzspektrometrie** für den Nachweis geringster Mengen Uran (< 0.05 ppb) auf dem letzten Statusbericht herausgestellt. Bei den Versuchen, diese Technik auch für den Pu-Nachweis anzuwenden, zeigte es sich, daß Pu-Komplexe schlechte Fluoreszenz Eigenschaften aufweisen. Der Grund für dieses Verhalten, das übrigens charakteristisch ist für praktisch alle Transuranspezies, muß darin gesehen werden, daß diese Spezies ihre

- 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
- Neutronenmonitore zur Überwachung von Puls-Kolonnen als
Hafnium Monitor, Pu-Akkumulations Monitor, Monitor für die
Bestimmung der Konzentration spaltbaren Materials

Abb. 10 Entwicklungen in der Chemischen Analytik

Anregungsenergie nicht in Form von Photonen (Fluoreszenz) abgeben, sondern einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand bevorzugen, wobei die dabei freiwerdende Energie als Wärme auftritt.

Für einen solchen Fall bietet sich nun eine andere analytische Technik an, die gerade diesen strahlungslosen Übergang zur Grundlage hat. Das ist die **Photoakustische Spektroskopie**. Dabei wird eine gepulste Lichtquelle (Laser) benutzt. Als Folge der Absorption der Photonen durch die zu untersuchenden Spezies in der Lösung wird periodisch Wärme freigesetzt, die sich als Druckwelle in der umgebenden Lösung bemerkbar macht und mittels eines Druckaufnehmers registriert wird. Das Schema dieser Anordnung ist in Abb. 11 wiedergegeben.

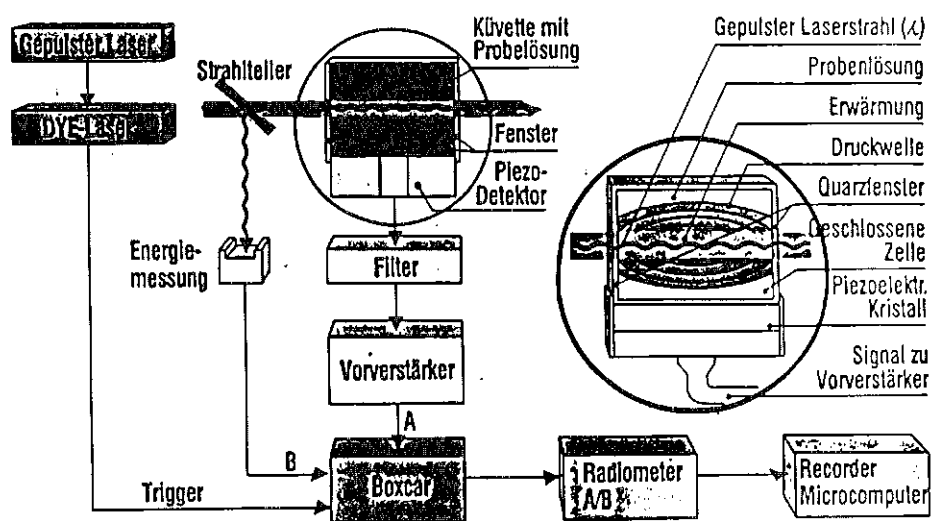


Abb. 11 Meßanordnung für Gepulste Photo-Akustische Spektroskopie

Photoakustik (PAS)	2×10^{-8} Mol/l
UV-Vis Spektroskopie	5×10^{-6} Mol/l
PAS/UV-Vis	250

Abb. 12 Nachweisgrenzen für Neptunium
(mit Komplexbildner PAR)

Typische, im IRCh erhaltene Ergebnisse mit Neptuniumlösungen sind in Abb. 12 zusammengefaßt. Man erkennt daraus, daß diese Technik, die noch keineswegs optimiert ist, mindestens um zwei Größenordnungen empfindlicher ist als konventionelle Spektralphotometrie. Sie läßt ebenso wie die letztere je nach Anregungswellenlänge eine separate Bestimmung der in den einzelnen Wertigkeitsstufen vorliegenden Spezies zu. Eine Modifikation dieser Technik, die jedoch die gleiche physikalische Grundlage hat, ist die sogenannte **"Thermische Linsen Methode"**, die zur Zeit auf ihre Eignung als in-line Technik für die Untersuchung von Abfallströmen getestet wird.

Auf dem letzten Statusbericht wurden bereits die Gründe erörtert, die zu der Erstellung einer Experimentieranlage im IRCH führten, den **"Heißen Analytischen Testständen"**, die erstmalig die Möglichkeit bieten werden, unter hochradioaktiven prozeßrelevanten Bedingungen neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der in-line Analytik und der Prozeßsteuerung zu erproben und zu optimieren. Der wichtigste Grund ist sicherlich darin zu sehen, daß der Einführung neuer prozeßanalytischer Verfahren in industriellen Anlagen eine längere Bewährungsphase unter realistischen Bedingungen vorgeschaltet sein muß. Eine Frage, die sich in diesem Zusammenhang aufdrängt, ist, können diese analytischen Entwicklungen, die noch eine solche längere Testphase vor sich haben, bei dem Betrieb der Wackersdorfer Wiederaufarbeitungsanlage ihre Berücksichtigung finden. Diese Frage kann ohne Einschränkung bejaht werden. Denn im Gegensatz zu verfahrenstechnischen Änderungen, Änderungen im Fließschema etc., erlaubt die in Wackersdorf zum Einsatz kommende FEMO-Technik in sehr einfacher Weise eine Nachrüstung der Prozeßkontrolle und Steuerung, so daß die jetzt laufenden oder anlaufenden analytischen Entwicklungen bei Bewährung eine echte Chance auf eine spätere Anwendung in der Wackersdorfer Anlage haben.

Das IRCH Programm im Bereich der "Heißen Analytischen Teststände" schließt nun die folgenden Schritte ein:

- Ertüchtigung der Heißen Zellen im IRCH
- Entwicklung der in-line Analytik
- Erstellung relevanter prozeßchemischer Kreisläufe und Einrichtungen
- Erprobung der Prozeßanalytik.

Die Fortschritte, die in den letzten zwei Jahren auf diesem Gebiet erzielt wurden, lassen sich dahingehend zusammenfassen: Die Ertüchtigung der Heißen Zellen ist praktisch abgeschlossen. Abb. 13 und 14 zeigen Vorder- und Rückseite der Heißen Zellen Anlage. Was noch aussteht, ist der Einbau der Zu- und Abluftanlagen für die Heißen Zellen. Er wird im Laufe des Sommers 1988 abgeschlossen sein. Der Innenausbau der Zellen, d. h. der Aufbau der verschiedenen Kreisläufe mit den dazugehörigen Verdampfern, Pulskolonnen, ist in vollem Gange. Der Beginn des inaktiven Betriebs der Anlage ist für Anfang 1989 vorgesehen.

Die parallel dazu verlaufenden **Entwicklungen der verschiedenen Analysetechniken, die für den in-line Betrieb vorgesehen sind**, konnten ebenfalls planmäßig vorangebracht werden. Im letzten Statusbericht wurde bereits auf die Kriterien für die Auswahl der Methoden eingegangen. Die **in-line Verfahren** sollten einmal eine **spürbare Entlastung des analytischen Betriebslabors** bewirken, durch eine **Verringerung des Arbeitsanfalls und der benötigten Arbeitszeit** und außerdem zu einer weiteren **Reduzierung der Strahlenbelastung der Mitarbeiter** führen, wobei als weiterer Vorteil noch die **real-time Information** anzuführen ist. Durch einen Vergleich mit den Unterlagen des WAK-Betriebslabors ergab sich, daß der größte Teil des Betriebsaufwand der Pu- und U-Analytik im schwach- und mittelaktiven Bereich zuzurechnen ist, wobei auch die Bestimmung der Wertigkeitsstufen von großer Bedeutung ist. Die Überlegungen des IRCH haben sich ferner an einer von PWA bei Battelle in Auftrag gegebenen Studie orientiert, die ebenfalls zu dem Schluß kam, daß in-line Instrumentierung bei einer WA an vielen Stellen im Betrieb zu erheblichen Verbesserungen in der Prozeßkontrolle und -steuerung führen wird. Die Vorstellungen des IRCH stimmen auch weitgehend mit den Ergebnissen dieser Studie, was den Stand der Entwicklung der in-line Technik anbetrifft, überein. Zu den technisch relativ ausgereiftesten Verfahren gehören sicherlich die **gamma-Spektrometrie, die Spektralphotometrie, die Neutronenmeßverfahren sowie die Röntgenfluoreszenzspektrometrie** (Abb. 15). Diese Techniken sollen auch in der ersten Phase an verschiedenen Orten des Testkreislaufs zum Einsatz kommen. Der Einsatz der Neutronenmonitore wird von Herrn Dr. Gantner an anderer Stelle in diesem Statusbericht ausführlich diskutiert werden. Zu den für die erste Phase vorgesehenen Instrumenten zählt auch eine Version des im Rahmen von TT im

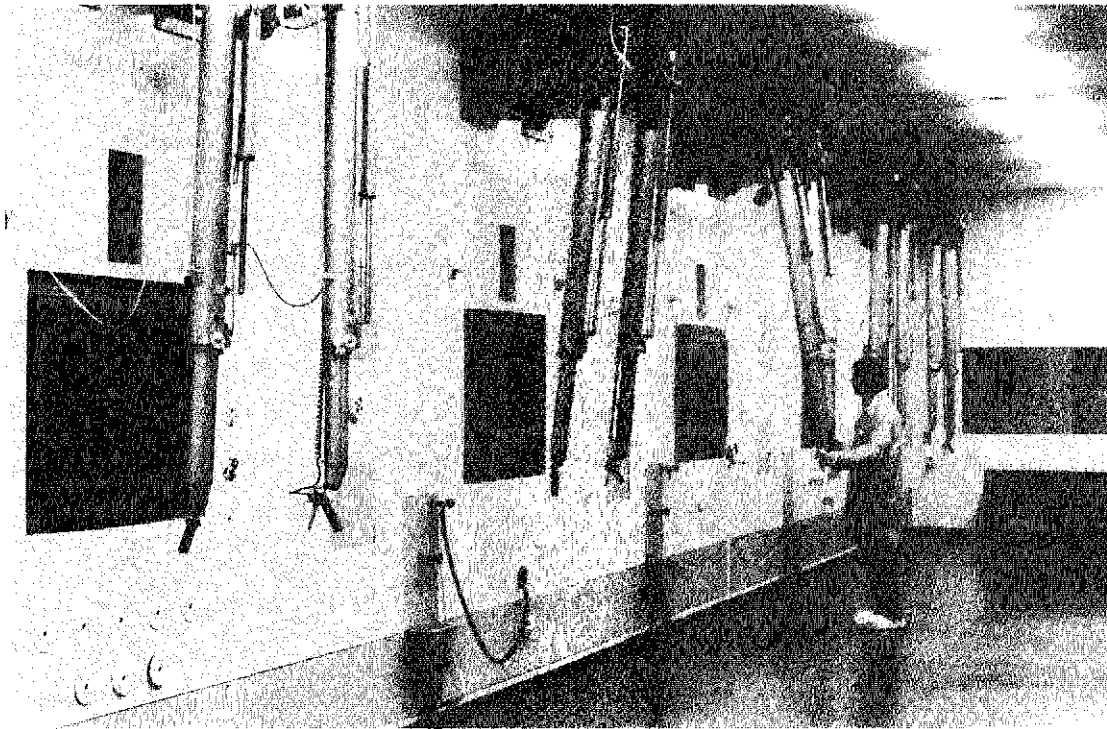


Abb. 13 Vorderseite der IRCH - Heißen - Zellen - Anlage

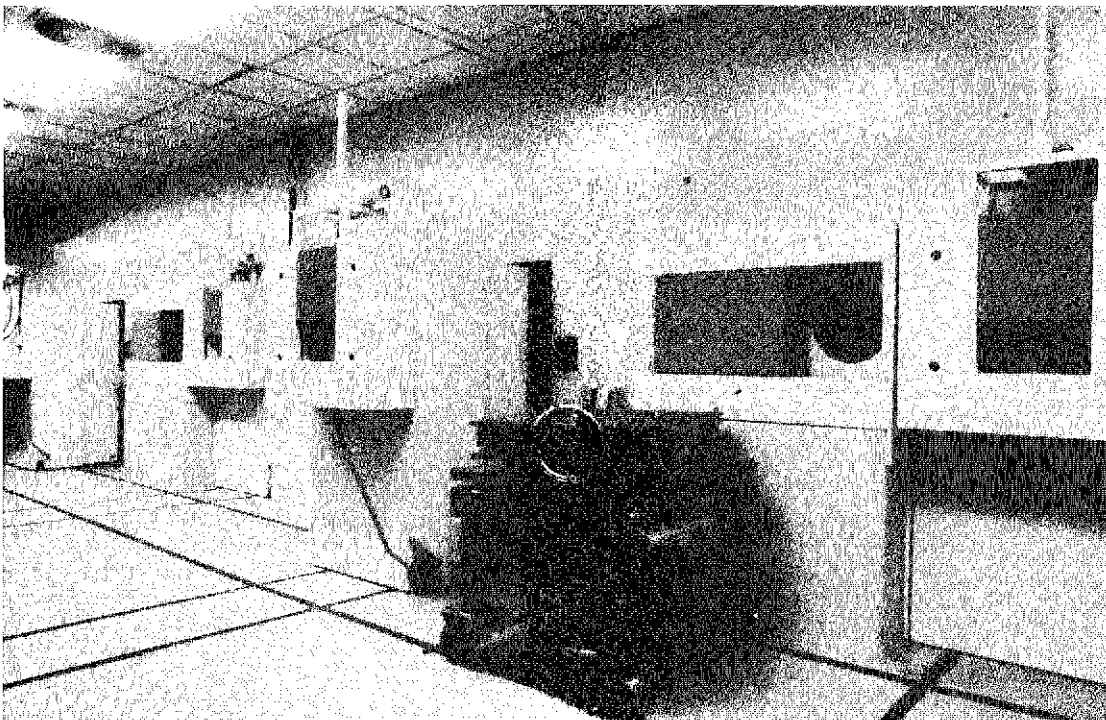


Abb. 14 Rückseite der IRCH - Heißen - Zellen - Anlage

- Gamma-Spektrometrie
- α -Monitore
- Neutronen-Meßverfahren
- Spektralphotometrie
- K-Kanten Densitometer
- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
- Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse mit Dioden-Array Detektoren
- Laser-Raman-Spektroskopie
- Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektrometrie
- Laser-Photoakustische Spektroskopie

Abb. 15 In-line Techniken

IRCH entwickelten **Interferenzfilter-Prozeßphotometer Spektran**. Dieses Meßsystem ist für die Bestimmung von U (und Pu) in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen in einer IBX Kolonne vorgesehen und wird zur Zeit kalt erprobt. Die Meßanordnung ist in Abb. 16 zu sehen. Die beiden Phasen, organisch und

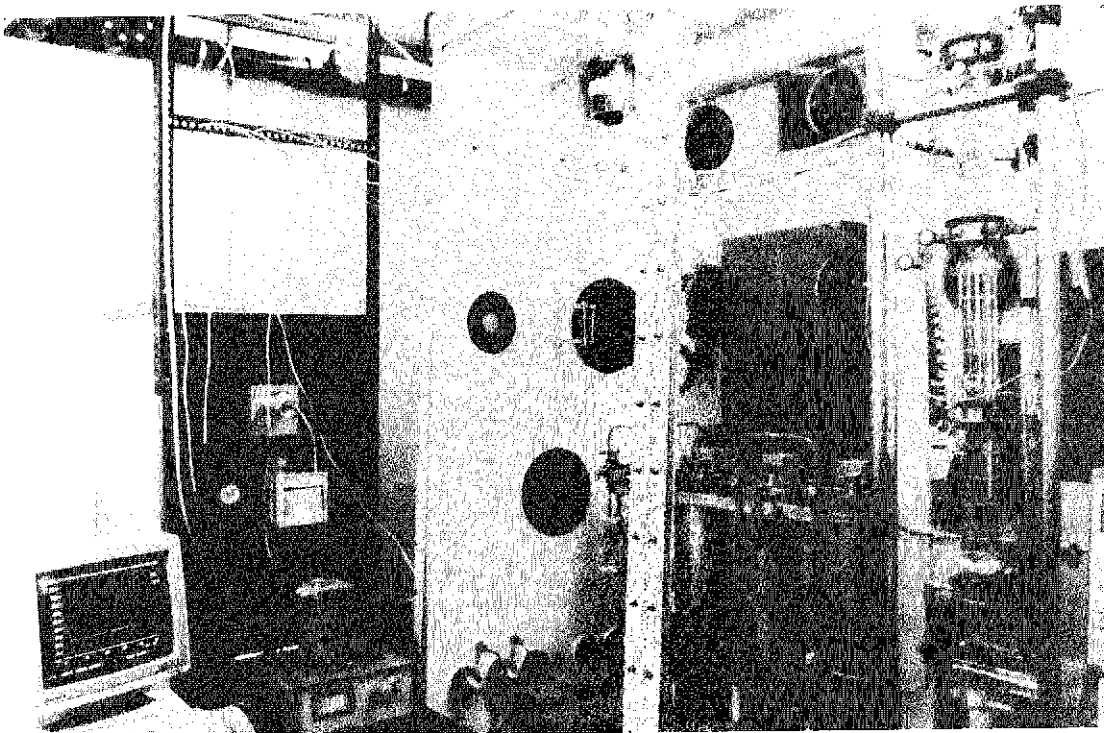


Abb. 16 Meßanordnung für die kalte Erprobung des Interferenzfilter-Prozeßphotometer Spektran für den In-line-Betrieb zur Bestimmung von Uran und Plutonium

wäßrig, werden in einem speziell konstruierten Phasenscheider kontinuierlich getrennt, in zwei Meßkreisen mit Hilfe der Lichtleitertechnik analysiert und wieder in die Kolonne zurückgeführt, ohne daß eine Störung in der Extraktion auftritt. Wie bereits erwähnt, ist die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ebenfalls eine Standardtechnik zur Bestimmung von U und Pu und anderer schwerer Metalle. Deshalb sollen auch zwei in der KfK entwickelte RFA Instrumente in dem Testkreislauf erprobt werden. Das ist zunächst das vom IK III entwickelte Hybrid Instrument, das auf dem Prinzip der energiedispersiven Detektion beruht und zum anderen das sich im IRCH in der Entwicklung befindliche Simultangerät, das die Bragg Anordnung mit den Vorzügen der hohen Auflösung einer wellenlängendispersiven simultanen Detektion vereint. Die Simultanregistrierung erfolgt, wie in Abb. 17 gezeigt, mit Hilfe eines neuartigen für Röntgenstrahlung sensitiven Diodenarraysystems. Dieses Prototyp Spektrometer, das sicher noch einer weiteren Optimierung bedarf, zeigt jetzt bereits eine Empfindlichkeit und Auflösung, die mit denen eines konventionellen sequentiellen RFA-Spektrometers vergleichbar sind.

In der zweiten Phase ist an die in-line Erprobung einer Reihe anderer analytischer Techniken gedacht, die noch einer weiteren Entwicklung hinsichtlich ihres Einsatzes als in-line Instrumente bedürfen; sie sind ebenfalls in Abb. 15 aufgelistet.

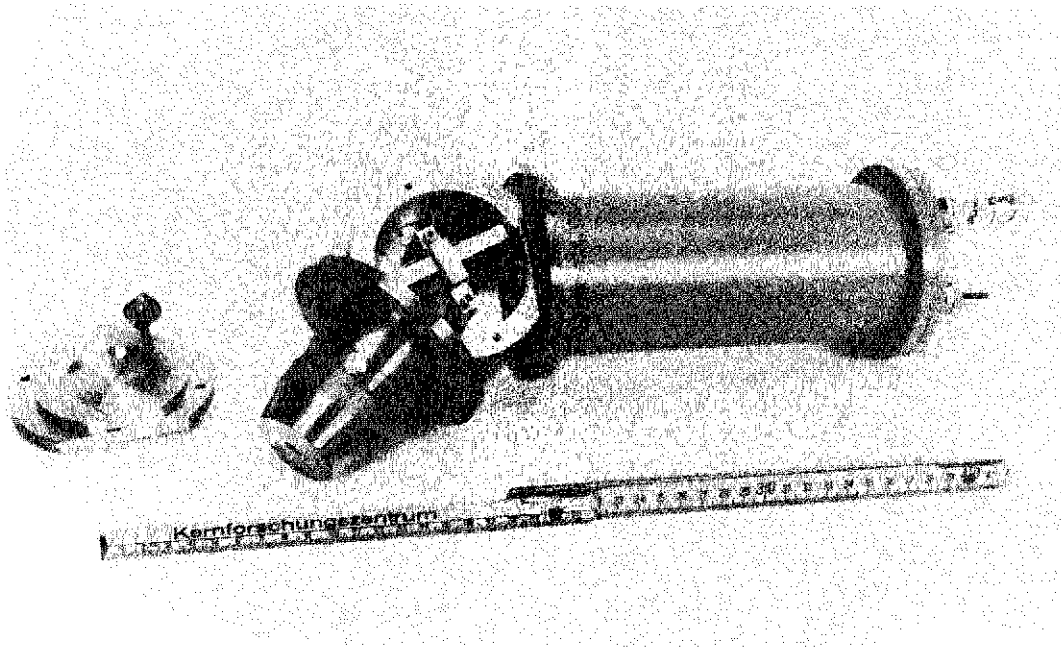


Abb. 17 IRCH Simultan-Fluoreszenz-Spektrometer mit Bragg-Anordnung und Simultanregistrierung mittels eines für Röntgenstrahlung sensitiven Diodenarraysystems

Der hier diskutierte Testkreislauf bietet aber auch eine sinnvolle Möglichkeit zur **Erprobung neuerer Entwicklungen und Konzepte auf dem Gebiet der Abfallminimierung**. Sie reichen von der **Kernbrennstoffabtrennung aus HAW an TBP-beladenen Festbettphasen** bis hin zur **Dekontamination basischer karbonathaltiger bzw. salpetersaurer mittelaktiver Prozeßströme**. Besonders interessant sind die bei TBP-beladenen Festbettphasen erzielten Verbesserungen hinsichtlich der Rückhalte- und Desorptionskinetik von Uran und Plutonium. Trotz hoher Aufgabegeschwindigkeiten von bis zu 30 Kolonnenvolumina pro Stunde lassen sich hohe Kernbrennstoffrückhalte- und Dekontaminationsgrade realisieren. Die erfolgreiche Reduzierung der Kontaktzeiten zwischen mobiler und stationärer Phase führte zu einer erheblichen Steigerung der Festbettstandzeiten. Die Leistungsfähigkeit des Systems konnte unter hochaktiven Bedingungen (bis zu 30 kC) erfolgreich demonstriert werden. Untersuchungen im Pilotmaßstab zum mechanischen Verhalten größerer Kolonnen nach wiederholten Belade- und Elutionsexperimenten stehen bevor. Abb. 18 zeigt die dafür vorgesehene Edelstahlapparatur.

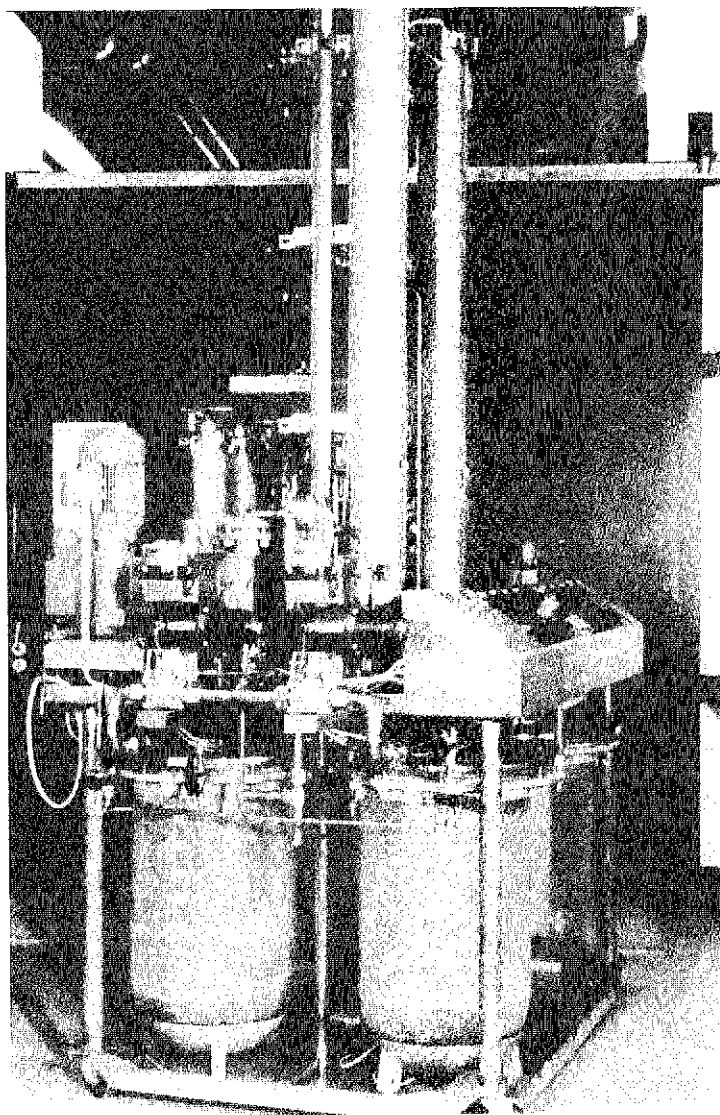


Abb. 18 Pilotanlage zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens größerer TBP-beladener Festbettphasen

Ein Beispiel für die im Institut durchgeführten grundlegenden Experimente in der Radiochemie sind die Untersuchungen zum **Lösungsverhalten oxidierter Mischoxidbrennstoffe in Hydrogenkarbonat-/ -karbonatlösungen**. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt.

Eine technische Anwendung dieser Auflösungstechnik würde zahlreiche Vorteile bieten:

- Karbonatlösungen sind nicht korrosiv
- wirksame Dekontamination des Kernbrennstoffs bereits beim Lösevorgang; so verbleiben mehr als 95 % des Rutheniums, der Lanthanide sowie Zirkonium und Neptunium als Rückstand zurück
- die Jodfreisetzungsgefahr ist systembedingt sehr gering
- die Dekontamination des Kernbrennstoffstroms kann an strahlenresistenten anorganischen Adsorbentien erfolgen.

Oxidzusammensetzung %		Menge (mg)	Lösungsmittel (20 ml)	Zeit (h) benötigt zur vollst. Auflösung
UO ₂	PuO ₂			
99	1	100	1,0 M KHCO ₃ 0,5 M K ₂ CO ₃	10
96	4	100	1,0 M KHCO ₃ 0,5 M K ₂ CO ₃	24
96 (oxidiert in Luft Atm. bei 500°C, 30 min.)	4	1000	1,0 M KHCO ₃ 0,5 M K ₂ CO ₃ H ₂ O ₂	1

Abb. 19 Löslichkeitsuntersuchungen von U/Pu-Mischoxiden in Hydrogenkarbonat/ -karbonat Lösungen (40°C)

Weitere Untersuchungen in der Verfahrenstechnik galten der **chromatographischen MAW-Dekontamination**, wobei es auch gelungen ist, Ruthenium weitgehend zu entfernen. Das Verfahrensschema ist in Abb. 20 zu sehen (siehe auch Faubel und Mitarbeiter Vortrag auf diesem Statusbericht).

Ebenfalls sind die Untersuchungen zur **Tritiumanreicherung nach dem CE/CE Verfahren**, d. h. einem Verfahren, das die Elektrolyse tritiierten Wassers mit der katalytischen T-Anreicherung im Wasser kombiniert, planmäßig vorangekommen (s. auch Vortrag Berndt et al. in diesem Statusbericht). Die Ziele dieses Vorhabens sind nochmals in Abb. 21 dargestellt. Phase 1 ist erfolgreich abgeschlossen worden, auch der größte Teil der Phase 2 ist abgearbeitet, wobei gesagt werden muß, daß der technische Einsatz dieses Verfahrens das Vorhandensein eines neuen Elektrolyseurtyps, wahrscheinlich vom "Hot Elly" Typ, voraussetzt. Derartige

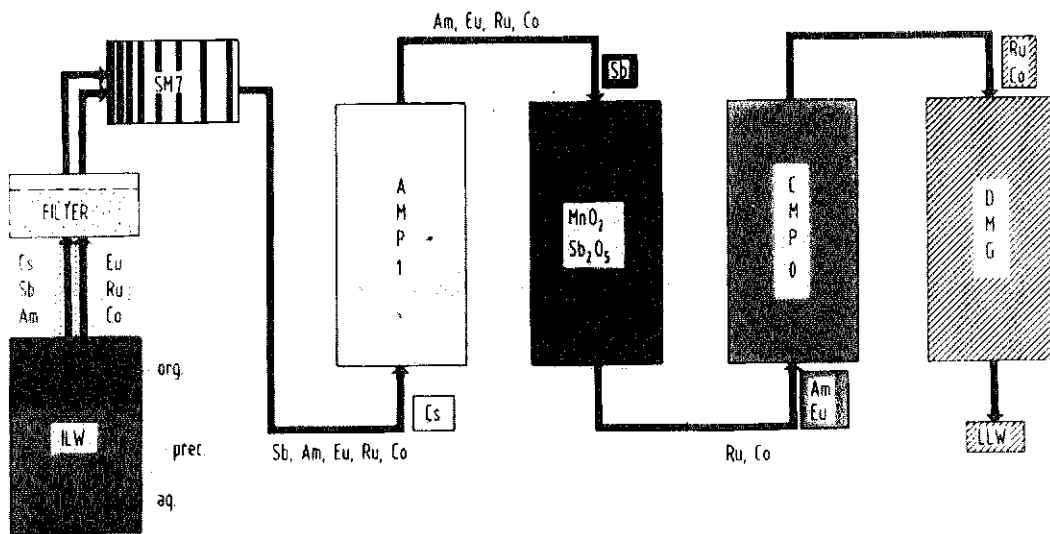


Abb. 20 Verfahrensschema für die chromatographische Reinigung von MAW-Konzentraten

Phase 1

Errichtung einer vollautomatisch im Dauerbetrieb arbeitenden Pilotanlage nach kerntechn. Gesichtspunkten

- Erprobung der Einzelkomponenten
- Erstellung des automat. Steuerungs- und Überwachungssystems

Phase 2:

Langzeiterprobung der Anlage mit Tritium

- Katalysator Standzeit, Einfluß von Strahlung, Korrosionsprodukten und anderen Verunreinigungen
- Standzeit des Elektrolyseurs

Weiterentwicklung des Katalysators

Verbesserungen in der Verfahrensführung

Abb. 21 Untersuchungsprogramm: CE/CE-Verfahren

Entwicklungen sind weltweit an mehreren Stellen im Gange, in Deutschland wird eine solche Entwicklung bei Dornier betrieben. Sie sind jedoch nicht Gegenstand von Arbeiten im IRCH. Nach der Durchführung einiger Verbesserungen in der Verfahrensführung kann dieses Vorhaben, soweit es PWA-relevante Arbeiten anbetrifft, spätestens in 1989 abgeschlossen werden.

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.

Die industrienahen Entwicklungsarbeiten - Bausteine für den Betrieb und die Anlagenplanung -

K.L. Huppert
K. Eiben
K.D. Kuhn
W. Issel

Im Verlauf des Statusberichtes ist in eindrucksvoller Weise über den Stand des Entsorgungskonzeptes, die Entsorgung der Kernkraftwerke, über den Fortschritt beim Bau der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf und die Entwicklungsschwerpunkte im Projekt "Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" berichtet worden.

Mit unseren Ausführungen möchten wir auf die industrienahen Entwicklungsarbeiten eingehen, wobei wir uns auf die Wiederaufarbeitung konzentrieren, aber auch andere Entwicklungsaktivitäten mit einbeziehen, in denen sich die DWK und ihre Beteiligungsgesellschaften - in erster Reihe darunter die WAK - engagieren.

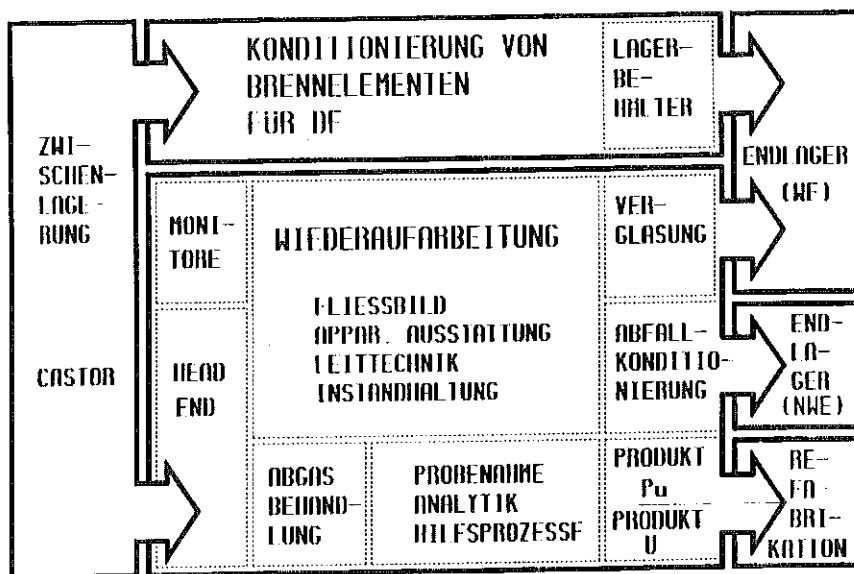


Abb. 1: DWK/WAK-Entwicklungsbereiche

Das Schema der Abbildung 1 zeigt den Entsorgungsbereich mit den eingeschlagenen Wegen der Entsorgung, d.s. der geschlossene Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung und die direkte Endlagerung nach adäquater Konditionierung der Brennelemente. In jedem Teilgebiet finden weiterführende Entwicklungen oder Erprobungen statt.

Der Begriff "industriennahe Entwicklung" soll in zweifacher Weise verstanden werden. Er bedeutet, daß Entwicklungsarbeiten unter industriellen Bedingungen, z.B. in der WAK, laufen oder aber die Vorhaben vor der baldigen Einführung in die WAK, in das Projekt WAW oder das Projekt Pilot-Konditionierungsanlage (PKA) stehen. Da auf die beeindruckenden Ergebnisse der meisten der angesprochenen Entwicklungsvorhaben in den Fachvorträgen eingegangen wird, soll hier die generelle Vorgehensweise bei der Durchführung unserer Entwicklungsarbeiten dargestellt werden, wobei wir Einzelergebnisse zur Erläuterung heranziehen. Das Denken in Bausteinen setzt ein System oder Schema voraus, in das diese, sich aus der Entwicklung ergebende Bausteine, nach Eignung eingesetzt werden können. In dem System erkennen wir das Verfahrensschema einer Anlage in Verbindung mit dem Chemischen Fließbild wieder. W. MASING /1/ hat zum Aufbau eines verfahrenstechnischen Schemas für eine industrielle Anlage festgestellt:

"Man kann aus reichlich anfälligen Elementen noch ein recht gutes System bauen. Dagegen ist es hoffnungslos, ein schlecht durchdachtes System durch Verwendung hervorragender Einzelteile erstklassig machen zu wollen".

Wir hatten dieses Prinzip vor Augen, wenn es darum ging, ein System für hohe Leistung und hohe Verfügbarkeit zu konzipieren.

Bei der Wiederaufarbeitung handelt es sich um die Trennung der spaltbaren Materialien (U, Pu) von den radioaktiven und inaktiven Abfallstoffen, also um Trennvorgänge in Lösungen. Bei der Aufstellung des Chemischen Fließbildes waren allerdings nicht nur die Naturgesetzmäßigkeiten der chemisch-physikalischen Vorgänge zu beachten. Vielmehr erwies es sich als richtig, jene bewährten Grundsätze der Verfahrenstechnik einzuhalten, die sich bei der Auslegung von Trennprozessen immer wieder als vorteilhaft erwiesen haben (E. BLASS et al. /2/):

- Die überwiegende Komponente möglichst zuerst abtrennen!
(in unserem Fall: den Großteil der Spaltprodukte in einem ersten Schritt abtrennen).
- Giftige bzw. in anderer Weise gefährliche Komponenten möglichst früh abtrennen! (z.B. Plutoniumabtrennung im ersten Extraktionszyklus).
- Fremdphasen vom übrigen Prozeß durch partielle Kreisläufe fernhalten!
(z.B. Feststoffe abtrennen; gasförmiges Iod bei der Auflösung austreiben).

Wir kommen unter Beachtung dieser Regeln zu dem bei anderer Gelegenheit vorgestellten Fließschema mit der Abtrennung des Plutoniums im ersten Zyklus, wodurch die nachgeschalteten, separaten Reinigungszyklen für Uran und Plutonium bzgl. Sicherheit und Trennwirkung optimiert werden können. Dieses Schema liegt dem Verfahren der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf und auch dem der neueren Anlage in La Hague, der UP-3 A, zugrunde.

Von der gesicherten Basis eines stabilen Verfahrensfließbildes ausgehend haben wir uns in zunehmenden Maße der Detailuntersuchung und Quantifizierung von Prozeßabläufen zugewandt.

Über die Austreibung des Iods bei der Auflösung liegen zahlreiche Untersuchungen aus jüngster Zeit /3/ vor. Auch mit unterstützenden Maßnahmen, z.B. der Zugabe von Trägeriod, verbleiben unter praktischen Betriebsbedingungen einige Zehntelprozente des Iodinventars in der Brennstofflösung. Die Versuche, diese Iodanteile durch Iodfilter im Behälterabgas nachfolgender Verfahrensschritte zurückzuhalten, sind sehr erfolgversprechend verlaufen (worüber J. FURRER et al. /4/ in einem Folgevortrag berichten werden). Das von J. WILHELM und Mitarbeitern entwickelte Absorbiermaterial AC 6120 scheint, über die Erwartungen hinaus, seine ausgezeichnete Eigenschaften auch in dem problematischeren Behälterabgas zu beweisen. Ein sehr wesentlicher Parameter für die Rückhaltung ist dabei die Einhaltung der optimalen Betriebstemperatur. Die leichte Wertigkeitsänderung des Iods sowie seine Fähigkeit, sich mit organischen Substanzen zu verbinden, führt dazu, daß sich die geringe Rest-Iodmenge nach der

Auflösung auf die Prozeßströme verteilt. Bei sorgfältigen Messungen im WAK Betrieb konnte nachgewiesen werden, daß das organische Lösungsmittel Iod aufnimmt und eine kleinere Fraktion auf diese Weise in die mittelaktiven Abfallösungen überträgt.

Für Elemente und Verbindungen, die sich im Prozeß störend bemerkbar machen können oder die besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich des Strahlenschutzes bedürfen, sind durch Messungen im laufenden Betrieb der WAK Teilfließbilder ausgearbeitet worden, die die optimale Behandlung dieser Nuklide bzw. ihre Abtrennung gewährleisten. Unter den erstgenannten sind Neptunium, Ruthenium, Technetium, Ammonium und Stickstoffwasserstoffsäure zu nennen; Tritium und Iod zählen zur zweiten Gruppe. Am Beispiel des Rutheniumverhaltens in der WAK möchte ich die Darstellung des Ergebnisses erläutern:

Das Ruthenium verteilt sich zu je etwa 50 % auf die festen Rückstände der Auflösung und auf die konzentrierten Spaltproduktlösungen. Geringe Mengen finden sich im mittelaktiven flüssigen Abfall wieder, während in den Abgassträngen nur geringfügigste Spuren gemessen werden.

Mit den vom Institut für Heiße Chemie entwickelten und in der WAK eingesetzten elektrochemischen Verfahren konnten inzwischen weiterreichende Erkenntnisse gewonnen werden. Die elektrolytische Mischabsetzerbatterie 2B-EMMA ist seit 1979 in Betrieb; die Methode kann prinzipiell als günstigster Baustein zur Rückextraktion des Plutoniums im 2. Pu-Zyklus bezeichnet werden. Seit 1987 wird auch der seit 1986 eingebaute 1B-EMMA elektrochemisch betrieben. Die erzielten Trennfaktoren entsprechen weitgehend denjenigen der Reduktion mit Uran-(IV)-Nitratlösung. Wir glauben jedoch, daß die Methode auch höhere Trennfaktoren zuläßt; hierzu dürften die Untersuchungen von U. GALLA et al. /5/ an Elektropulskolonnen weiteren Aufschluß bringen.

Wertvolle Informationen liegen bereits seit einiger Zeit über die Aktivität des organischen Lösungsmittels TBP-30 vor. U. SCHAARSCHMIDT /6/ hat als Träger der Aktivität Ruthen-Partikel von etwa 0,5 bis 1 μ m Größe identifiziert, die verhältnismäßig einfach durch feinporige Filter aus dem Lösungsmittel entfernt werden können. Obwohl der verfahrenstechnisch

interessante Einbau einer betrieblichen Filtrationseinheit in der WAK in absehbarer Zeit nicht realisiert werden kann, kann man davon ausgehen, daß ein derartiger Filtrationsschritt die Lösungsmittelqualität entscheidend verbessert.

In diesem Zusammenhang müssen auch die wichtigen Untersuchungen von L. STIEGLITZ und R. BECKER /7/ über die Radiolyse- und Kondensationsprodukte des Lösungsmittels erwähnt werden. Gegenwärtig sind Voruntersuchungen im Gange, ob diese z. T. schwer entfernbaren Verbindungen durch Vakuumdestillation im technischen Maßstab abgetrennt werden können.

Als neues Arbeitsgebiet haben wir die Verbesserung der Konditionierungsmethoden für mittelaktive Festabfälle, wie sie insbesondere im Headend-Bereich der WAK anfallen, in Angriff genommen. Das seit Betriebsbeginn der WAK im Jahre 1971 bewährte Fixierungsverfahren mit Zementmörtel soll nach neueren, unter anderem in der KFA Jülich /8/ entwickelten Rezepturen zur Vermeidung auch geringfügiger Gasfreisetzungen verbessert werden.

Zu dem eingangs erwähnten "guten System", realisiert in dem stabilen Verfahrensschema der Anlage, muß ergänzend ein konsistentes, d.h. der Wirtschaftlichkeit dienendes Instandhaltungskonzept hinzutreten.

Betrachtet man die Entwicklung der zivilen Wiederaufarbeitungstechnik in den letzten 10 Jahren, so findet man als revolutionierende Neuerung die Einführung der fernhantierten Instandhaltung in Bereichen, die bislang den direkten Zugang erforderten.

Der Betrieb der WAK ließ nach einigen Betriebsjahren erkennen, daß Instandhaltungsmaßnahmen in Anlagenbereichen, die vor dem Zugang des Wartungspersonals intensiv dekontaminiert werden müssen, zeitraubend sind und hohe Kosten verursachen. Die fernhantierte Instandhaltung in "heißen" Bereichen, wie sie von der DWK konsequent für die industrielle Anlage in Form der FEMO-Technik eingeführt worden ist, eröffnet die Möglichkeit, bei Bedarf Einzelkomponenten oder ganze Modulen mit den entsprechenden verfahrenstechnischen Apparaten und Rohrleitungen, in kürzester Zeit bausteinartig auszutauschen.

Die verbesserte Instandhaltung mit fernbedienten Manipulatorträgersystemen und Kran erweitert die betriebliche Verfügbarkeit und erhöht die Flexibilität der Anlage. Die bisher mehr symbolisch aufgefaßten "Bausteine" des Verfahrens nehmen jetzt konkrete Gestalt an:

In dem DWK-eigenen FEMO-Teststand in Lahde sind die entsprechenden Arbeitsvorgänge entwickelt und mit Komponenten im Original-Maßstab erprobt worden.

Durch den Austausch eines Moduls (oder falls erforderlich mehrerer) kann tatsächlich eine Komponente gegen eine verbesserte, eine Verfahrensstufe gegen eine technisch fortgeschrittene kurzfristig ausgetauscht werden.

Bei der Betrachtung der Einzelkomponenten beginnen wir mit den Extraktionsapparaten.

Pulskolonnen : Die Erprobung einzelner Kolonnenaufbauten und mehrerer Kolonnen im Uran-Verbundbetrieb ist in zahlreichen Betriebsläufen im "Uranextraktionszyklus" (UEZ) des WAK-Technikums zur Komponentenerprobung (TEKO) erfolgt.

Als Ergebnis der Testläufe stehen die Auslegungsdaten für die Kolonnen der WAW zur Verfügung. Unter den gegebenen Umständen war es nicht möglich, die Trennwirkung der 1BX-Kolonne mit plutoniumhaltigen Lösungen im Maßstab 1:1 zu demonstrieren. Das Ingenieurkonsortium EWW hat sich um die Beschaffung britischen Know-hows bemüht, was aufgrund des bestehenden Vertrages zum partnerschaftlichen Kenntnistransfer zwischen DWK und BNFL möglich ist. Wir glauben, daß das zwischenzeitliche Einfrieren unserer eigenen Entwicklungsergebnisse in absehbarer Zeit durch die neuerdings im Institut für Heiße Chemie nachgewiesenen Trennleistungen überwunden wird.

Heute, nachdem die Auslegungsdaten für alle wichtigen Extraktionsapparate vorliegen, wendet man sich in der TEKO dem Aufbau eines fortschrittlichen leittechnischen Systems für einen ganzen Extraktionszyklus zu. Mit ihm sollen vor allem verbesserte Betriebsbedingungen demonstriert werden, die auf eine höhere Anlagenverfügbarkeit und damit höhere Wirt-

schaftlichkeit hin zielen.

5-stufiger HS2-Mischabsetzer: Die in der TEK0 eingebaute HS2-Batterie, die kritikalitätssicher ausgelegt ist, kann unmittelbar für die industrielle Anwendung eingesetzt werden. Der an Einzelstufen gemessene Trennfaktor für die Abtrennung von Tritium aus der organischen Phase lag so hoch, daß die 5 Stufen eine mehr als ausreichende Reserve für die nahezu vollständige "Tritium"-Rückhaltung gewährleisten.

Ebenfalls gute Ergebnisse liefert die im Rahmen des PWA erprobte PUSTA-Pulskolonne zur Tritiumabtrennung. Die Messungen der Deuteriumverteilung weisen eindrucksvoll die Trennwirkung nach.

3BK-Röhren-Mischabsetzer: Eine Eigenentwicklung der TEK0 stellt der für Plutoniumlösungen geometrisch-kritisch-sichere Röhrenmischabsetzer dar, dessen Auslegung eine effiziente Wäsche der Produktlösungen mit Dodekan zur Entfernung von TBP-Resten gewährleistet.

Monitore: Die stetige Weiterentwicklung von Meßeinrichtungen zur Kontrolle bestimmter, betrieblich festgesetzter Grenzwerte ("Monitore") ist eines unserer weiteren Arbeitsgebiete.

Der "Brennelement-Monitor", mit dem die Rest-Reaktivität von zur Wiederaufarbeitung bestimmten Brennelementen gemessen werden soll, ist jetzt in einer zweiten industriellen Ausführung fertiggestellt worden und steht vor seiner praktischen Erprobung.

In Zusammenarbeit mit H. WÜRZ ist auch die Meßeinrichtung zum Nachweis von Spaltmaterialresten in den ausgelaugten Hülsen ("Hülsenmonitor"), dem Feedklärschlamm und im Abfallstrom der Erstextraktion (HAW) entwickelt worden. Insbesondere die zuletzt genannte Anwendung hat im Experiment zu sehr guten Ergebnissen geführt, während bei den anderen Systemen an der Verbesserung der Reproduzierbarkeit im unteren Meßbereich gearbeitet wird.

Für die kontinuierliche Messung der Iodrestmengen im Abgas ist ein Monitor "heiß" erprobt worden, der die niedrig-energetische Strahlung des auf einem Absorber akkumulierten Iod-129 mißt. Die Anordnung liefert unverzögert das gewünschte Meßsignal und erfüllt damit die Anforderung für den industriellen Einsatz.

Ein weiteres der in der TEKO durchgeführten Vorhaben befaßt sich mit der Hydraulik von (simulierten) Brennstofflösungen in kritisch-sicheren Ring- und Flachbehältern ("RUF"). Die Abbildung 2 zeigt die Aufstellung eines Behälters, an dem inzwischen wesentliche Erkenntnisse zur Förderung und Homogenisierung der Suspensionen nach dem Klärschritt gewonnen worden sind.

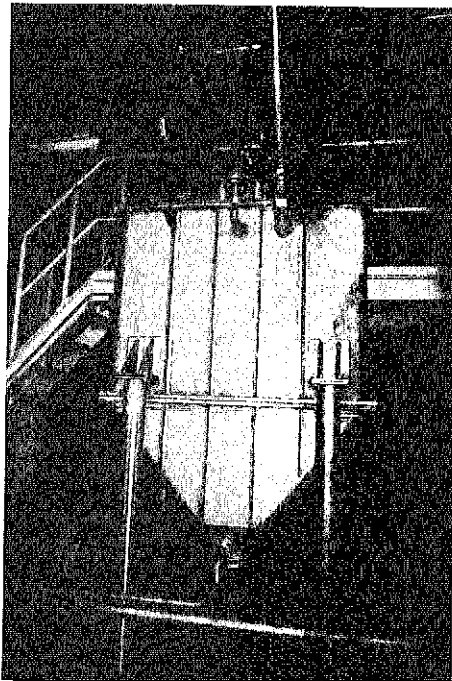


Abb. 2: Flachbehälter für die RUF-Anlage

DWK und die Brennelementlager Gorleben GmbH betreibt das Projekt einer Pilot-Konditionierungsanlage (PKA) für verbrauchte Brennelemente, wozu auch von der WAK-Betriebsgesellschaft Entwicklungsbeiträge geleistet werden. Hierbei zeigt sich, daß die für die PKA angesetzten Entwicklungen auch in der Wiederaufarbeitung angewendet werden können. Insbesondere bei der Zerlegung der Brennelemente und der Kompaktierung von metallischen Abfällen werden gemeinsame Ziele verfolgt.

In dem bisher breit angelegten Entwicklungsprogramm, von dem aktuelle Ergebnisse beispielhaft erwähnt wurden, haben in zahlreichen Fällen die am "Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung" beteiligten Institutionen wesentlich zum Erfolg beigetragen. Auch in der Zukunft wird der industrielle Bereich Entwicklung betreiben, um dem Fortschreiten von Wissenschaft und Technik und der Herausforderung des Marktes gerecht werden zu können. Es ist die Aufgabe der Entwicklungsgruppen, ihren Beitrag hierzu in der Form von sicherheitstechnisch und betrieblich-wirtschaftlich weiterentwickelten Bausteinen bereitzustellen.

Quellen:

- /1/ W. MASING: Zuverlässigkeit als wirtschaftliches Problem. Techn. Zuverlässigkeit, Heft 1; München (1964)

- /2/ E. BLASS et al.: Prozeßsystemtechnik. Chem. Ing. Techn. 52 (1980) 237.

- /3/ E. HENRICH; R. GRIMM; N. BOUKIS; L. FINSTERWALDER: Iodentfernung aus der Brennstofflösung. Statusbericht 1988 des PWA.

- /4/ J. FURRER et al.: Rückhaltung von Iod aus dem Behälterabgas der WAK. Statusbericht 1988 des PWA.

- /5/ U. GALLA et al.: Drastische Verbesserung der Pu-/U-Trennung in Pulskolonnen. Statusbericht 1988 des PWA.

- /6/ U. SCHAARSCHMIDT: WAK-interner Bericht

- /7/ R. BECKER; L. STIEGLITZ; H. BAUTZ: Untersuchung der strahlenchemischen TBP-Zersetzung unter den Bedingungen des PUREX-Prozesses. KfK-3639 (1983)

- /8/ K. KROTH et al.: Messung charakteristischer Gebindedaten im Rahmen des Projektes "MAW- und HTR-BE-Versuchseinlagerung in Bohrlöchern". Seminar "Sicherheit der nuklearen Entsorgung", 15.-21.03.1987 in Obertraun

7. März 1988

L-HOW/gm/88/933

NEUERE BETRIEBSERGEBNISSE DER WAK

H.-O. Willax, M. Weishaupt, B. Stojanik,

H. Hübner

1. Zielsetzung der WAK

Aufgabe der WAK als Versuchsanlage ist die Erprobung und Weiterentwicklung der Wiederaufarbeitungstechnik sowie die Ausbildung von Personal im Hinblick auf Planung, Errichtung und Betrieb der Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf. Entsprechend dieser Aufgabenstellung wird die WAK nur mit einem Teil der verfügbaren Gesamtzeit für Wiederaufarbeitungskampagnen eingesetzt. Die übrige Zeit dient - neben den betrieblich notwendigen Instandhaltungsarbeiten - gezielten Eingriffen in die Anlage zur Realisierung technischer Verbesserungen und Innovationen. Diese Eingriffe werden im Rahmen sogenannter Interventionen durchgeführt, die detailliert geplant werden und nur nach vorheriger Dekontamination der betroffenen Anlagenteile realisiert werden können.

Betrachtet man die gesamte Betriebszeit der WAK seit Inbetriebnahme im September 1971, so wurde nahezu jeweils die Hälfte der verfügbaren Zeit für Wiederaufarbeitung (48 %) und Interventionen (39 %) eingesetzt (Bild 1). Die verbleibenden 13 % der Gesamtzeit waren wegen äußerer, nicht in der Betriebsführung liegender Anlässe nicht nutzbar. In der Kampagnenzeit ist ein nichtproduktiver Zeitanteil von 9 % auf An- und Abfahren der Anlage sowie die vorgeschriebenen Spaltmaterial-Inventuren enthalten. Bei den Interventionen entfällt ein vergleichsweise hoher Anteil von 15 % auf Anlagendekontamination, da die WAK für direkte Wartung ausgelegt ist.

2. Aufarbeitungsprogramm

Seit Inbetriebnahme der WAK im September 1971 wurden bis Februar 1988 in 24 Wiederaufarbeitungskampagnen unterschiedlicher Dauer (26 bis 241 Tage) Brennelemente aus 7 Kernkraftwerken (KKS, GKN, KWO, KRB, VAK, HDR, MZFR) sowie einem Forschungsreaktor (FR-2) und einem Schiffsreaktor ("Otto Hahn") mit insgesamt 190 t Uran und 1.070 kg Plutonium aufgearbeitet.

Das nächste Bild (Bild 2) gibt einen Überblick über Reaktortyp, Durchsatz, Abbrand und Kühlzeit für den Zeitraum September 1971 bis Februar 1988. Von besonderer Bedeutung für den Erfahrungsgewinn war die Aufarbeitung der Brennelemente aus Leichtwasserreaktoren mit Durchschnitts-Abbränden zwischen 28 und 34 GWd/t U, deren Kühlzeiten zwischen 2 und 4 Jahren lagen. Im Jahr 1986 wurden erstmalig Brennelemente von Neckarwestheim mit einem Abbrand von knapp über 40 GWd/t U aufgearbeitet.

Das Arbeitsprogramm der WAK der kommenden Jahre sieht die Aufarbeitung insbesondere von Brennstoff der Kernkraftwerke Stade, Neckarwestheim und Obrigheim vor mit Spitzenabbränden bis zu 40 GWd/t U und darüber. Weiterhin sind drei Kampagnen mit MOX-Brennstoff vorgesehen.

Im nächsten Bild (Bild 3) sind - bis auf einige wenige - alle Aufarbeitungskampagnen der WAK seit 1971 als einzelne Quader dargestellt. Hierbei bedeutet die senkrechte Kante die Abbrandverteilung, die waagerechte Kante die Kühlzeitverteilung und die dritte Kante die Brennstoffmenge. Gleichzeitig sind Kurven gleichen Aktivitätsinventars eingezeichnet.

Wie Sie wissen, wird durch das Aktivitätsinventar das Verhalten des Brennstoffs bei der Wiederaufarbeitung bestimmt. Das Bild zeigt, daß die WAK ein breites Spektrum an Brennstoffen mit unterschiedlichem Aktivitätsinventar abdeckt. Der für Wackersdorf vorgesehene Brennstoff liegt mit ca. 17 PBq/t U in der Mitte dieses Feldes. Damit gestatten die Betriebserfahrungen der WAK repräsentative Rückschlüsse auf die WA Wackersdorf.

3. Interventionsprogramme

Neben der Wiederaufarbeitungsleistung der WAK steht als mindest gleichrangige Leistung der Erfahrungsgewinn durch betriebliche Erprobung von Verfahren und Komponenten. Voraussetzung hierfür ist die Durchführung von Interventionen, d.h. strahlenschutz-gesicherte Eingriffe in die Anlage zum Zwecke der Realisierung von technischen Innovationen, sicherheitstechnischen Nach-rüstungen und betrieblich notwendigen Instandsetzungen.

Wie schon erwähnt, wurden bisher ca. 39 % der über 16jährigen Betriebszeit der WAK für die Durchführung von 12 Interventionsphasen unterschiedlicher Dauer (4-28 Monate) benutzt. Da die WAK nur im Eingangsbereich mit Fernhantierungseinrichtungen ausgerü-stet ist, im übrigen aber jeder direkte Eingriff eine vorherige, zum Teil langwierige Dekontamination erfordert, beanspruchten die Interventionsarbeiten einen erheblichen Teil der Gesamtzeit. Die Zellen des Prozeßgebäudes sind mit Apparaten und Rohrleitungen relativ dicht belegt; die Arbeiten müssen selbst nach Dekontami-nation zur Vermeidung von Inkorporationen unter erschwerenden Strahlenschutzmaßnahmen abgewickelt werden.

Abgesehen von der Zielsetzung - Verbesserung von Verfahren und Komponenten - haben diese Interventionen wertvolle Erkenntnisse für eine verbesserte räumliche Anlagenauslegung und den spezifi-schen Aufwand an Zeit, Personendosis und radioaktivem Abfallauf-kommen bei derartigen Einsätzen gebracht. Die gewonnenen Daten konnten insbesondere zur Minimierung der Dosisbelastung des Per-sonals und zur Verbesserung der Interventions- und Dekontamina-tionstechniken genutzt werden.

Die durchgeführten Interventionsphasen bestanden jeweils aus einer Reihe von Einzelvorhaben, die zuvor detailliert geplant und genehmigungstechnisch abgearbeitet wurden. Bisher wurden rund 180 Einzelvorhaben (Bild 4) realisiert, die sich folgenden Kategorien bzw. auslösenden Ereignissen zuordnen lassen:

Kat. 1: Innovationen, Entwicklungsvorhaben mit 64 Vorhaben

Kat. 2: Sicherheitstechnische Nachrüstungen, Behördenforderungen mit 39 Vorhaben

Kat. 3: Instandsetzungen, Komponentenaustausch mit 79 Vorhaben

Die meisten Vorhaben wurden in den Bereichen Prozeß (ca. 35 %) und Brennelementbehandlung (ca. 23 %) realisiert. Die restlichen 42 % verteilen sich auf Strahlenschutz, Analytik sowie Energie- und Medienversorgung.

Nach diesem kurzen Überblick über die bisherigen Aufarbeitungskampagnen und Interventionsvorhaben möchte ich auf 3 wesentliche betriebliche Ereignisse eingehen, die alle im Jahre 1987 stattgefunden haben (Bild 5):

1. Wiederaufarbeitung von Mischoxidbrennstoff (MOX) aus dem Kernkraftwerk Obirgheim (KWO)
2. Inbetriebnahme eines neuen Zwischenlagers für hochaktive flüssige Abfallösungen (LAVA)
3. Leckage am 1CU-Verdampfer

4. Wiederaufarbeitung von Mischoxidbrennstoff (MOX) aus dem Kernkraftwerk Obrigheim (KWO)

Im Herbst 1987 wurde erstmalig ein LWR-Mischoxidbrennelement in der WAK aufgearbeitet. Das Brennelement (Bild 6) bestand ursprünglich aus 180 Einzelstäben, die zum Teil nach dem sogenannten OKOM- und zum Teil nach dem AUPuC-Verfahren hergestellt worden waren. Das Brennelement mit der Nr. 11-38 war in drei Zyklen bis zu einem Abbrand von 32.175 MWD/t U im Kernkraftwerk Obrigheim im Einsatz. Im August 1984 wurde das Brennelement entladen, im Mai 1986 zur WAK transportiert und im Oktober 1987 aufgearbeitet.

Für Nachbestrahlungsuntersuchungen waren aus dem MOX-BE insgesamt 21 Stäbe entnommen worden, so daß für die Aufarbeitung in der WAK noch 159 Brennstäbe mit 239 kg Brennstoff zur Verfügung standen.

Das Brennelement wurde in 2 Chargen in den Auflöser geschnitten, wobei die 1. Charge nach der Lösemethode "Säuredosierung", die 2. Charge nach dem "Batch-Verfahren" unter sonst gleichen Bedingungen aufgelöst wurde.

Um zu Aussagen zur Löslichkeit des Brennstoffs zu kommen, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt:

1. Visuelle Kontrolle von Auflöserkorb und Hülsenschüttung nach der Auflösung
2. Bestimmung des Plutoniumgehaltes in der Hülsenschüttung mit einem Hülsenmonitor, der vom Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt und gebaut wurde, und der seit Januar 1986 in der Headend-Zelle der WAK installiert ist
3. Gewichtsbestimmung des Feedklärschlammes mittels Wägung der Feedfiltereinsätze
4. Bestimmung des Plutoniumgehaltes im Feedklärschlamm mit dem schon erwähnten Hülsenmonitor

Die Ergebnisse der beiden Auflösungen vom 12. und 26. Oktober 1987 sind im nächsten Bild (7) zusammengefaßt. Unabhängig vom Löseverfahren zeigten Auflöserkorb und Hülsen bei der visuellen Kontrolle keine Rückstände. Die Gesamtverluste an Plutonium sind in beiden Fällen etwa gleich, nämlich ca. 0,2 %, bezogen auf die Plutonumeingangsmenge. Die gemessenen Feedklärschlamm-Mengen sind vergleichbar.

Die Brennstoffauflösung wurde vor der Einspeisung in die Extraktion mit abgereichertem Uranylнитrat auf das Spaltstoffniveau von Uranoxid-LWR-Brennstoff eingestellt. Weder bei der Extraktion noch bei der Produktfeinreinigung, der Konzentrierung oder der Abfüllung wurden Abweichungen vom normalen Betriebsverlauf beobachtet.

Nachdem bereits seit mehr als 15 Jahren das in der WAK zurückgewonnene Plutonium zu MOX-Brennstoff verarbeitet und in anderen Kernkraftwerken erfolgreich zur Stromversorgung eingesetzt wird, markiert diese weltweit erstmalige Wiederaufarbeitung von MOX-Brennstoff aus Leichtwasserreaktoren den erfolgreichen Start des zweiten Umlaufs des Energierohstoffs Plutonium im nuklearen Brennstoffkreislauf.

5. Inbetriebnahme eines neuen Zwischenlagers für hochaktive flüssige Abfalllösungen (LAVA)

Der in der WAK bei der Wiederaufarbeitung anfallende hochaktive flüssige Abfall (kurz HAWC genannt) wurde bis Ende 1986 im sogenannten Hauptwastelager (HWL) gelagert. Hierfür standen zwei Behälter aus Edelstahl (1.4306) mit je 68 m^3 Nutzvolumen zur Verfügung. Befüllt werden konnte nur einer von beiden, da der zweite Behälter als Reserve im Falle eines Schadens am ersten Behälter zur Verfügung stehen mußte. Beide Behälter besitzen Einrichtungen zur Wärmeabfuhr, zur Durchmischung der Lösung, zur Probenahme, zum Transfer und zur Überwachung von Füllstand, Dichte und Temperatur.

Die HAWC-Menge betrug Ende 1986 knapp 63 m^3 , die bei der Wiederaufarbeitung von ca. 170 t Brennstoff seit 1971 angefallen waren. Die wesentlichen HAWC-Daten sind im nächsten Bild (8) zusammengestellt.

Während der Lagerzeit ergaben sich keine Probleme mit der Kühlung der HAWC-Lösung; die Lagertemperatur wurde zwischen 40 und 50°C gehalten. Untersuchungen der HAWC-Lösung auf Korrosionsprodukte (Fe, Cr, Ni) sowie Druckprüfungen an speziell installierten Prüfrohren mit unterschiedlichen Wandstärken ergaben keinen Hinweis auf verstärkte Korrosion.

Zur Kapazitätserweiterung wurde vom Kernforschungszentrum Karlsruhe ein neues Zwischenlager für hochaktive Abfalllösungen (LAVA) errichtet.

Im wesentlichen besteht die Anlage mit den Abmessungen $34 \text{ m} \times 45 \text{ m} \times 25 \text{ m}$ aus zwei Lagerbehältern mit je 63 m^3 Nutzvolumen und einem Verdampfer mit einer Ausdampfleistung bis zu 500 l/h . Die Ausrüstung der Lagerbehälter ist vergleichbar mit derjenigen im HWL. Zusätzlich sind aber an den Lagerbehältern an der Außenseite jeweils 13 Temperaturmeßstellen angebracht, um eventuelle Ablagerungen von Niederschlägen aufgrund der höheren Wärmeproduktion entdecken zu können.

Weiterhin gibt es eine Reihe von Rangierbehältern für hochaktive, aber auch für anfallende mittelaktive Lösungen. Eine Abgasreinigungsstrecke mit den üblichen Rückhalteeinrichtungen wie Wäscher, Aerosol- und Jodfilter vervollständigen das Prozeßsystem.

Ansonsten sind die für eine kerntechnische Anlage üblichen Einrichtungen wie E- und Medienversorgung, Lüftung einschließlich Kaminüberwachungsanlage, Kommunikations- und Strahlenschutzeinrichtungen vorhanden.

Ende 1986 wurde die Betriebsgenehmigung durch das Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg erteilt, die die Befüllung beider Behälter in der LAVA zuläßt, so daß eine Gesamtzwischenlagerkapazität für hochaktiven flüssigen Abfall von 126 m^3 zur Verfügung steht. Gleichzeitig wurden die beiden HAWC-Behälter im Hauptwastelager als Reservebehälter eingestuft. Mit der Betriebsgenehmigung wurden in Form von Auflagen die Modalitäten für die Überführung des HAWC vom Hauptwastelager (HWL) in die LAVA festgelegt.

Die HAWC-Transferwege zwischen Prozeßgebäude, HWL und LAVA sind im nächsten Bild (9) dargestellt. Bis zur Inbetriebnahme der LAVA wurde der HAWC aus dem Behälter 46.05 im Prozeßgebäude direkt per Dampfstrahler in den Behälter 81.21 im Hauptwastelager gefördert. Die Überführung des vorhandenen HAWC im HWL erfolgte über den Rangierbehälter 210.01 der LAVA zunächst in den Lagerbehälter 210.02 und nach dessen Befüllung in den Behälter 210.03. Der nach Inbetriebnahme der LAVA anfallende HAWC wird aus dem Behälter 46.05 im Prozeßgebäude direkt über den Rangierbehälter 210.01 in den LAVA-Lagertank 210.03 gefördert.

Bei der Überführung des HAWC aus dem HWL in die LAVA wurde ein umfangreiches Meßprogramm durchgeführt, wobei insbesondere die in die LAVA-Behälter eingetragenen Feststoff- und Plutoniuminventare im Behälter 210.01 bestimmt werden sollten.

In einem ersten Schritt (Bild 10) wurden zunächst ca. $1,5 \text{ m}^3$ in den Rangierbehälter 210.01 transferiert und die Qualifizierung dieses Behälters in einem Kalibrierprogramm durchgeführt. Dabei wurden die optimalen Betriebsbedingungen hinsichtlich Rührluft, Airlift- und Temperatureinstellung für eine repräsentative Probe- nahme ermittelt. Es zeigte sich, daß die Feststoffgehalte, wie schon vorher im HWL-Behälter 81.21 gemessen, für die erste Transfercharge zwischen 11 und 12 g/l liegen. Nach Bewertung der erreichten Ergebnisse wurde der weitere Transfer in Schritten von ca. $10\text{--}12 \text{ m}^3$ durchgeführt, d.h. jeder Schritt umfaßte 6 bzw. 7 Einzeltransfers von ca. $1,5 \text{ m}^3$. Nach Transfer von ca. 40 m^3 HAWC wurde eine Transferpause von ca. 4 Wochen eingelegt. Diese war erforderlich, um das in den Behälter 210.02 eingetragene Feststoff- und Plutoniuminventar näher zu bestimmen, und um eine Abschätzung der Annäherung an die Grenzwerte bei vollständiger Befüllung des Behälters 210.02 zu ermöglichen. In dieser Transferpause wurde der bei der laufenden Aufarbeitungskampagne anfallende HAWC über den Behälter 210.01 in den zweiten Lagertank 210.03 gefördert.

Daran anschließend wurde der Behälter 210.02 in einer Transferkampagne von 12 Einzeltransfers bis zu einem Füllvolumen von ca. 62 m^3 befüllt. Der restliche HAWC wurde in den Behälter 210.03 transferiert.

Während des Transferprogrammes wurden zur Bestimmung des eingetragenen Feststoffes und Plutoniums insgesamt 350 Proben mit einem Volumen von ca. 1,5 ml gezogen und ca. 700 Analysen im WAK-Labor durchgeführt.

Nach Auswertung sämtlicher Analysen ergab sich ein Feststoffinventar im befüllten Behälter 210.02 von nicht ganz 700 kg, welches damit deutlich unterhalb des Grenzwertes von 2.000 kg liegt. Das Plutoniuminventar im Behälter 210.02 beträgt unter Einschluß einer sehr konservativen Fehlerbetrachtung weniger als 12,3 kg. Dieser Wert liegt unterhalb des konservativen Grenzwertes von 13 kg.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Inbetriebnahme der LAVA und auch der bisherige über einjährige Betrieb ohne Probleme durchgeführt werden konnte.

6. Leckage am 1CU-Verdampfer

Am 12. Januar 1987 wurde am 1CU-Verdampfer, einem Umlaufverdampfer im 1. Extraktionszyklus, eine Leckage festgestellt. Zur Lokalisierung des Schadens wurde die Zelle betreten, und anhand von Tropfspuren wurde die Leckstelle entdeckt. Es handelte sich um einen halbkreisförmigen, feinen Riß von ca. 20 mm Länge unmittelbar neben einer Schweißnaht (Bild 11 und 12). Diese Schweißnaht verbindet die Absaugrohrleitung mit dem zentralen Sammelstück, einem Schmiedeteil, in der Produktumlaufleitung zwischen der Kolonne und dem Verdampferteil. Aufgrund des Schadensbildes - radial verlaufender Riß im Schmiedeteil am tiefsten Anschweißpunkt im Rohrleitungssystem - wurde entschieden, eine Reparaturschweißung durchzuführen; die Alternative - Austausch des Schmiedeteiles - wurde auch im Hinblick auf die höhere Kollektivdosis nicht weiter in Betracht gezogen.

Die Schadensbehebung erfolgte in folgenden Schritten (Bild 13):

1. Innendekontamination der Verdampfer und Apparate in der Zelle
2. Dekontamination der Bodenwanne in der Zelle
3. Arbeitsplatzvorbereitung
4. Durchführung der Reparaturschweißung einschließlich TÜV-Abnahmen
5. Aufräumarbeiten in der Zelle

Vor Beginn der Arbeiten betrug die Gamma-Ortsdosisleistung am Boden der Zelle IV noch bis zu 450 mR/h, hervorgerufen durch folgende Hauptstrahlenquellen:

- 1CU-Verdampfer
- Reworkbehälter 42.06 und 41.13
- Bodenwanne

Der Verdampfer und die Reworkbehälter, aber auch die anderen Behälter in der Zelle einschließlich des Rohrleitungssystems, wurden zunächst mit 1-2 molarer Salpetersäure gespült; danach schlossen sich alternierende Säure-/Laugespülungen an. Zusätzlich wurden Spülungen mit den üblichen Dekomitteln durchgeführt. Nach dieser Innendekontamination betrug die Gamma-Ortsdosisleistung im Montagebereich des 1CU-Verdampfers noch ca. 200 mR/h, wobei diese hauptsächlich noch von der Bodenwanne herrührte. Die Bodenwanne wurde deshalb in mehreren Einsätzen zunächst mit Druckwasser gereinigt und anschließend feindekontaminiert. Danach ergab sich eine Gamma-Ortsdosisleistung von ca. 120 mR/h im Montagebereich; am 1CU-Verdampfer direkt betrug die Gamma-Dosisleistung punktuell noch ca. 350 mR/h.

Die Arbeitsplatzvorbereitung umfaßte im wesentlichen folgende Punkte:

- Zeltschleuse aufbauen
- Fernsehkamera und Sprechverbindung in die Zelle einbringen
- Leitstand zur Montageüberwachung außerhalb der Zelle aufbauen
- Schweißgeräte und Montagewerkzeug in die Zelle einbringen

Die Überwachung der Arbeiten in der Zelle erfolgte über den örtlichen Leitstand mit Hilfe der Fernsehkamera und der Sprechverbindung; diese Maßnahme diente der Dosisminimierung, da hierdurch auf den Einsatz von Betriebsposten direkt in der Zelle verzichtet werden konnte. Zusätzlich konnten hierdurch aufgrund der besseren Überwachung die Einsatzzeiten minimiert werden.

Vor Durchführung der eigentlichen Reparaturarbeiten wurde in der WAK-Werkstatt der Reparaturablauf unter den vorgesehenen Bedingungen erprobt.

Die Durchführung der Reparatur erfolgte in folgenden Schritten:

1. Oberflächenrißprüfung des gesamten Schmiedeteiles
2. Abbohren der Rißenden und Ausarbeiten des Risses, bis keine Anzeige bei der Oberflächenrißprüfung auftrat
3. Wurzelschweißung und anschließende Oberflächenrißprüfung
4. Schweißen von zwei Lagen
5. Reinigen und Beizen der Schweißnaht
6. Abnahme durch TÜV und WAK-Qualitätssicherung
7. Fotodokumentation

Danach wurde die Zelle aufgeräumt und verschlossen.

Alle Arbeiten in der Zelle wurden nach detaillierten Arbeitsanweisungen, die zuvor vom TÜV freigegeben worden waren, durchgeführt.

Zusammenfassend möchte ich folgende wesentlichen Daten zur Durchführung dieser Reparatur am 1CU-Verdampfer nennen (Bild 14):

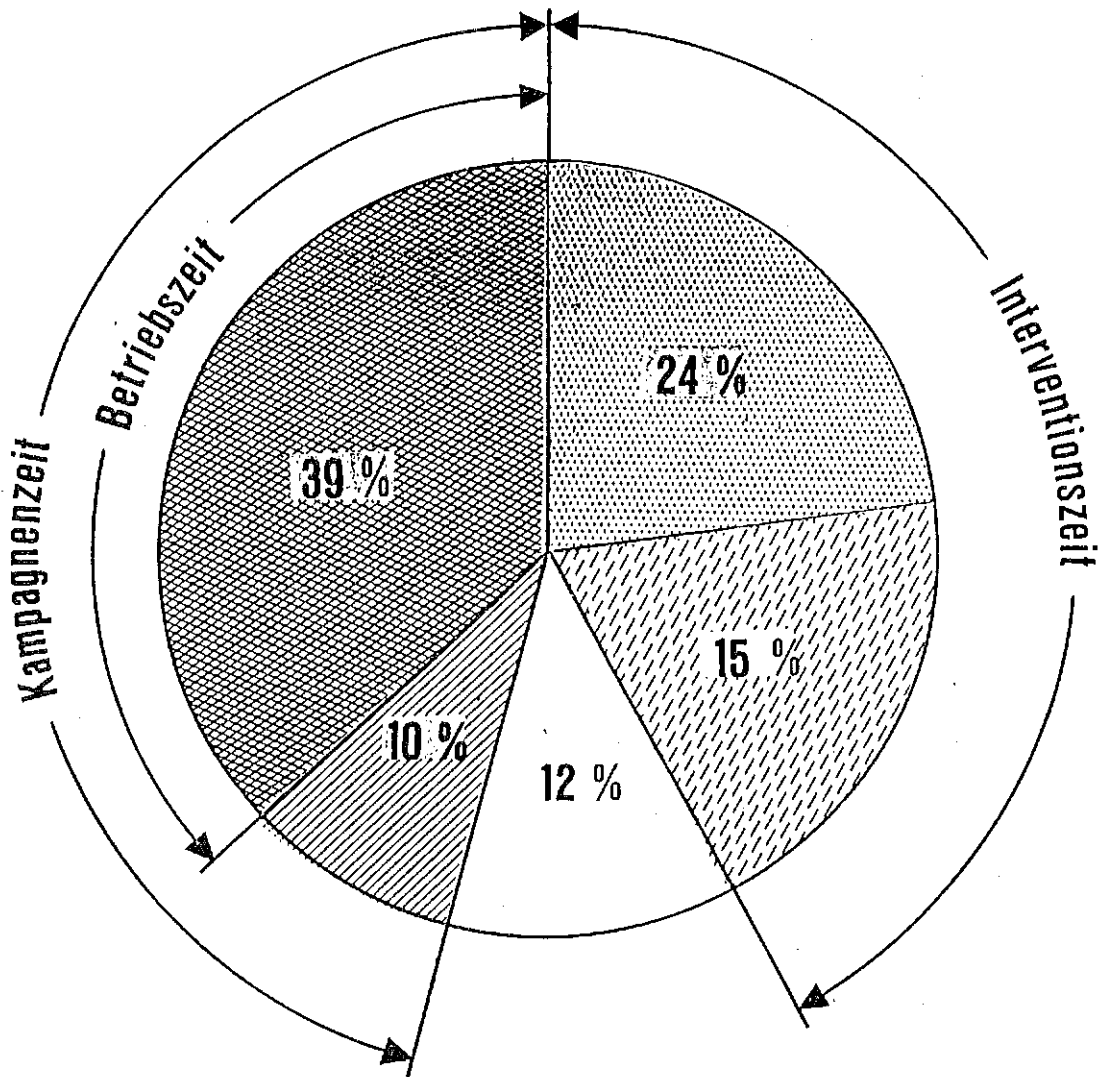
Die Einsatzzeit in der Zelle betrug knapp 42 Stunden und die dabei aufgenommene Kollektivdosis knapp 49 Mann · mSV. Durch den aufgetretenen Schaden und dessen Beseitigung ergab sich eine Stillstandszeit von 12 Tagen. Die Kosten beliefen sich auf DM 74.000,--.

7. März 1988

L-HOW/gm/88/936





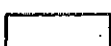
- Bild 1: Anlagennutzung 1971-1987
- Bild 2: Kernbrennstoffdurchsatz der WAK (9/71-2/88)
- Bild 3: Brennstoffdurchsatz in der WAK
- Bild 4: Einzelvorhaben in der WAK (9/71-3/88)
- Bild 5: Wesentliche betriebliche Ereignisse
in der WAK in 1987
- Bild 6: KWO-MOX-Brennelement Nr. 11-38
- Bild 7: Daten zur Auflösung des KWO-MOX-Brennelementes
- Bild 8: Zusammensetzung des HAWC im Behälter 81.21
vor Transfer in die LAVA
- Bild 9: HAWC-Transferwege zu HWL und LAVA
- Bild 10: Zeitlicher Ablauf des HAWC-Transferprogrammes
HWL-LAVA
- Bild 11: 1CU-Verdampfer
- Bild 12: 1CU-Verdampfer Detail
- Bild 13: Arbeitsschritte Schadensbehebung
- Bild 14: Schadensbehebung am 1CU-Verdampfer


Bild 1

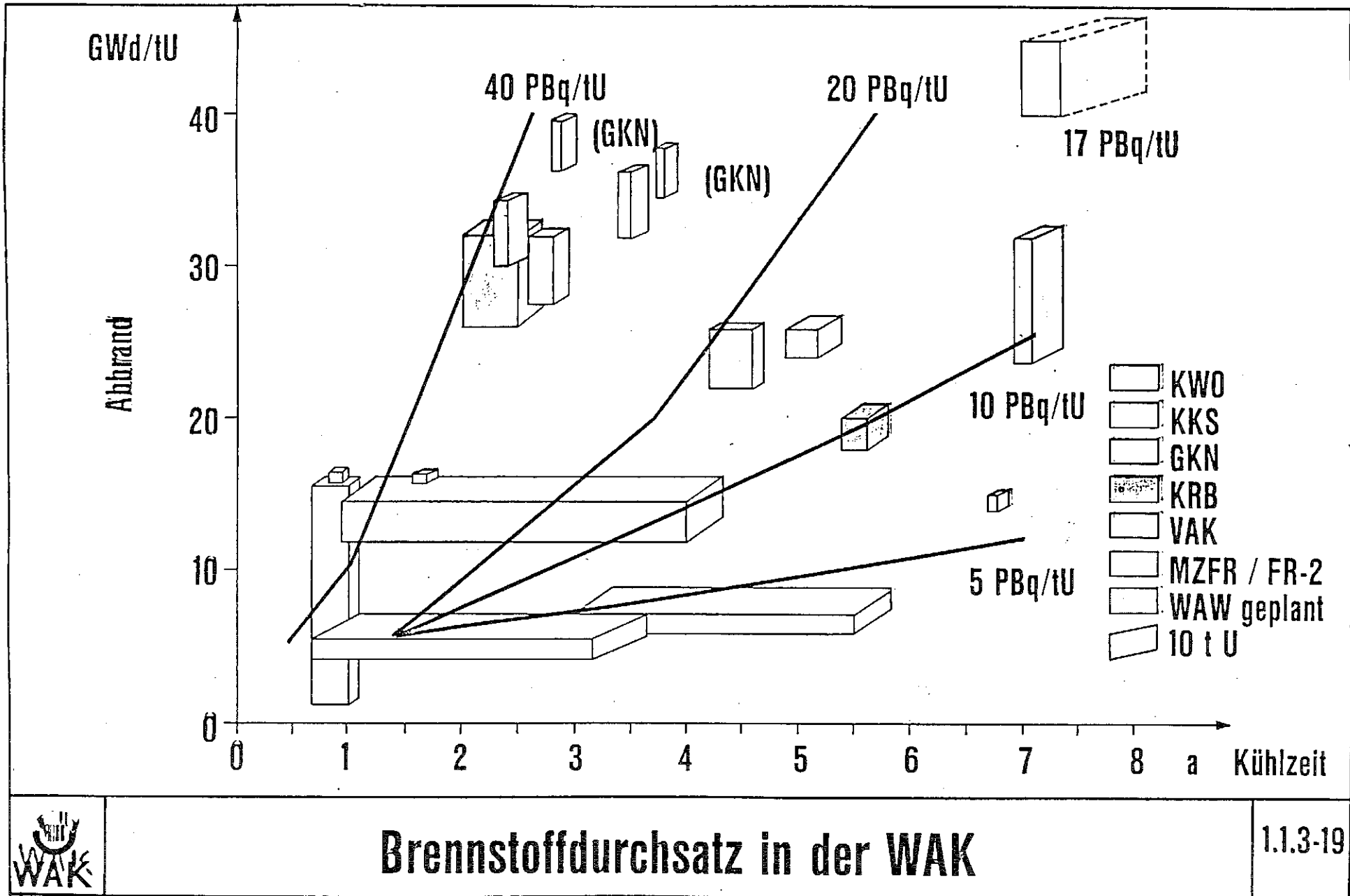


7. 9. 1971 - 31. 12. 1987

5960 Tage

-  Anlagenbetrieb (2321 d)
-  Anlaufzeit, Leerfahren und Inventur (568 d)
-  Interventionen einschl. Pflichtrevisionen (1451 d)
-  Dekontamination (905 d)
-  Verlustzeiten durch äußere Einflüsse (715 d)

BE-Typ	Kernkraftwerk	Durchsatz		Abbrand der Brennelemente GWd/tU		Kühlzeit in Jahren		
		t Uran	kg Plutonium	Durchschnitt	Maximum	Durchschnitt	Minimum	
KKS	Kernkraftwerk Stade	12,88	117,4	33,0	34,0	2,7	2,25	
GKN	Kernkraftwerk Neckarwestheim	14,97	140,3	33,1	40,3	3,8	2,55	
KWO	Kernkraftwerk Obrigheim	40,49	333,76	27,8	39,1	4,1	2,4	
KRB	Kernkraftwerk Gundremmingen	11,05	68,04	17,6	19,9	5,8	5,5	
VAK	Versuchsatomkraftwerk Kahl	5,74	29,45	16,5	19,0	4,2	0,7	
HDR	Heißdampfreaktor	6,91	1,49	0,4	0,43	3,78	—	
MZFR	Mehrzweckforschungsreaktor	82,87	320,7	8,7	17,7	3,0	0,4	
FR-2	Forschungsreaktor 2, Karlsruhe	13,7	45,5	12,3	17,2	4,5	0,69	
„Otto Hahn“	Schiffsreaktor	1,93	10,4	21,6	29,1	3,7	2,5	
Stäbe, Bündel	verschiedene Reaktoren	0,96	3,98	14,5	30,0	7,9	4,5	
Summe		190,5	1067,0	17,2	40,3		0,4	
 WAK	Kernbrennstoffdurchsatz der WAK (9/71 - 2/88)						1.1.3-25	



Anlagenbereich	Kategorie 1 Innovationen, Entwicklungsvorhaben	Kategorie 2 Sicherheitstechnische Nachrüstung, Behördenforderung	Kategorie 3 Instandsetzung Komponentenaustausch	Summe
Brennelement-Behandlung	18	7	17	42
Prozeß	18	9	38	65
Strahlenschutz	4	8	4	16
Analytik	17	7	6	30
Energie- und Medienversorgung	7	8	14	29
Summe	64	39	79	182

1. Wiederaufarbeitung von Mischoxidbrennstoff (MOX) aus dem Kernkraftwerk Obrigheim (KWO)
2. Inbetriebnahme eines neuen Lagers für hochaktive flüssige Abfallösungen (LAVA)
3. Leckage am 1CU-Verdampfer

Abmessungen: 3055 x 200,3 x 200,3 mm

Anzahl Brennstäbe: 180, davon

64 n. d. OKOM-Verf. 2,0% Pu-fiss

58 n. d. OKOM-Verf. 3,2% Pu-fiss

58 n. d. AUPuC-Verf. 3,2% Pu-fiss

Brennstoffmasse: 267,3 kg Uran

11,7 kg Plutonium

Einsatzzyklus: 3

Vollasttage: 881

Abbrand: 32175 MWd/t U

Kühlzeit: 1148 d

	1. Charge	2. Charge
Datum der Auflösung	12. Oktober 1987	26. Oktober 1987
Art der Auflösung	Säuredosierung	Batch-Verfahren
Visuelle Kontrolle der Hülsen	blank, keine Rückstände	blank, keine Rückstände
Plutonium-Bestimmung in den Hülsen	$1,4 \pm 7,7$ g Pu gesamt $\cong 0,04\%$	$4,9 \pm 7,7$ g Pu gesamt $\cong 0,14\%$
Gewicht Feedklärschlamm	560 g	600 g
Plutonium-Bestimmung im Feedklärschlamm	$6,4 \pm 4,6$ g Pu gesamt $\cong 0,18\%$	$2,6 \pm 4,6$ g Pu gesamt $\cong 0,07\%$

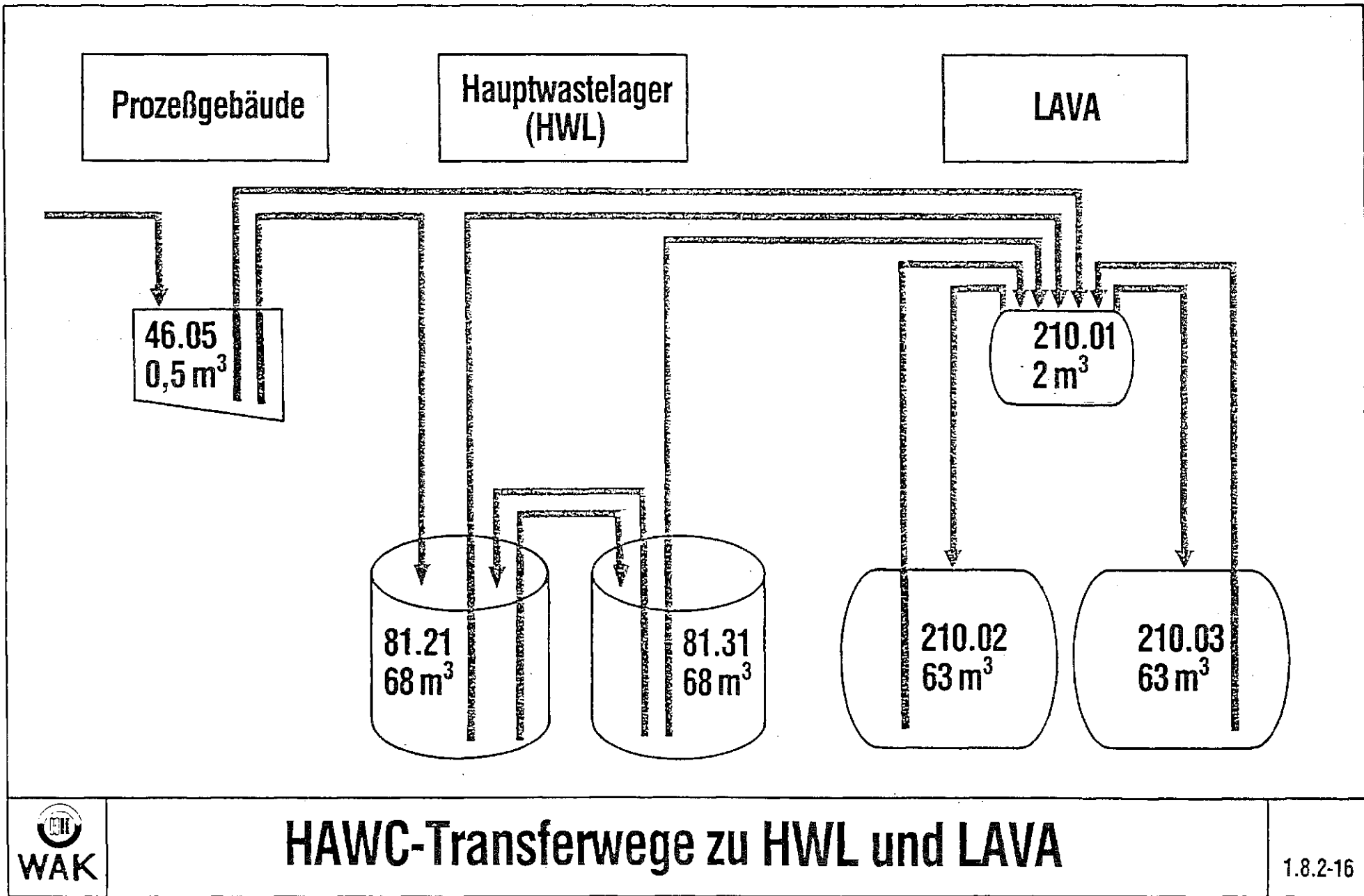


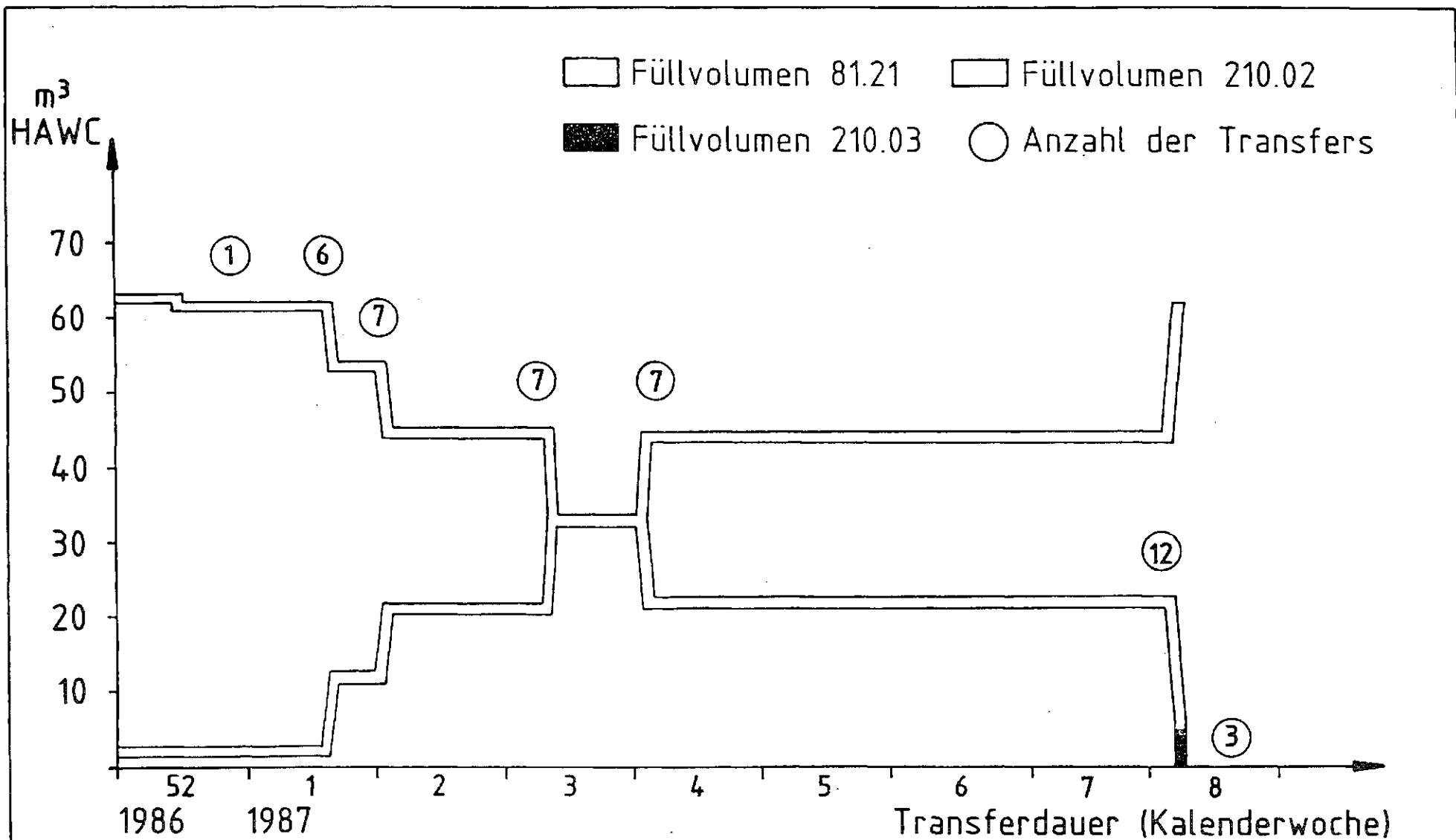
Daten zur Auflösung des KWO-MOX-Brennelementes

1.3.5-9

Bild 7

Dichte	1,29	g/cm ³
Säuremolarität	5,5	m
Feststoffgehalt	11,7	g/l
Pu-Gehalt	194,2	mg/l
U-Gehalt	6,43	g/l
Gesamt-Aktivität	1,4 · 10 ¹³	Bq/l
Ru-106	3,3 · 10 ¹¹	Bq/l
Cs-137	4,1 · 10 ¹²	Bq/l



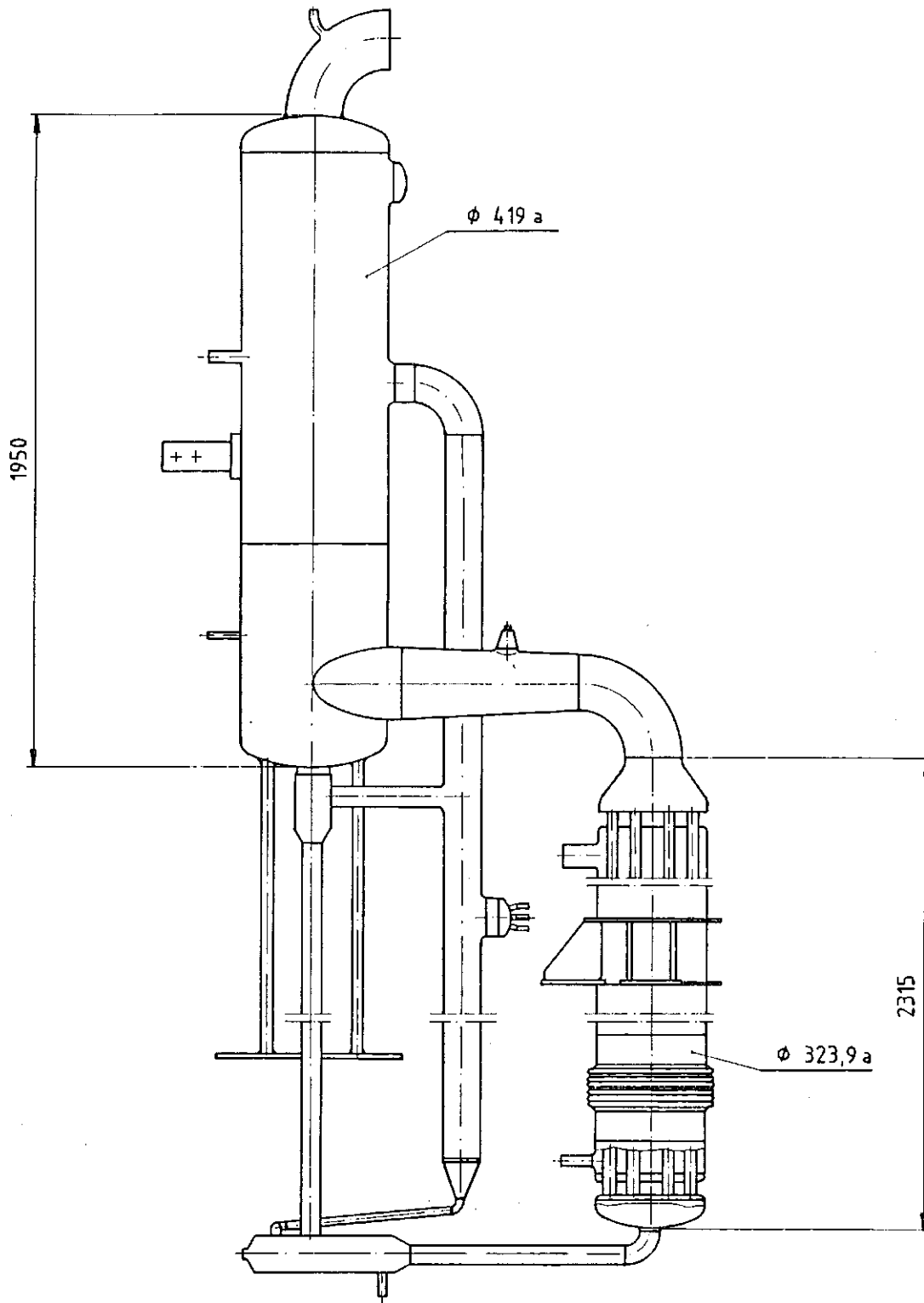


Zeitlicher Ablauf des HAWC-Transferprogrammes HWL-LAVA

1.8.2-19

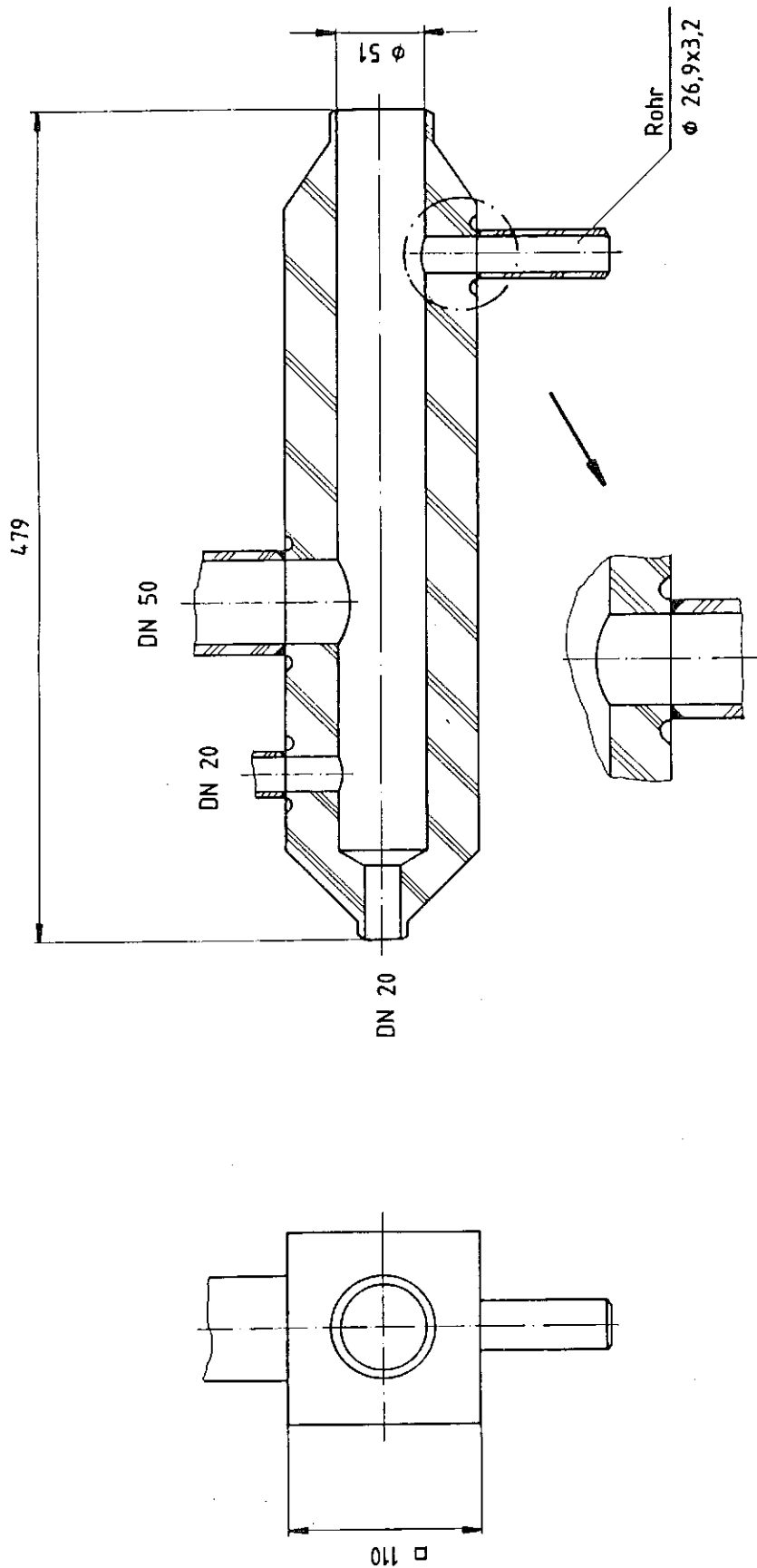
Bild 10

Bild 11



1 - CU - VERDAMPFER

1.4.2-3



1 - CU - VERDAMPFER

DETAIL TIEFSTE ROHRLEITUNGSANSCHLÜSSE

1.4.2-4



- 1. Innendekontamination der Verdampfer und Behälter in der Zelle**
- 2. Dekontamination der Bodenwanne in der Zelle**
- 3. Arbeitsplatzvorbereitung**
- 4. Durchführung der Reparatur einschließlich TÜV-Abnahmen**
- 5. Aufräumarbeiten in der Zelle**

Arbeitsschritte	Zeitraum	Mannstunden in der Zelle	Kollektivdosis in Mann mSv
1. Schadensfeststellung	12.1.87	0,85	9,4
2. Innendekontamination	13.–19.1.87	—	—
3. Dekontamination der Bodenwanne	13.–19.1.87	5,75	16,7
4. Arbeitsplatzvorbereitung	18.–21.1.87	2,65	} 13,81
5. Durchführung der Reparatur	22.–23.1.87	17,20	
6. Aufräumarbeiten in der Zelle	23.–24.1.87	15,30	8,81

Stillstandszeit der Anlage: 12 d
Gesamtkollektivdosis: 48,72 Mann · mSv
Gesamt-Mannstunden in der Zelle: 41,75
Kosten: 74 TDM

ZUSAMMENSETZUNG DER RÜCKSTÄNDE BEI DER AUFLÖSUNG BESTRAHLTER LWR-BRENNSTOFFE IN SALPETERSÄURE

H. Kleykamp

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung

Bei der Schließung des LWR-Brennstoffkreislaufs im großtechnischen Maßstab ist die Optimierung des Auflösungsschrittes der hoch abgebrannten Brennstoffe innerhalb des Wiederaufarbeitungsprozesses notwendig. Das Ziel sollte die Reduzierung der festen Phasen an Brennstoff, Spaltprodukten, Hüll- und Strukturmaterialien sowie Verunreinigungen in der salpetersauren Lösung zu niedrigeren Anteilen sein, das durch eine Modifizierung von Einzelmaßnahmen bei der Brennstoffherstellung, dem Brennstabschneiden und der Brennstoffauflösung verwirklicht werden kann. Diese Überlegungen erfordern jedoch eine detaillierte Analyse der Zusammensetzung, des chemischen Zustands und der Struktur des Rückstands aus der Auflösung von verschiedenen Brennstoff-Typen bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen, wie z.B. Abbrand und Stableistung.

Die bisherigen Untersuchungen an Rückständen aus der LWR- und SBR-Brennstoffauflösung haben gezeigt, daß zwei Gruppen von Phasen auftreten. Die erste Gruppe enthält Reste vom Schneidprozeß, wie Zircaloy, Stahl und oxidiertes Material der Hülle sowie Hartlot, Abstandshalter, Federn, Federteller und Ausgleichscheiben; ferner Brennstoffteilchen, metallische Spaltproduktausscheidungen und Brennstoffverunreinigungen; diese Phasen sind in der vorgegebenen Lösezeit nicht vollständig aufgelöst worden. Die zweite Gruppe besteht aus Spaltprodukten, die in der salpetersauren Lösung zwar aufgelöst wurden, aber während des Auflösungs- bzw. Filtrationsprozesses in einer anderen chemischen Form infolge radiolytischer Einwirkungen aus der Lösung wieder ausgeschieden wurden. Somit besteht die Gesamtheit des Rückstands aus der Summe des nicht oder unvollständig aufgelösten Materials und der Phasen, die wieder ausgeschieden wurden.

Bisher wurden Rückstände von drei UO_2 -Brennstoffen untersucht, die unter verschiedenen Bedingungen, wie Stableistung und Abbrand, bestrahlt worden waren. Die Auflösung wurde nach dem Standardlöseverfahren - also nach der sog. Brennstoffdosierung - in reiner, siedender 7n Salpetersäure mit drei bis fünf Litern Säure pro kg Brennstoff innerhalb fünf bis acht Stunden durchgeführt. Die Filtration erfolgte auf Sintermetallfiltern einen Tag nach Beendigung des Auflösungs Vorgangs. Der Anteil dieser Rückstände liegt zwischen 0,19 % und 0,64 % bezogen auf den zur Auflösung gelangten Brennstoff. Die Abhängigkeit vom Abbrand in

Abb. 1 läßt eine überproportionale Zunahme des Rückstands erkennen. Diese Abhängigkeit gilt auch für LWR-Mischoxid (MOX), das nach dem OCOM- oder AUPuC-Verfahren hergestellt und unter ähnlichen Bedingungen aufgelöst wurde, jedoch liegt der Rückstand um den Faktor zwei höher [1]. Es war in früheren Versuchen festgestellt worden, daß der Anteil des Rückstands niedriger ist, wenn ein höheres Salpetersäure-zu-Brennstoff-Verhältnis bei sonst gleichen Lösebedingungen, wie z.B. dieselbe Anfangsnormalität der Säure, gewählt wird [2].

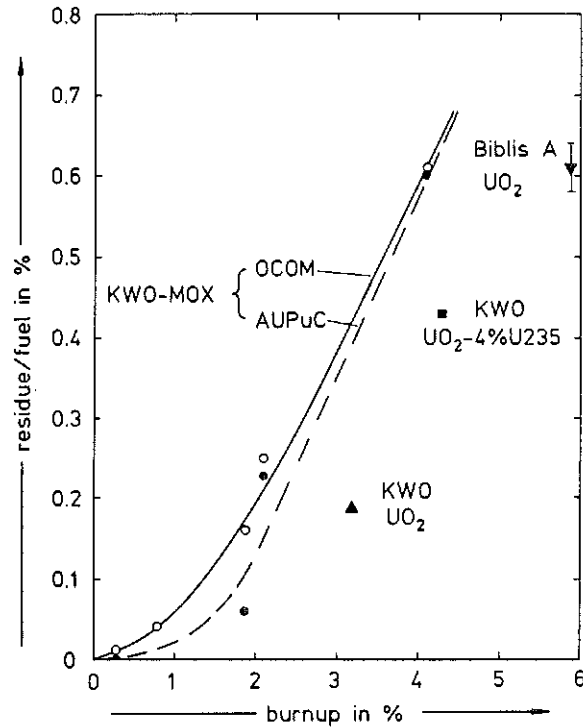


Abb. 1: Rückstand in % des Brennstoffs nach 7n Salpetersäure-Auflösung von OCOM- und AUPuC-U_{0,95}Pu_{0,05}O₂ (nach R. Würtz, atw, 1987) und von AUC-UO₂ (eigene Arbeiten) in Abhängigkeit vom Abbrand.

Der für Auflösungsversuche vorgesehene UO₂-Brennstoff aus den Brennelementen 104 und 127 des Reaktors KWO und des Brennelements 191 des Reaktors Biblis A entstammt Normalleistungsbrennstäben mit einer zeitlich gemittelten linearen Stableistung von etwa 20 kW/m; ersterer wurde in halbtechnischem Maßstab im Milli-Experiment Nr. 7, letzterer im heißen Laborversuch aufgelöst. Daher enthielt der in der Milli-Anlage isolierte Rückstand höhere Anteile an Strukturmaterialien, wie Reste von Federn, Federtellern, Brennstabhülsen, Hüllrohrspänen, Abstandshaltern, Hartlot, Endscheiben (Al₂O₃) und oxidierten Hüllrohrschichten, die insgesamt 14 % des Rückstands* ausmachen [3,4]. Der überwiegende Anteil von 70 % des Rückstands besteht aus Spaltprodukten, die zunächst in die salpetersaure Lösung gegangen sind, aber durch hydrolytische und radiolytische Einflüsse

* Bei allen quantitativen Angaben ist der gebundene Sauerstoff nicht enthalten und wird in der Bilanz gesondert ausgewiesen [4].

als Oxidhydrate aus der Lösung wieder ausgefallen sind. Die REM-Aufnahme in 3000-facher Vergrößerung der Abb. 2 zeigt die nadelförmigen und ineinander verfilzten Niederschläge [3].

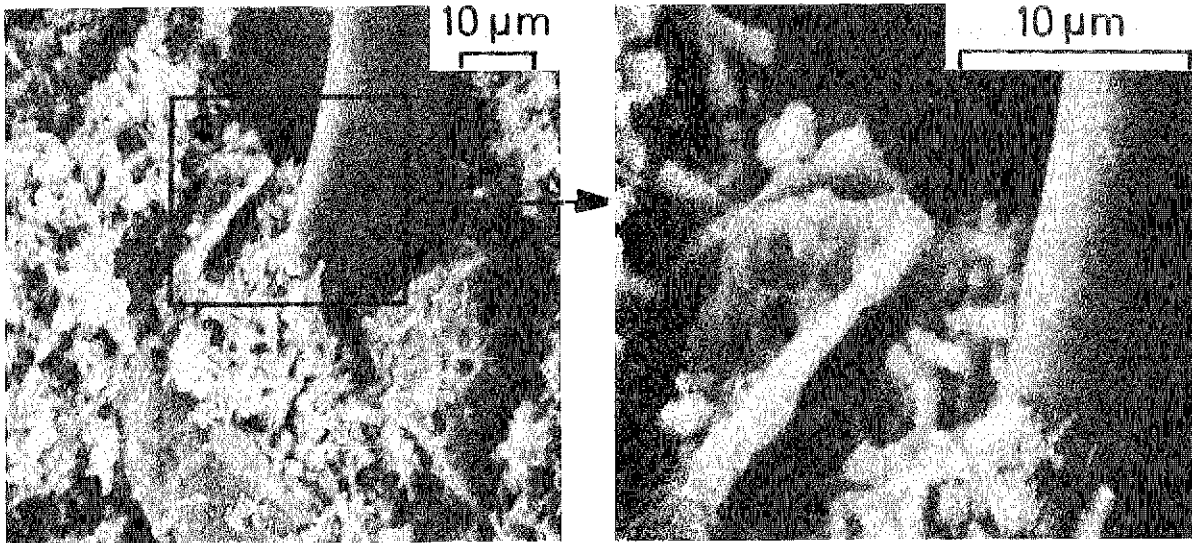


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopisches Bild der nach Auflösung des Brennstoffs aus der salpetersauren Lösung wieder ausgeschiedenen Spaltproduktoxidhydrate; rechts Zircaloy-Span (KWO, BE 104/127, 3,2 % Abbrand).

Die Situation ist verschieden bei Hochleistungsbrennstäben (HL) [2,4]. Der für die Auflösungsversuche vorgesehene UO_2 -Brennstoff mit 4 % U-235/U-ges. wurde im HL-Brennelement 247 des Reaktors KWO zwei Zyklen bei einer zeitlich gemittelten linearen Stabileistung von 30 kW/m bestrahlt. Dadurch wuchs der Durchmesser der sich während der Bestrahlung bildenden, die Elemente Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium und Palladium enthaltenden Spaltprodukt-ausscheidungen bis auf etwa 5 µm an. Das Gefüge aus zwei Brennstabquerschnitten mit 20 kW/m und 43 kW/m Stabileistung in Abb. 3 läßt den Durchmesser der Ausscheidungen mit ≤ 1 µm und etwa 5 µm erkennen. Da die die Platinmetalle enthaltenden Ausscheidungen in Salpetersäure schwer löslich sind und der

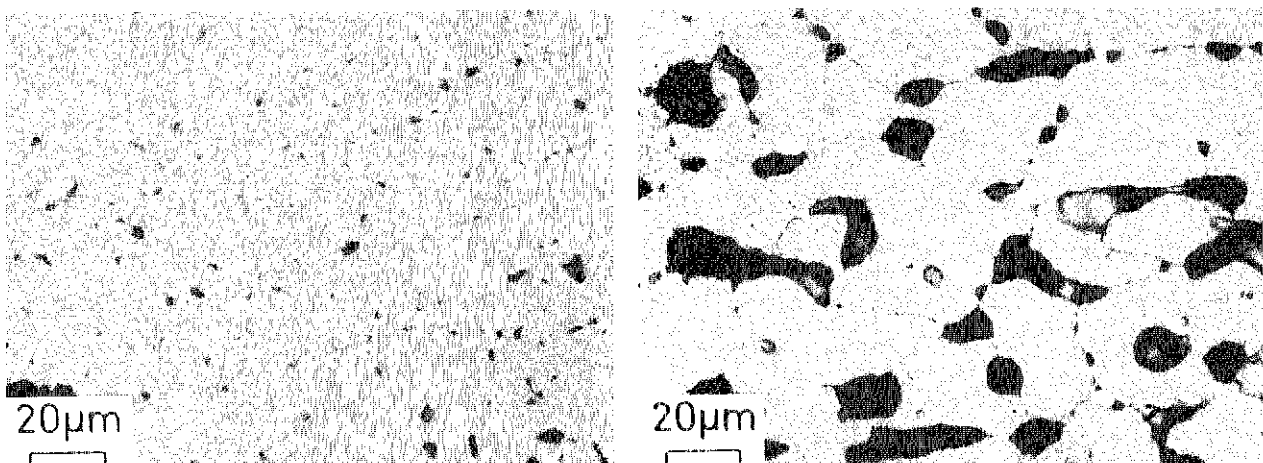


Abb. 3: Metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen im Brennstoffzentrum eines Normalleistungsbrennstabs ($\chi = 20$ kW/m, links) und eines Hochleistungsbrennstabs ($\chi = 43$ kW/m) nach etwa 4 % Abbrand.

Auflösungsprozeß den Gesetzen der heterogenen Kinetik unterworfen ist, kann man aus den in Laborversuchen ermittelten Auflösbarkeitskonstanten berechnen [5], daß die zur Verfügung stehende Zeit von fünf bis acht Stunden für eine vollständige Auflösung von 5 µm großen Ausscheidungen nicht ausreichend ist. Etwa 40 % dieser im HL-Brennstab gebildeten Phasen wurden nicht aufgelöst. Der metallische Charakter der Agglomerate ist jedoch im lichtoptischen und elektronenoptischen Gefügebild (Abb. 4, links oben) nicht erkennbar.

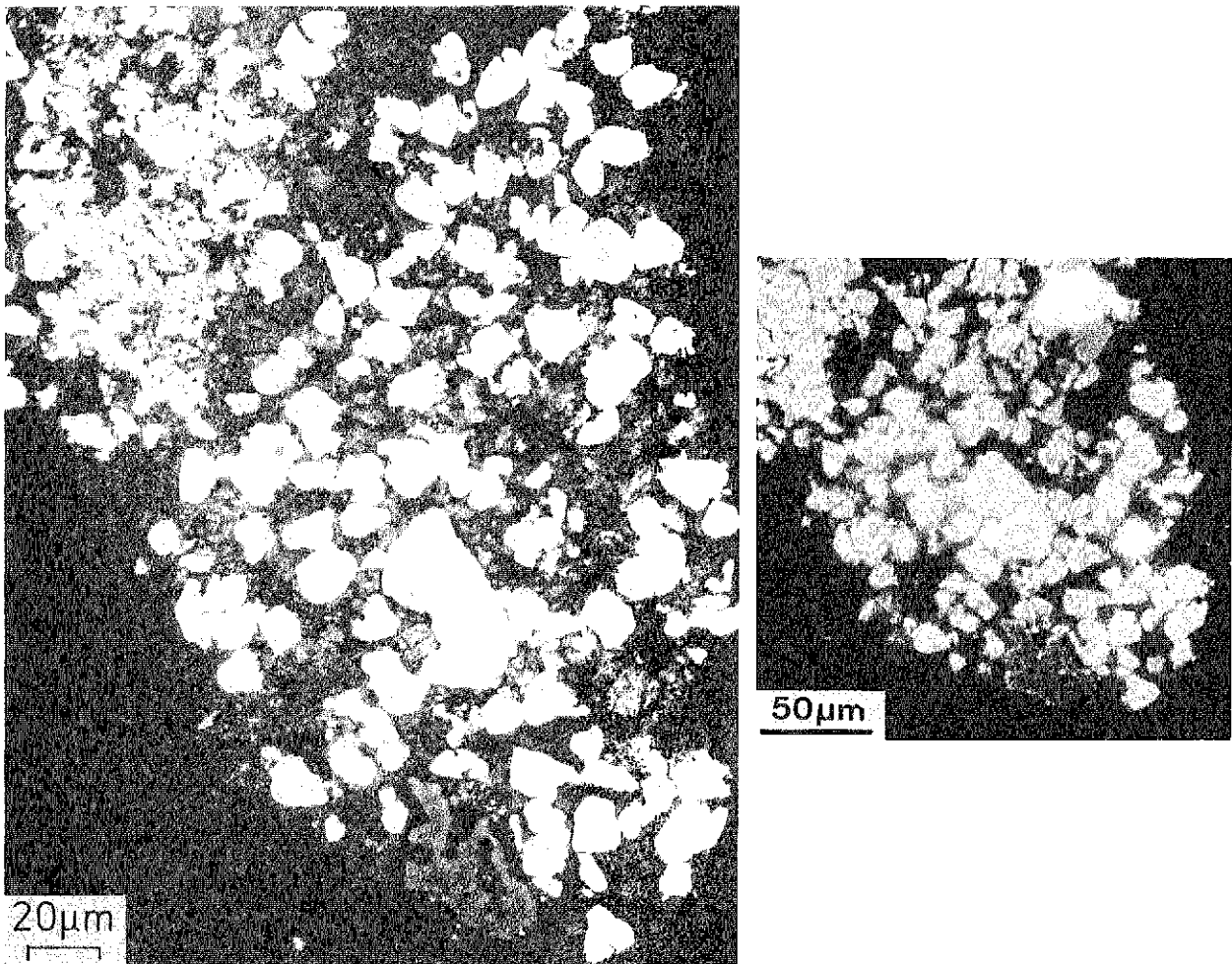


Abb. 4: Lichtoptisches und rasterelektronenmikroskopisches Bild der nach unvollständiger Auflösung des Brennstoffs verbliebenen metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Phasen (links oben), der quadratischen AgCl-Ausscheidungen und der Stahl- und Al₂O₃-Verunreinigungen (KWO, HLBE 247-BE 365, 4,3 % Abbrand).

Die erste umfassendere Element- und Strukturanalyse wurde durchgeführt am Rückstand aus einem UO₂-Hochabbrandbrennstab mit 3,2 % U-235-Anfangsanreicherung, der im Brennelement 191 des Reaktors Biblis A bei einer zeitlich gemittelten Stableistung von 21 kW/m über fünf Zyklen bis zu einem Abbrand von 5,9 % (55900 MWd/t Schwermetall) bestrahlt worden war [4,6]. Als Mittelwert aus verschiedenen Auflösungsversuchen ergab sich als Verhältnis Rückstand/Brennstoff der Wert 0,61 % (s. Abb. 1). Die Fraktion der Sekundärpartikel über 3 µm lag bei 9 %, die zwischen 1 und 3 µm bei 91 %. Kleinere Teilchen befanden sich in der filtrierten Lösung.

Durch qualitative Röntgenmikroanalyse wurden folgende ungelöste Bestandteile und aus der Lösung wieder ausgeschiedene Sekundärpartikel beobachtet: Cr-Ni-Stahl, Fe-Ti-Legierung, Zircaloy, Fe-Cr-Oxid, Fe-Ti-Oxid, Zr-Sn-Oxid (oxidierte Hülle), Silicate und unvollständig aufgelöste, während der Bestrahlung gebildete Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Spaltproduktausscheidungen. Diese erreichen unter den genannten Bestrahlungsbedingungen einen Durchmesser von etwa 1 μm . Nur die größten Teilchen über 1 μm sollten sich in der Salpetersäure nicht vollständig aufgelöst haben. Der überwiegende Anteil des Rückstands besteht aus den aus der Lösung wieder ausgeschiedenen Phasen, den Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Te-Zr-Sn-U-Pu-Oxidhydraten, die auch die mitgefällten Actiniden enthalten, und dem Ba-Sr-Peroxid. Die Morphologie dieser Phasen nach der 3 μm -Filtration ist in Abb. 5 und 6 und nach der anschließenden 1 μm -Filtration in Abb. 7 dargestellt. Im lichtoptischen Detailbild ist die helle, metallische Phase, die in den dunklen, oxidischen Phasen eingebettet ist, deutlich erkennbar.

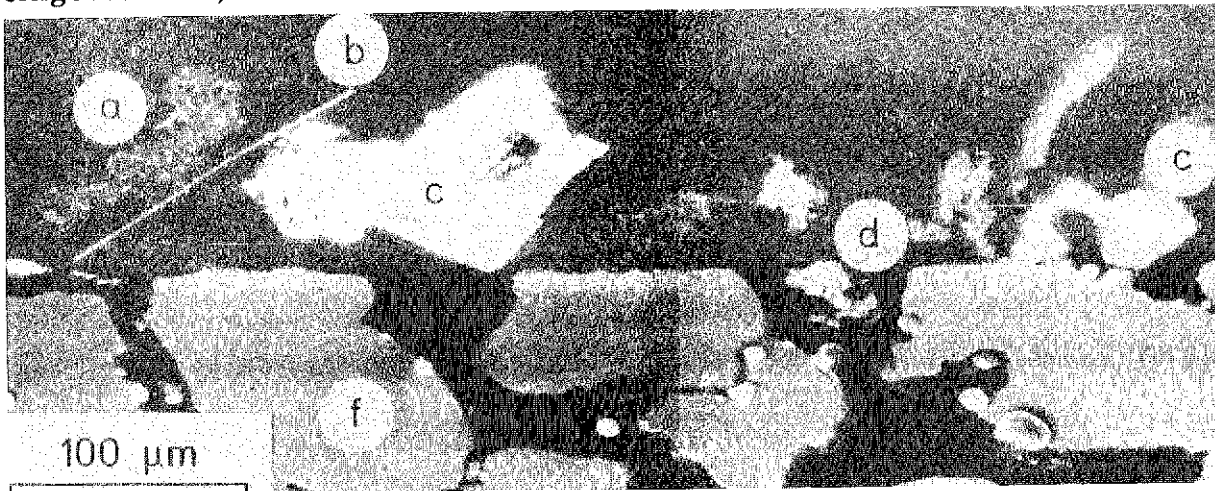


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopisches Bild ungelöster Partikel und wieder ausgeschiedener Phasen nach 7n Salpetersäure-Auflösung des Brennstoffs; a: Fe-Ti-Metall und -Oxid; b: Agglomerat der Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Legierung; c: Ba_{0,9}Sr_{0,1}O₂; d: Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Oxidhydrat; f: Sintermetallfilter (3 μm -Filtration, Biblis A, BE 191).

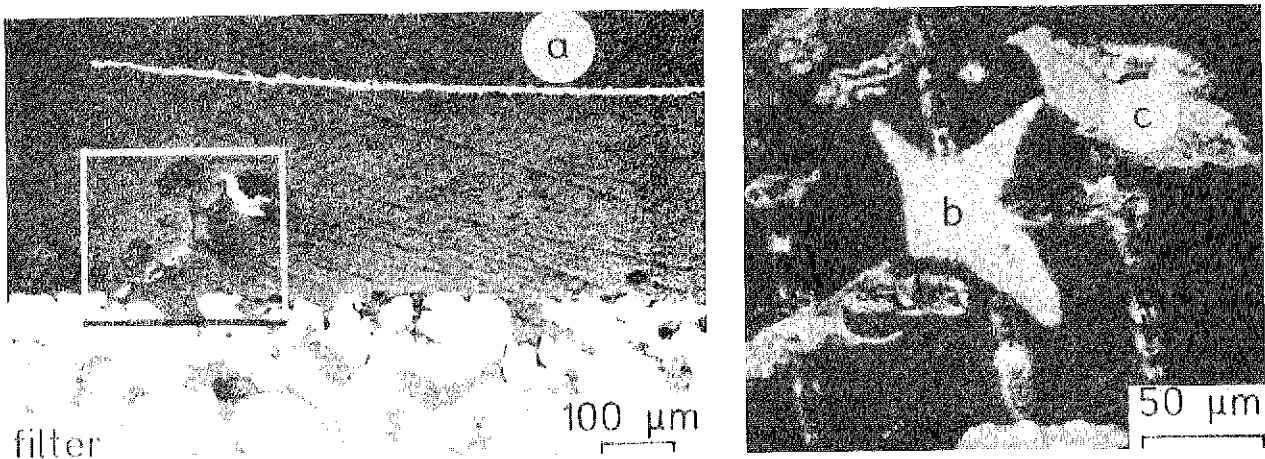
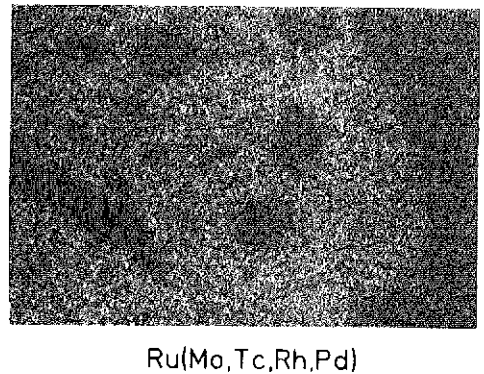
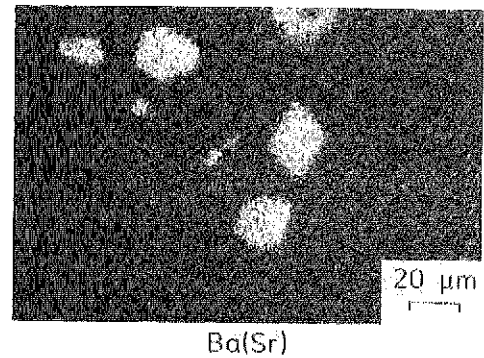
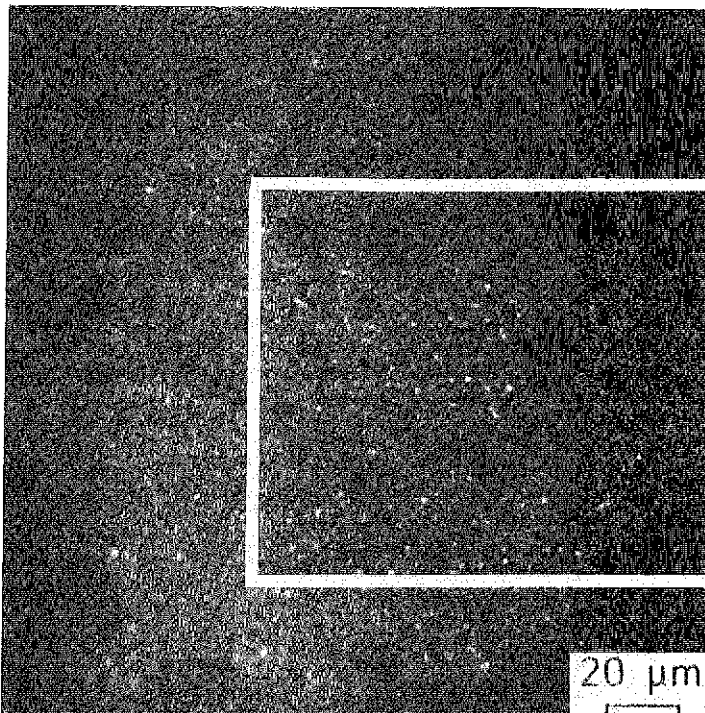
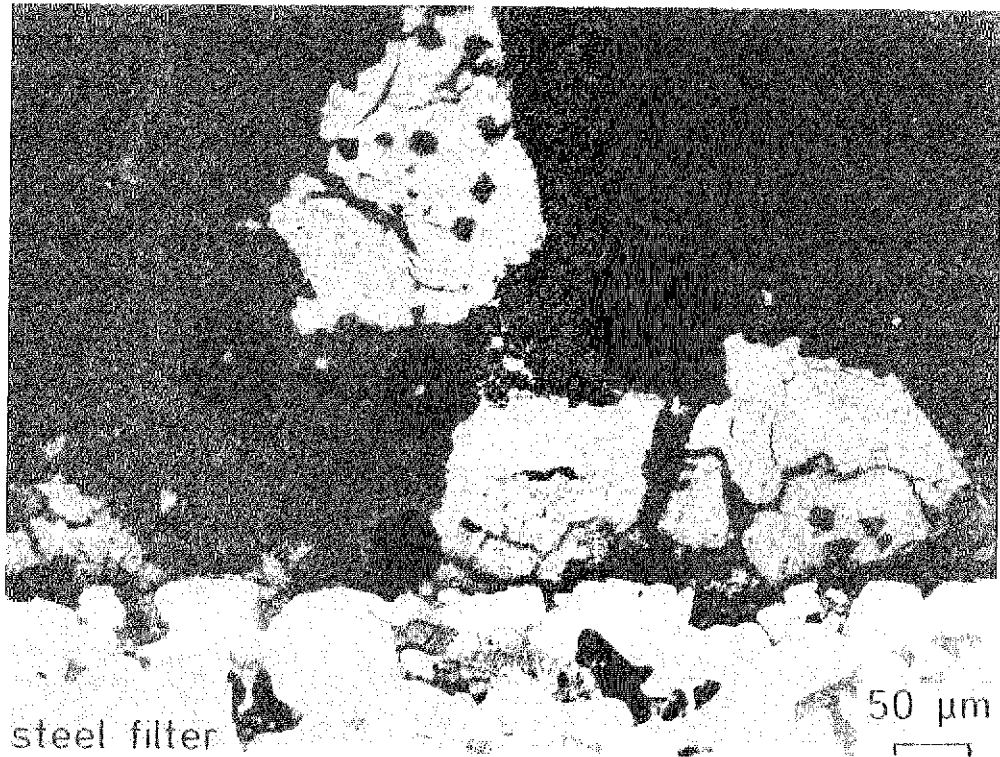


Abb. 6: Lichtoptisches und rasterelektronenmikroskopisches Bild ungelöster Partikel, a: Zr_{0,99}Sn_{0,01}O₂, c: Fe und Fe-Oxid, und wieder ausgeschiedener Phasen, b: Ba_{1-x}Sr_xO₂ (3 μm -Filtration, Biblis A, BE 191).



helle Ausscheidungen: Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Legierung

Abb. 7: Lichtoptische Gefügebilder sowie Ba- und Ru-Elementverteilungsbilder der unvollständig aufgelösten Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Legierung und der wieder ausgeschiedenen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Oxidhydrat- und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Phasen (1 μm -Filtration, Biblis A, BE 191).

Die quantitative Elementanalyse in den verschiedenen Phasen wurde mit der Röntgenmikrosonde durch Punktanalysen und anschließende ZAF-Korrektur für diejenigen Komponenten durchgeführt, deren Konzentration in der betreffenden Phase i.a. etwa 0,5 % übersteigt. Die Gesamtkonzentration aller erfaßten Elemente in den beiden Filterkuchen der 3 µm- und 1 µm-Filtration ergibt sich durch eine Flächenintegration und geschätzte Werte für die Dichte der Phasen. Die Gesamtzusammensetzung des Rückstands teilt sich auf in 0,8 % Actiniden, 81,9 % Spaltprodukte, 4,9 % Strukturmaterial und Verunreinigungen, 12,4 % Sauerstoff. Hiervon macht Ruthenium mit 34,2 % des Rückstands den größten Anteil aus [4,6]. In Abb. 8 sind die Ausbeuten von 14 wichtigeren Spaltprodukten und ihr Anteil im Lösungsrückstand in kg Spaltprodukt pro t UO₂ für den Biblis A-UO₂-Brennstoff nach 5,9 % Abbrand und 4 Jahren Abkühlzeit nach den Ergebnissen der Röntgenmikroanalyse dargestellt. Aus dem Histogramm geht hervor, daß z.B. etwa 75 % des während des Abbrands gebildeten Zinns im Rückstand vorliegen; für Tellur gilt ebenfalls 75 %, für Ruthenium 60 %, für Rhodium 51 %, für Technetium 25 %, für Molybdän 19 % [6]. Diese Werte sagen

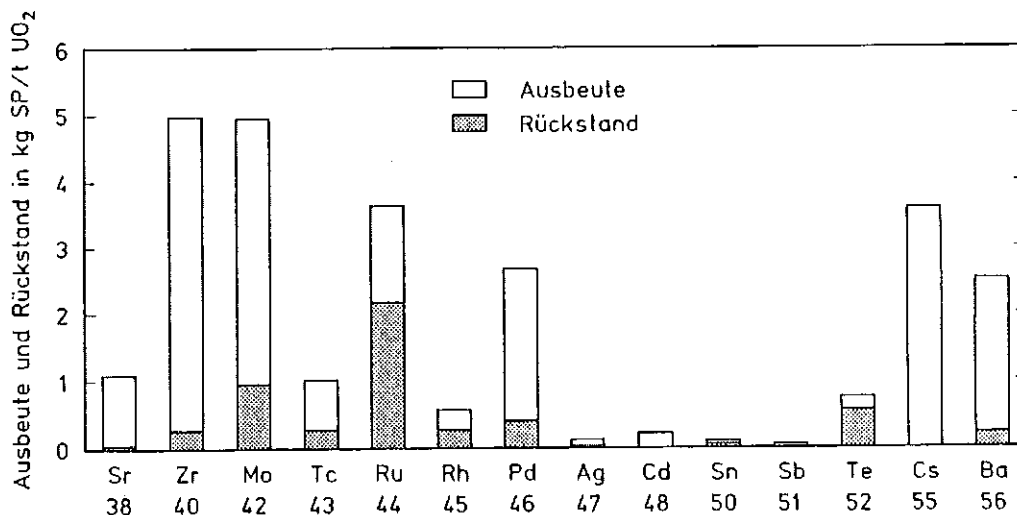


Abb. 8: Spaltproduktausbeute und Anteil im Lösungsrückstand in kg pro t UO₂; Biblis A-UO₂-Brennstoff mit $\bar{x} = 21$ kW/m nach 5,9 % Abbrand und 4 Jahren Kühlzeit.

jedoch noch nichts über den chemischen Zustand der Spaltprodukte aus. Aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen der Filterkuchen konnte abgeschätzt werden, daß etwa 10 % des gesamten Rückstands aus der unvollständig aufgelösten metallischen, hexagonalen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Phase mit den Gitterkonstanten $a = 275,0$ pm und $c = 441,5$ pm bestehen, deren mittlere Zusammensetzung nach den Ergebnissen der Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung eines Nachbarquerschnitts desselben Brennstabs und nach den Phasenuntersuchungen im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd [7] bei etwa 35 At.% Mo, 40 At.% Tc + Ru und 25 At.% Rh und Pd bestehen (s. Abb. 9). Die anderen Spaltprodukte liegen ausschließlich im nachgefällten Zustand als Oxide oder Oxidhydrate vor. Bei Berücksichtigung

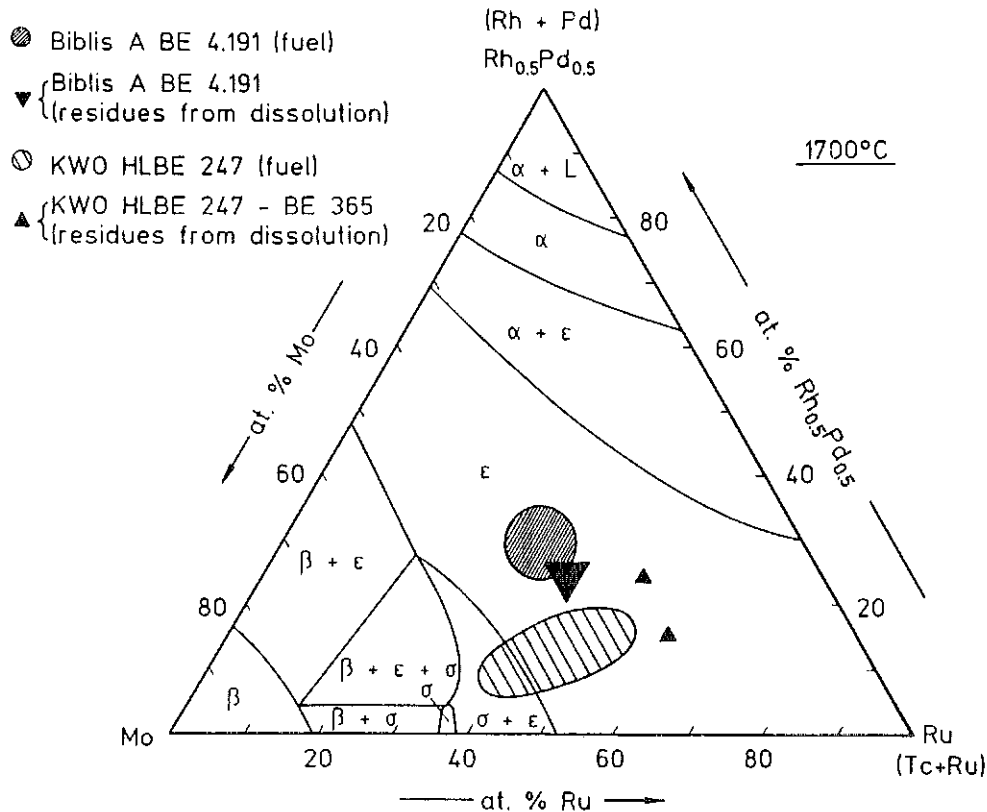


Abb. 9: Zusammensetzung der metallischen Mo-(Tc-Ru)-(Rh-Pd)-Spaltproduktphasen in bestrahltem LWR-Brennstoff und nach dessen Auflösung in Salpetersäure. Die Zusammensetzung ist projiziert auf den isothermen Schnitt des pseudoternären Systems Mo-Ru-Rh_{0,5}Pd_{0,5} bei 1700 °C.

dieser Werte läßt sich der chemische Zustand von zehn quantitativ bestimmten Spaltprodukten im Rückstand angeben; sie sind als ungelöste Legierung und als oxidischer Niederschlag in % der Ausbeute in Abb. 10 dargestellt. Die Actiniden werden in oxidischer Form, die Hülle, das Strukturmaterial und die Verunreinigungen in metallischer und oxidischer Form im Rückstand nachgewiesen.

Es wurde vermutet, daß die in oxidischer Form im Rückstand beobachteten Spaltprodukte in den überwiegenden Fällen als binäre Oxide vorliegen. Diese Annahme kann durch die Ergebnisse der Röntgenmikroanalyse und Röntgenbeugung nicht bestätigt werden. Das Muster der Beugungslinien, die nicht zur metallischen, hexagonalen ϵ -(Mo,Tc,Ru,Rh,Pd)-Phase gehören, kann nicht den binären Oxiden UO_2 , MoO_3 , RuO_2 , RhO_2 , TeO_2 , BaO zugeordnet werden. Vielmehr muß man annehmen, daß ein durch die Radiolyse des Wassers induzierter Prozeß zur Fällung eines oder weniger vielkomponentiger (U,Pu,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Zr,Sn,Te)-Oxidhydrate geführt hat. Die Struktur hat ein kompliziertes, unbekanntes Linienmuster. Für die Mitfällung von Uran und Plutonium spricht deren Massenverhältnis 7:1. Sollten ungelöste Brennstoffpartikel im Rückstand vorliegen, wäre ein U/Pu-Verhältnis von etwa 70:1 zu erwarten [8]; diese können im Rückstand somit ausgeschlossen werden. Die Bildung des durch Röntgenmikroanalyse eindeutig

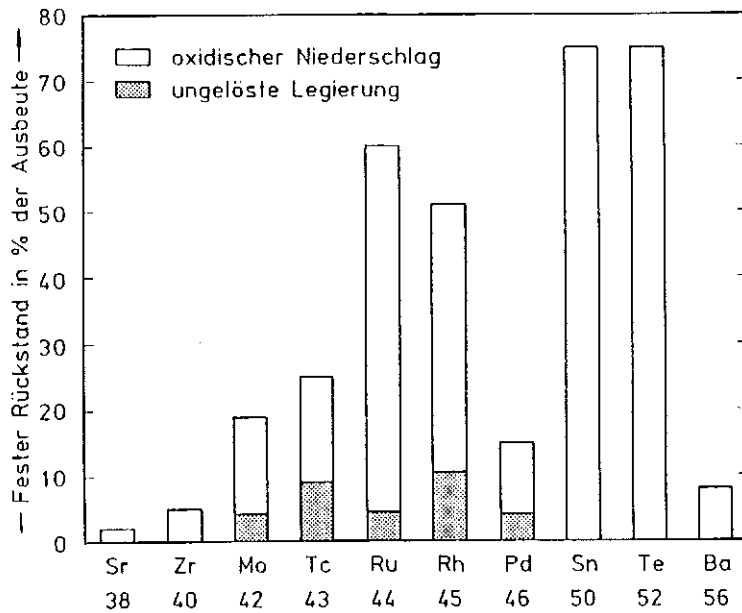
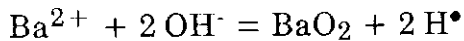
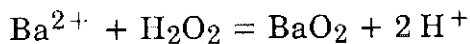
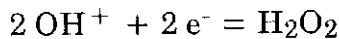


Abb. 10: Chemischer Zustand der Spaltprodukte im Lösungsrückstand in % ihrer Ausbeute; Biblis A-UO₂-Brennstoff mit $\chi = 21$ kW/m nach 5,9 % Abbrand und 4 Jahren Kühlzeit.

nachgewiesenen und durch Röntgenbeugung vermuteten Ba_{1-x}Sr_xO₂, $x \ll 1$, läßt sich durch eine radiolytisch induzierte Reaktion erklären. Dabei spielen die stark oxidierende Wirkung des OH-Radikals und die solvatisierten Elektronen eine entscheidende Rolle. Folgende Reaktionen sind denkbar:



oder



Die phänomenologische Beschreibung und die Charakterisierung der Nachfällungen sind noch unvollkommen; die bisher gemachten Vorschläge zum radiolytisch induzierten Nachfällungsmechanismus bedürfen einer Überprüfung und einer weiteren Klärung.

Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Auflösungsversuche an bestrahltem LWR-UO₂-Brennstoff haben gezeigt:

- die Masse des festen Rückstands bezogen auf den Brennstoff wächst überproportional mit dem Abbrand, der Plutoniumanteil liegt jedoch unter 0,2 % des Rückstands;
- die Zusammensetzung des Rückstands hängt von der Stabileistung des Brennstabs, also von der Brennstofftemperatur während der Bestrahlung ab;

- der überwiegende Anteil im Rückstand von Brennstäben normaler Stableistung sind Spaltprodukte, die nach der Salpetersäure-Auflösung als Oxidhydrate wieder ausgefallen sind; der geringere Teil verbleibt ungelöst im Rückstand;
- die Nachfällungen können durch radiolytische Einflüsse erklärt werden;
- die relative Konzentration der Komponenten in den Nachfällungen entspricht nicht der Spaltproduktausbeute, d.h. die Nachfällungen sind elementspezifisch; Ruthenium macht den großen Anteil im Rückstand aus und befindet sich dort zu etwa 60 % bezogen auf die Ausbeute.

Die Beantwortung einer Reihe offener Fragen wird den Schwerpunkt der künftigen Untersuchungen an festen Rückständen nach der Auflösung bestrahlter LWR-Brennstoffe bilden:

- Prüfung der Anwesenheit und des chemischen Zustands des Jods;
- Untersuchung der Zusammensetzung der Rückstände bei Auflösungsversuchen mit Säuredosierung;
- Zusammensetzung und chemischer Zustand der Rückstände aufgelöster LWR-MOX-Brennstoffe;
- Klärung des Mechanismus der Nachfällungen.

Literatur

- [1] R. Würtz, Atomwirtschaft 32 (1987) 190
- [2] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, R. Pejsa, H. Wertenbach, unveröffentlichter Bericht (1982)
- [3] H. Kleykamp, KfK-2665 (1978); report Dounreay-trans 823 (1979); Trans. ANS 31 (1979) 508
- [4] H. Kleykamp, RECOD 87, Paris 1987, Tagungsber. Bd. 2, S. 583
- [5] H. Kleykamp, Jahrestagung Kerntechnik, München 1985, Tagungsber. S. 329
- [6] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, R. Pejsa, W. Kohnert, unveröffentlichter Bericht (1987)
- [7] J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmel, Z. Metallk. 74 (1983) 652
- [8] H. Kleykamp, H.D. Gottschalg, R. Fritzen, unveröffentlichter Bericht (1988)

IODDESORPTION AUS DER BRENNSTOFFLÖSUNG

-Ein Vergleich von Theorie und Experiment-

E. Henrich, R. Grimm, N. Boukis
L. Finsterwalder

KfK/IHCh
WAK

1. EINLEITUNG

Maximale Emissionsraten für Iod-129: Die I-129 Emission für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf wurde von ursprünglich 200 auf maximal 50 mCi oder rund 0,4 kg Spaltiod pro Jahr beschränkt /1/. Diese Menge ist in rund 1 t hochabgebranntem LWR-Brennstoff enthalten und entspricht bei 500 jato etwa 0,2% des Durchsatzes /2/.

Grundkonzept zur Spaltiodbehandlung bei der Wiederaufarbeitung: Gelingt es mehr als 99,8 % des Iod-129 bereits aus dem Auflöser in den relativ kleinen Auflöserabgasstrom zu führen, wird eine Verschmierung auf viele gasförmige und flüssige Prozeß- und Abfallströme vermieden /3/. Diese klare Prozeßführung wäre für eine sichere, einfache und ökonomische Iod-129 Beherrschung bei der Aufarbeitung von Vorteil. Die Iodrückhaltung aus dem Auflöserabgas ist bereits Stand der Technik /4/. Der Stand der Iodrückhaltung aus den Behälterabgasen wird in einem weiteren Beitrag dieses Statusberichts vorgestellt /5/.

Ergebnisse früherer Untersuchungen zur Ioddesorption aus Brennstofflösung: Bereits beim üblichen Auflöseprozeß wird der Löwenanteil des Spaltiods aus der heißen Brennstofflösung ins

Auflöserabgas gespült. Gegen und nach Ende der Auflösung kann man durch Kochen, NO_x -Begasung und Trägeriodzugabe die Ioddesorption noch etwas verbessern. Bei unseren Technikumsversuchen mit Iod-123 wurde im WAK-Maßstab ein Desorptionsverfahren durch Rückflußkochen mit geringem Gasdurchsatz entwickelt /6/. Dabei wurden Restiodwerte meist unter 0,2 % erreicht. In der WAK wurden früher auch ohne diese Zusatzbehandlung meist Restiodgehalte unter 1% und sogar häufig unter 0,1 % gefunden. Bei neueren Messungen im Zeitraum 1985 bis 1987 wurden jedoch höhere Restiodgehalte in der Brennstofflösung gemessen. Dadurch wurden F+E-Aktivitäten ausgelöst, um den Sachverhalt zu klären.

Einteilung des folgenden Beitrags:

Im 1. Teil des Beitrags werden Grundlagen der anorganischen Iodchemie skizziert und daraus einfache Modellvorstellungen zur Ioddesorption abgeleitet. Im 2. Teil werden diese Arbeitshypothesen mit Versuchsergebnissen aus Labor und Technikum verglichen und ergänzt. Zum Schluß werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Ioddesorption diskutiert und die bereits laufenden Arbeiten vorgestellt.

2. CHEMISCHE UND VERFAHRENSTECHNISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Anorganische Iodchemie in salpetersaurem Medium

Die in einer Brennstofflösung denkbaren anorganischen Iodspezies sind nach steigender Wertigkeit geordnet in Tab. 1 zusammengestellt. Mit Hilfe von bekannten thermodynamischen Literaturdaten kann man abschätzen, welche Spezies unter welchen Bedingungen dominieren. Setzt man eine schnelle Kinetik voraus, hängt das nur von Zusammensetzung und Temperatur der Lösung ab.

Spaltiod ist in der Brennstofflösung nur ein Spurenbestandteil

mit einer möglichen Maximalkonzentration um 10^{-3} mol/l (I_1) bis unter 2×10^{-6} mol/l (I_1) oder 10^{-6} mol/L I_2 bzw. ca. 0,2% Restiodgehalt nach erfolgreicher Desorption.

Die Eigenschaften einer Brennstofflösung werden von den Hauptbestandteilen Salpetersäure und U(VI) sowie ihren Reduktionsprodukten bestimmt. In der hochkonzentrierten Lösung stimmen die Konzentrationen und die für thermodynamische Rechnungen benötigten Aktivitäten nicht genau überein. Für eine erste halbquantitative Systemübersicht können diese Unterschiede der Einfachheit halber vernachlässigt werden. Auch Verunreinigungseffekte bleiben vorerst unberücksichtigt, und es wird nur die Chemie reiner Lösungen betrachtet.

Ob die verschiedenwertigen Iodspezies als Anion, Kation oder Neutralkomplex vorliegen, hängt von Acidität und Temperatur der Lösung ab. Sind die neutralen Spezies sehr starke Elektrolyte, überwiegt die dissoziierte Anionenform wie bei Iodwasserstoff HI und Periodsäure HIO_4 . Sind sie dagegen schwächere Säuren als HNO_3 , überwiegt die Neutralform wie bei Iodsäure HIO_3 , HI_3O_8 etc. oder gar die protonierte Kationenform wie bei der unteriodigen Säure HOI bzw. H_2OI^+ und vielleicht auch bei der instabilen und deshalb schlecht charakterisierten iodigen Säure HIO_2 . Das kann mit den in Tab. 2 zusammengestellten Säuredissoziationskonstanten quantifiziert werden.

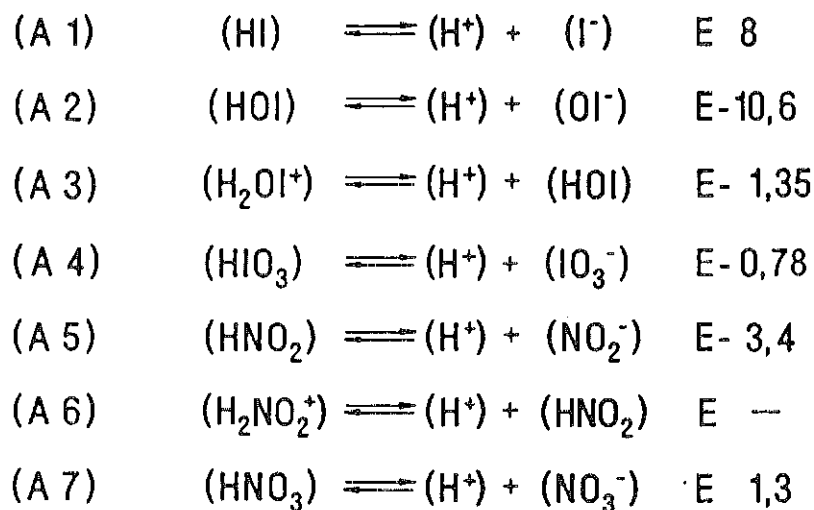
Weil Anionen oder Kationen nicht flüchtig sind, kommen für eine Ioddesorption nur flüchtige Neutralkomplexe in Frage. Außer Iodwasserstoff HI, sind alle Neutralsäuren um mehr als eine Größenordnung weniger flüchtig als elementares I_2 und daher von vornherein für eine technische Desorption ungeeignet.

Stellt man durch reduzierende Bedingungen Iodwasserstoff her, wird das Iodid sofort von dem im Überschuss vorhandenen Spalt-

Wertigkeit	-1	0	+1	+3	+5	+7
Kationen			H_2OI^+	H_2IO_2^+	H_2IO_3^+	H_2IO_4^+
Anionen	I^-, I_3^-		OI^-	IO_2^-	$\text{IO}_3^-, \text{I}_3\text{O}_8^-$	IO_4^-
Neutrale (möglicherweise flüchtig)	HI Iodwasserstoff	I_2 Iod	HOI Unteriodige Säure	HIO_2 Iodige Säure	HIO_3 Iodsäure	HIO_4 Periodsäure

KfK IHCH

Tab.1 ANORGANISCHE IODSPEZIES IN SALPETERSAURER LÖSUNG



indices : s solid (1), a (neglected) aqueous in (mol/L), g gas in (atm.)

KfK IHCH

Tab. 2 SÄUREDISSOZIATIONSKONSTANTEN

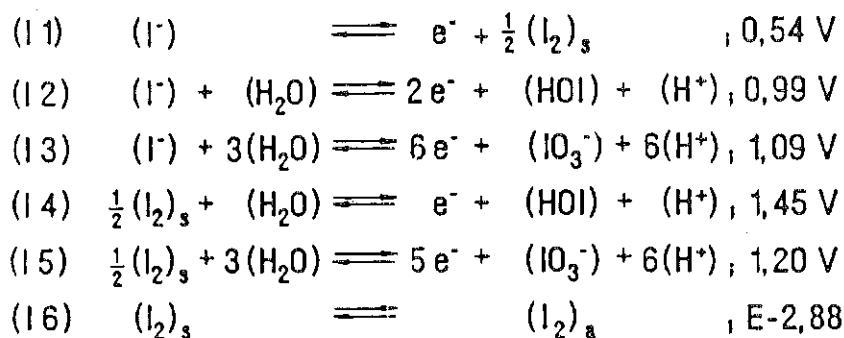
palladium und Spaltsilber vollständig ausgefällt. Vor- und Nachteile dieses im Labor untersuchten Fällungsverfahrens zur Iodentfernung werden hier nicht diskutiert /7/. Die Umwandlung aller Iodspezies in flüchtiges elementares I_2 ist dann der geeignete Weg zur Ioddesorption. Dafür muß durch geeignete Reaktionsbedingungen sowohl die Oxidation als auch die Reduktion des I_2 verhindert werden. Das Redoxpotential der Lösung sollte darum im Bereich um etwa 1 Volt (bezüglich der Normal-H-Elektrode) liegen.

Das Potential der Brennstofflösung wird im wesentlichen durch die Hauptkomponenten, d.h. hier die Salpetersäure mit den darin gelösten niederwertigen N-Spezies festgelegt. Der Hauptbestandteil der niederwertigen N-Spezies ist undissoziierte HNO_2 und steht normalerweise im schnellen Gleichgewicht mit den anderen 2- bis 4wertigen Stickstoffspezies. HNO_2 stabilisiert Iod in der flüchtigen Elementform I_2 .

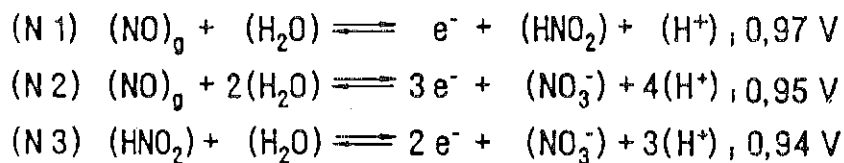
Während der Auflösung von UO_2 oder beim kräftigen NO_x -Begasen der Brennstofflösung ist die Salpetrigsäurekonzentration größer als die Spaltiodkonzentration und das Potential liegt zwischen etwa 1 und 1,1 Volt. Es ist ein Vorteil der Potential-einstellung mit HNO_2 , daß sich auch bei extrem starker NO_x -Begasung kein Iodid bilden kann. Das läßt sich durch Rechnung mit den Standardpotentialen in Tab. 3 zeigen. Mit diesen Daten kann auch die HNO_2 -Konzentration berechnet werden, die sich beim Begasen mit NO_x einstellt: mit dem NO_x -Volumenanteil im Gas wächst der HNO_2 -Gehalt in der Lösung überproportional an. Das NO/NO_2 -Verhältnis im Gasstrom hängt von der Zusammensetzung und Temperatur der Lösung und dem NO_x -Partialdruck ab. Es kann aus den bekannten Gleichgewichtsdaten der Reaktion $NO + HNO_3 \rightleftharpoons 3NO_2 + H_2O$; abgeschätzt werden /8/.

Die Verlässlichkeit und praktische Brauchbarkeit solcher thermodynamischer Rechnungen sind an zwei Voraussetzungen geknüpft. (1) Die wirklich vorhandenen Spezies müssen richtig

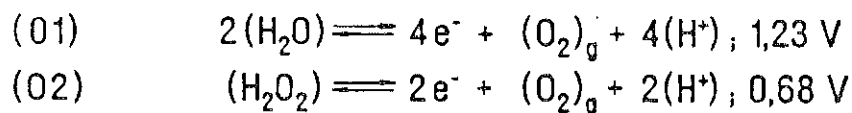
Iod



Stickstoff:



Sauerstoff:



indices : s solid (1) ; a (neglected) aqueous in (mol/L) , g gas in (atm.)

KIK
IHCH

Tab.3 POTENTIALE UND GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN BEI 25°C

identifiziert sein und (2) die Gleichgewichte zwischen ihnen müssen sich schnell genug einstellen können. Der Ausdruck "schnell genug" bedeutet hier: schnell im Vergleich zur mittleren Iodverweilzeit während der Desorption.

Bemerkung zur Redoxkinetik in der Brennstofflösung: Über die Geschwindigkeit beispielsweise von Redoxreaktionen in heißer Brennstofflösung sagt die Thermodynamik nichts aus. Mit Salpetersäure als Reaktionspartner ist die Redoxkinetik meist sehr komplex: Ohne HNO_2 kann HNO_3 weder reduzieren noch schnell genug oxidieren, weil auch für die Oxidation meist HNO_2 als Katalysator gebraucht wird. Beispielsweise ist Iodid I^- in HNO_2 -freier HNO_3 kinetisch aber nicht thermodynamisch stabil. Viele Redoxreaktionen zeigen darum einen komplizierten autokatalytischen Verlauf. Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtung, insbesondere bei der Modellierung, wird deshalb immer ein gewisser Mindestgehalt an Salpetrigsäure in der Brennstofflösung vorausgesetzt. Dieser stellt sich beispielsweise beim Begasen bereits mit wenigen Volumenprozent NO_x in der Gasphase ein.

Langsame Redoxreaktionen des Iods in Anwesenheit von HNO_2 : In einer siedenden Brennstofflösung - ohne Auflösung oder NO_x -Begasung - wird HNO_2 rasch zersetzt und als NO_x desorbiert. Bei sehr kleinem HNO_2 -Gehalt, d.h. einem hohen Potential um oder über 1,2 Volt wird I_2 über unteriodige und die offenbar kurzlebige iodige Säure zu Iodsäure HIO_3 oxidiert. Diese Oxidation erfolgt relativ langsam, je nach Temperatur und Zusammensetzung der Lösung mit maximal rund 1 % pro Minute. Die Rückreduktion zu I_2 ist ebenfalls langsam und benötigt selbst bei kräftiger NO_x -Begasung in einer heißen Lösung mit um und über 20 % NO_x in der Gasphase, Halbwertszeiten von $0,3 \pm 0,2$ h. Praktisch ist es oft vernünftiger, die Iodatbildung durch eine geringe aber ununterbrochene NO_x -Begasung von vornherein zu verhindern.

Die Abb. 1 zeigt eine übersichtliche Zusammenfassung der thermodynamischen Rechnungen. Zur Vereinfachung wurde die Existenz von I_3^- vernachlässigt, weil sie erst für Konzentrationen über 10^{-3} mol/l I_1 eine Rolle spielt. Für eine typische Brennstofflösung sind die Existenzbereiche der jeweils dominanten Iodspezies in Abhängigkeit vom Redoxpotential und der Iodkonzentration bei 25°C und 100°C eingezeichnet. Eine Potential-Konzentrations-Darstellung ist für diesen Zweck besser geeignet, als beispielsweise die pH-Konzentrations-Darstellung der Pourbaix-Diagramme. Anstelle des Redoxpotentials kann auch die HNO_2 -Konzentration in Lösung oder - wie in der oberen Skala - einfach der Volumenanteil an NO_x in der Gasphase beim Gleichgewicht angegeben werden. Mit Ausnahme von Iodat ist die gegenseitige Umwandlung der Spezies bei höheren HNO_2 -Konzentrationen ausreichend schnell.

Aus dem halbquantitativen Diagramm in Abb. 1 kann man einige wichtige Schlußfolgerungen ziehen:

- (1) Der Existenzbereich des I_2 nimmt zu kleinen Konzentrationen hin ab, weil durch eine Konzentrationsabnahme die Dissoziation des zweiatomigen I_2 -Moleküls zu zwei Spezies mit je einem Iodatombegünstigt wird. Unter etwa 10^{-10} mol/l ist I_2 , je nach Redoxpotential, fast vollständig zu Iodid oder Iodkation dissoziiert.
- (2) Iodidbildung ist bei NO_x -Begasung auch bei kleinsten Iodkonzentrationen kaum möglich.
- (3) Iodatbildung kann schon durch Begasen mit wenigen Volumenprozent NO_x in der Gasphase verhindert werden.
- (4) Auch bei kleinen Iodkonzentrationen bis um 10^{-6} mol/l, kann man durch sehr kräftige NO_x -Begasung die Bildung von nichtflüchtigem $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{I}^+$ (hydratisiertes Iodkation oder protonierte unteriodige Säure) unterdrücken.
- (5) In der stark sauren Brennstofflösung ist die Potentialinversion und Redoxdisproportionierung der unteriodigen Säure aufgehoben. Mit wachsendem Potential wird Iod ganz normal von der Wertigkeit -1 stufenweise über 0 , $+1$ und

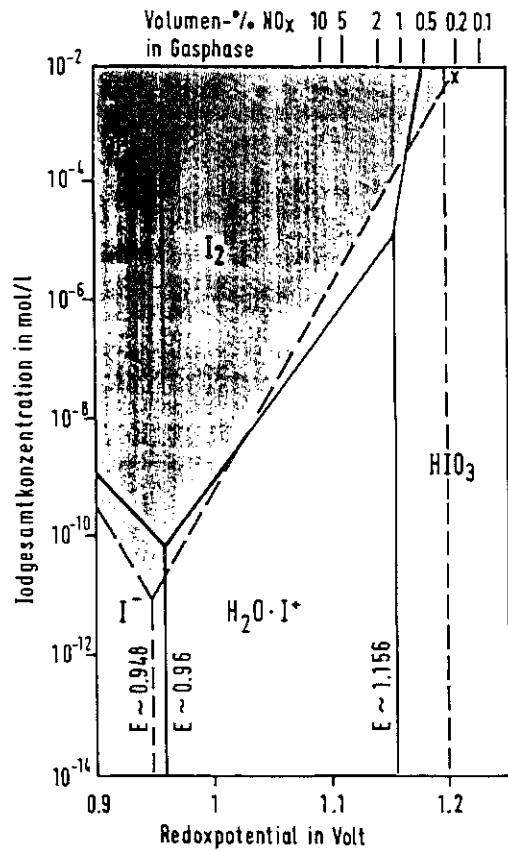


Abb. 1 EXISTENZBEREICHE DER IODSPEZIES IN EINER BRENNSTOFFLÖSUNG
 bei 25°C — bei 100°C

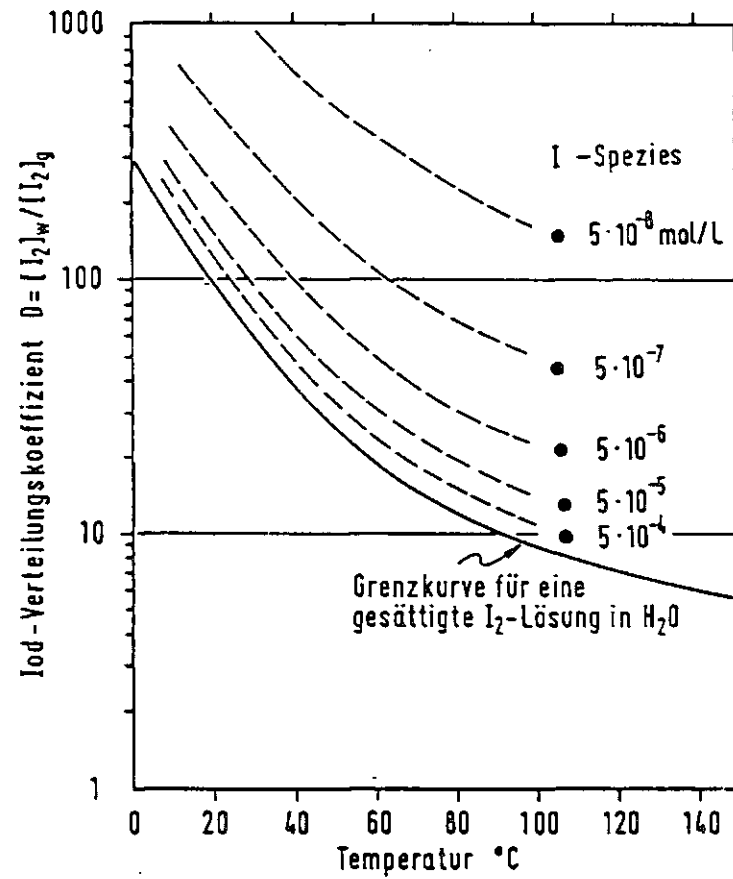


Abb. 2 IODVERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN

die kurzlebigen I(3+)-Spezies zu Iodat(+5) und eventuell Periodat(+7) oxidiert.

- (6) Zwischen diesen anorganischen Iodspezies kann durch Redoxzyklen ein schneller Isotopenaustausch sichergestellt werden.

2.2. Modellvorstellungen zur Ioddesorption

2.2.1 Stoffdatenbasis:

Grundlage zur Modellierung der Ioddesorption sind die Verteilungskoeffizienten von Iod zwischen Lösung und Gasphase wie in Abb. 2. Die Flüchtigkeit nimmt mit der Temperatur und der Iodkonzentration zu. Die untere Grenzkurve gilt für eine gesättigte I_2 -Lösung in Wasser und kann aus der Temperaturabhängigkeit von Iodlöslichkeit und I_2 -Dampfdruck verlässlich berechnet werden /9/. Die Werte bei Siedetemperatur /10/ wurden für kleinere Iodkonzentrationen in 4 M HNO_3 gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzkurve wurde auch für die kleineren Iodkonzentrationen als brauchbare Näherung angenommen. Weil die I_2 -Löslichkeit in Brennstofflösung ähnlich wie in Wasser oder 4 M HNO_3 ist, sind diese Verteilungsdaten, besonders die Grenzkurve, eine zwar keineswegs exakte aber brauchbare erste Näherung.

Bei kleinen I_2 -Konzentrationen dissoziiert ein zunehmender Anteil zu nichtflüchtigen Spezies mit nur einem Iodatom und die Flüchtigkeit sinkt. Das Ausmaß der Dissoziation hängt, wie aus Abb. 1 ersichtlich, auch von dem HNO_2 -Gehalt, d.h. dem Redoxpotential der Lösung ab. Bei hohem HNO_2 -Gehalt stellt sich das Dissoziationsgleichgewicht auch schnell genug im Vergleich zur Iodverweilzeit während der Desorption ein.

Die Verteilungskoeffizienten in Abb. 2 wurden bei relativ kleinem HNO_2 -Gehalt gemessen. Bei sehr kräftiger NO_x -Begasung

ergeben sich höhere HNO_2 -Gehalte und damit ein niedrigeres Potential; die extrapolierte Kurvenschar (Parameter Iodkonzentration) sollte sich dann etwas stärker in Richtung der Grenzkurve zusammendrängen. Diese Kurvenzüge repräsentieren also bereits die Iodchemie in Lösung.

Anstelle einer Vielzahl von Verteilungsdiagrammen für jedes Redoxpotential anzugeben, erscheint es vernünftiger, den flüchtigen I_2 -Anteil c des Gesamtiods aus bekannten Lösungsgleichgewichten rechnerisch zu ermitteln, eventuell sogar unter zusätzlicher Berücksichtigung der Kinetik. Liegt beispielsweise nur die Hälfte des Gesamtiods als I_2 vor wird $c=0,5$ und der Verteilungskoeffizient $D=D(\text{grenz})/c$ wird doppelt so groß wie bei der Grenzkurve. Damit werden die Verteilungsdaten zumindest formal auf die zuverlässigeren Grenzkurven Daten zurückgeführt. Für viele praktische Fälle ist bei kräftiger NO_x -Begasung bis herunter zu Iodkonzentrationen etwa 10^{-5} mol/l (I_1) $C=1$ eine gute Näherung.

Diese noch recht "dünne" Stoffdatenbasis sollte für genauere Vorausberechnungen insbesondere für Brennstofflösung durch experimentelle Verteilungsdaten und deren Potentialabhängigkeit ergänzt und abgesichert werden.

2.2.2 Beschreibung des Desorptionsvorgangs:

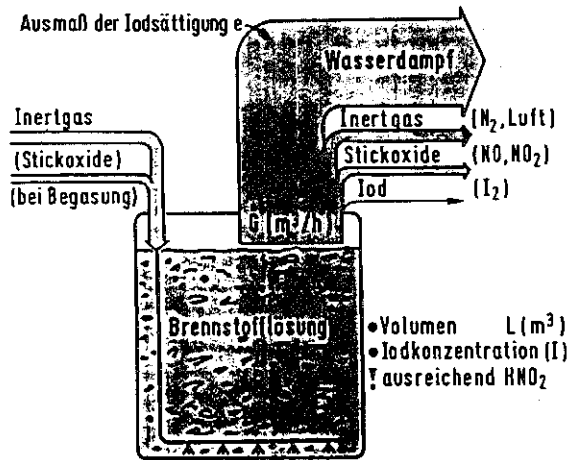
Die Abnahme der Iodkonzentration während der Desorption kann mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten D und der Betriebsbedingungen beschrieben werden. Allen Ableitungen für die verschiedenen Verfahrensvarianten liegt eine einfache Vorstellung zugrunde (siehe Abb. 3 und 4): Ein bekanntes Volumen L (m^3) heißer Brennstofflösung wird von einem bekannten Gasvolumen G (m^3/h) $\cdot t(\text{h})$ $G(\text{m}^3)$ aus Wasserdampf, Stickoxiden und Inertgas durchspült. Der große Wasserdampfanteil wird durch Kochen erzeugt und kann aus der Siederate berechnet werden. Dabei

stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem I_2 -Anteil in Lösung und der Gasphase ein. Das I_2 wird mit dem Gasstrom ausgetragen. Das Ausmaß der Gas-/Flüssig-Äquilibrierung hängt von Betriebsbedingungen und Apparatedetails ab und muß für jede Versuchsanordnung experimentell bestimmt werden. Der e-Wert liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 1. Der flüchtige I_2 -Anteil in Lösung kann aus der Systemchemie berechnet werden und ist in Anwesenheit von viel HNO_2 fast 1.

Die Desorptionsformeln bleiben einfach, wenn der flüchtige I_2 -Anteil c konstant bleibt. Diese Annahme ist auch eine brauchbare Näherung für die Ioddesorption aus Brennstofflösung bei kräftiger NO_x -Begasung im Bereich hoher Iodkonzentrationen von 10^{-3} M (I_1) bis zu etwa 10^{-5} mol/l I_1 , was ca. 1 % Restiod entspricht. Über sehr große Konzentrationsbereiche kann die Berechnung stufenweise erfolgen.

Die idealen Desorptionsformeln für die wichtigsten Verfahrensvarianten sind in den Abb. 5 und 6 zusammengefaßt. Bei einer Chargendesorption ergibt sich ein nahezu exponentieller Abfall der Iodkonzentration. Bei konstanter Löserate wie in Abb. 5, erhält man dagegen nach dem Anlaufvorgang eine stationäre Iodkonzentration im Gleichgewicht zwischen Desorption aus der Lösung und Freisetzung aus dem Brennstoff; der quasi exponentielle Teil folgt erst nach Löseende. In einem kontinuierlichen Auflöser -wie für die französische UP3 Anlage geplant- bleibt die Iodkonzentration in Lösung bei konstanten Betriebsbedingungen ebenfalls konstant (siehe Abb. 6). Beim realen Anlagenbetrieb werden die Betriebsbedingungen, z.B. die Siederate, gelegentlich geändert, um auch anderen Aspekten Rechnung zu tragen. Eine Berechnung kann dann stufenweise über kürzere, vernünftig gewählte Zeitspannen erfolgen.

Mittlere Iodverweilzeit in Lösung: Für eine Verfahrensbeurteilung spielt auch die mittlere Iodverweilzeit in der Brennstofflösung eine Rolle. Während dieser Zeit hat das Iod Gele-



- mittlere Iodverweilzeit $\tau = \frac{L \cdot D}{G \cdot e} = \frac{L \cdot D_{\text{grenz}}}{G \cdot ec}$;
- nicht desorbierter Iodanteil $\frac{(I)_t}{(I)_0} = e^{-\frac{t}{\tau}}$; t Zeit ;
- I_2 -Anteil (c) $0 < c < 1$
- Ausmaß der Iodsättigung e $0,5 < e < 1$

Abb.3 CHARGENDESORPTION VON IOD

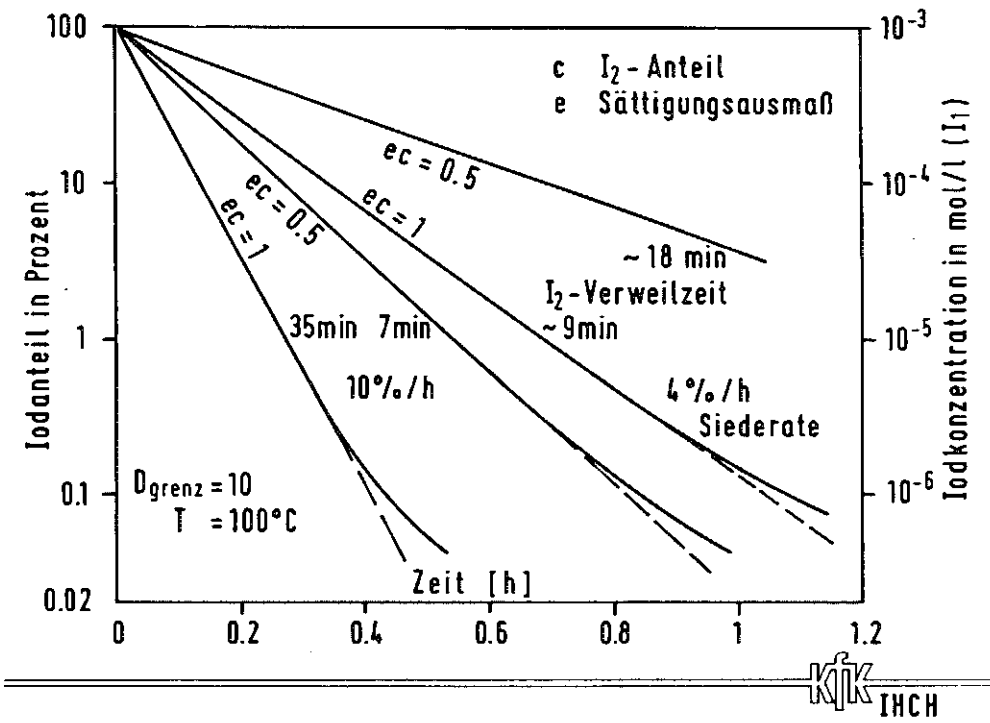
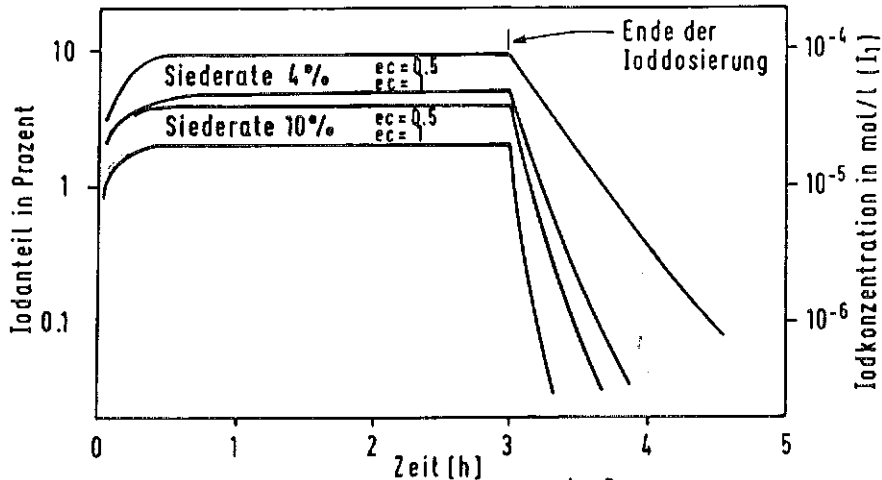


Abb.4 IOODESORPTION IM CHARGENBETRIEB



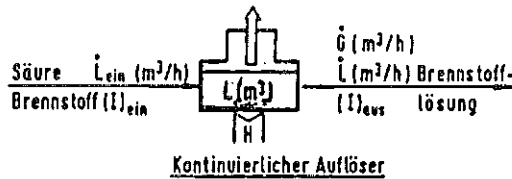
mittlere Iodverweilzeit: $\tau = \frac{L \cdot D}{G \cdot e} = \frac{L \cdot D_{\text{grenz}}}{G \cdot e \cdot c}$

Iodanteil zur Zeit t : $(I)_t / (I)_0 = (\bar{I}) \approx (1 - e^{-t/\tau})$;
während der Dosierung

(I) Ioddosierrate als Bruchteil pro h

KTH IHCH

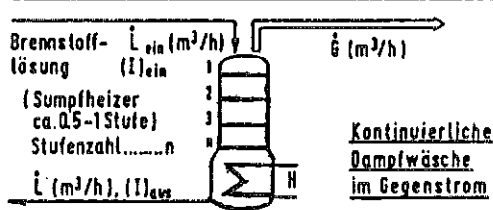
Abb. 5 DESORPTION BEI GLEICHMÄSSIGEM EINDOSIEREN EINER IODCHARGE



nicht desorbierter Restiodanteil $\frac{(I)_{\text{aus}}}{(I)_{\text{ein}}} = \frac{1}{1 + E}$, $E = \frac{G \cdot e}{L \cdot D}$

Verweilzeit: Lösung $\tau_L = \frac{L}{L}$; Iod $\tau = \frac{L \cdot D}{G \cdot e}$

Stoffdaten : $D = D_{\text{grenz}}/c$



nicht desorbierter Restiodanteil $\frac{(I)_{\text{aus}}}{(I)_{\text{ein}}} = \frac{1 - E}{1 - E^n}$, $E = \frac{G \cdot e}{L \cdot D}$

für $E_i \neq E_j$ $\frac{(I)_{\text{aus}}}{(I)_{\text{ein}}} = \frac{1}{E_1 + E_1 E_2 + \dots + E_1 E_2 \dots E_n}$

Stoffdaten : $D_i = D_{\text{grenz}}/c_i$; sehr kurze Verweilzeit

KTH IHCH

Abb. 6 KONTINUIERLICHE IODESORPTION IM KREUZ- UND GEGENSTROM

genheit mit Oberflächen oder gelösten Verunreinigungen reaktionsträge und schwerflüchtige Spezies zu bilden. Bei zu kleinem HNO_2 -Gehalt wird es zu Iodat oxidiert. Eine Rekonversion solcher Spezies zu flüchtigem Iod kostet Zeit und Aufwand; je kürzer die Verweilzeit umso besser. Für 10 % Siederate läßt sich beispielsweise eine Verweilzeit um 5 Minuten abschätzen, für 5 % Siederate um 10 Minuten usw.. Das ist für eine so reaktionsfähige Spezies wie I_2 lange genug, um anderweitig zu reagieren.

3. VERGLEICH VON ARBEITSHYPOTHESEN UND EXPERIMENTEN

3.1 Laboruntersuchungen mit I-123

Untersuchungen zur Ioddesorption wurden vor über 10 Jahren in Zusammenarbeit mit dem französischen CEA begonnen /11/. Bei einer Chargendesorption des Iods aus Simulatrlösungen kann man rund 99 % des Iods von 10^{-3} bis 10^{-5} mol/l (I_1), wie im Rahmen der Modellvorstellungen vorausgesagt, nahezu exponentiell desorbieren. Voraussetzung dafür ist, daß immer ausreichend HNO_2 vorhanden ist. Die Desorption der letzten Iodpromille erfolgt langsamer als vorausgesagt und schließlich bleibt ein sehr reaktionsträger Rest zurück. Dieser Restiodanteil unterliegt im Promille und sub-Promillebereich starken Schwankungen. Bei der Fortsetzung dieser früheren Arbeiten wurden der Bildung und den Eigenschaften des trägen Restiodanteils besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die wesentlichen Zwischenergebnisse sind nachfolgend anhand einiger Experimente zusammengefaßt.

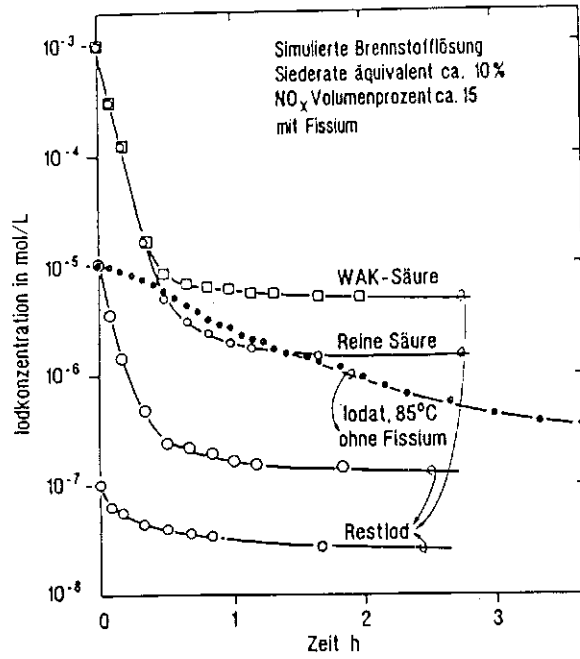
Durch die Art der Versuchsführung wurden denkbare Quellen von Fehlinterpretationen durch Iodatbildung oder bei der Iodanalytik möglichst von vornherein vermieden. Das Desorptionsgefäß war in einer Bleiabschirmung montiert und die Abnahme des hochreinen und starken I-123 Tracers wurde mit einem NaI-De-

tektor direkt im Gefäß verfolgt. Dadurch wurden Analytikfehler bei der Probenahme und nachfolgenden Trennoperationen ausgeschlossen. Die Desorption der Simulatrlösungen erfolgte bei starker und gleichmäßiger NO_x -Begasung (rund 15 Volumenprozent NO_x bei ca. 90°C Lösungstemperatur). Dadurch wird das zur Zeit $t=0$ eingespeiste Iodid sofort zu I_2 oxidiert und eine Weiteroxidation zu Iodat verhindert. Durch eine Differenzmessung nach dem Auspipettieren der Lösung wurde die kleine Korrektur für Totvolumen und Adsorption im Glasgefäß berücksichtigt.

Einige Beispiele in Abb. 7 zeigen den typischen Verlauf der Desorptionskurven. Der anfangs schnelle exponentielle Abfall flacht allmählich bis nahezu Null ab. In der Lösung bleibt ein kleiner, schwerflüchtiger und reaktionsträger Restiodanteil zurück. Iodat wird langsamer desorbiert als Iodid, weil die Desorptionsrate durch die langsamere Iodatreduktion bestimmt wird. Iodat wird aber immer noch schneller desorbiert als das träge Restiod. Das Restiodverhalten kann also nicht durch Iodatbildung erklärt werden.

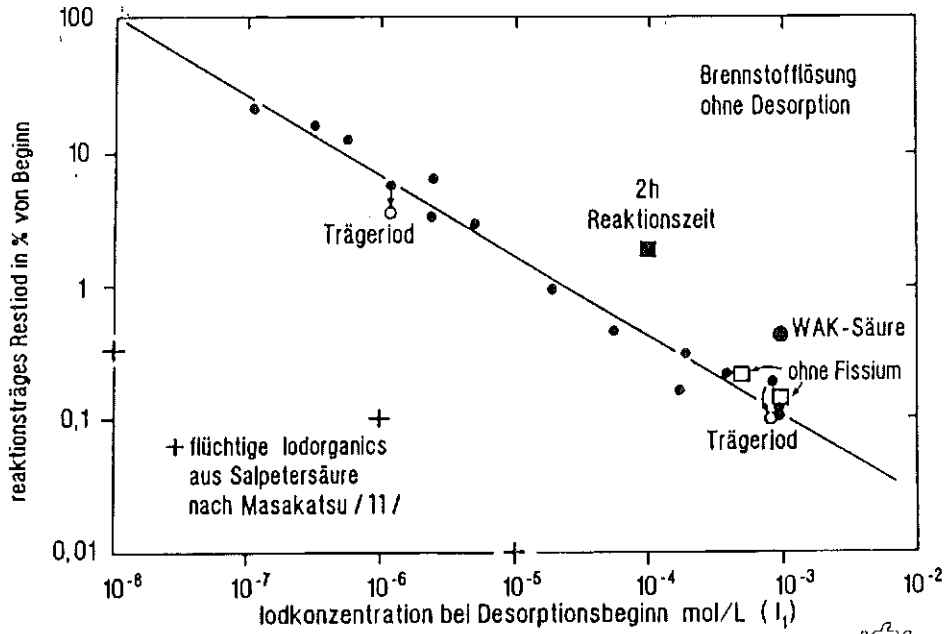
Am Beispiel einer Versuchsreihe wird in Abb. 8 gezeigt, wie der träge Restiodanteil von der absoluten Iodkonzentration beim Start beeinflusst wird. Wenn die Startkonzentration um rund vier Größenordnungen von 10^{-3} auf 10^{-7} mol/L I_1 abnimmt, steigt der Restiodgehalt um gut zwei Größenordnungen von etwa 0,1 auf etwas über 10 % an. "Fissium" (kalte Spaltprodukte) ist ohne erkennbaren Einfluß. Das wurde speziell für Ag und Pd bereits in gemeinsamen früheren Tests mit dem CEA gefunden und ist plausibel, weil unter üblichen Lösebedingungen Iodid sofort oxidiert wird.

Die Existenz und das Verhalten eines Restiodanteils sind mit den einfachen, aus der anorganische Iodchemie abgeleiteten Modellvorstellungen nicht konsistent.



IHK IHCH

Abb.7 CHARGENDESORPTION VON IOD-123



IHK IHCH

Abb. 8 REAKTIONSTRÄGER RESTIODANTEIL BEI VERSCHIEDENEN DESORPTIONSBEDINGUNGEN

Arbeitshypothesen zur Erklärung des Restiodverhaltens: Auf die mögliche chemische Natur der Restiodspezies weisen einige weitere Beobachtungen hin (siehe Abb.8):

- (1) Startet man die Ioddesorption erst einige Stunden nach der Iodzugabe, erhält man höhere Restiodgehalte. Das weist darauf hin, daß die Bildung der trägen Restiodspezies vergleichsweise langsam erfolgt, also durch längere Iodverweilzeit in Lösung begünstigt wird.
- (2) Trägeriodzusatz gegen Ende der Desorption zeigt einen zwar merkbaren aber recht kleinen Effekt und weist auf einen trägen "Isotopenaustausch" mit dem Restiod hin.
- (3) Bei Verwendung rezyklierter Säure aus der WAK anstelle der "reinen" Lösesäure, ergibt sich ein zwar nicht extrem, aber doch deutlich höherer Restiodgehalt. Das deutet auf einen Zusammenhang mit Spurenverunreinigungen in der Lösesäure hin. Im Prozeß bereits gebrauchte Säure enthält normalerweise mehr organischen Verunreinigungen als handelsübliche reine Säure.

Deshalb liegt der Schluß nahe, daß die schwerflüchtigen und reaktionsträgen Restiodspezies überwiegend iodorganische Verbindungen sein könnten. Mit dieser nicht direkt bewiesenen Arbeitshypothese sind viele Literaturangaben und eigene Beobachtungen konstant.

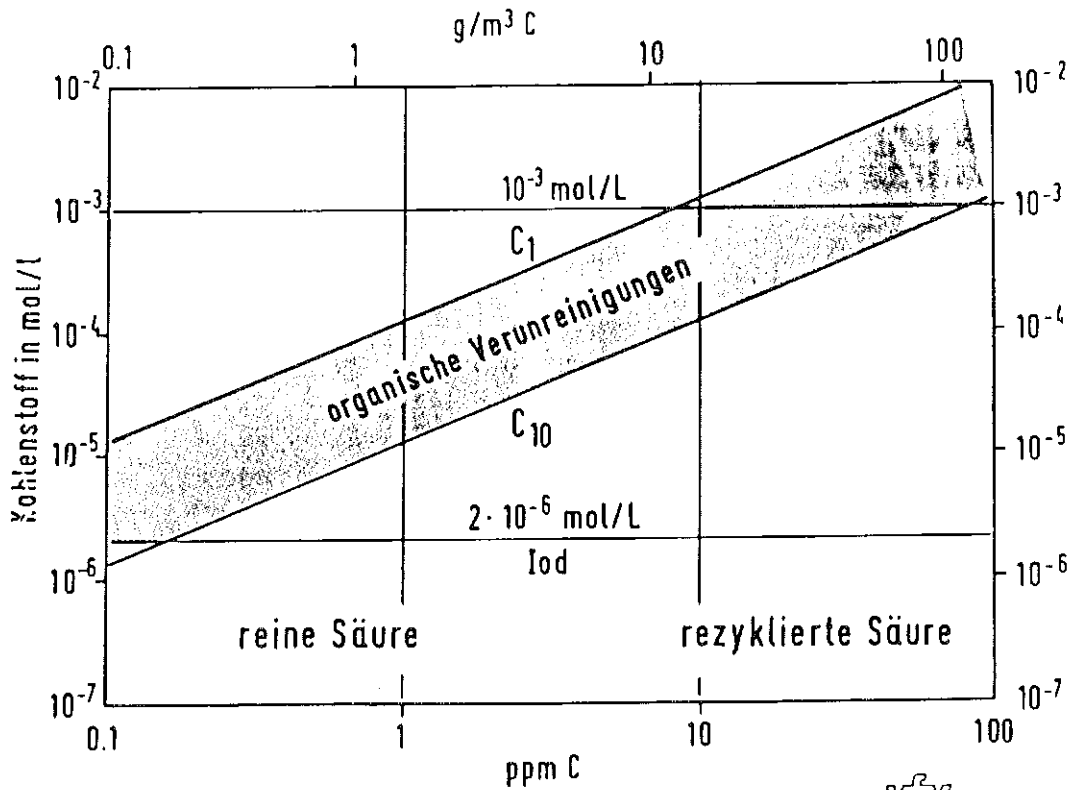
Die molare Konzentration organischer Verunreinigungen mit 1 bis 10 C-Atomen ist in Abb. 9 als schräges "Band" über dem Gesamtkohlenstoffgehalt in ppm aufgetragen. Ein Verunreinigungsniveau von handelsüblicher HNO_3 im ppm-Bereich ist bereits rund 2 Größenordnungen höher als der angestrebte Restiodgehalt von $\leq 2 \cdot 10^{-6}$ mol/l I_2 . Reagiert nur ein Bruchteil von 1 % zu schwerflüchtigen, reaktionsträgen Restiodspezies, können bereits Störungen bei der Ioddesorption die Folge sein. Über die Art der Reaktionen und die beteiligten Spezies gibt es bisher nur Vermutungen.

Restiodanalytik: Die Verwendung von I-123-Radiotracer erleichtert den Nachweis und die Charakterisierung der Restiodspezies. Bessere Kenntnisse der Restiodchemie sind Voraussetzung sowohl für rationale und bessere Maßnahmen zur Restiodentfernung als auch für die Restiodanalytik. Die Analytikprozedur zur I-129 Bestimmung in realer Brennstofflösung ist eine Folge von Einzeloperationen: Probenahme; Zugabe einer bekannten Menge von anorganischem Trägeriod als Ausbeuteindikator; Isotopenaustausch; eine Reihe verschiedener Trennoperationen; Meßprobenpräparation; abschließende Bestimmung von Radio- und Trägeriod. Radio- und Trägeriod sind anfangs verschiedene chemische Spezies. Damit man von beiden die gleiche Ausbeute erhält, muß man vor den Trennoperationen für einen Isotopenaustausch sorgen.

Zur Analytikkontrolle wurde simulierte Brennstofflösung jedesmal frisch desorbiert und die Probe nach einer Trägeriodatzugabe ca. 16 Stunden bei rund 200° C unter 30 bar O₂-Druck im Autoklaven behandelt. Ohne diese zusätzliche und unbequeme Maßnahme zum Isotopenaustausch war die Restiodausbeute oft bis zu 10mal kleiner als die Trägeriodausbeute. Das übliche und das verbesserte Analysenverfahren in Abb. 10 unterscheiden sich nur durch die zusätzliche Autoklavenbehandlung, wobei durch höhere Temperatur und längere Zeit ein besserer Isotopenaustausch erreicht wird. Mit den üblichen Redoxzyklen wird nur der Isotopenaustausch mit den bekannten anorganischen -1 bis +5 oder +7-wertigen Iodspezies sichergestellt. Mit den austauschresitenteren Restiodspezies bleibt er offenbar unvollständig. Bei den kleinen Restiodgehalten machen diese aber den überwiegenden Anteil aus.

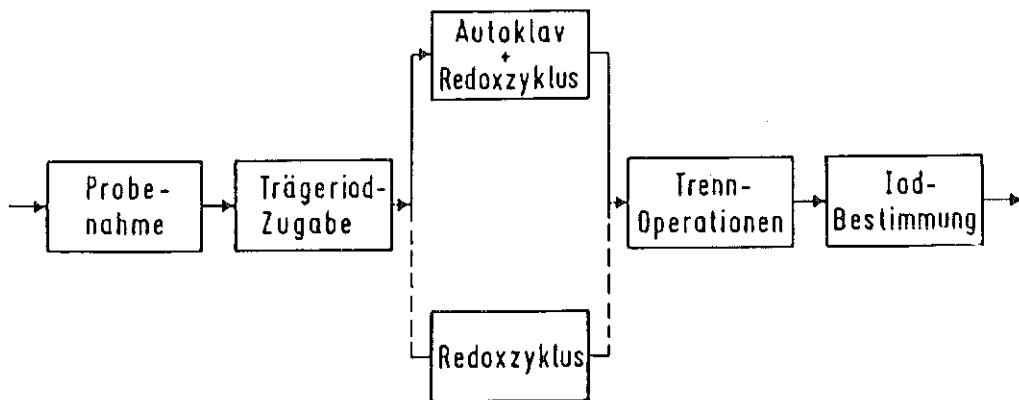
3.2. Technikumsversuche mit I-123

Die Technikumsversuche zur Ioddesorption wurden im WAK-Maßstab mit rund 1/2 m³ simulierter Brennstofflösung in einem Auflöser



KIK
INCH

Abb.9 ORGANISCHE VERUNREINIGUNGEN IN BRENNSTOFFLÖSUNG



KIK
INCH

Abb.10 RESTIODANALYTIK IN DER BRENNSTOFFLÖSUNG

aus Glas/Edelstahl durch Kochen unter Rückfluß durchgeführt. Wie im Labor, wurde auf die nur schwer korrekt simulierbaren Löserückstände verzichtet. Im Gegensatz zu den Laborversuchen wurden Edelstahloberflächen durch Hülsendummies simuliert, kaltes Fissium aber nur als LiNO_3 . Aus Kostengründen wurde immer die gleiche Simulatlösung nach Zwischenkonditionierungsschritten rund 50mal verwendet. Organische Verunreinigungen lagen im Schnitt um 10 mg/l Gesamtkohlenstoff. Die ursprüngliche Identität dieser Verunreinigungen geht bei der häufigen Wiederverwendung der Lösung durch allmähliche Degradation teilweise verloren, sodaß ihr Einfluß nicht zuverlässig beurteilt werden kann.

Tägliche Auflösungen während der WAK-Kampagnen bieten ein besseres Bild unter Berücksichtigung aller praktisch wichtigen Parameter. Allerdings erlaubt dort die technische Ausrüstung nicht die gewünschte Versuchsflexibilität, weil eine Ioddesorption bei der Konzeption älterer Anlagen noch nicht berücksichtigt wurde.

Zum Vergleich mit den Modellvoraussagen werden hier nur 4 Beispiele herausgegriffen, bei denen eine konstante Brennstofflösung durch Brennstoffdosierung in die siedende Lösesäure, durch konstante Dosierung mit I-123 getracierter Iodidlösung und NO_2 -Begasung simuliert wurde. Dabei wurde so viel I-123 Tracer eingesetzt, daß eine schnelle und zuverlässige Restiodbestimmung ohne Trennoperationen und Isotopenaustausch direkt neben Uran in einer 10 ml Probe möglich war. Mögliche Analytikfehler werden dadurch auf die Probenahme, die γ -spektrometrische I-123 Bestimmung und die Iod-123 Tracerqualität beschränkt.

Abb. 10 zeigt die Iodgehalte bei zwei Versuchen mit rund 10 % Siederate pro Stunde. Bei 3 h Dosierzeit ergibt sich aus der oberen Kurve eine mittlere Iodverweilzeit von rund 5 min. und eine stationäre Iodkonzentration von etwa 10^{-5} mol/l oder 2,5%

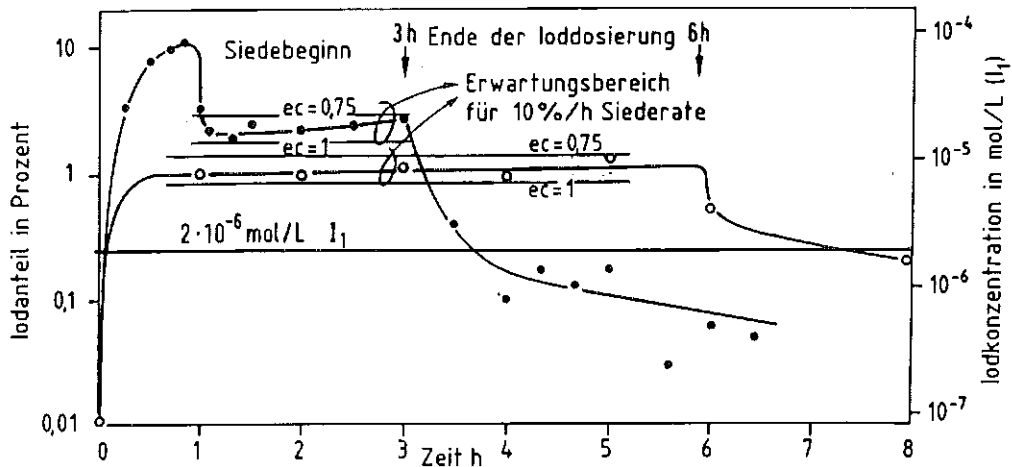
der gesamten Iodmenge, was durchaus im Rahmen der Modellvoraussetzungen liegt. Bei der unteren Kurve wurde durch eine Verdopplung der Dosierzeit eine Halbierung der Löserate simuliert und die stationäre Iodkonzentration wird modellkonsistent auf rund die Hälfte reduziert.

Setzt man die Ioddesorption nach Ende der Iodeinspeisung durch Kochen und NO_2 -Begasen plus Trägeriodzusatz fort, wurden meist Restiodgehalte unter 0,2 % oder $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l (I_1) (entspricht 10^{-6} mol/l I_2) erreicht. Gegen Ende wird die Desorptionsrate aber deutlich geringer als man für rein anorganisches Iod erwarten sollte und die Restiodgehalte streuen stark.

Trägeriodzugabe, als Iodat oder Iodid, ist erst bei kleinen Radioiodgehalten unter 10^{-5} mol/l sinnvoll, weil bei höheren Iodkonzentrationen auch noch bei schwächerer NO_x -Begasung (höheres Potential) ein großer Iodanteil als flüchtiges I_2 vorliegt. Trägeriod ermöglicht auch eine moderate Reduktion des NO_x -Verbrauchs bei der Begasung.

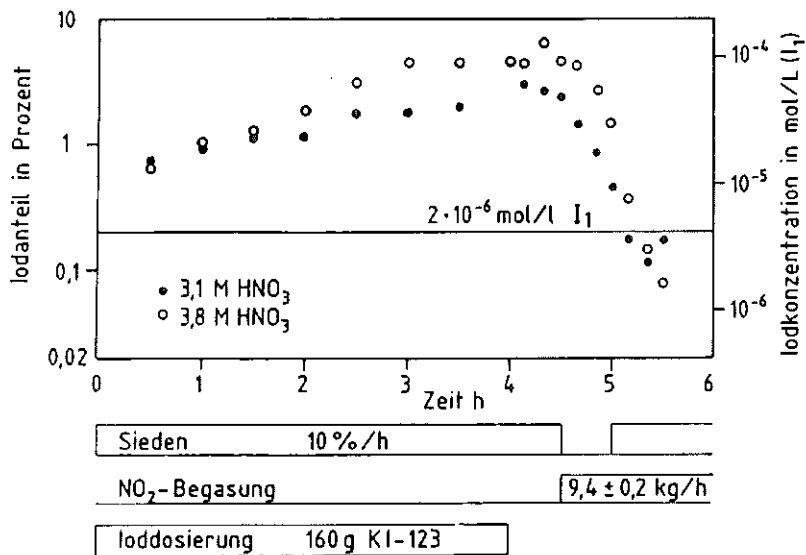
Bei den beiden Versuchen in Abb. 11 wurde Iodid ohne NO_x -Begasung in die siedende Simulatlösung eindosiert. Der Iodgehalt wächst über das sonst erreichte stationäre Konzentrationsniveau hinaus langsam an. Er kann aber nach Ende der Einspeisung durch kräftige Begasung mit zeitweise über 20 Volumenprozent NO_2 wieder auf etwa 0,2 % reduziert werden. Das zeigt, daß eine Iodatbildung bei geringem HNO_2 -Gehalt und geringer NO_x -Entwicklung gegen Auflösende zumindest nicht allein für höhere Restiodgehalte verantwortlich ist.

Nach der I-123 Einspeisung und vorsorglichem Ausspülen der Speiseleitung nimmt der Restiodgehalt häufig über den üblichen Analysenfehler hinaus zu. Interpretiert man diese keineswegs seltene Beobachtung nicht in jedem Fall als analytischen "Ausreißer", kann auch eine diskontinuierliche Rückkontamination der Lösung, beispielsweise aus schlecht desorbierten Ioddepots



KfK IHCH

Abb.11 ERWARTUNGSBEREICH UND MESSWERTE BEI KONSTANTER IODDOSIERUNG 10%/h SIEDERATE UND KRÄFTIGEM NO₂- BEGASEN



KfK IHCH

Abb.12 MESSWERTE BEI KONSTANTER IODDOSIERUNG UND 10%/h SIEDERATE OHNE NO_x- BEGASUNG

in Totvolumen der Apparate, als Ursache in Frage kommen. Totvolumen sind gas- oder lösungsseitige Depoträume, die an der Desorption nicht oder nur unvollkommen teilnehmen. Tatsächlich wurden während der Anfahrphase bei der Chargendesorption mehrmals Iodkristalle und Ioddämpfe in dem anfangs kälteren gasseitigen Totvolumen über dem Hülsenkorb beobachtet; sie wurden vom Kondensat jedoch bald bis unter die Sichtbarkeitsgrenze weggespült. Gerade bei Chargenprozessen können sich Totvolumina bei den anfänglich hohen Iodkonzentrationen füllen und dann ihr Iodinventar verzögert freisetzen. Je kleiner der Restiodgehalt ist, umso merkbarer und größer wird diese Störung.

Ähnliche Rückkontaminationseffekte sind auch durch Chemisorption und verzögerte Desorption von den oberflächenreichen Löserückständen, Zry-Hülsen sowie Apparate- und Rohrleitungswänden denkbar. Ioddepots wurden beispielsweise beim Ausheizen von Gasprobeleitungen in der WAK festgestellt. In abfiltrierten Löserückständen wurde geringe Spaltiodmengen nach einer ersten Beobachtung von HUBER und HENKELMANN /12/ auch von anderen gefunden; bisher fehlt aber noch die Korrelation mit der vorausgehenden Prozeßführung.

Nach einer Ioddesorption im Auflöser kann auch das Nachlösen von Brennstoffresten oder eine Rückführung iodhaltiger Ströme (gebrauchte Waschsäure, Kondensate, Tauchtopfsäure etc.) den Desorptionserfolg natürlich wieder zunichte machen. Dies kann durch korrekte Planung und Ausführung von Betriebsvorschriften verhindert werden.

4. SCHLUßFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Die möglichen Ursache für höhere Restiodgehalte in der Brennstofflösung und die denkbaren Gegenmaßnahmen beim Normalbetrieb sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Das Konzept einer zweistufigen Iodentfernung wurde von uns schon 1980 vorgeschlagen,

MÖGLICHE URSACHEN FÜR
HÖHEREN RESTIODGEHALT

DENKBARE GEGENMASSNAHMEN
BEIM NORMALBETRIEB

I. BILDUNG VON REAKTIONSTRÄGEN UND SCHWERFLÜCHTIGEN IODSPEZIES

Allgemeine Gegenmaßnahmen: Bildung reduzieren und Isotopenaustausch mit Trägeriod induzieren

- | | |
|---|---|
| - Verunreinigungen der Lösesäure, insbesondere organische | - reine Lösesäure durch Kontrolle der Regenerationsverfahren oder Frischsäure; Isotopenaustausch mit Trägeriod induzieren |
| - Iodatbildung bei oxidierenden Bedingungen, Mangelhafte Reduktion bei Nachbehandlung | - ununterbrochene NO _x -Begasung gegen und nach Löseende |

II. RÜCKKONTAMINATION GEGEN UND NACH ENDE DER IODENTFERNUNG

Allgemeine Gegenmaßnahmen: Zusätzliche Restiodentfernung außerhalb des Auflösers

- | | |
|---|---|
| - Rückführung iodhaltiger Prozeßströme, auch Gasströme eg. über Behälteratmung | - Korrekte Konzeption der Prozeßführung |
| - Totvolumen in Lösungs- und Gasphase, einschließlich Transferleitungen für Brennstofflösung | - Beachtung konstruktiver Apparatedetails besonders im Auflöser |
| - Nachlösen von Brennstoffresten | - NO _x -Nachbehandlung nach Löseende |
| - Memoryeffekte durch verzögerte Desorption von Festkörperoberflächen (Löserückstände, Zry-Hülsen, Apparatewände und Rohrleitungen) | - Reduktion der Chemisorption durch Bedingungen mit kurzen Iodverweilzeiten |

Tab. 4 Ursachen höherer Restiodgehalte und Gegenmaßnahmen

weil durch den Wechsel des Desorptionsgefäßes die Rückkontaminationsrisiken drastisch vermindert werden.

1. Stufe: Gründliche Ioddesorption bereits im Chargenauflöser einschließlich einer Nachbehandlung mit NO_x
2. Stufe: Restiodentfernung außerhalb des Auflösers nach der Feedklärung und nach Zugabe von Trägeriod und NO_x -Begasung

Eine zusätzliche Ioddesorptionsstufe direkt nach einem kontinuierlichen Auflöser ist auch in der französischen UP3 vorgesehen.

Als zweite Stufe kann man beispielsweise einen kontinuierlichen Dampfstrip im Kreuz- oder Gegenstrom vorsehen; diese Verfahrensführung wurde bereits in unseren Technikumsanlagen zur Abgasreinigung bei der Ioddesorption aus Waschsäure eingesetzt. Bei der Brennstofflösung ist die eigentliche Aufgabe aber nicht dieser Dampfstrip, sondern wie bei der Analytik, ein gründlicher Isotopenaustausch mit inaktivem Trägeriod durch eine prozeßverträgliche Vorbehandlung. Die Vorbereitungsarbeiten für diese und weitere Möglichkeiten laufen bereits:

- Grundlagenuntersuchungen an Simulatrlösungen mit I-123 im IHCh
- Spezielle Probleme wie beispielsweise die Iodadsorption werden im Rahmen der Hochschulforschung zum Brennstoffkreislauf bearbeitet:
- Heißzellenversuche an realen Brennstofflösungen werden sowohl bei KfK in Zusammenarbeit von IHCh und KTB/HZ und bei Siemens/KWU in Erlangen durchgeführt.
- Untersuchungen in der WAK
- Planungsarbeiten für eine kalte Technikumserprobung von Verfahren und Apparaten zur Restiodentfernung außerhalb des Auflösers (JATEMA) in Zusammenarbeit von KfK/IT, LAF2 und IHCh

Für eine klare Iodbeherrschung bei der Aufarbeitung ist die Iodentfernung bereits aus der Brennstofflösung ein zentraler Prozeßschritt. Es erscheint vernünftig, wenn man zuerst alle prozeßverträglichen Maßnahmen für eine effektive Ioddesorption aus der Brennstofflösung ausschöpft, bevor man sich mit großem Aufwand bemüht, einen Iodanteil von einigen Promille aus einer Vielzahl größerer Prozeßströme zu entfernen.

5. LITERATUR

- /1/ DWK, Hannover; "Kurzbeschreibung für die WA Wackersdorf",
Ausgaben vom August 1983 und Januar 1988
- /2/ H.Haug; KfK-Report 1945
- /3/ E.Henrich, R.Hüfner, A.Sahm; IAEA-SM-245/16 (1980)
- /4/ H.Kretschmer; Reaktortagung Mannheim 1977, S.405
- /5/ J.Furrer et al; dieser KfK/PWA Statusbericht 1988
- /6/ E.Henrich; EP-Patentschrift 0031 410 (25.01.84)
DE-Patentschrift 2951 339 (26.06.85)
- /7/ J.C.Mailen, D.E.Horner; Nucl.Tech. vol.33, (1977) 260
- /8/ W.R.Forsythe, W.F.Giauque;
J.Amer.Chem.Soc. 64 (1942), 48 und 65 (1943) 2479
- /9/ D'Ans Lax; "Taschenbuch für Chemiker und Physiker",
Berlin, Springer 1967, Bd. 1; u.a.
- /10/ Oak Ridge Nat. Lab.; report ORNL-TM 3/80
- /11/ E.Henrich, F.J.Herrmann, W.Weinländer, KfK
P.Dedaldechamp, J.P.Goumandy, A.Leseur, CEA;
Reaktortagung Düsseldorf 1976, S.351
- /12/ A.Huber, R.Henkelmann; unveröffentlichter Bericht
1985

EXPERIMENTELLER VERGLEICH VON ZWEI VERFAHREN
ZUR EDELGASRÜCKHALTUNG DURCH REKTIFIKATION
ODER ABSORPTION BEI TIEFER TEMPERATUR

E. Henrich, R. von Ammon

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heisse Chemie

1. EINLEITUNG

Die Entwicklung und Demonstration der Kr-85 Rückhaltung bei der Wiederaufarbeitung wurde als Vorsorgemaßnahme von der Strahlenschutzkommission empfohlen /1/. Zur Routineabtrennung der Spaltedelgase Xe und Kr aus dem Auflöserabgas kommen drei Verfahren in die engere Wahl (siehe Tab.1 und 2).

1. Eine Rektifikation nach teilweiser Verflüssigung des Abgases unter Druck
2. Eine Abgaswäsche mit nichtbrennbaren Lösungsmitteln
3. Eine Adsorption an geeigneten Festkörperoberflächen

Alle Verfahren arbeiten bei sehr niedriger Temperatur. Die beiden letzteren können auch bei Unterdruck betrieben werden und brauchen einen flüssigen oder festen Hilfsstoff. Von jedem Verfahren sind in Tab.2 einige wesentliche Verfahrensvarianten angeführt; von jeder dieser Verfahrensvarianten gibt es noch verschiedenartige Betriebs- und Auslegungsmodifikationen. In der Bundesrepublik wird von jedem Verfahren eine spezielle Variante experimentell untersucht /3/. Die Rektifikation mit O₂-Vorabtrennung /4,5,6/ und die drucklose Edelgaswäsche mit CCl₂F₂ /7,8/ wurden bei KfK bis zum vergleichbaren Technikumsmaßstab entwickelt. Statt allgemeine Ver-

Tab. 1: Verfahren zur Kryptonrückhaltung

	Rektifikation	Wäsche	Adsorption
Trennprinzip	Rektifikation	Absorption - Desorption	Adsorption - Desorption
Hilfsstoffe	keine (intern N ₂ , Ar, O ₂)	flüssiges Solvent unbrennbar	festes Adsorbens (und Desorptionsgas)
Betriebsbedingungen:			
- Temperatur	kryogen		niedrig bis kryogen
- Druck	Überdruck		auch bei Unterdruck
- Betriebsart	kontinuierlich	kontinuierlich	diskontinuierlich

Tab. 2: Verfahrensvarianten

Vorabtrennung von O ₂ und Xe		Unterdruck- betrieb	Xe/Kr- Trennung	Adsorbens
—	—	—	—	ORGDP/USA Aktivkohle KIA
+	—	+	—	Harwell/GB Silicagel
+	+	+	+	KfK Molsiebe SA/USA

gleiche anzustellen, werden hier auf der Basis praktischer Erfahrungen im ingenieurtechnischen Maßstab nur diese beiden speziellen Verfahrensvarianten miteinander verglichen. Bei KfA/Jülich wird die Aktivkohleadsorption untersucht /9/; Technikumsversuche sind gerade erst angelaufen. Durch Querverweise wird gelegentlich auf die japanische Rektifikationsvariante mit O₂-plus Xe-Vorabtrennung hingewiesen /2/. Die Demonstrationsanlage (KRF) an der Aufarbeitungsanlage Tokai (TRP) ist nach 5a kaltem Testbetrieb im März 1988 unter Teilnahme eines KfK-Delegierten heiß in Betrieb gegangen.

II KURZE BESCHREIBUNG DER VERFAHRENSVARIANTEN

Die Verfahren sind in der Literatur ausführlicher beschrieben /4-8/ und werden hier nur kurz skizziert. Die Edelgasrückhaltung beginnt mit einer Abgasvorreinigung nach dem Iodfilter in einer konventionellen Auflöserabgasstrecke.

1. REKTIFIKATIONSVERFAHREN NACH EINER O₂-ABTRENNUNG

Durch die Vorabtrennung von O₂ aus dem Abgas soll die radiolytische Bildung, Akkumulation und potentielle Verpuffung von Ozon in den Rektifikationskolonnen vermieden werden. Darauf basiert die Verfahrenskonzeption der KfK-Versuchsanlagen KRETA*, ADAMO* und REDUKTION* in Abb.1 und die ähnliche AZUR-Planung /3/ für die WAK.

*KRETA = Krypton-Entfernungs-Tieftemperatur-Anlage

ADAMO = Adsorption an Molekularsieven

REDUKTION = Katalytische REDUKTION von O₂ mit H₂

Abgasvorreinigung: Der Abluftsauerstoff wird mit einem kleinen H₂-Überschuß bei 450° C an einem Ruthenkontakt zu Wasser verbrannt. Die Abluft wird vorher durch N₂-Rückführung etwa zehnfach verdünnt, damit man sicher unter der H₂-Explosionsgrenze von 4 Volumenprozent bleibt. Restliche Stickoxide, Lachgas (N₂O) und Methanspuren werden mitverbrannt. Nach einer groben Wasserdampfkondensation enthält der Stickstoffstrom etwa 10³ vpm H₂-Überschuß, größenordnungsgemäß je 1 vpm O₂ und NO, sowie ca. 0.1 vpm CH₄. Der bestimmungsgemäße Verbrennungsbetrieb wird durch ständiges Messen der Spurengase sorgfältig überwacht.

Danach wird das Abgas auf 6 bar komprimiert und weiterer Wasserdampf auskondensiert. Der Rest wird anschließend zusammen mit CO₂ adsorbiert. Das Spülgas der Adsorber wird ins Abgas zurückgeführt; das größere Regeneriergasvolumen wird mit dem gesamten CO₂ sowie Spuren von Kr emittiert, da eine C-14-Rückhaltung geringe Priorität hat. Die geringen Reste von O₂, CH₄ und Teile des NO werden nicht adsorbiert und gelangen in die Rektifikationskolonnen.

Kryogener Verfahrensteil: In der großen Rektifikationskolonne wird der trockene Stickstoffstrom bei 5 bar teilweise verflüssigt. Das gesamte Xe und Kr wird durch Rektifizieren im Kolonnensumpf gesammelt; der gereinigte N₂ wird emittiert. Das gasförmige Xe, Kr-Gemisch über dem flüssigen Sumpf wird kontinuierlich in die kleinere Kolonne geführt und durch Rektifizieren bei 3 bar in inaktives Xe und Radiokrypton getrennt.

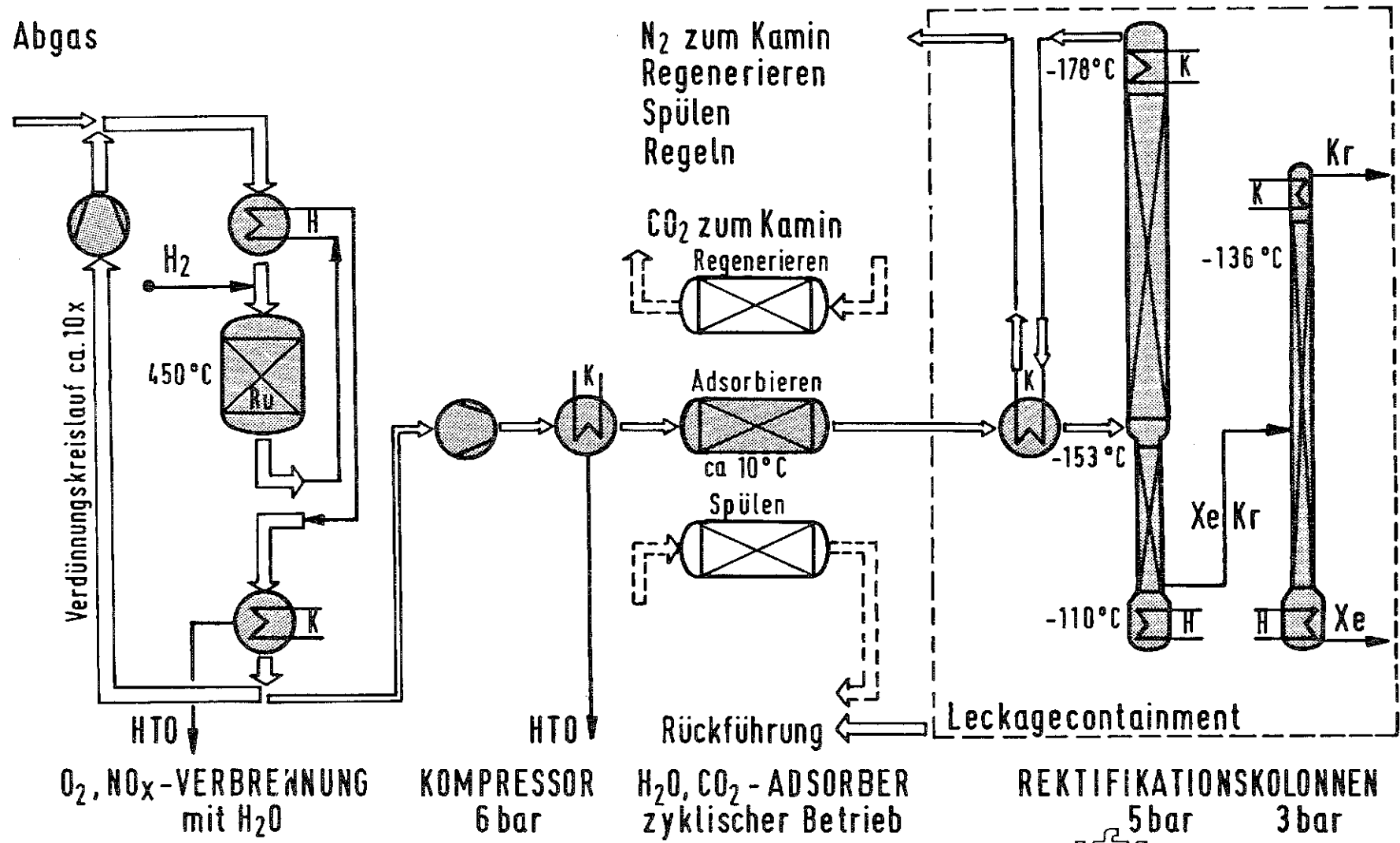


Abb.1 EDELGASRÜCKHALTUNG DURCH KRYOREKTIFIKATION MIT O₂-VORABTRENNUNG

KfK IHCH

2. REKTIFIKATIONSVERFAHREN NACH O₂- PLUS XE-ABTRENNUNG

Um ein Ausfrieren von Xe bei der Rektifikation zu vermeiden, muß der Betriebsspielraum eingeschränkt werden. Durch eine zusätzliche Xe-Vorabtrennung werden diese Ausfrierprobleme von vornherein vermieden; der Betriebsbereich bleibt breiter und besonders das Anfahren wird einfacher.

Vorreinigung: In der japanischen Anlage glättet zuerst ein großer Druckgasspeicher den schwankenden Abgasfluß. Das vereinfacht vor allem die regeltechnische Beherrschung der O₂-Verbrennung. In der letzten Adsorptionsstufe vor der Rektifikation wird Xe bei -160° C an Silicagel adsorbiert. Es wird diskontinuierlich desorbiert, ausgefroren und in einer dritten Rektifikationskolonne gereinigt; der kleine Kr-Anteil wird rezykliert.

Kryogener Verfahrensteil: In der großen Rektifikationskolonne wird das Kr zusammen mit knapp 1% des Abgasstickstoffs bei 2 bar verflüssigt. Der vorkonzentrierte Sumpf wird chargenweise in eine kleinere Kr-Kolonne transferiert. Dort wird der restliche N₂ bei 5 bar abrektifiziert und ebenfalls rezykliert.

Weitere Anlagenmerkmale: Druckführende Komponenten sind in zwei separaten Leckagecontainments installiert. Leckagen werden über einen gemeinsamen Pufferspeicher ins Abgas zurückgeführt. Unsere Betriebserfahrungen mit der KRETA-Anlage weisen ebenfalls auf den Nutzen von Leckagecontainments für Überdruckverfahren hin. Wie beim KRETA-Konzept, wird das Regeneriergas des CO₂-Adsorbers über Kamin emittiert.

3. DRUCKLOSE EDELGASWÄSCHE MIT CCl₂F₂

Zum Auswaschen von Kr und Xe aus der Abluft sind viele organische Lösungsmittel geeignet (10), in Gegenwart von O₂ jedoch nur nicht-brennbare Solvents. In der Praxis sind das halogenierte Kältemittel wie CCl₂F₂ (refrigerant-12, R12), das ungiftige Standardkältemittel der Haushaltskühlschränke. Abb.2 zeigt das vereinfachte Fließbild der KfK-Variante der Edelgaswäsche. Abgaswäschen können im Gegensatz zur Rektifikation auch bei leichtem Unterdruck gefahren werden; darüberhinaus sind sie unempfindlicher gegenüber Schwankungen im Abgasfluß.

Vorreinigung /8,11/: Bei der Vorreinigung brauchen nur Wasserdampf und Stickoxide bis in den Spurenbereich entfernt werden. Das erfolgt in zwei Schritten: Durch eine Abgaswäsche mit Salpetersäure plus etwas H₂O₂ bei Temperaturen unter 0° C werden zuerst gut 90% der Ausfrierer kontinuierlich entfernt und erst dann der kleine Rest mit einem Molsiebadsorber aus H-Mordenit bis zum ppm-Niveau. Wegen der zweistufigen Vorreinigung bleibt das Adsorberbett klein und braucht nur alle paar Tage regeneriert werden. Waschsäure und Regeneriergas werden vollständig vor das Iodfilter zurückgeführt.

Kryogener Verfahrensteil: Die Edelgaswäsche mit R12 ist ein konventionelles Gasabsorptions-Desorptionsverfahren bei leichtem Unterdruck und kryogener Temperatur. Im 1. Wäscher werden das inaktive Xe und CO₂ selektiv bei ca. -125° C ausgewaschen; im 2. Wäscher wird Kr bei ca. -148° C absorbiert. Das Solvent wird kontinuierlich im Kreis gepumpt und vorbeugend durch ein Adsorberbett sauber und trocken gehalten. Die Anlage kann in einer begehbaren Kühlbox installiert werden.

III GEGENÜBERSTELLUNG VON VERFAHRENSMERKMALEN

1. VOR- UND NACHTEILE DER SOLVENTVERWENDUNG

Durch die Verwendung eines Solvents als Hilfsstoff wird die Abgasvorreinigung vereinfacht und die gesamte Abgasreinigung kann bei leichtem Unterdruck durchgeführt werden, was bei der Aufarbeitung zur Sicherheit allgemein üblich ist. Diese Vorteile sind aber mit zusätzlichen Operationen zur Handhabung und Pflege des Hilfsstoffs verbunden:

- Zur Edelgasabtrennung vom Solvent ist ein Entgasungsschritt nötig
- Zum Solventtransport wird eine Umwälzpumpe gebraucht
- Zur Energieökonomie sind im Solventkreislauf große, aber unregelte Wärmetauscher installiert
- Kleine Solventdampfreste müssen aus Produkt- und ev. Reingas entfernt werden
- Zur einfachen Beherrschung der Korrosion soll das halogenierte, aber dafür unbrennbare Solvent sauber und trocken gehalten werden.

2. GEGENÜBERSTELLUNG VON BETRIEBSBEDINGUNGEN IM VERFAHRENSABLAUF

Die Druck- und Temperaturprofile sowie die Kr-85-Inventare in den Abgasstrecken gestatten einige Rückschlüsse auf die Sicherheit und den technischen Aufwand der Verfahren.

2.1 Betriebsdrucke und Kr-85 Inventare sind in Abb.3 einander gegenübergestellt. Bei allen Rektifikationsverfahren werden große Kr-85 Inventare um größenordnungsmäßig 10^5 Ci bei Überdruck gehandhabt. Bei der Edelgaswäsche werden kleine Kr-85 Inventare um 10^3 Ci bei Unterdruck gehandhabt. Dies war ein Auslöser für die Entwicklung der Edelgaswäsche.

Die Edelgaswäsche kann ohne Kryptoninventar angefahren werden und ist in Auflösepausen Kr-frei; das stationäre Kr-Betriebsinventar ist etwa proportional zur Brennstofflöserate. Eine Rektifikation ohne Xe-Vorabtrennung braucht zum Anfahren und in Auflösepausen immer ein Mindestinventar an Kr, weil das Xe/N₂-System eine Gas-Feststofflücke hat und nicht direkt durch Rektifikation getrennt werden kann /12/. Das japanische Rektifikationsverfahren mit Xe-Vorabtrennung läßt sich Kr-frei anfahren und auch das stationäre Kr-Inventar ist etwas kleiner.

2.2 Die Temperaturführungen der drei Verfahren sind in Abb.4 einander gegenübergestellt. In der Vorreinigung der Rektifikationsverfahren verursacht die O₂-Verbrennung mit H₂ einen großen Temperatursprung bis 450° C. Der Umgang mit großen Mengen H₂ wird technisch beherrscht, eine Verwendung in geschlossenen Räumen erfordert aber zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen. Dieser aufwendige Prozeßschritt ist beim Waschverfahren nicht nötig; es ist darüber hinaus auch unempfindlich gegen Ozon. Dies waren weitere Auslöser für die Entwicklung der Edelgaswäsche.

Abb. 4

- Druckspeicher
 - O₂, NO_x-Verbrennung
 - H₂O-Adsorber
 - CO₂-Adsorber
 - Xe-Adsorber
 - 1. Kryokolonne
-
- O₂, NO_x-Verbrennung
 - H₂O-Adsorber (Mordenit)
 - CO₂, NH₃-Adsorber
 - 1. Kryokolonne
-
- Kalte Wäsche
 - Molsieb (Mordenit)
 - Xe-Wäscher
 - Kr-Wäscher

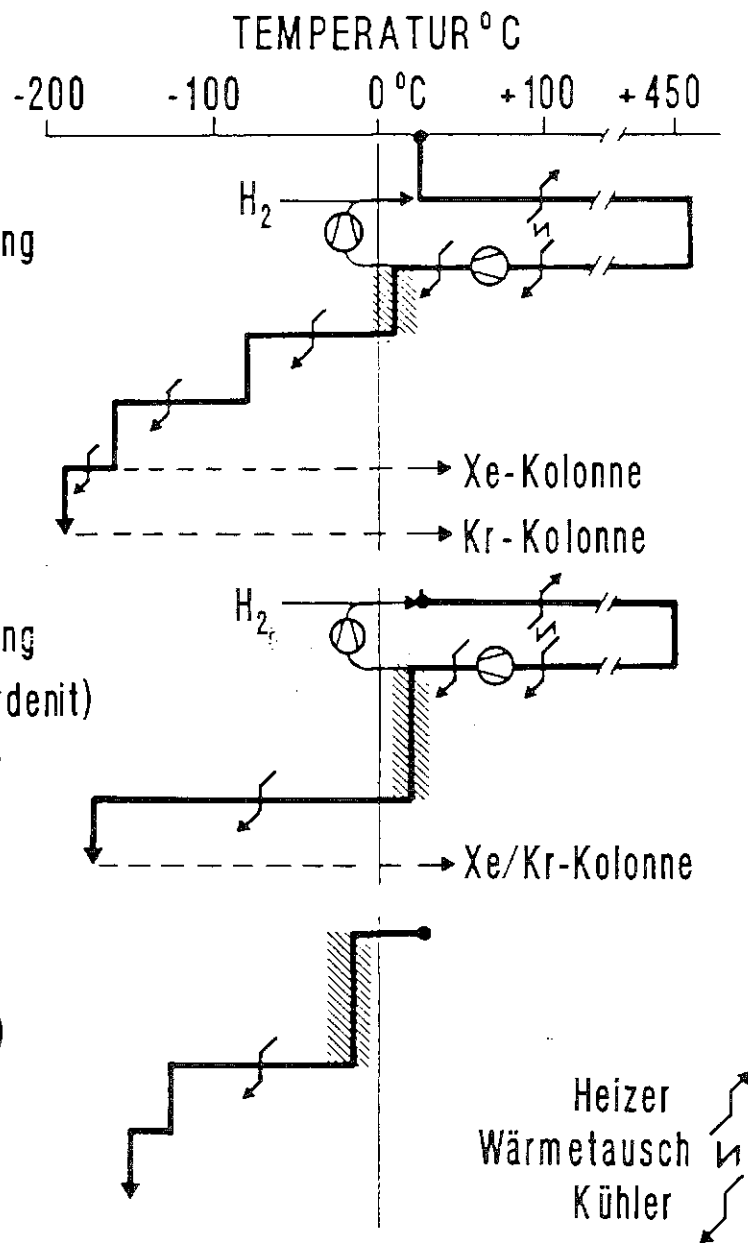
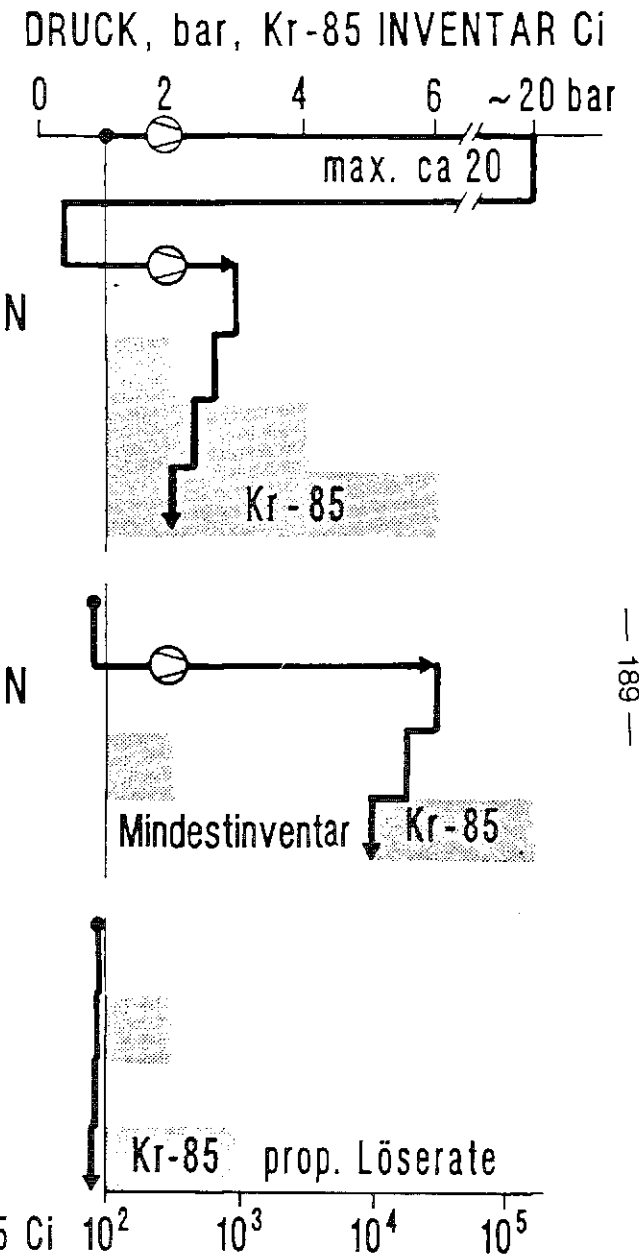


Abb. 3

REKTIFIKATION
KRF/PNC

REKTIFIKATION
KRETA/KfK
AZUR

WÄSCHE
TED/KfK



3. ENTWICKLUNGSSTAND UND ERGEBNISSE DER KfK-VERSUCHSANLAGEN

3.1 Entwicklungsstand der Verfahren: Der Entwicklungsstand der Rektifikationsversuchsanlage KRETA plus ADAMO und der Technikumsversuchsanlage zur Edelgaswäsche TED ist in Tab.3 zusammengefaßt. Der Abgasdurchsatz von 50 bzw. 25 m³/h erlaubt eine zuverlässige Maßstabsvergrößerung. Stationäre Betriebsbedingungen werden bei der Wäsche schneller erreicht, so daß man insgesamt weniger Versuchszeit braucht. Bei Versuchskampagnen wurde die Edelgaswäsche über Nacht und Wochenenden mit einem Prozeßleitsystem ohne Personal gefahren. Auch der Verbundbetrieb mit der Vorreinigung war ohne Komplikationen durchführbar und wird noch weiter fortgesetzt.

3.2 Versuchsergebnisse der Edelgasabtrennung: Die wesentlichen Versuchsergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt. Sie charakterisieren weniger die Verfahren, sondern vielmehr Auslegung und Betrieb der Versuchsanlagen. Die Einzelwerte können durch Wahl der Anlagenauslegung und Betriebsbedingungen zwar nicht ganz unabhängig voneinander, aber weitgehend nach Wunsch beeinflußt werden.

Dekontaminationsfaktoren, Produktreinheiten und Trennfaktoren sind bei beiden Verfahren ausreichend hoch. Eine Auslegung für Kr-Dekofaktoren über 10³ macht radiologisch und wegen Bypassverlusten wenig Sinn. Ein verfahrensbedingter Unterschied ist die rund 10²mal kleinere Kr-Verweilzeit in der Edelgaswäsche. Beide Verfahren wurden modelliert und die Modellvoraussagen sind mit den Versuchsergebnissen konsistent. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Maßstabsvergrößerung.

Tab. 3: Entwicklungsstand der KfK-Versuchsanlagen

	Rektifikation	Wäsche
Gasdurchsatz	50 Nm ³ /h	25 Nm ³ /h
Versuchsbetrieb	2 - a von 76 bis 85	0,5 a plus 0,5 a standby ab 84
Prozeßleitsystem	—	für Normalbetrieb An- u. Abfahren per Hand
Verbundbetrieb	mit Adsorber nicht mit O ₂ -Verbrennung	mit Vorreinigung und Gesamtstrecke

Tab. 4: Ergebnisse der KfK-Versuchsanlagen

	Rektifikation	Wäsche
Kr Dekofaktoren	> 10 ³	> 10 ³
Kr Reinheit	> 99 %	> 99 % unter -110°C
Trennfaktoren Xe/Kr	10 ⁵	> 10 ⁶
Kr/O ₂	10 ⁷	> 10 ⁷ +
Kr/CH ₄	ca. 1	≥ 10
Kr Verweilzeit	KRETA 4 + d	< 1 h
Kr Inventar, 2 Tato	ca. 10 ⁵ Ci	ca. 10 ³ Ci
Modellierung der Versuchsergebnisse	modellkonsistent	modellkonsistent

3.3 Versuchsergebnisse der Vorreinigung

Die wesentlichen Versuchsergebnisse zur Abgasvorreinigung sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Vor der Edelgaswäsche wurden einige Volumenprozent Wasserdampf und etwa ein Volumenprozent Stickoxide durch eine kalte Wäsche mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ und das nachfolgende H-Mordenit-Molsieb einfach und zuverlässig bis in den sub-ppm-Bereich zurückgehalten. Das ist möglich, weil in Gegenwart von O_2 auch NO durch katalytische Oxidation an H-Mordenit adsorbiert wird.

Vor einer Rektifikation müssen noch weitere Abgaskomponenten bis in den Spurenbereich entfernt werden. In der Versuchsanlage REDUKTION wurden durch sehr genau kontrollierte O_2 -Verbrennung bei 450°C und sehr kleinem H_2 -Überschuß auch die Abgasspezifikationen für die Rektifikation erreicht. Im Gegensatz zu H_2O und CO_2 werden aber Reste von O_2 , CH_4 und evt. NO vom nachfolgenden Adsorber nicht mehr zurückgehalten und gelangen direkt in die Rektifikationskolonnen. Dies ist der Grund, weshalb eine genaue und ständige Kontrolle der O_2 -Verbrennung notwendig ist.

Tab. 5: Restgehalte von Verunreinigungen nach der Vorreinigung

	Rektifikation O_2 -Verbrennung plus Adsorber	Wäsche kalte Wäsche plus Adsorber
Ausfrierer	H_2O , NO je ca. 1 vpm CO_2 , N_2O , je < 1 vpm	H_2O , ca. 1 vpm, NO < 1 vpm
Akkumulierer ..	CH_4 < 0,3 vpm	—
Andere	O_2 < 3 vpm	—

4. VERHALTEN VON VERUNREINIGUNGEN

Spurenverunreinigungen werden nicht nur aus der Vorreinigung eingeschleppt, sondern auch durch Kr-85 Zerfall (Rb) und Radiolyse erst im kryogenen Teil erzeugt. Bei der Rektifikation werden sie aus eingeschleppten Verunreinigungen gebildet und ihre Bildungsrate hängt von der Qualität der Vorreinigung ab. Bei der Edelgaswäsche ist die Solventradiolyse aufgrund experimenteller Messungen besser abschätzbar. Tab. 6 enthält eine grobe Abschätzung der jährlichen Bildungsraten. In den Rektifikationskolonnen verhalten sich die einzelnen Verunreinigungen wie folgt:

Tab. 6: Verunreinigungen durch Kr-85-Zerfall und Radiolyse

	Rektifikation	Wäsche
Entstehung	Radiolyse von O_2 , CH_4 Verunreinigungen in N_2	Solventradiolyse im Kr-Wäscher
Spezies	O_3 etwa 0,5 kg/a	hydrolysierbare Halogen- spezies ca. 1 kg/a
Mengen	N_2 , O_2 etwa 0,2 kg/a andere aus CH_4 ? Rb aus Kr-85 ca. 16 g/a	CO_2 ca. 0,2 kg/a andere FCKW ca. 0,5 kg/a Rb aus Kr-85 ca. 0,16 g/a
Basis:	plus eingeschleppte Verunreinigungen aus Vorreinigung	
2 tato, 500 jato LWR-Brennstoff		

- Ozon: O_3 wird durch Radiolyse in der 1. Kolonne aus eingeschleppten O_2 -Spuren erzeugt, gelangt mit dem Xe, Kr-Produkt in die 2. Kolonne und akkumuliert dort zwischen der Xe- und Kr-Zone. Durch radiolytische O_3 -Rückzerlegung gelangt dann etwas O_2 ins Kr-Produkt. Das potentielle Risiko einer schnellen O_3 -Zersetzung kann durch eine zuverlässige Vorreinigung und eine 64 bar-Auslegung der Kolonne beherrscht werden.
- Methan: CH_4 -Spuren akkumulieren extrem in der Kr-Zone der 1. Kolonne und gelangen über die 2. Kolonne ins Kr-Produkt.
- Stickoxide: Stickoxide werden teilweise eingeschleppt und durch Radiolyse aus N_2 und O_2 in der 1. Kolonne gebildet. Sie sammeln sich -evt. mit weiteren Radiolyseprodukten aus CH_4 - als Feststoff im Kolonnensumpf und müssen gelegentlich entfernt werden.

Verhalten der verschiedenen Solventradiolyseprodukte in der Edelgaswäsche:

- Hydrolysierbare Halogenverbindungen: Im Kr-Wäscher werden pro t Brennstoff ca. 3 g Solvent zu hydrolysierbaren Halogenverbindungen degradiert. Sie können in einem feuchten Solvent zu HCl und HF hydrolysieren und Korrosion verursachen. Das Korrosionsrisiko kann wegen der geringen Menge in einem trockenen Solvent beherrscht werden. Ein basisches Adsorberbett hält das Solvent auch noch bei leichten Betriebsstörungen vorbeugend trocken und verhindert eine Akkumulation saurer Radiolyseprodukte
- Leichtflüchtige FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) und durch oxidative Radiolyse gebildetes CO_2 gelangen teilweise ins Reingas oder als Verunreinigung im 0,1 %-Bereich ins Kr-Produkt.
- Schwerflüchtige FCKW bleiben ohne Prozeßstörung im Solvent gelöst.

5. ABFALLSTRÖME BEIM NORMALBETRIEB

Die gasförmigen flüssigen und festen Abfallströme sind in Tab. 7 aufgelistet.

Abgasströme:

Das Regeneriergas der Adsorber wird bei der Wäsche vollständig in den Prozeß rezykliert. Bei der Rektifikation wird es wegen des größeren Volumens mit dem desorbierten CO_2 emittiert und die Adsorber müssen nach einer Kontamination möglicherweise ausgetauscht werden. Im Reingas der Edelgaswäsche liegt der Solventdampfgehalt bereits mehr als eine Größenordnung unterhalb des MAK-Wertes und könnte durch Kühlung oder Adsorption noch weiter reduziert werden.

Tab. 7: Abfallströme im Normalbetrieb

<u>Abgasemission</u>	<u>Rektifikation</u>	<u>Wäsche</u>
Regeneriergase	14 CO ₂ über Kamin Adsorberaustausch bei Kontamination	rezykliert
Reingas		Solvent < 100 kg/a
<u>Flüssiger Abfall</u>		
Nebenoperation	—	Solventreinigung Solvent < 100 kg/a
Kondensat und Wasch- säurerückführung	O ₂ -Verbrennung ca. 350 t/a	50% H ₂ O ₂ -Zugabe ≤ 35 t/a
<u>Fester Abfall</u>		
Verbrauchte Adsorber aus Vorreinigung	Menge etwa 1,5 t Regeneration 1 – 2/d Standzeit ca. 2 a ca. 0,7 t/a	Menge etwa 1 t Regeneration ca. 0,2/d Standzeit > 10 a geringer 0,1 t/a
Verbrauchter Ru-Kontakt..	Menge etwa 0,5 t Standzeit ca. 2 a ca. 0,25 t/a	
Verbrauchte Adsorber aus Kryoteil	im Kolonnensumpf akkumulierte Stoffe	Solventreinigung ohne Regeneration der Adsorber
Basis:	eg: N _y O _x , Rb u. a.	ca. 0,1 t/a
2 lato, 500 jato, 200 N m ³ Abgas pro h		

Flüssige Abfallströme:

Bei der Vorreinigung wird dem System Wasser zugeführt: bei der O₂-Verbrennung in Form von H₂, vor der Edelgaswäsche als H₂O₂. Durch Vermischung mit dem Wasserdampf des Abgases ist es leicht tritiiert. Das Abfallvolumen an Tritiumwasser wird bei der Wäsche lediglich um wenige Prozent vergrößert; bei der Rektifikation ist das Volumen gut zehnmal größer.

Fester Abfall:

Die Standzeit der Adsorber ist auf größenordnungsmäßig etwa 10³ Regenerationszyklen beschränkt. Wegen der langen Regenerationsperioden sind die Adsorberstandzeiten bei der Edelgaswäsche mit der Lebensdauer der Anlage vergleichbar. Die basischen Adsorber im Solventkreislauf werden durch saure Radiolyseprodukte und Verunreinigungen verbraucht und ohne Regeneration etwa jährlich ausgetauscht. Die gelegentliche und gründlichere Solventregeneration außerhalb der Wäscher dürfte vergleichbare Abfallmengen erzeugen. Auch die Rektifikationskolonnen müssen gelegentlich von Rb und akkumulierten Verunreinigungen gesäubert werden.

Insgesamt dürfte beim Rektifikationsverfahren rund zehnmal mehr fester und flüssiger Abfall erzeugt werden als bei der Edelgaswäsche.

6. ENERGIEVERBRAUCH UND WEITERE BETRIEBSKOSTEN

Der gesamte Energieverbrauch einschließlich der Hilfsanlagen ist in Tab. 8 in kWh pro Nm³ Auflöserabgas abgeschätzt. Der höhere Energieverbrauch der Rektifikation wird durch die elektrolytische H₂-Erzeugung bei der Vorreinigung verursacht. Der Unterschied ist aber im Vergleich zu den Gesamtkosten der Kr-Rückhaltung und Konditionierung unerheblich. Die vollständige Reinigung von 1 Nm³ Auflöserabgas wird auf größenordnungsmäßig etwa 10 DM geschätzt. Dies ist ein Anreiz zur Reduktion des Abgasvolumens auf kleine aber prozeßverträgliche Werte. Dadurch würden nicht nur die Energiekosten, sondern auch die Investkosten und Abfallmengen reduziert. Die Gewinnung des inaktiven Spaltxenons zur kommerziellen Nutzung wäre ein weiterer Beitrag zur Verbesserung der Kosten-Nutzen-Relation.

Tab. 8: **Energieverbrauch und weitere Betriebskosten**

	Rektifikation	Wäsche
<u>Verbrauch in kWh pro Nm³ Abgas*</u>		
Vorreinigung	2 - 3 (H ₂ -Elektrolyse 2-)	< 1
Kryoteil	< 1	ca. 2 ± (Umflußwärmetauscher) (Entgaserwärmepumpe)
	3 + bis 4 -	3 -
<u>Weitere Betriebs- u. Folgekosten</u>		
Personalbedarf	vergleichbar	
Instandhaltung	etwa proportional Investkosten	
Abfallmengen	größer (HTO, Adsorber, Ru-Kontakt)	kleiner (R 12, Adsorber)

* mit Hilfsanlagen, Maschinen, EE-Heizern, MSR etc

7. VERFAHRENSMERKMALE UND STRAHLENEXPOSITION

Umgebungsschutz soll nicht auf Kosten des Betriebspersonals erfolgen. Durch geeignete Maßnahmen wird die Strahlenexposition bei Inspektions-, Wartungs- und Reparaturarbeiten immer ausreichend niedrig gehalten. Für einen groben Vergleich kann man annehmen, daß der Aufwand dafür mit der technischen Komplexität und dem Kr-85-Inventar steigt.

Ein Gebläse mit Abgaswäscher plus Adsorber ist einfacher und instandhaltungsfreundlicher als die O₂-Verbrennung mit nachfolgendem Kompressor plus Druckadsorption. Eine Kühlbox ist einfacher zugänglich als ein Leckagecontainment.

Beim Anfahren und in Auflösepausen kann die Wäsche Kr-frei gefahren werden; das erleichtert Instandhaltungsarbeiten. Das kleine Kr-Inventar kann bei Energieausfall durch moderate Kühlung oder Druckauslegung entweder in der Anlage oder dem Solventlagerbehälter eingeschlossen werden. Das große Kr-Inventar der Rektifikationskolonnen muß für Instandhaltungsarbeiten oder bei Energieausfall in einen speziellen Notablaßbehälter überführt und anschließend wieder zurückgeführt werden. Schnelle Energiefreiset-

zungen wie beispielsweise eine potentielle Ozonzersetzung oder eine H₂-Explosion kommen bei der Edelgaswäsche nicht vor. Das Druckhalteventil der Rektifikationskolonnen und die Umwälzpumpen der Edelgaswäscher sind kritische Anlagenkomponenten.

8. WEITERE ENTWICKLUNGSARBEITEN

Wesentliche Fragen, die noch näher untersucht werden sollten, sind in Tab. 9 zusammengestellt. Ein Teil der offenen Punkte bei der Rektifikation entfällt möglicherweise, wenn heiße Betriebserfahrungen aus der japanischen Anlage verfügbar werden. Offene Punkte bei der Edelgaswäsche sind unter dem Begriff "Solventchemie" zusammengefaßt. Verfahren zur Entfernung von Solventdampfresten aus Produkt- und evt. Reingas durch Kühlung oder Adsorption sind bekannt und müssen lediglich im Detail verifiziert werden. Bedenken wegen möglicher Korrosion, die trotz trockenem Solvent und geringer Radiolyse vielleicht noch vorhanden sind, sollten durch genauere Untersuchungen von Solventreinigung und Werkstoffen ausgeräumt werden. Eine heiße Demonstration der Edelgaswäsche im 1:1-Maßstab wäre sogar noch vor einem technischen Einsatz denkbar: Wegen des kleinen Kr-Betriebsinventars braucht man für ein Jahr heißen Betriebs nur einige 10³ Ci Kr-85.

Tab. 9: Weitere Entwicklungsarbeiten

Rektifikation	Wäsche
● Verbundbetrieb mit O ₂ -Verbrennung bei KRF/PNC verifiziert	● Solventchemie — R-12-Restentfernung aus Produkt- und Reingas
● Austesten der Variante ohne O ₂ -Vorabtrennung	— R-12-Reinigung, Fänger, Werkstoffe und potentielle Korrosion
● Bildung und Verhalten der Radiolyseprodukte O ₃ , NO _x etc. im heißen Betrieb (KRF, PNC)	● Solventradiolyseeffekte im heißen Betrieb

IV SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Schlußfolgerungen aus diesem Vergleich sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Der technische Aufwand in der Abgasvorreinigung ist beim Rektifikationsverfahren wegen der O₂-Verbrennung größer als bei der Edelgaswäsche, im kryogenen Anlagenteil ist es umgekehrt. Wegen der einfacheren Druck- und Temperaturführung in der Abgasstrecke dürfte insgesamt ein kleiner Vorteil für die Edelgaswäsche übrigbleiben. Klare Vorteile für die Edelgaswäsche sind die Sicherheitsmerkmale, die auch Auslöser für die Entwicklung waren: kein brennbarer Wasserstoff und keine großen Aktivitätsinventare unter Überdruck. Vor einigen Jahren standen diese Vorteile nur auf dem Papier. Inzwischen wurde gezeigt, daß sie auch technisch realisierbar sind.

Tab. 10: **Schlußfolgerungen**

<u>Technischer Aufwand*</u>	Rektifikation	Wäsche
Vorreinigung	größer (O ₂ -Verbrennung)	kleiner
Kryoteil	kleiner	größer (Kühlung, Wärmetauscher)
Kleiner Vorteil zugunsten der Wäsche		
<u>Sicherheit</u>		
Verfahren: Vorreinigung	geringer (Wasserstoff)	höher
Kryoteil	geringer (Überdruck, Kr-85-Inventar)	höher
Abfallmengen	größer (HTO)	kleiner
Beherrschbare radiolysebedingte Risiken	Ozonexplosion	Korrosion
Klarer Vorteil zugunsten der Wäsche		
* Kosten mit Hilfsanlagen		

LITERATUR

- /1/ "Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage", Bundesanzeiger No. 128, Bd. 35, 14. Juli 1983, S. 7037
- /2/ K. Naruki, 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore/USA 1984, Proceed. p. 761
- /3/ E. Henrich, R. von Ammon, K. Ebert; *ibid.*, p. 1004
- /4/ R. von Ammon, H. G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe; 15th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., Boston/USA 1978, Proceedings p. 640
- /5/ R. von Ammon, H. G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe; *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* 83, 1143 (1979)
- /6/ R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe; 16th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego 1980, Proceedings p. 202
- /7/ E. Henrich, R. Hufner, F. Weirich, W. Bumiller, A. Wolff; 18th DOE Nucl. Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore/USA 1984, Proceedings, p.959
- /8/ E. Henrich, U. Bauder, F. Weirich; RECOD, Paris 23.-27. August 1987, Proceedings p. 553
- /9/ H. Ringel, M. Meßler; 18th DOE Nucl. Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore/USA 1984, Proceedings p.982
- /10/ Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen, Technik Bd. 4, 4. Teil Wärmetechnik C, Springer Verlag 1976
- /11/ E. Henrich, U. Bauder, H. J. Steinhardt, W. Bumiller; 18th DOE Nucl. Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore/USA 1984, Proceedings p. 472
- /12/ M. Teller, H. Knapp; *Cryogenics* 24, 471 (1984)
- /13/ H. Beaujean, G. Engelhardt, G. Israel, U. Tillessen, Sem. "Radioakt. Ableitungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen f. bestr. Brennstoff", Karlsruhe 1977, Proceed. (Luxembourg 1978) p. 551

Rückhaltung von Iod aus dem Behälterabgas der WAK

J. Furrer, R. Kaempffer (KfK)

F.-J. Herrmann, B. Nemes, V. Motoi (WAK)

1. Einleitung

Für die kommerzielle Wiederaufarbeitungsanlage ist eine nahezu vollständige Rückhaltung des Isotopes I-129 mit einer Halbwertszeit von $1,57 \times 10^7$ a gefordert.

Bei der Auflösung des abgebrannten Brennstoffes gelangt das Iod durch gezielte Prozeßführung zum größten Teil in das Auflöserabgas, aus dem es zu $\geq 99,9$ % in Abgasfiltern mit dem silbernitratthaltigen Iodsorbens AC 6120 abgeschieden wird.

Das angeführte Verfahren zur Iodabscheidung im Auflöserabgas wird seit 1975 in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe mit Abscheidegraden $> 99,9$ % /1, 2/ durchgeführt.

Der Rest an nicht ausgetriebenem Iod gelangt in die Feedlösung und im Laufe weiterer Verarbeitungsschritte im wesentlichen in die Behälterabgase und in die verfestigten Abfälle.

Der Bericht behandelt die Rückhaltung des I-129 aus dem Behälterabgas der WAK durch Iod-Sorptionsfilter mit dem Iod-Sorbens AC 6120. Infolge des chemisch gleichen Verhaltens gelten die Aussagen auch für die sonstigen Iodisotope wie I-131 und I-133. Da eine Simulation der Behälterabgase in Laborversuchen nur sehr unvollkommen möglich ist, wurde die Eignung des Iod-Sorptionsmaterials AC 6120 im Behälterabgas der WAK in Zusammenarbeit mit der WAK untersucht.

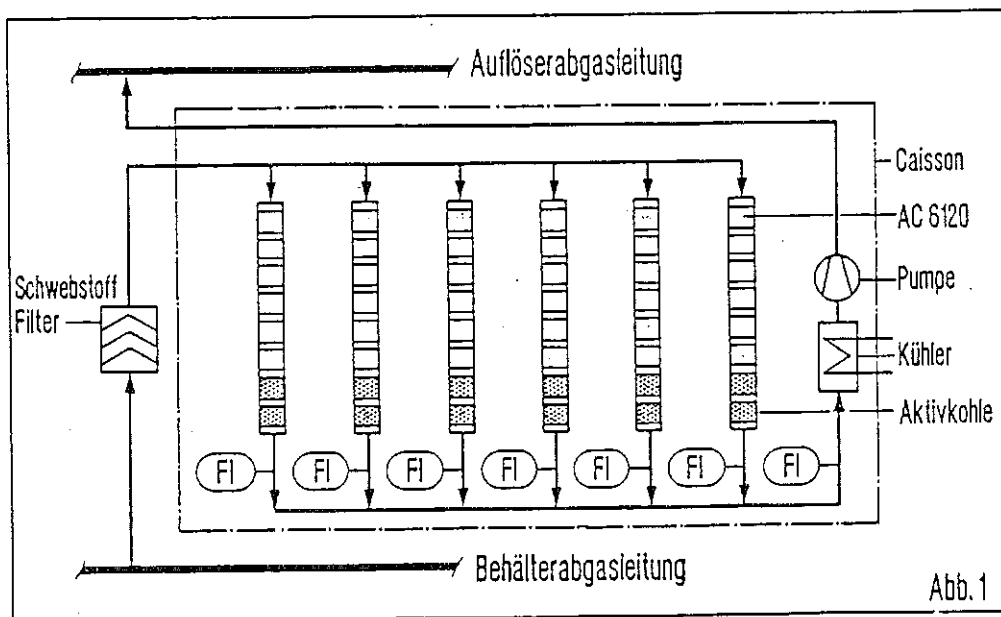
2. Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung der Effektivität der Iodrückhaltung und der Standzeit des IodSORPTIONSMATERIALS AC 6120 im Behälterabgas der WAK.

Die Randbedingungen für eine Iodrückhaltung sind im Behälterabgas sehr unterschiedlich zu denen im Auflöserabgas. So sind z.B. die Iodkonzentrationen im Behälterabgas um den Faktor 10^4 geringer, der Abgasstrom aber 4 bis 5 mal höher. Außerdem führt das Behälterabgas höhere Anteile an organischen Verbindungen mit sich, welche das IodSORPTIONSMATERIAL AC 6120 durch Reduktion des Silbernitrats zu elementarem Silber vergiften können. Demgegenüber kann das im Abgas enthaltene Stickstoffdioxid das IodSORPTIONSMATERIAL durch Umwandlung des gebildeten elementaren Silbers zu Silbernitrat regenerieren.

3. Versuchsaufbau und Ergebnisse

Die Untersuchungen werden mit Hilfe des Iodmeßschrankes des KFK/LAF II in der WAK durchgeführt (Abb. 1).



Hier werden 6 parallel zueinander geschaltete Absorptionskolonnen für die Versuche verwendet. Die Kolonnen haben eine Nennweite von 25 mm. Sie befinden sich in einem Wärmeschrank, der auf Temperaturen von 150 °C geheizt werden kann und der in einem zwangsbelüfteten Caisson aufgebaut wurde. Jede Kolonne ist mit 6 hintereinander angeordneten Betten aus AC 6120 und 2 bis 6 Aktivkohlebetten bestückt. Die Aktivkohlebetten befinden sich in Strömungsrichtung hinter den AC 6120-Betten und sollen zeigen ob Iodspezies vorhanden sind, die von AC 6120 nur teilweise zurückgehalten und an Aktivkohle abgeschieden werden. Bei der Aktivkohle handelt es sich um das Material SS 207 B, welches mit 1,5 % Kaliumiodid imprägniert ist. Die Tiefe jedes Bettes beträgt 2,5 cm. Bei einem Volumenstrom von 400 l/h je Kolonne errechnet sich eine Verweilzeit von 0,1 s pro Bett. Nach unterschiedlichen Standzeiten wurden jeweils 2 Kolonnen entnommen, die Betten einzeln entleert und eine repräsentative Teilmenge von 1 g auf ihren I-129 Gehalt auf einem Intrinsic Germanium Planar Detektor vermessen. Die Abscheideprofile und Dekontaminationsfaktoren für die verschiedenen Bett-Tiefen sind exemplarisch für die Standzeit von ca. 50 d und 104 d in den Abbildungen 2 und 3 graphisch dargestellt.

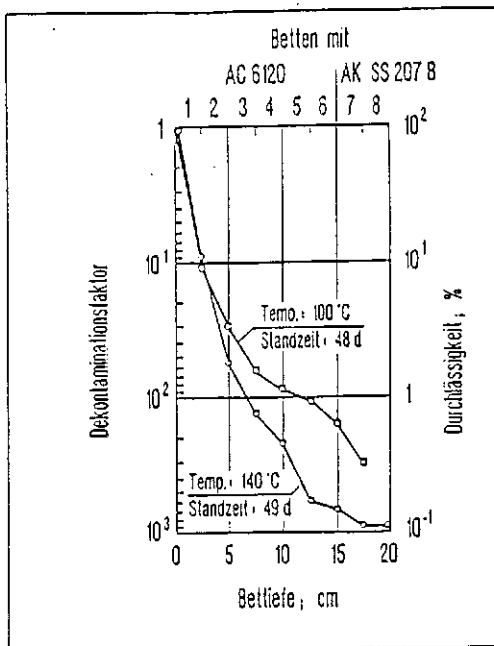


Abb. 2

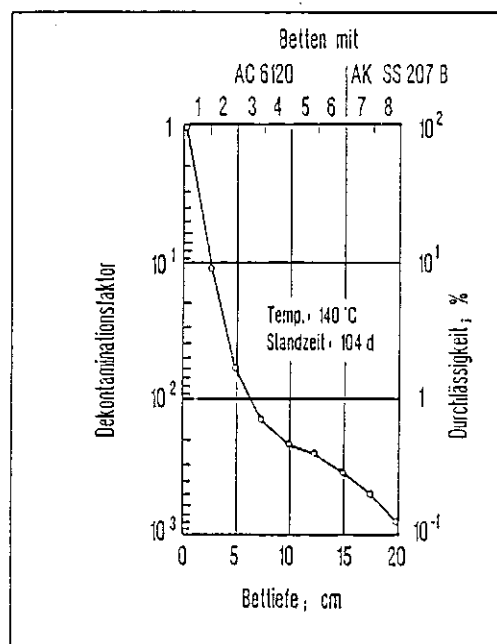


Abb. 3

Man erkennt, daß bei einer Bett-Tiefe von 10 cm, einer Gasverweilzeit von 0,4 s und einer Standzeit von 50 Tagen ein Dekontaminationsfaktor von mehr als 100 erreicht wird, wenn die Betriebstemperatur des Iod-Sorptionsmaterials 140 °C beträgt. Bei einer Betriebstemperatur von 100 °C und sonst gleichen Bedingungen ist der DF kleiner 100. Das bessere Abscheideverhalten bei 140 °C wurde in Versuchen von mehr als 100 Tagen bestätigt.

4. Schlußfolgerung

Mit den zahlreichen Langzeituntersuchungen mit dem Iod-Sorptionsmaterial AC 6120 in der WAK konnte nachgewiesen werden, daß die Iodabscheidung mit diesem Material auch im Behälterabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage gut durchführbar ist.

5. Literatur

/1/ WILHELM, J.G.; FURRER, J.; SCHULTES, E.;

"Head-End Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent".

CONF 760 822 (1977) Vol. 1, p. 447

/2/ KRETSCHMER, H.;

"Reaktortagung 1977", Mannheim, S. 405 - 408.

PWA Statusbericht 1988

Experimente zur Pu-Akkumulation in Extraktion
und Spaltproduktwäsche

J. Schön, H.-J. Bleyl, G. Höffle, E. Hamburger,
M. Kluth, H. Schmieder, A. Stollenwerk*, H. Wilde, D. Ertel

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Heiße Chemie

*Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
Betriebsgesellschaft m.b.H., 7514 Eggenstein-Leopoldshafen

Einleitung

Für die experimentelle Untersuchung von PUREX-Fließschema-Varianten in Pulskolonnen wurde im Institut für Heiße Chemie die Miniatur-Pulskolonnen-Anlage MINKA erstellt.

Durch Probenahmestellen und Temperaturfühler entlang der Kolonnen können die Konzentrations- und Temperaturprofile innerhalb der Extraktoren verfolgt werden. Die Anlage ist mit einer außerordentlich präzisen Volumendosierung ausgerüstet, um auch die Wirkung von kleinen Volumenstromänderungen erfassen zu können. Diese sind insbesondere für die Untersuchung der oberen Fließschemagrenzen (Hochbeladung des Solvents) von Bedeutung, weil unter diesen Bedingungen innerhalb des Extraktorverbundes erhebliche Plutoniumakkumulationen auftreten. Die Bestimmung solcher Akkumulationskonzentrationen, die sich bezüglich Größe und Ort bis zum Erreichen des stationären Zustandes verändern, ist von unmittelbarer Bedeutung für die kritikalitätssichere Auslegung.

Dieser Bericht beschreibt zusammenfassend die Ergebnisse zur Plutonium-Akkumulation im Verbund der Extraktions- und Waschkolonne.

Beschreibung der MINKA

Die Anlage enthält einen vollständigen Extraktionszyklus, der aus 4 Pulskolonnen besteht, die wahlweise zu einem Codekontaminationszyklus oder einem Trenn- bzw. Reinigungszyklus miteinander verbunden werden können. Alle Kolonnen besitzen einen mechanisch angetriebenen Pulsator, der hydraulisch über ein Membransystem kontaminationsfrei mit den Pulskolonnen verbunden ist.

Die Pulsation und der Anteil an dispergierter Phase werden kontinuierlich durch Druckaufnehmer am Fuß der Kolonnen überwacht.

Die Kolonnen haben eine aktive Höhe von 3,5 m. Sie sind entlang ihrer Höhe jeweils im Abstand von 0.5 m mit einer Temperaturmeßstelle sowie je einer Probenahme für die organische, die wässrige und die Mischphase ausgestattet. Die weiteren technischen Daten der Kolonnen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Phasentrennschicht liegt in der organisch kontinuierlich betriebenen Extraktionskolonne (A) und der Spaltproduktwaschkolonne (S) im Kolonnenfuß, während sie in der wässrig kontinuierlichen Rückextraktionskolonne (C) im oberen Dekanter liegt. Die Lage der Trennschicht wird bei allen Kolonnen automatisch über das Volumen der abgepumpten wässrigen Phase geregelt. In der Spaltproduktwaschkolonne (S-Kolonne) dient eine Ultraschallsonde zur Detektion der Lage der Trennschicht. In der Extraktion und Rückextraktion (A- und C-Kolonne) wird die Phasentrennschicht mit einer Sonde gemessen, die durch Kombination von Leitfähigkeit und Kapazität ein Signal liefert, das der Lage der Trennschicht proportional ist.

Zur Erreichung der außerordentlich präzisen aber für die Experimente notwendigen Dosiergenauigkeit von $\leq 1\%$ werden die Prozeßströme mit sogenannten Remote Head Membranpumpen gefördert und zusätzlich durch Massenfluß- bzw. Volumenstrom-Meßgeräte überwacht.

Alphamonitore /1/ messen kontinuierlich den Pu-Gehalt im wässrigen Abfallstrom der A-Kolonne bzw. dem organischen Auslauf der C-Kolonne.

Im wässrigen Raffinatstrom der S-Kolonne (SR), der in die A-Kolonne rezykliert wird, werden kontinuierlich der Uran- und Plutoniumgehalt und deren Wertigkeit durch ein Laser-Lichtleiter-Fotometer /2/ gemessen.

Als weitere Service Einheiten enthält die MINKA die elektrochemischen Apparate ELKE, ROXI und REXI mit deren Hilfe die Wertigkeit des Plutoniums auf Prozessbedingungen eingestellt werden kann /3/.

Zwei zweistufige Holleymott-Mischabsetzer dienen zur Reinigung des Extraktionsmittels vor dessen Rezyklierung in den Prozeß.

Die wässrigen Produktströme werden vor der Konzentrierung durch Verdampfung über Sorptionsharze von suspendiertem und gelöstem Extraktionsmittel befreit /4/.

Experimente

Das Extraktionsverhalten von Uran, Plutonium und Salpetersäure wurde im Kolonnenverbund der Extraktions- und Spaltproduktwaschkolonne für bestimmungsgemäße und gestörte Prozeßbedingungen untersucht. Dazu wurden die A, S und C-Kolonne zu dem, in Abb.1 gezeigten, Codekontaminationszyklus miteinander verbunden. Ausgehend von bestimmungsgemäßen Prozessbedingungen wurden jeweils verschiedene Prozess-Störungen eingestellt, und ihre Auswirkungen auf das Extraktionsverhalten sowie deren zeitlicher Verlauf untersucht.

In Tabelle 2 sind die eingestellten Prozessbedingungen aufgelistet.

Ergebnisse

Durch Absenken der Säurekonzentration in der Waschlösung der S-Kolonne von 0,78 M HNO_3 , der üblichen Konzentration, auf 0.4 bzw. 0.2 M HNO_3 wird in der S-Kolonne eine Akkumulation von Uran und Plutonium bewirkt. Für beide Elemente wurden jeweils in der wässrigen Phase der S-Kolonne die höchsten Konzentrationen gemessen.

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der U- und Pu-Konzentrationen in der wässrigen Phase entlang der Kolonnenhöhe der A- und S-Kolonne für 0,78 und 0,2 m HNO_3 in der Waschlösung. Diese Werte wurden bei

Erreichen des Fließgleichgewichtes gemessen. Sie zeigen deutlich, daß die Akkumulation mit abnehmendem Säuregehalt der Waschlösung ansteigt. Ferner verschiebt sich die Lage der Pu-Akkumulation mit fallendem Säuregehalt zum Fuß der Kolonne hin, während die U-Akkumulation ihre Position nicht merklich verändert.

Der Verlauf der Pu-Akkumulation für 0.4 M HNO_3 ist dem für 0.2 M HNO_3 sehr ähnlich. Als maximale Konzentrationen für die Pu-Akkumulation wurden bei 0,78 M HNO_3 1.9 g Pu/l gemessen, was 92% der Pu-Konzentration der Speiselösung entspricht. Bei 0.2 M und 0.4 M HNO_3 erreichte die Pu-Akkumulation im Maximum 3,2 g Pu/l oder 145% der Feedkonzentration. Die entsprechenden U-Konzentrationen betragen 57-90 bzw. 100 g U/l für 0,78 - 0,4 bzw. 0,2 m HNO_3 in der Waschlösung.

Wie Abb.2 weiter verdeutlicht, wird mit dem Raffinatstrom (SR) der S-Kolonne U und Pu in die A-Kolonne zurückgeführt. Diese rezyklierte U und Pu Menge erhöht sich mit abnehmender Säurekonzentration in der Waschlösung. Bei 0,78 bzw. 0,2 M HNO_3 enthält der SR-Strom 22 bzw. 62 g U/l. Diese rezyklierte U-Menge entspricht damit 4% bzw. 10% der mit der Speiselösung eingespeisten U-Menge. Für Pu liegen die Anteile, wie erwartet, deutlich höher. Die bei 0,78 und 0,2 M HNO_3 im SR-Strom zurückgeführte Pu-Menge entspricht 18% bzw. 57% der Pu-Einspeisung durch die Speiselösung. Die Pu-Konzentrationen im SR-Strom betragen dabei 0,6 bzw. 2,4 g/l.

Der erhöhte Material-Rückfluß bei 0.4 h bzw. 0.2 M HNO_3 beeinflusst das Extraktionsverhalten der Elemente in der A-Kolonne nicht merklich, wie der Verlauf der Konzentrationsprofile der wässrigen Phase für U und Pu in Abb.2 zeigen. Bereits 1,5 m unterhalb der AF+SR-Einspeisung in die A-Kolonne liegt die Pu-Konzentration der wässrigen Phase unter 10 mg/l. Nach 3.5 m Extraktionslänge, im wässrigen Auslauf der A-Kolonne, liegen die Verluste bei ≤ 3 mg Pu/l und ≤ 6 mgU/l.

Der Einfluß des Hold-up (Volumenprozentsatz der wässrigen dispergierten Phase) auf die Akkumulation von U und Pu in der S-Kolonne wird aus Abb.3 ersichtlich: Mit steigendem Anteil an dispergierter wässriger Phase nimmt die Akkumulation sowohl von U wie Pu zu.

Der Ort der maximalen U-Akkumulation stellt sich, unabhängig vom Hold-up, in der Mitte der S-Kolonne ein, während die Pu-Akkumulation ihr Maximum mit steigendem Hold-up zum Fluß der Kolonne hin verschiebt.

Die Hold-up Variation in der S-Kolonne wurde durch stufenweise Erhöhung der Pulsfrequenz von 1 auf 2 Hz erreicht. Dabei wurden Hold-up Werte von 2 - 3.5 - 4.4 und 9.8% erzielt, für die 2.5 - 3.2 - 7.2 und 17.8 g Pu/l als höchste Konzentrationen der Akkumulation gemessen wurden, was 145% bis 1560% der Pu-Speiselösungskonzentration entspricht.

Die Akkumulation des Urans erreichte bei 2 - 3.5 - 4.4 und 9.8% Hold-up Spitzenwerte von 95-100-122 und 143 g U/l, was einem Gehalt von 39% bis 58% der U-Konzentration im eingespeisten Feed entspricht.

Mit dem SR-Strom wird U und Pu in die A-Kolonne zurückgeführt. Die zurückgeführte U-Menge errechnet sich zu 10% bis 15% der Menge, die mit dem Feed eingespeist wird. Die Akkumulation des Pu in der S-Kolonne bewirkt, vor allem für die Fälle mit höherem Hold-up (bei denen die höchsten Pu-Konzentrationen im Fuß der Kolonne bzw. dem SR-Strom auftreten) eine starke Erhöhung der Pu-Menge, die durch den SR-Strom im Kolonnenverbund rezykliert werden. Für die Experimente mit 2 - 3.5 - 4.4 und 9.8% Hold-up wurden im SR-Strom Pu-Gehalte von 1.7 - 2.4 - 7.2 und 17.8 g/l gemessen. Daraus errechnet sich der Anteil an rezykliertem Pu zu 49 - 57 - 280 und 690% des mit dem Feed eingespeisten Pu.

Die Daten der Experimente mit 2% bis 4.4% Hold-up wurden nach dem Erreichen des Fließgleichgewichtes gemessen. Wie diese Ergebnisse zeigen, treten bei dem gewählten Fließschema auch unter sehr außergewöhnlichen Bedingungen (0.2 M HNO₃ im Scrub, 4.4% Hold-up und bis 280% Pu-Rezyklierung) noch keine merklichen Änderungen im Extraktionsverhalten des Elemente U u. Pu in der A-Kolonne auf.

Diese experimentellen Befunde stehen in guter Übereinstimmung mit den VISCO-Rechnungen. Abb.4 zeigt beispielhaft den Vergleich der experimentellen Daten mit der VISCO-Rechnung für das Experiment

mit $SS = 0.2 \text{ M HNO}_3$ und 3.5% Hold-up in der S-Kolonnen. In Abb.4 sind die Konzentrationsprofile für U und Pu in g/l und für HNO_3 in Mol/l über der Höhe des Kolonnenverbundes der A+S-Kolonnen aufgetragen. Diese Höhe errechnet sich aus der aktiven Länge der A-Kolonnen der Höhe des A-Dekanters und des Bodendekanters der S-Kolonnen sowie deren aktiven Länge. Die Meßwerte sind mit Symbolen (Δ =wässrige, O=organische Phase) eingetragen. Die Kurvenzüge geben die VISCO-Rechnung wieder.

Das Fließgleichgewicht konnte für das Experiment mit 9.8% Hold-up auch nach drei Tagen Versuchszeit noch nicht erreicht werden. Am Ende des Experiments wurde ein Pu-Akkumulation gemessen, deren Maximum im Fuß der S-Kolonnen lag und 17.8 g Pu/l aufwies. Die VISCO-Rechnung sagt für diese Fließschemabedingungen im Gleichgewicht die Ausbildung einer weiteren Pu-Akkumulation in der A-Kolonnen voraus.

In Wiederholungsexperimenten konnte diese Voraussage bisher experimentell noch nicht bestätigt werden. Da sich in der Zwischenzeit das hydraulische Verhalten der S-Kolonnen durch Benetzungseffekt verändert hatte, konnte der angestrebte Hold-up von 9.8% nicht mehr erreicht werden. Ein stabiler Dauerbetrieb war jetzt nur noch bis zu einer Pulsfrequenz von 1.6 Hz möglich. Damit wurde ein Hold-up von nur 5.5% erreicht. Unter diesen Bedingungen bildete sich wieder eine Pu-Akkumulation im Fuß der S-Kolonnen aus, deren maximaler Pu-Gehalt zu 13.1 g Pu/l wässriger Phase bestimmt wurde.

In weiteren Experimenten wurden die Auswirkungen eines reduzierten Lösungsmittelflusses auf das Extraktionsverhalten von U und Pu im Kolonnenverbund der A+S-Kolonnen untersucht.

Abb.5 zeigt den Verlauf der U und Pu-Konzentration in der wässrigen Phase der A und S-Kolonnen für die Fließschemata mit AX-Nennfluß und 5% reduzierten AX-Fluß. In beiden Fällen wurde 0.2 M HNO_3 als Waschlösung in die S-Kolonnen eingespeist. Der Anstieg der U und Pu-Akkumulation durch die Erniedrigung des AX-Stroms ist deutlich sichtbar. Die Akkumulationen bleiben auch hier für die S-Kolonnen beschränkt. Bei einem AX-Fluß von 95% des Nennflusses

werden im Akkumulationsbereich für Pu bis 21,3 g Pu/l und für U bis 142 g/l gemessen, was 81.6% bzw. 59% der Konzentration des Feeds entspricht.

Der SR-Strom enthält 21.3 g Pu/l und 126 g U/l und rezykliert damit 330% bzw. 21% der Pu- bzw. U-Menge des Feedstroms. Die Rezyklisierung bewirkt, wie Abb.6 zeigt, noch keine Störung in der A-Kolonne.

Ausgehend vom AX Nennfluß benötigte das Fließschema mit 95% AX Fluß 62 Std. zur Erreichung des Fließgleichgewichtes. Für diesen Zeitraum gibt Abb.6 den Verlauf der Pu-Konzentration an einigen ausgewählten Stellen der S-Kolonne wieder. Die AP-Werte geben die Konzentration des organischen Einlaufs in Höhe 0 m an. Die SP-Werte gelten für den organischen Auslauf der S-Kolonne in 3.5 m Höhe. Die übrigen Meßdaten geben die Pu-Konzentrationen in der wässrigen Phase der S-Kolonne für die Kolonnenhöhen 1.5 m, 1 m und 0 m SR-Auslauf an.

Sprunghafte Änderungen in der Pu-Konzentration sind durch versuchsbedingte Wechsel in der Zusammensetzung der Speiselösung hervorgerufen. Die zusätzliche Erhöhung des Feedflusses wurde notwendig, um die eingespeiste Pu-Menge während des Experiments möglichst konstant zu halten.

Der zeitliche Verlauf der Pu-Konzentrationen in der S-Kolonne zeigt: Während des Experiments hat das Ausmaß der Akkumulation ständig zugenommen, aber es trat keine zwischenzeitliche Veränderung der Lage des Maximums ein. Die höchsten Pu-Konzentrationen wurden stets im Fuß der Kolonne gemessen.

Die weitere Absenkung des AX-Flusses auf 90% des Nennfluß bewirkt relativ schnell die Ausbildung einer zusätzlichen U + Pu-Akkumulation in der A-Kolonne. Diese Akkumulation ist nicht stationär, sie wandert in der A-Kolonne in Richtung des wässrigen Auslaufs.

Bei dem gewählten Fließschema stieg nach 6 Std. Versuchszeit der Pu-Gehalt im wässrigen Auslauf der A-Kolonne von 3 auf 6 mg/l leicht an. In den folgenden 4 Std. schnellte der Wert dann bis auf 218 mg Pu/l an.

Abb.7 zeigt den Verlauf der U- und Pu-Konzentration in der wässrigen Phase der A- und S-Kolonne für das Experiment mit 90% AX-Nennfluß nach 9 Std. Versuchszeit und zum Vergleich die Gleichgewichtskonzentrationsprofile des Versuchs mit 95% AX Nennfluß. Die Abb. zeigt deutlich, daß die Akkumulation in der A-Kolonne mit Konzentrationen von 37 g Pu/l und 226 g U/l wesentlich über den Werte der S-Kolonne liegen. Zum Zeitpunkt der Probenahme lag das Maximum der Pu-Akkumulation ca. 1 m unterhalb der höchsten U-Konzentration. Die erheblichen Pu-Verluste von über 0.2 g/l AW veranlaßten den Abbruch des Experiments.

Die Verschiebung der U-Flanke in der A-Kolonne beim Übergang auf das Fließschema mit 90% AX Nennfluß wurde von den Temperatur-Meßstellen bereits sehr früh angezeigt. Im Gegensatz zur S-Kolonne bildet sich in der A-Kolonne durch die, bei der U-Extraktion frei werdende Wärme ein deutliches Temperaturprofil aus. In der MINKA-A-Kolonne lag das Maximum des Temperaturprofils ca. 10° C über der Temperatur des AX-Einlaufs. Dieses Temperaturmaximum stellte sich in MINKA in einem Bereich der A-Kolonne ein, für den in der wässrigen Phase ein U-Gehalt von 70-90 g/l gemessen wurde.

Zusammenfassung

Für nicht bestimmungsgemäße PUREX-Prozessbedingungen wurde der Ausbildung von U+Pu-Akkumulationen untersucht. Dabei wurden die Parameter Säurekonzentration in der Spaltproduktwaschlösung, Hold-up und Extraktionsmittelfluss variiert.

Die experimentellen Ergebnisse können durch das VISCO-Rechenprogramm befriedigend gut simuliert werden, wenn die Experimente das Fließgleichgewicht erreicht haben. Ferner wurde für die erste Extraktionskolonne gezeigt, daß mit Hilfe der Temperaturmessung auftretende Prozess-Störungen frühzeitig angezeigt werden können.

Die Autoren danken Dr. Petrich für die VISCO-Rechnungen, Herrn U. Galla für die Unterstützung beim Verbundbetrieb PUTE-MINKA. Den Mitarbeitern des IHCH danken wir für die Einsatzfreude bei den Experimenten und deren analytischer Betreuung im Rahmen des Schichtbetriebs.

Literatur

- 1) P. Groll et al KfK 3231 (1982)
- 2) J. Römer et al KfK 3844 (1984)
- 3) H. Schmieder, H. Goldacker ISEC 86 Vol.1. p.117
- 4) W. Ochsenfeld, J. Schön ISEC 83 p.92

Tabelle 1

MINKA Kolonnendaten

Kolonne	A	B	S	C
Funktion	Extraktion	U-Pu-Trenn.	Wäsche	Rückex- traktion
Konti. Phase	organisch	wässrig	organisch	wässrig
Kolonnenhöhe (m)	3.5	3.5	3.5	3.5
Durchmesser (cm)	2.6	3.3	2.6	3.5
Heizung (°C)	-	-	25÷60	25÷60
Siebböden				
Bohrung (cm)	0.15	0.3*	0.15	0.32
Abstand (cm)	3	5	3	5
freie Fläche (%)	23	23	23	23
* Nozzle				
Pulsation				
Frequenz (Hz)	für alle Kolonnen 0.25 - 2.5			
Amplitude (cm)	0.15-1.5	1-2.5	0.5-1.5	1-2.5

Tabelle 2 Prozessbindungen

1. Bestimmungsgemäßer Betrieb

Prozess- strom	relat. Fluß	HNO ₃ M	U g/l	Pu g/l	TBP %	Puls- frequenz Hz*
AF	1.0	2.8-3.0	245-260	1.5-2.1	-	
AX	2.8	0.4	< 0.06	< 0.001	30	A: 1.2
SS	0.4	0.78	-	-	-	S: 1.2
CX	5.7	0.1	40 C	-	-	C: 1.0

* bei konstanter Pulsamplitude A,S = 15 mm C = 10 mm

2. Prozess-Störungen

alle nicht aufgeführten Parameter entsprechen dem bestimmungsgemäßen Betrieb

2.1 Geringere Säurekonzentrationen in der Waschlösung

SS: 0.78 M → 0.4 M → 0.2 M HNO₃
 Hold-up S-Kolonne ~3.5%

2.2 Variation des Hold-up der Waschkolonne durch Änderung der Pulsfrequenz

Hold-up: 2 → 3.5 → 4.4 → 9.8%
 Frequenz: 1 → 2 Hz
 SS: 0.2 M HNO₃

2.3 Verringerung der Extraktionsmittelmenge

relativer AX-Fluß: 2.8 → 2.66 → 2.52
 Hold-up S-Kolonne: 4.4 - 5.2%
 SS: 0.2 M HNO₃

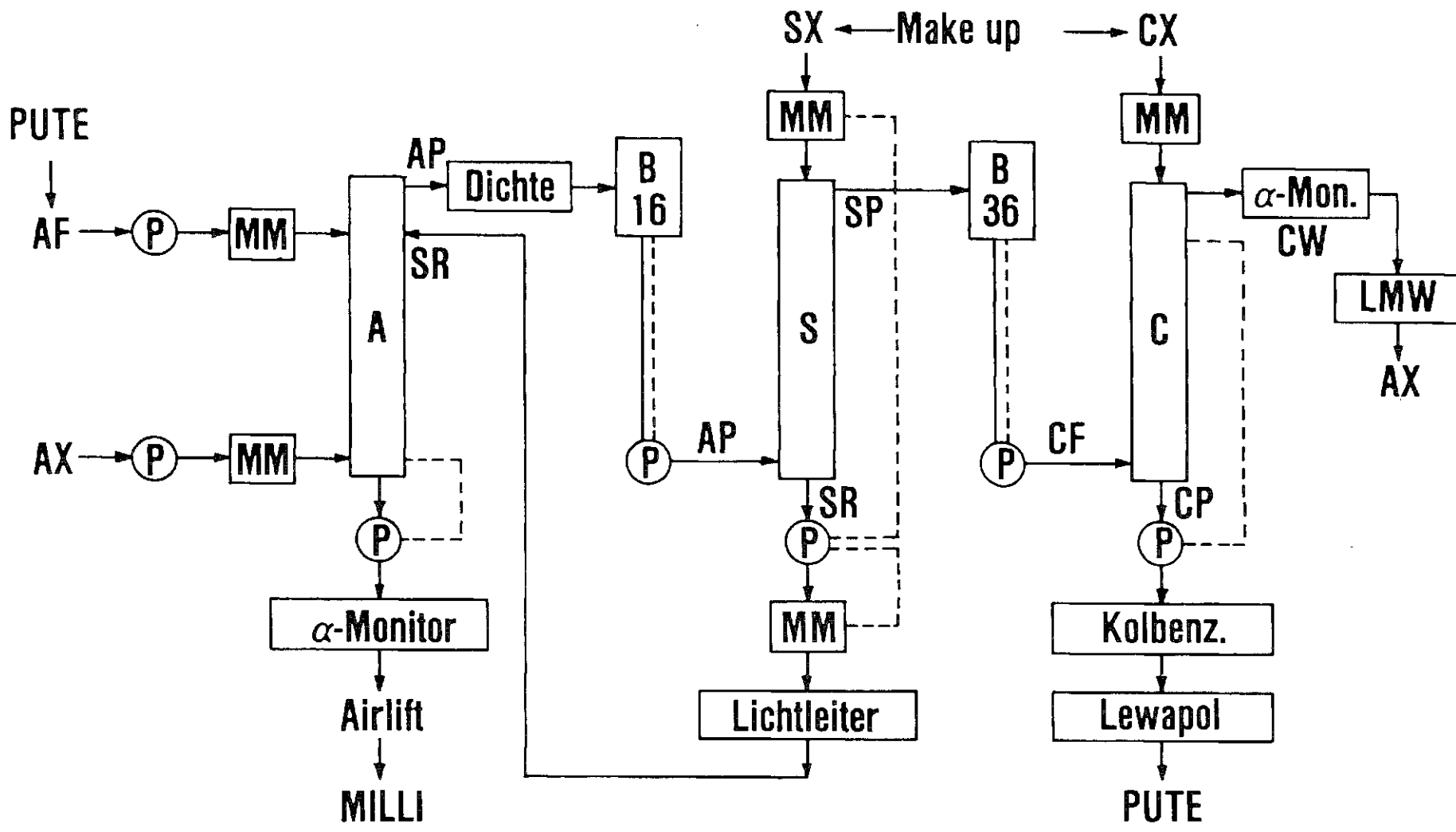


Abbildung 1:

MINKA-Kolonnen-Verbund



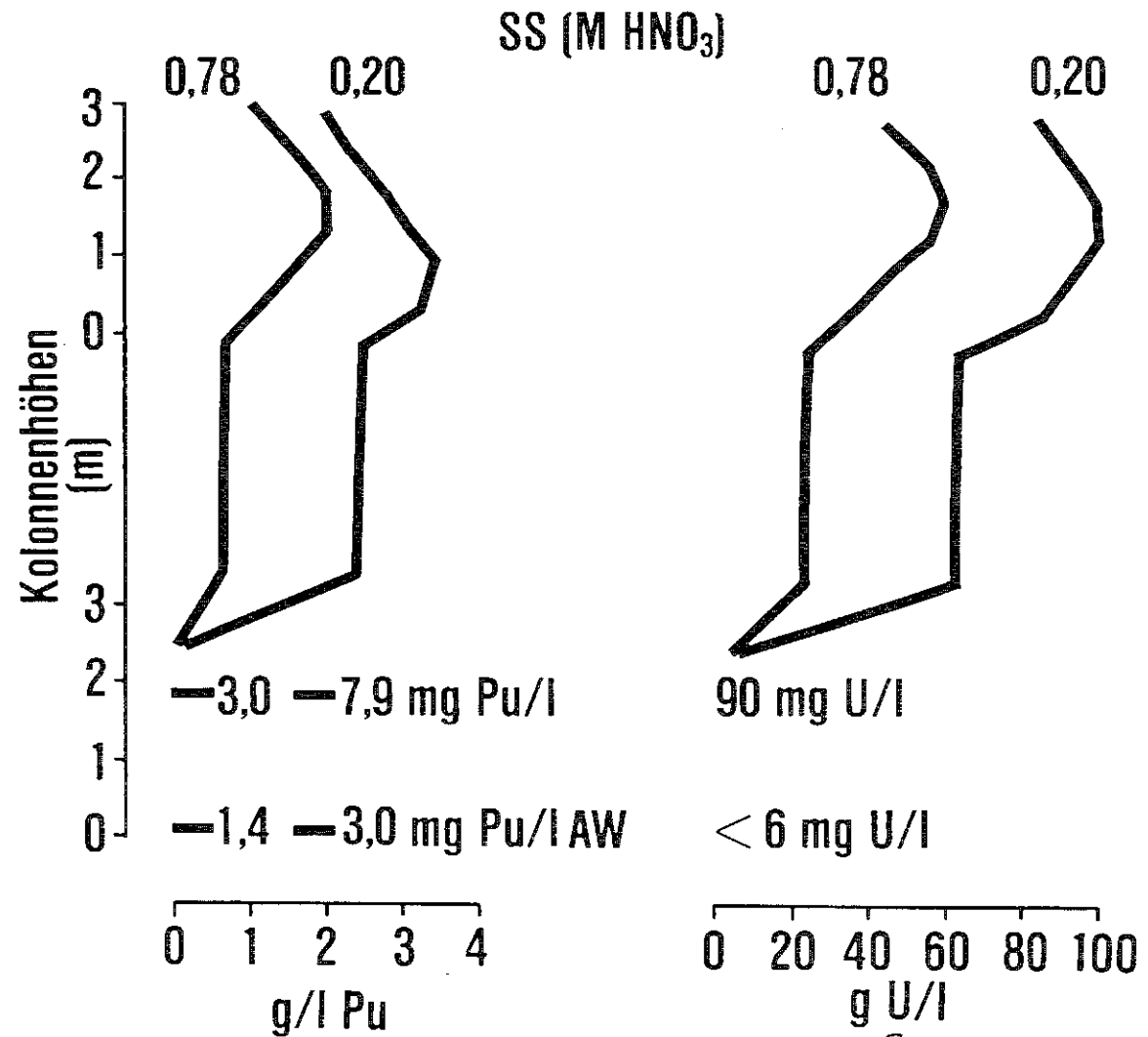
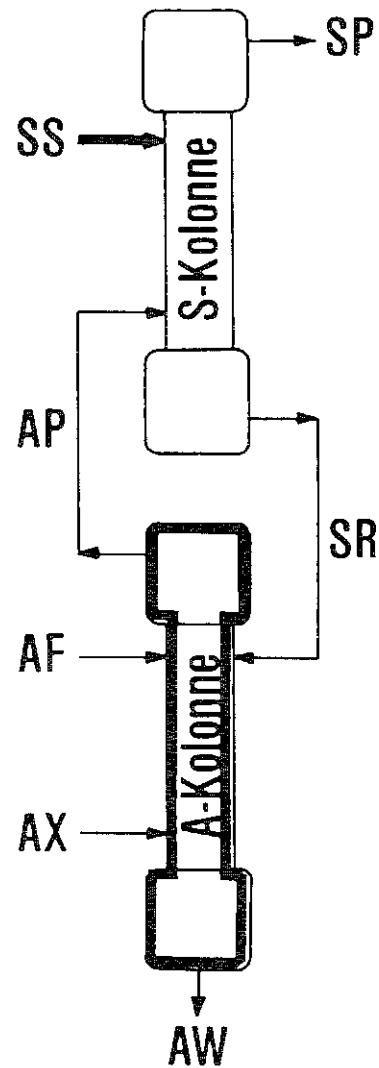
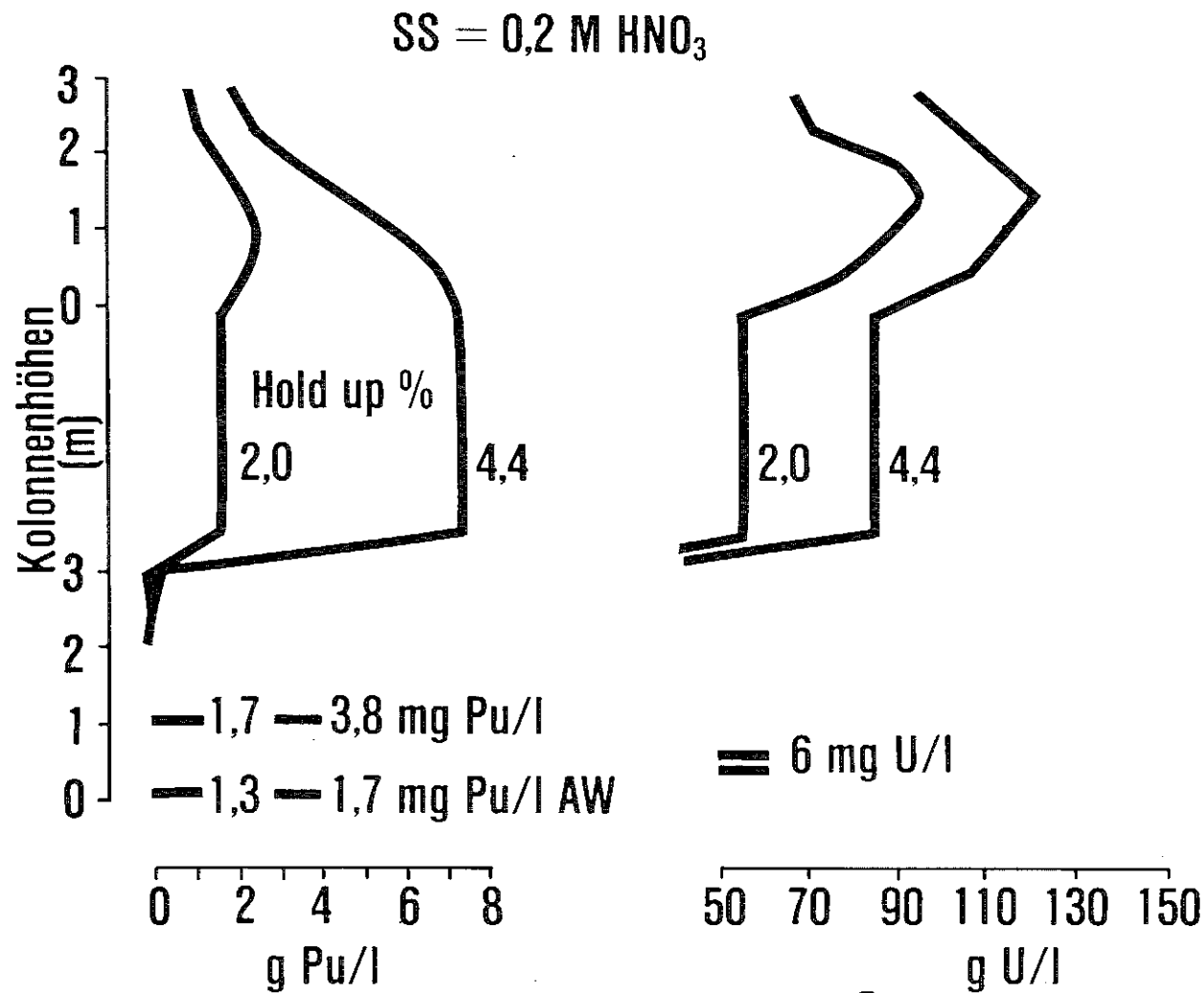
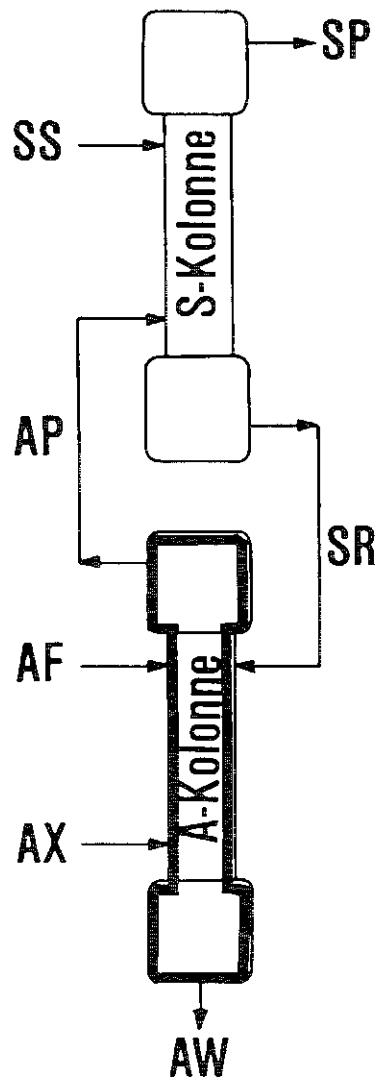


Abbildung 2:

Einfluß der Scrubsäurekonzentration



KfK IHC

Abbildung 3:

Einfluß des Hold up auf die U-Pu-Akkumulation

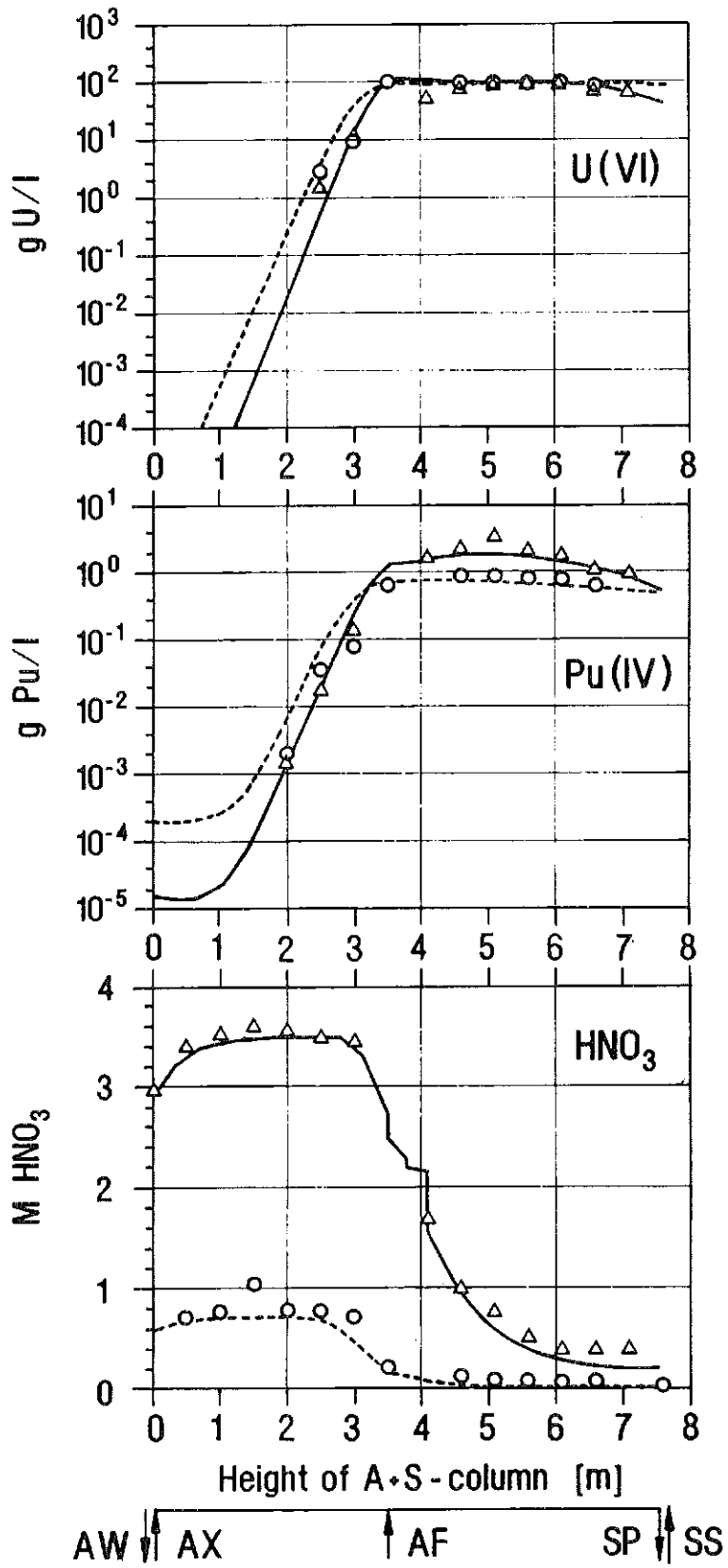
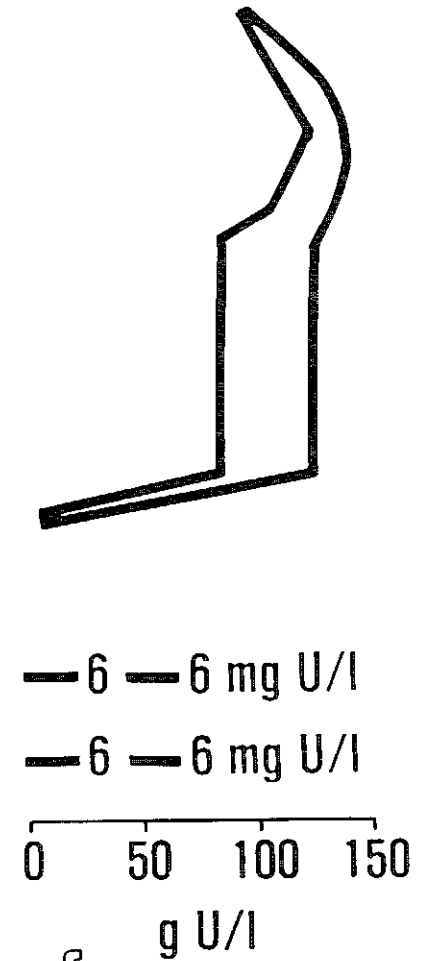
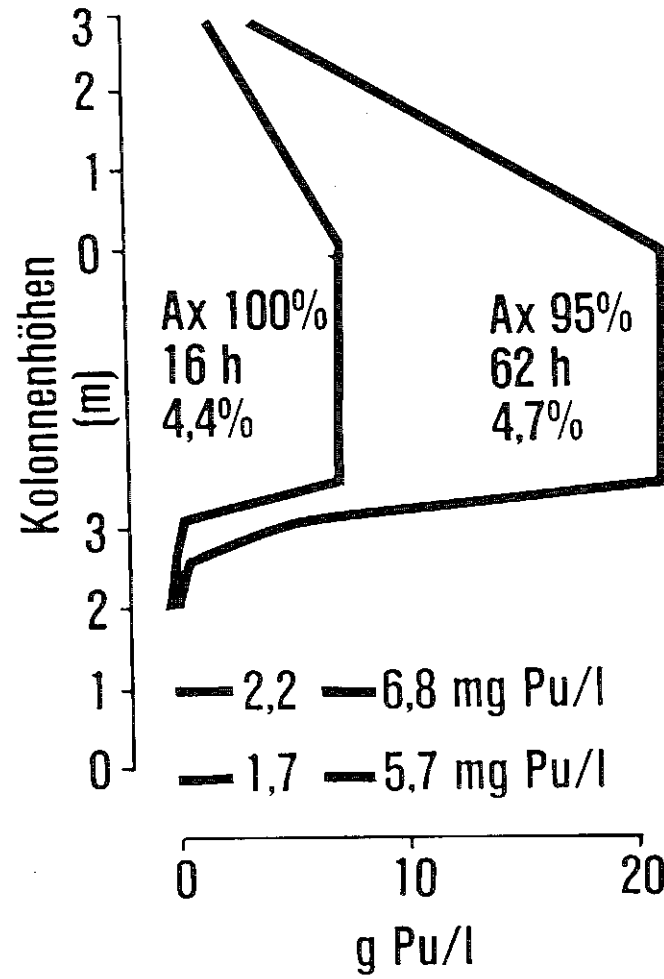
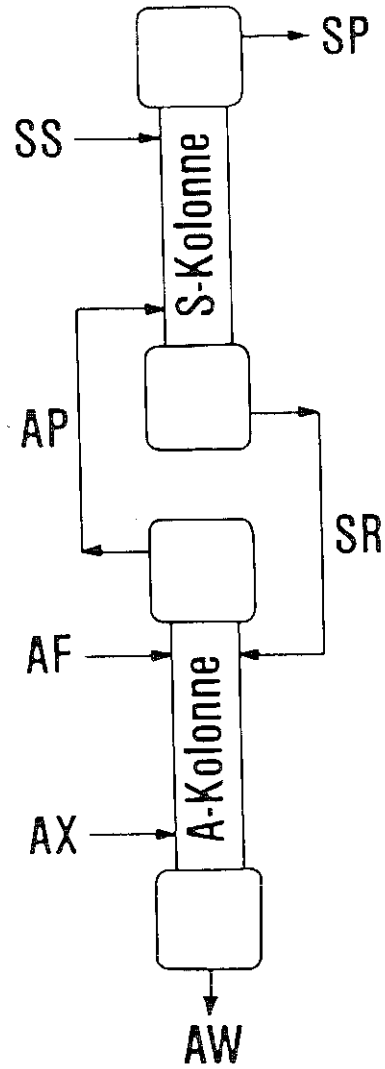


Abb. 4: Vergleich: Experiment - VISCO Rechnung



KfK IHCH

Abbildung 5: U-Pu-Akkumulation bei Doppelstörung

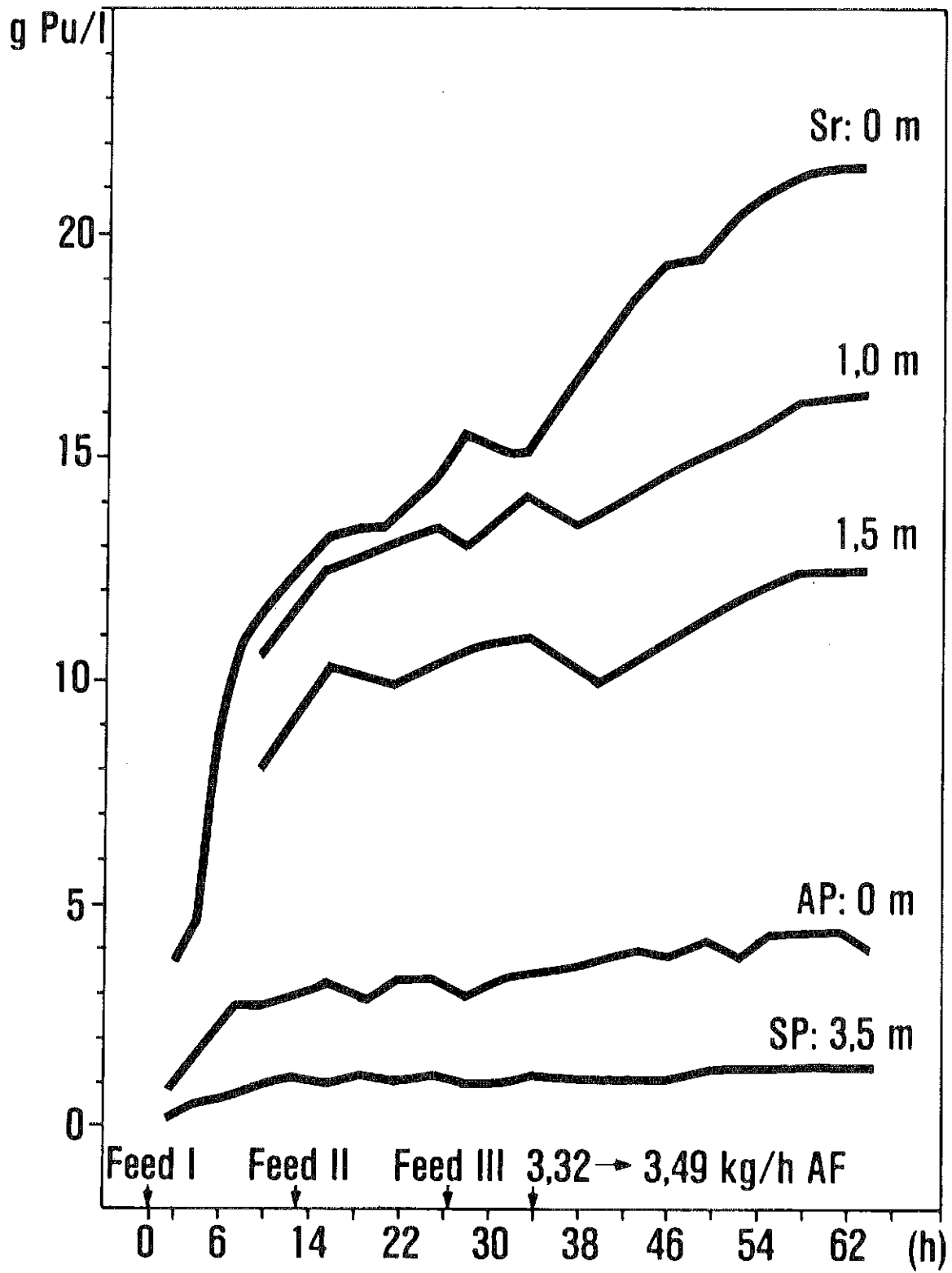


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der Pu-Konzentration (S-Kolonne)

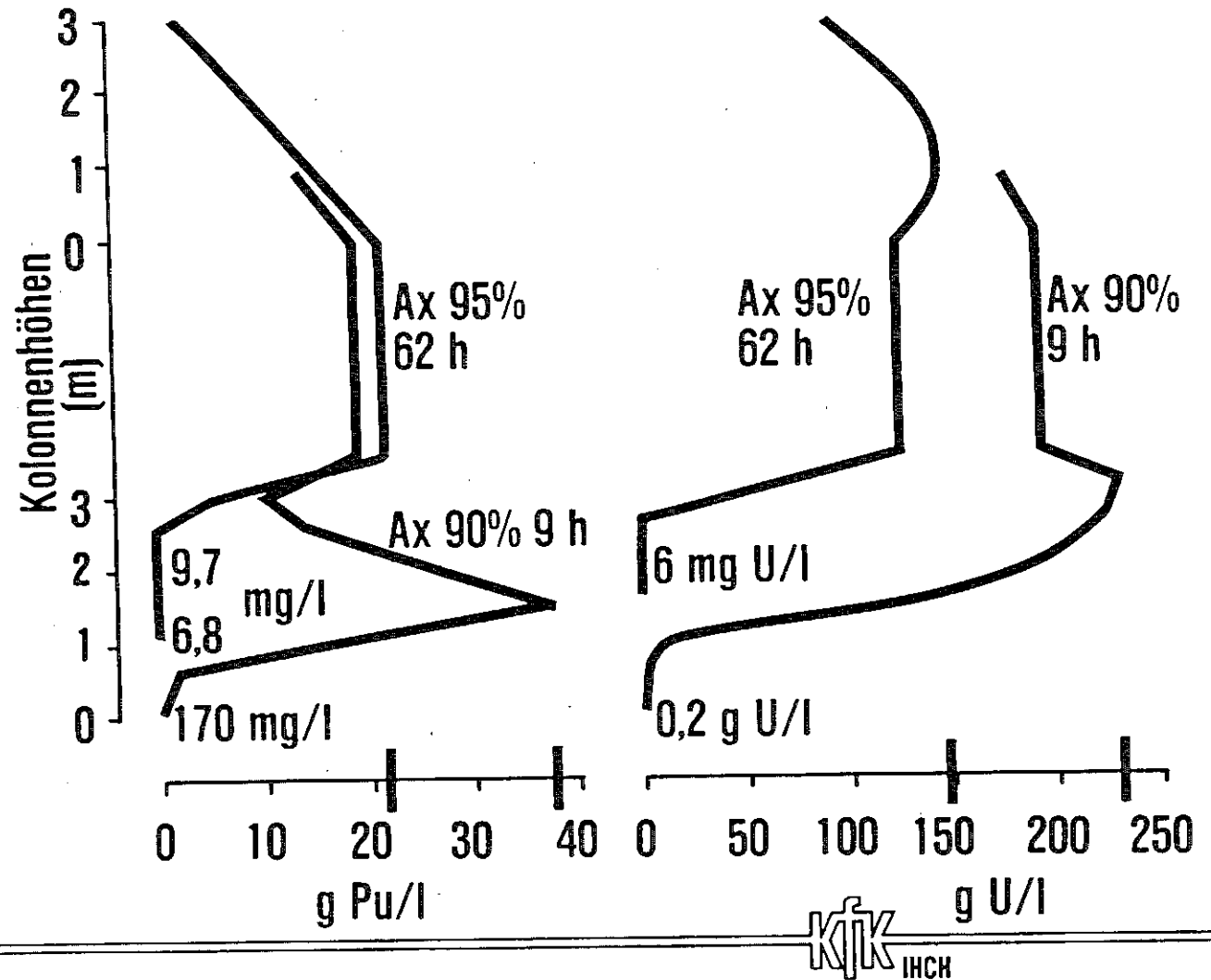
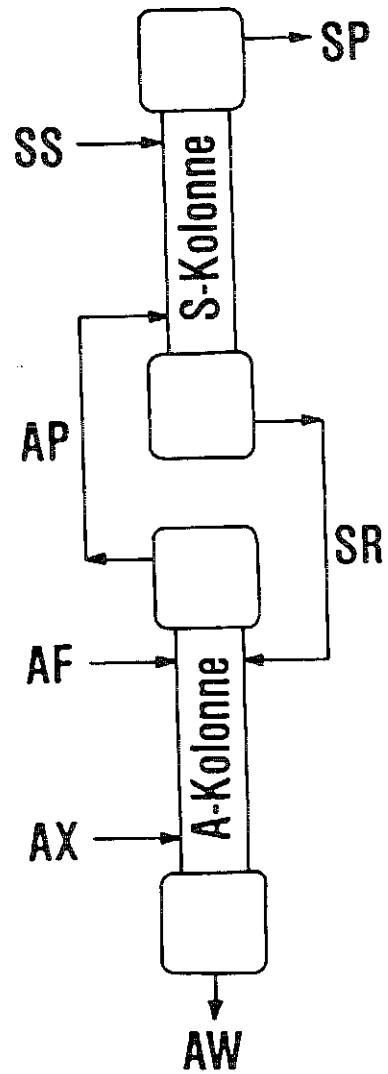


Abbildung 7: U-Pu-Akkumulation bei Doppelstörung



VERMEIDUNG VON Pu-AKKUMULATIONEN UND VERBESSERUNG
DER Np- UND SPALTPRODUKTABTRENNUNG

G.Petrich, H.-J.Bleyl, E.Hamburger, G.Höffle, Z.Kolarik,
H.Schmieder, R.Schuler, P.Schwab, D.Ertel

Institut für Heiße Chemie
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Der Effekt der Plutonium-Akkumulationen in den Extraktions- und Waschextraktoren des ersten hochaktiven Purex-Prozeß-Zyklus wurde erstmals im Detail 1959 von Rozen [1] beschrieben. Erste Experimente in einer kleinen Laborextraktionsanlage (LABEX) zur Pu-Akkumulation wurden von Ochsenfeld et al. 1970 durchgeführt und interpretiert [2]. Der Vergleich von Messungen und Gegenstromrechnungen zu dem Problem der Akkumulationen wurde 1979 publiziert [3,4].

Die Pu-Akkumulationen können durch eine Vielzahl von irregulären Prozeßbedingungen verursacht werden, von denen nur die wichtigsten genannt seien:

- reduzierter Fluß des Solvents
- reduzierte TBP-Konzentration
- reduzierte HNO₃-Konzentration im Extraktor
- erhöhter Fluß des hochaktiven Feeds
- erhöhte Urankonzentration des hochaktiven Feeds

Grundsätzlich bauen sich dann Akkumulationen einer extrahierten Spezies auf, wenn über mindestens einen lokalen Bereich des Gegenstromextraktors die organische Phase nur einen geringeren Massenstrom dieser Spezies abtransportieren kann als mit beiden Phasen in diesen Bereich eingebracht wird. Im Verbund der Extraktions- und Waschkolonnen des Purex-Prozesses ist dazu immer eine so hohe Beladung des Extraktionsmittels TBP mit U(VI) notwendig, daß in organischer Flußrichtung der Verteilungskoeffizient der betrachteten Spezies auf einen bestimmten Minimalwert absinkt. Dieser Minimalwert hängt nichtlinear von der lokalen U-, Pu- und HNO₃-Konzentrationen ab. Ist er unterschritten, d.h. ist die angebotene Menge an freiem TBP zu gering, dann entsteht ein 'Flaschenhals' und die Spezies wird in die wässrige Phase gezwungen. Im Bereich des Raffinatausgangs wird die organische Beladung mit U(VI) geringer, die Spezies wird wieder von der wässrigen in die organische Phase extrahiert und in Richtung 'Flaschenhals' transportiert. Diese

fortgesetzte interne Rezyklierung erlaubt den Aufbau eines 'Bauches'.

HNO₃ ist durch einen kleinen Verteilungskoeffizienten gekennzeichnet: der 'Säurebauch' im uranarmen Teil des HA-Extraktors wird in jedem Extraktionsprofil beobachtet, auch wenn der Prozeß unter Normalbedingungen abläuft. Pu(IV) hat unter den Bedingungen des konventionellen Fließschemas Verteilungskoeffizienten, die nicht wesentlich kleiner als die von U(VI) sind: der 'Pu-Bauch' kann nur entstehen, wenn das TBP lokal nahezu vollständig mit U(VI) beladen ist. Je geringer das TBP-Defizit am 'Flaschenhals' ist, desto länger dauert der Aufbau des 'Bauches' zu seinem stationären Endzustand, aber desto größer ist die transient erreichte Maximalkonzentration. Ein großes TBP-Defizit verursacht eine schnelle Verschiebung des Akkumulationsmaximums in Richtung Raffinatausgang. Sobald sich die Flanke des 'Bauches' dem Raffinatausgang nähert, wird der 'Bauch' in relativ kurzer Zeit wieder teilweise abgebaut. Eine Konsequenz ist, daß die theoretisch mögliche maximale Akkumulation mit der Höhe der Pulskolonne oder mit der Stufenzahl des Mischabsetzers ansteigt.

Schön et al. [5,6] beobachteten kürzlich maximale Pu-Konzentrationen von bis zu 40g/l in der A-Kolonne der Miniatur-Pulskolonnen-Anlage MINKA (Kolonnenlänge 350 cm) für ein Fließschema, das einem in einer technischen Anlage für LWR-Brennstoff eingesetzten Fließschema unter Störfallbedingungen entspricht. Theoretische Berechnungen mit dem Computercode VISCO [7] sagen unter den ungünstigsten Voraussetzungen maximale transiente Pu-Konzentrationen von etwa 80 g/l für Pulskolonnen von 7m Länge voraus. Hier muß ausdrücklich betont werden, daß die Voraussetzungen für diesen Störfall rein hypothetisch sind und eine absolute Konstanzhaltung der Störfallbedingungen über mehrere Tage erfordert. Kleinste Abweichungen vom Flußverhältnis oder von Feed- oder Solventzusammensetzung, die zu der Maximalkonzentration führen, ergeben bereits erheblich geringere Maximalkonzentrationen. Die experimentellen Befunde und die Berechnungen beschreiben also den ungünstigsten Fall, der jedoch bei konservativer Auslegung zu Konsequenzen in der Sicherheitsinstrumentierung und/oder im Kolonnendesign führt.

Die üblicherweise im Purex-Prozeß eingesetzten Fließschemata begünstigen die Möglichkeit von Pu-Akkumulationen: das in großem Überschuß vorhandene U(VI) zeigt die größte Extrahierbarkeit aller beteiligten Spezies und verdrängt diese bei hohen Beladungen aus dem Solvent. Ausgedehnte Untersuchungen mithilfe des Computercodes VISCO zur Minimierung der Pu-Akkumulationen zeigten eine Möglichkeit auf, das Risiko der Akkumulationen für die HA- (und mit leichten Modifikationen auch für die

HS-) Extraktoren gänzlich zu vermeiden. Dabei muß die Temperatur T in °C des HA-Extraktors oder zumindest die Temperatur am Ort des 'Flaschenhalses' der aus VISCO abgeleiteten empirischen Bedingung (1) genügen:

$$T_{crit} = \{(0.06676U - 0.3367P - 327.4H) \cdot \exp[0.00008179H \cdot (U+P)] \cdot H^{-0.9593}\} + 401 \quad (1)$$

U und P sind hier die wässrigen U- und Pu-Feedkonzentrationen in g/l, H ist die HNO₃-Feedkonzentration in M/l. Die durch Bedingung (1) definierte kritische Minimaltemperatur T_{crit} für die Vermeidung von Pu-Akkumulationen hängt nicht von der TBP-Konzentration ab. T_{crit} stellt die Temperaturgrenze im Parameterfeld von Feedkonzentrationen und Temperatur dar, oberhalb der die Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) größer als die von U(VI) werden. Wenn Bedingung (1) erfüllt ist, bildet Pu(IV) einen stärkeren Komplex mit TBP als U(VI) oder die anderen am Prozeß beteiligten Spezies. Pu(IV) verdrängt dann soweit nötig U(VI) und die anderen Spezies aus der organischen Phase und die Pu(IV)-Akkumulation wird zuverlässig vermieden. Theoretisch ergibt sich dann die Möglichkeit von U(VI)-Akkumulationen, die jedoch nur wenige g/l betragen und ohne praktische Bedeutung sind.

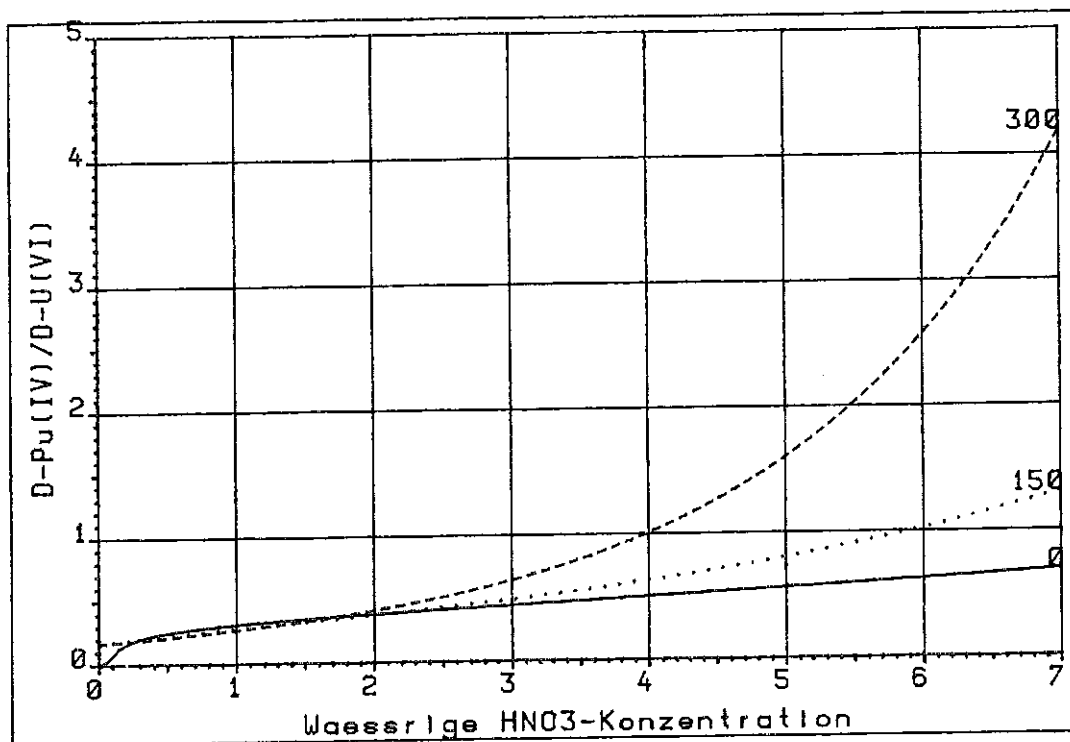


Abb. 1: D_{Pu}/D_U vs. wässrige HNO₃-Konzentration bei den wässrigen U(VI)-Konzentrationen 0, 150 und 300 g/l und konstant 25°C.

Bedingung (1) enthält implizit den experimentellen Befund, daß das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten D_{Pu}/D_U mit steigender Temperatur, steigender Azidität und steigender Metallkonzentration ebenfalls ansteigt. Abb. 1 zeigt die VISCO-Rechnung für D_{Pu}/D_U aufge-

tragen gegen die wässrige HNO_3 -Konzentration bei den wässrigen U(VI)-Konzentrationen 0, 150 und 300 g/l bei konstant 25°C. Abb.2 zeigt $D_{\text{Pu}}/D_{\text{U}}$ als Funktion der wässrigen U(VI)-Konzentration bei einer konstanten wässrigen HNO_3 -Konzentration von 4.5 M für die Temperaturen 25°, 45° und 60°C. In Abb.3 ist $D_{\text{Pu}}/D_{\text{U}}$ für 3M, 4.5M und 6M HNO_3 bei einer konstanten wässrigen U(VI)-Konzentration von 275 g/l als Funktion der Temperatur dargestellt.

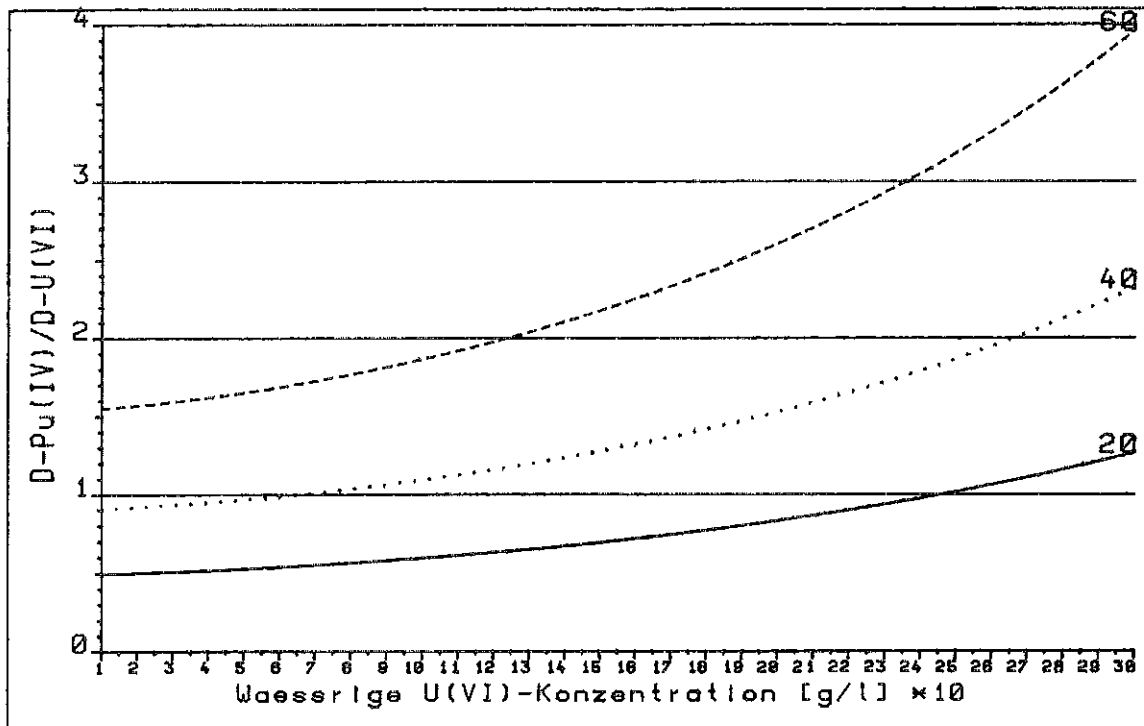


Abb.2: $D_{\text{Pu}}/D_{\text{U}}$ als Funktion der wässrigen U(VI)-Konzentration bei einer konstanten wässrigen HNO_3 -Konzentration von 4.5 M für die Temperaturen 25°, 45° und 60°C.

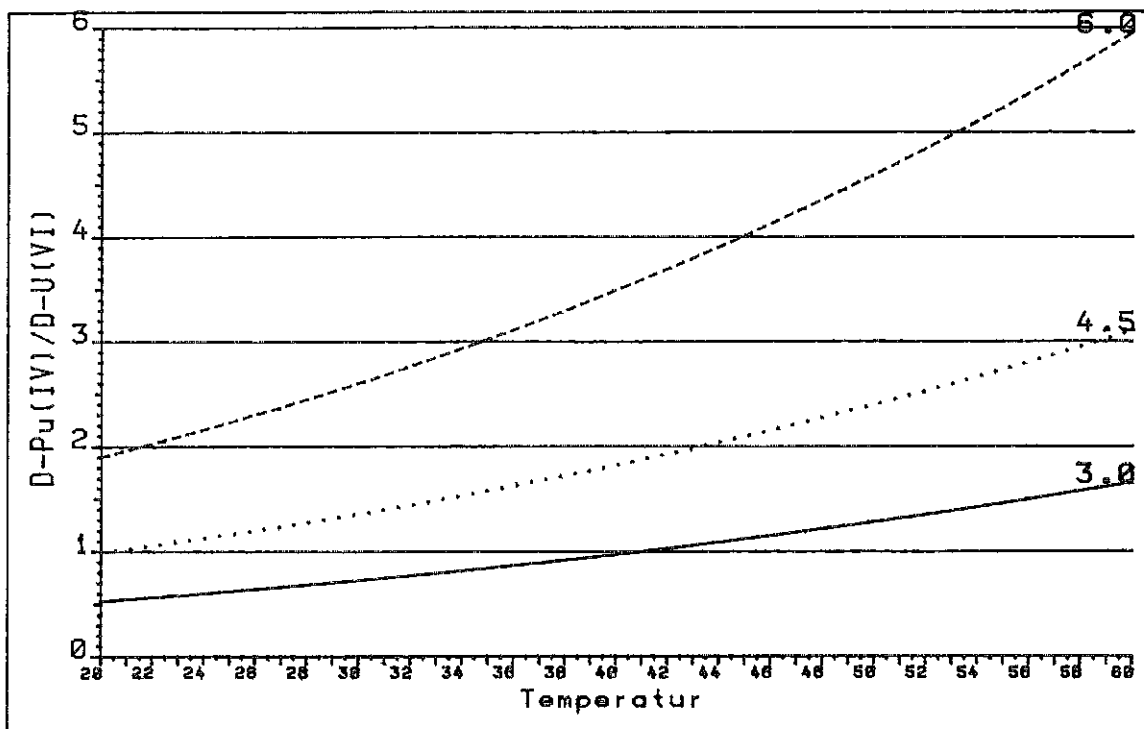


Abb.3: $D_{\text{Pu}}/D_{\text{U}}$ für 3M, 4.5M und 6M HNO_3 bei einer konstanten wässrigen U(VI)-Konzentration von 275 g/l als Funktion der Temperatur.

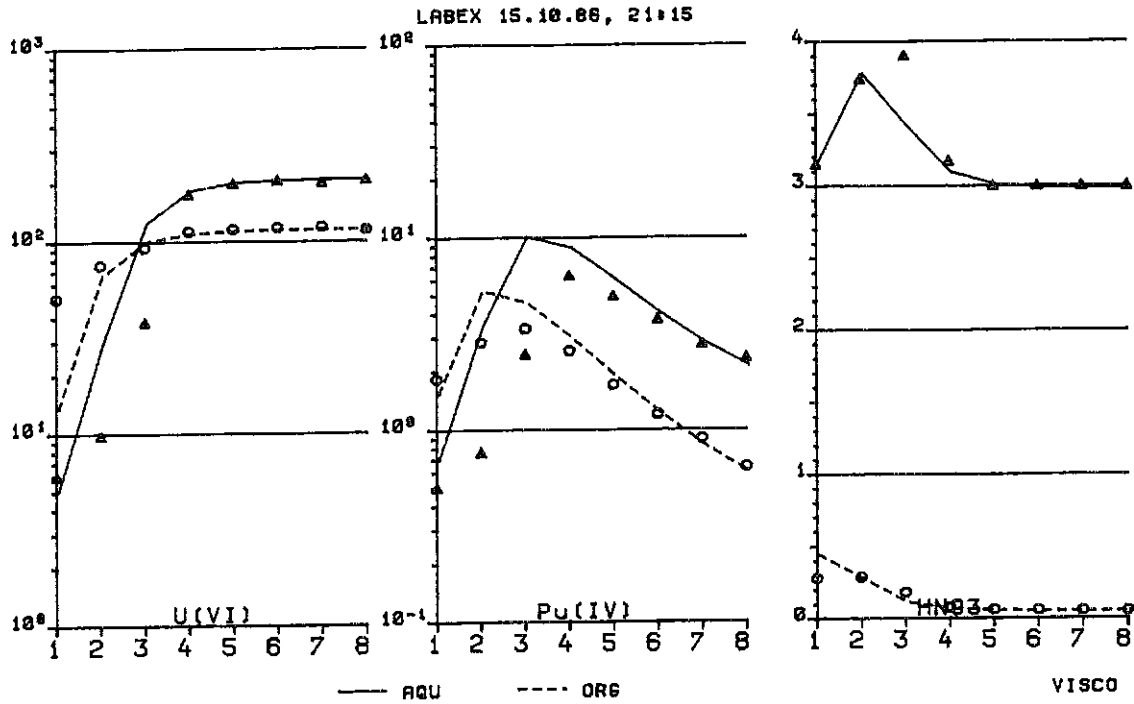


Abb.4: Gemessene (Dreiecke sind wässrig, Kreise organisch) und gerechnete Konzentrationsprofile von U(VI), Pu(IV) und HNO₃ für einen 8-stufigen LABEX-Mischabsetzer, betrieben bei 20°C. HAX (30%TBP, 260ml/h) wird in Stufe 1 eingespeist, HAF (150ml/h, 211 gU/l, 2,03 gPu/l, 2,98M HNO₃) in Stufe 8.

$T < T_{crit}$ oder $D_{Pu}/D_U < 1$ entspricht dem Fall der Standard-Fließschemata bei Raumtemperatur und etwa 3 molarer Feedsäure. Abb.4 zeigt die gemessenen und gerechneten Konzentrationsprofile von U(VI), Pu(IV) und HNO₃ für einen 8-stufigen LABEX-Mischabsetzer, betrieben bei 20°C. HAX (30%TBP, 260ml/h) wird in Stufe 1 eingespeist, HAF (150ml/h, 211 gU/l, 2,03 gPu/l, 2,98M HNO₃) in Stufe 8. T_{crit} beträgt 45°C für diese Feedzusammensetzung. Wegen der kurzen zur Verfügung stehenden Versuchszeiten und um die zu erwartenden Effekte deutlicher zu machen, wurde hier wie auch in den folgenden Messungen die Uran-Extraktionsflanke relativ nahe an den Raffinatausgang in Stufe 1 gelegt. Das Experiment in Abb.4 diente lediglich als Kontrollversuch, der Pu-'Bauch' errechnet sich stationär zu 10 g/l, die transiente Messung zeigt ein Maximum bei ca. 7 g/l. Das U/Pu-Verhältnis im Feed beträgt 104, im Raffinat ist mit U/Pu=12 eine deutliche Anreicherung an Pu festzustellen. Diese Beobachtung ist typisch für den Störfall "Überladenes Fließschema" unter konventionellen Bedingungen.

Bei $T = T_{crit}$ oder $D_{Pu}/D_U = 1$ bilden U(VI) und Pu(IV) gleich starke Komplexe mit TBP. Abb.5 zeigt Messung und Theorie für annähernd diesen Fall: die Extraktortemperatur betrug 18-20°C, HAX (30%TBP, 258ml/h) wird wieder in Stufe 1 eingespeist, HAF (150ml/h, 211 gU/l, 2,35 gPu/l, 5,26M HNO₃) in Stufe 8. T_{crit} beträgt 20,4°C für diese Feedzusammensetzung. U(VI) und Pu(IV) zeigen einen nahezu identischen Profilverlauf.

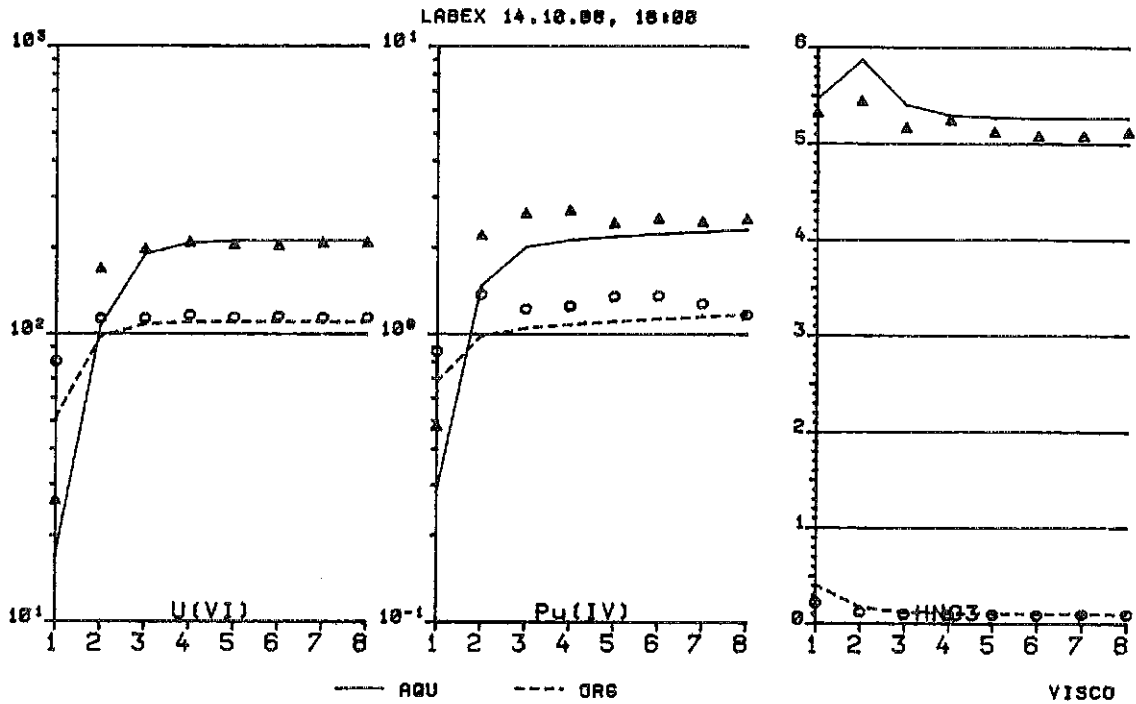


Abb.5: Messung und Theorie für $T \approx T_{crit} = 20.4^\circ C$. HAX (30%TBP, 258ml/h) wird in Stufe 1 eingespeist, HAR (150ml/h, 211 gU/l, 2.36 gPu/l, 5.26M HNO₃) in Stufe 8.

Da T_{crit} leicht unterschritten wurde, ist die schwache Andeutung eines Pu-'Bauches' zu beobachten. Das Verhältnis U/Pu im Raffinat beträgt ca. 60 und liegt damit im Bereich der Feedzusammensetzung von 90.

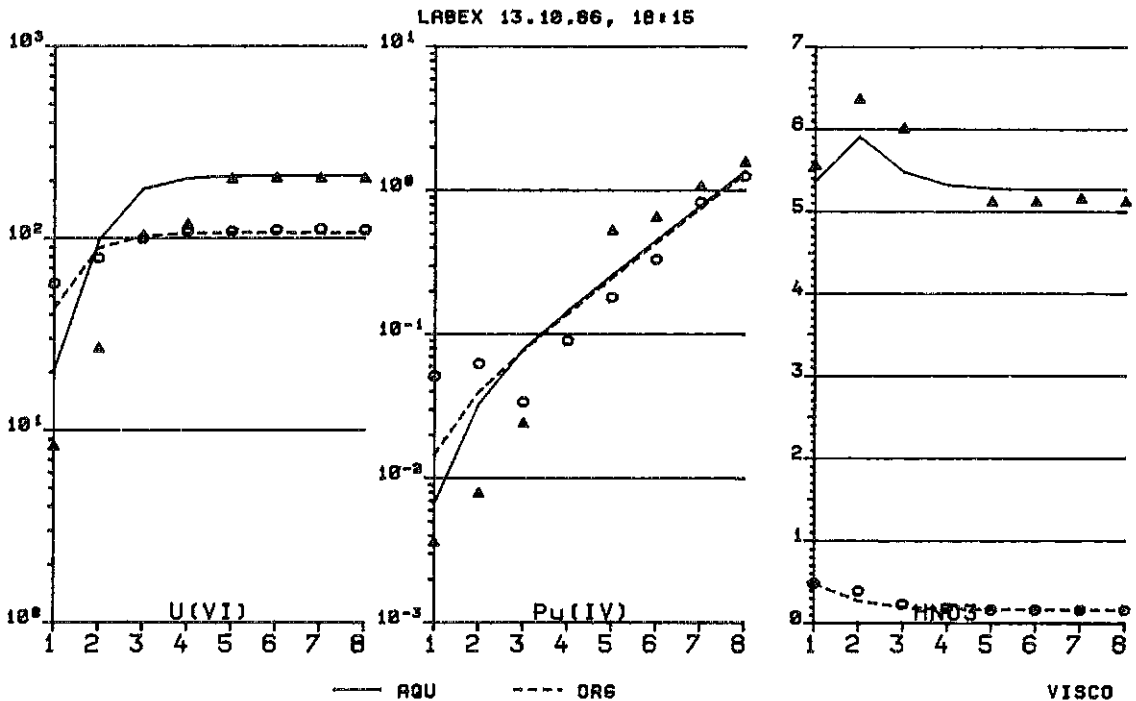


Abb.6: Messung und Theorie für $T = 50^\circ C > T_{crit} = 20.4^\circ C$. HAX=30%TBP, 258ml/h und HAR=150ml/h, 211 gU/l, 2.36 gPu/l, 5.26M HNO₃.

Für $D_{Pu}/D_U \geq 1$ (oder $T \geq T_{crit}$) sind keine Pu(IV)-Akkumulationen möglich. Abb.6 zeigt Messung und Theorie für exakt dieselben Fließschemabedingungen wie in Abb.5 (HAX=30%TBP, 258ml/h und HAF=150ml/h, 211 gU/l, 2.35 gPu/l, 5.26M HNO₃, $T_{crit}=20.4^\circ\text{C}$), aber bei einer Betriebstemperatur von 50°C . Pu im Raffinat ist auf einen Wert $U/Pu=2300(!)$ abgereichert.

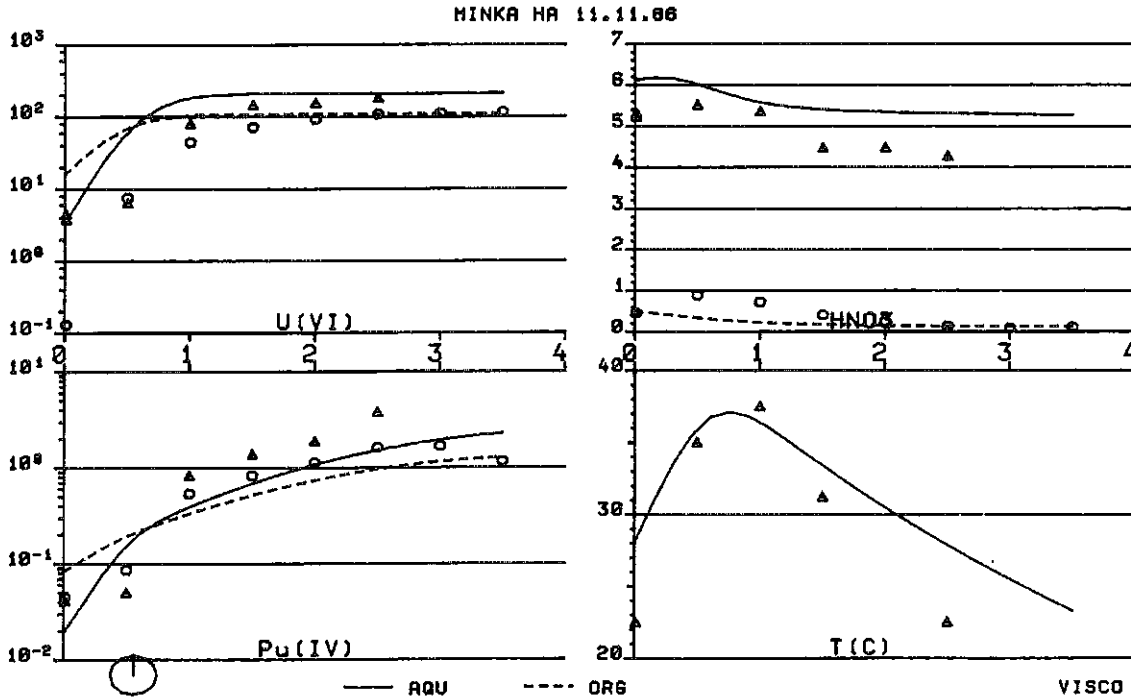


Abb.7: Messung und Theorie für die 360 cm lange MINKA A-Kolonne unter Einsatz des LABEX-Feeds (HAX=30% TBP und HAF=211 g U/l, 2.35 g Pu/l, 5.26M HNO₃, $T_{crit}=20.4^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur.

Während die Messungen der Abbildungen 4 bis 6 in einem Mischabsetzer durchgeführt wurden, zeigt Abb.7 Messung und Theorie für die 360 cm lange A-Kolonne der nicht beheizbaren MINKA unter Einsatz des LABEX-Feeds (HAX=30% TBP und HAF=211 g U/l, 2.35 g Pu/l, 5.26M HNO₃, $T_{crit}=20.4^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur (20°C). In einer Pulskolonne ist aufgrund des günstigeren Oberfläche/Volumen Verhältnisses die Wärmeabgabe an die Umgebung wesentlich geringer als in einem Mischabsetzer. Die bei der Extraktion von der wässrigen in die organische Phase freiwerdende Extraktionswärme führt am Ort des größten Uran-Stoffübergangs zu einem deutlich ausgeprägten Temperaturmaximum. Im Fall der in Abb.7 dargestellten Messung beträgt das Maximum 37°C . Diese lokale Temperaturerhöhung begünstigt die Prozeßbedingungen zur Vermeidung von Pu-Akkumulationen und führt trotz $T_{umgebung} < T_{crit}$ zu einem deutlichen Gradienten des Pu-Profiles: das U/Pu Verhältnis im Raffinat betrug ca. 130, ein Pu-'Bauch' wird nicht beobachtet.

Wenn der HA-Extraktor in einem gemeinsamen Gegenstromverbund mit dem

HS-Extraktor steht, gilt Bedingung (1) ebenfalls: die Feedkonzentrationen müssen dann durch die effektiven Konzentrationen ersetzt werden, die sich aus der Mischung von HAF und HSR-Rückfluß ergeben.

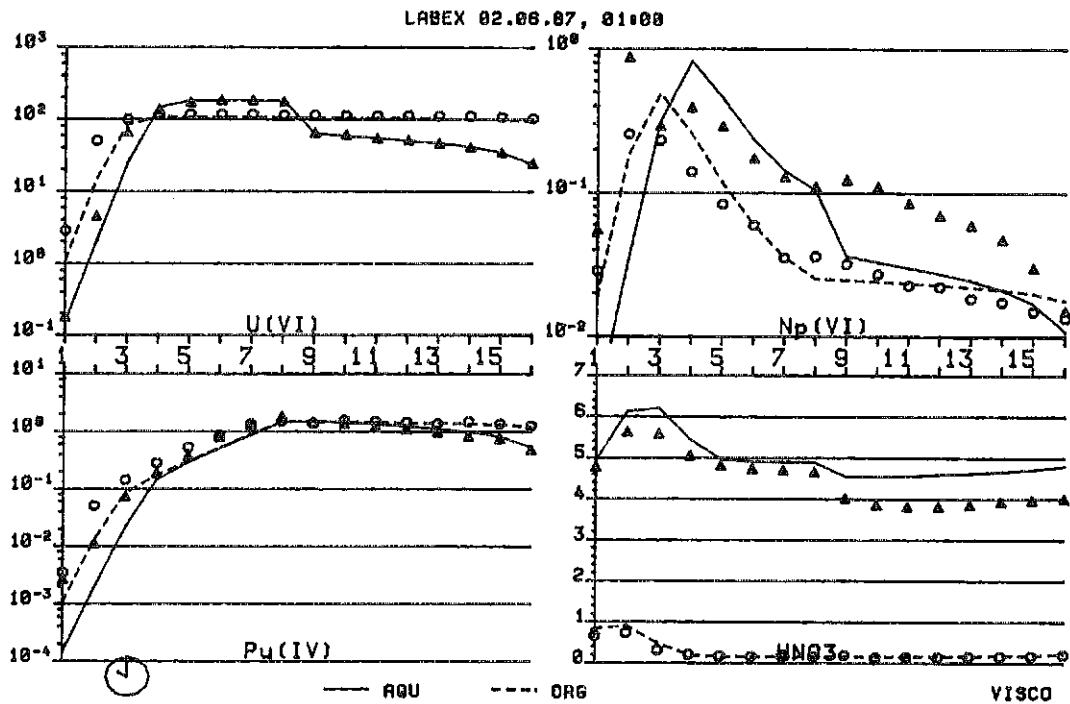


Abb.8: Gemessene und gerechnete Profile für eine LABEX-HA/HS Mischabsetzerkaskade mit jeweils 8 Stufen. HAX tritt mit 328 ml/h in Stufe 1 ein, HAF (143 ml/h, 235 gU/l, 2.93 gPu/l, 5.05 M HNO₃, 0.112 gNp/l) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (65 ml/h, 5 M HNO₃) in Stufe 16. T_{HA}=50°C, T_{HS}=23-25°C.

Abb.8 zeigt die gemessenen und gerechneten Profile für eine LABEX-HA/HS Mischabsetzerkaskade mit jeweils 8 Stufen. Das unbeladene HAX-Solvent tritt mit 328 ml/h in Stufe 1 ein, HAF (143 ml/h, 235 gU/l, 2.93 gPu/l, 5.05 M HNO₃, 0.112 gNp/l) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (65 ml/h, 5 M HNO₃) in Stufe 16. Der HA-Extraktor wurde auf 50°C aufgeheizt, der HS-Extraktor wurde bei Raumtemperatur (23° bis 25°C) betrieben. Die HA-Profile (Stufen 1 - 8) von U(VI) und Pu(IV) entsprechen denen der Abb. 4 bis 8: eine Pu-Akkumulation wird nicht beobachtet, die Pu-Verluste betragen knapp 3 mg/l bei U-Verlusten von ca. 200 mg/l, lassen sich aber wie in allen für die neuen Prozeßbedingungen gezeigten Profilen weiter reduzieren, wenn die Uran-Extraktionsflanke nicht so nahe an den Raffinatausgang gelegt wird, oder wenn die HA-Stufenzahl (bzw. die Kolonnenlänge) vergrößert wird. Die Profile im Waschextraktor (Stufen 9 - 16) sind sehr ähnlich denen unter Standard-Fließeischemabedingungen.

Der eigentliche Zweck der in Abb.8 dargestellten Messung war der Versuch, Np ohne weitere Maßnahmen unter den neuen Prozeßbedingungen abzutrennen. Im Feed liegt Np in großen Anteilen als Np(VI) vor. Für die

Verteilungskoeffizienten D der beteiligten Schwermetalle gilt unter den neuen Prozeßbedingungen:

$$D_{Pu(IV)} > D_{U(VI)} > D_{Np(VI)} > D_{Np(IV)} \gg D_{Np(V)}$$

In dem überladenen Fließschema der Abb.8 'baucht' deshalb Np(VI) in den Stufen nahe dem Raffinatausgang. Der Mechanismus für die Np-Akkumulation ist analog dem oben für Pu(IV) beschriebenen: der 'Bauch' entsteht in den Stufen, in dem die Beladung des Solvents mit Uran absinkt.

Die Np-Abtrennung in die wässrige Phase beträgt 66% im Versuch der Abb.8. Eine bessere Abtrennung läßt sich auf zwei Wegen durch Reduktion des Np-Extraktionsfaktors im Scrubextraktor erreichen:

1) durch Absenken des Flußverhältnisses organisch/wässrig im Scrubextraktor unter den Wert von 5 in Abb.8.

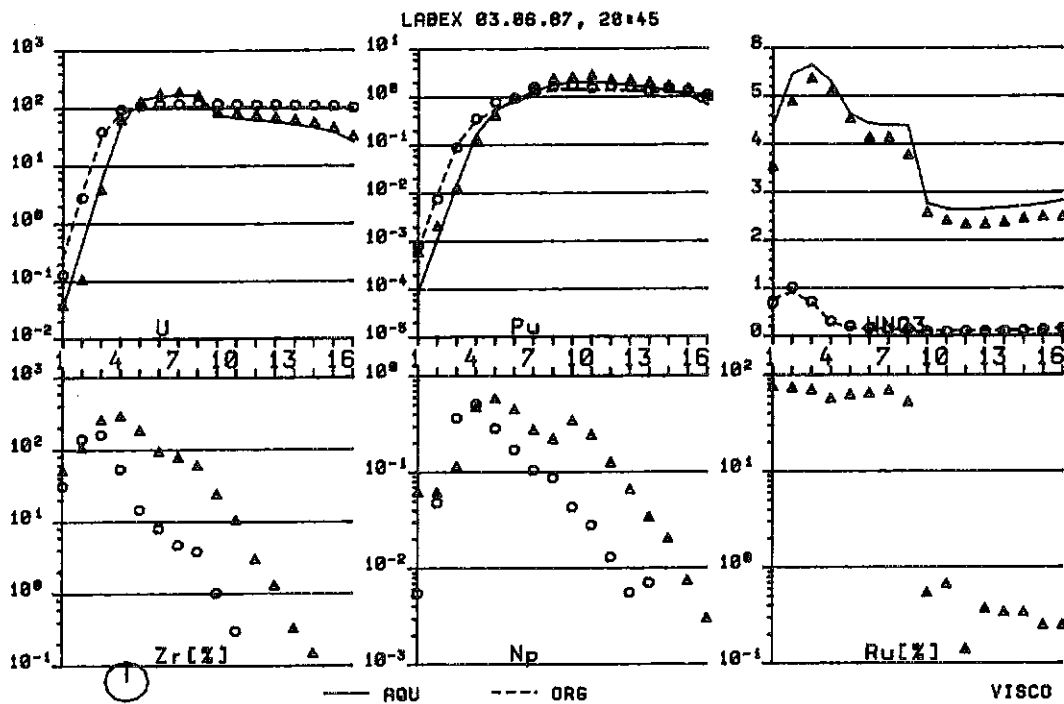


Abb.9: Elektrolytisch bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² bei 25°C betriebener HS-Extraktor. HAX tritt mit 327 ml/h in Stufe 1 ein, HAF (150 ml/h, 211 gU/l, 2.35 gPu/l, 5.05 M HNO₃, 0.112 gNp/l, Zr- und Ru-Spuren) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (65 ml/h, 2.97 M HNO₃) in Stufe 16. Der HA-Extraktor wurde auf 50°C aufgeheizt.

2) durch Reduktion des im Feed vorliegenden Np(VI) zu Np(IV) oder zu dem nicht extrahierbaren Np(V). Abb.9 zeigt ein Beispiel für diese Möglichkeit. Der HS-Extraktor wurde elektrolytisch bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² und 25°C betrieben, um Np(VI) zu den weniger extrahierbaren Np-Spezies zu reduzieren. Das unbeladene HAX-Solvent tritt mit 327 ml/h in Stufe 1 ein, HAF (150 ml/h, 211 gU/l, 2.35 gPu/l, 5.05 M HNO₃,

0.112 gNp/l, Zr- und Ru-Spuren) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (65 ml/h, 2.97 M HNO₃) in Stufe 16. Der HA-Extraktor wurde auf 50°C aufgeheizt.

Die in Abb.9 dargestellten Messungen weisen wiederum sehr geringe Pu-Verluste von 0.63 mg Pu/l auf, bei Uranverlusten von 38 mg/l. Es wird keine Pu-Akkumulation im HA-Teil beobachtet, die des bei Raumtemperatur und mit Standardsäure betriebenen HS-Teils ist vernachlässigbar. Die Np-Abtrennung ist quantitativ: die organischen Np-Konzentrationen in den letzten drei Stufen des Wäschers liegen unter der Nachweisgrenze von 5 mg/l.

Wie bereits durch die Rechnung vorausgesagt, werden im elektrolytisch betriebenen Waschextraktor kleine Mengen von Pu(IV) und U(VI) zu Pu(III) und U(IV) reduziert. Da der Prozeß hydrazinfrei betrieben wird, bleiben die von der wässrigen Phase in den nicht elektrolytisch betriebenen HA-Extraktor transportierten reduzierten Spezies dort nicht stabil, sondern werden, unterstützt durch die hohe Säurekonzentration und durch die erhöhte Temperatur, sehr schnell wieder oxidiert. Dies erklärt die geringen Pu-Verluste.

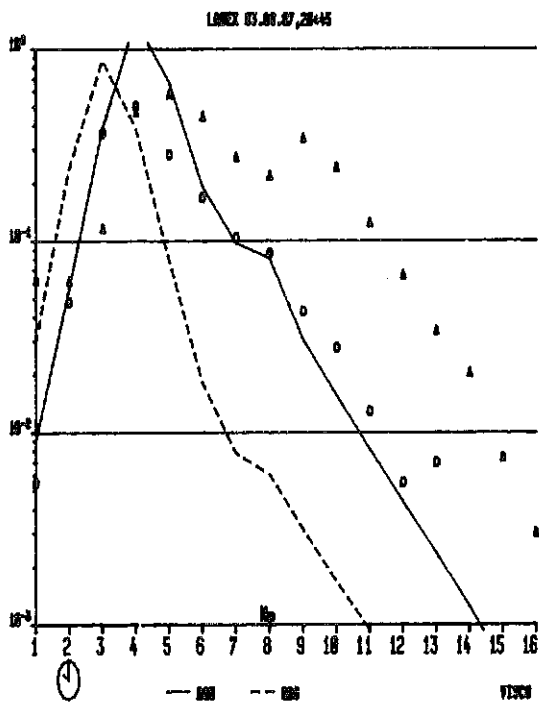


Abb.10a: Np-Messung aus Abb.9, Rechnung für Np(IV).

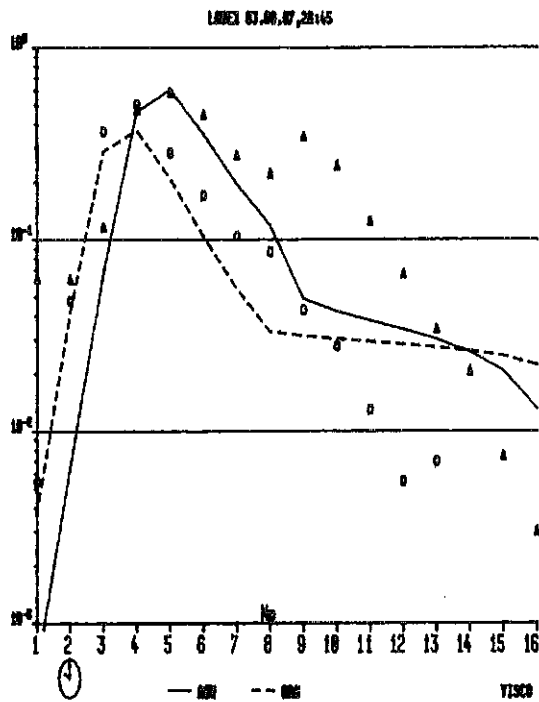


Abb.10b: Np-Messung aus Abb.9, Rechnung für Np(VI).

Die Redoxchemie und -kinetik des Neptuniums ist noch nicht in VISCO implementiert. Es lassen sich daher nur qualitative Aussagen über den Verlauf der beobachteten Np-Profile machen. Np(VI) wird im Elektro-wäscher vorwiegend zu Np(IV) reduziert, wie sich aus dem Vergleich des

Np-Profils mit der Rechnung für Np(IV) in Abb.10a bestätigt, wobei wegen der fehlenden Redoxkinetik nur die in den Stufen 9 bis 16 gemessene Steigung mit der Rechnung verglichen werden kann. Das mit der wässrigen Phase aus dem HS-Teil ausgewaschene Np(IV) gelangt in den HA-Teil und reoxidiert dort sehr schnell zu dem gut extrahierbaren Np(VI). Im HA-Teil (Stufen 1 bis 8) liegt Np vorwiegend in der sechswertigen Valenz vor, wie die Akkumulationsrechnung für Np(VI) in Abb.10b zeigt. Der elektrolytisch betriebene HS-Extraktor verhindert aber das Tailing der Np(VI)-Akkumulation in das organische Produkt HSP. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß im HS-Teil in kleinen Mengen gebildetes Np(V) dort oder zum Teil erst im HA-Teil zu Np(IV) und Np(VI) disproportioniert. Das Abflachen des wässrigen Np-Profils in den Stufen 1 und 2 bedeutet eine Verringerung des lokalen effektiven Verteilungskoeffizienten von Np und könnte durch Np(V) verursacht sein.

In dem in Abb.9 dargestellten Experiment wurde zusätzlich das Verhalten von Zr und Ru unter den neuen Prozeßbedingungen untersucht. Diese beiden Spezies werden durch die Elektrolyse nicht beeinflußt. Wie für die erhöhte Säure und Temperatur nicht anders zu erwarten, wird Ru quantitativ abgetrennt, die organischen Konzentrationen lagen im gesamten Extraktorbereich unterhalb der Nachweisgrenze. Für Zr sind die neuen Prozeßbedingungen dagegen eher ungünstig. Es zeigte sich jedoch, daß in Abwesenheit von Tc auch Zr im HS-Teil quantitativ ausgewaschen wird.

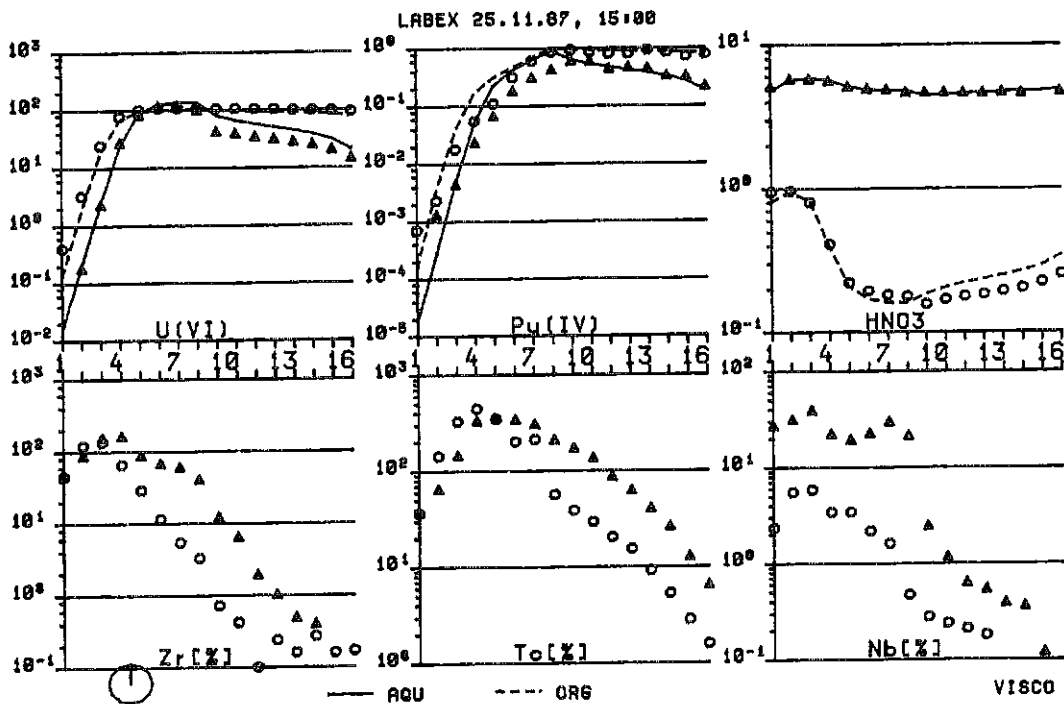


Abb.11: Zr und Tc unter den neuen Prozeßbedingungen. HAX tritt mit 330 ml/h in Stufe 1 ein, HAP (150 ml/h, 180 g/l, 1,57 gPu/l, 4,93 M HNO₃, 0,78 g Zr/l, 0,123 g Tc/l, Nb-Spuren) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (110 ml/h, 5 M HNO₃) in Stufe 16. T_{HA}=50°C.

Abb.11 zeigt die Profildarstellungen zu einem Experiment, in dem die Wechselwirkung von Zr und Tc unter den neuen Prozeßbedingungen untersucht werden sollte. Das unbeladene HAX-Solvent tritt mit 330 ml/h in Stufe 1 ein, HAF (150 ml/h, 180 gU/l, 1,57 gPu/l, 4,93 M HNO₃, 0,73 g Zr/l, 0,123 g Tc/l, Nb-Spuren) wird in Stufe 8 eingespeist, der Waschstrom HAS (110 ml/h, 5 M HNO₃) in Stufe 16. Der HA-Teil wurde auf 50°C aufgeheizt. Die U-Verluste (<6 mg/l) und Pu-Verluste (<1 mg/l) lagen unter der Nachweisgrenze. Tc wurde zu 95% abgetrennt (Dekontaminationsfaktor 20), Zr zu 99,6% (DF = 250).

In dem Experiment der Abb.11 wurde die gemeinsame Abtrennung von Tc und Zr durch ein verringertes Flußverhältnis im HS-Wäscher (o/a = 3) erreicht. Die hohe Temperatur und die hohe Azidität stehen bei einem höheren Flußverhältnis einer guten Trennung entgegen [8]. Ein weiteres Experiment ergab, daß Elektroreduktion keine größeren Mengen des im Feed in der gut extrahierbaren heptavalenten Form vorliegenden Technetiums zu den nicht extrahierbaren Spezies reduzieren konnte. Bei o/a = 6 befanden sich Zr und Tc fast vollständig im organischen Produkt.

Die erhöhte Temperatur und die hohe Azidität des neuen Prozesses begünstigen die Degradation des Solvents. Die gemessenen HDBP-Konzentrationen betragen etwa 20 bis 30 mg/l und scheinen damit im Vergleich zum konventionellen Prozeß nur schwach erhöht zu sein. Anzumerken ist, daß die Bildung von 'Crud', die zu Störungen des Extraktionsprozesses führen kann, durch eine hohe Beladung der organischen Phase und durch eine erhöhte HNO₃ Konzentration der wässrigen Phase reduziert wird [9].

Die Abweichungen zwischen Messung und Theorie in den gezeigten Abbildungen haben zwei Ursachen:

1) für die extremen Prozeßbedingungen hohe Temperatur, hohe Säure und hohe Solventbeladung gab es nur sehr wenige Verteilungsdaten [10]. Die Rechnungen stellen praktisch Extrapolationen dar. Die in vielen Fällen relativ gute Übereinstimmung bestätigt daher ebenso wie die Vorhersage des Effektes das den Rechnungen zugrunde liegende Modell.

2) das stationäre Gleichgewicht wurde praktisch nie vollständig erreicht, da es wegen der Trägheit des Systems experimentell nicht einfach ist, die Uranflanke konstant an einer exakten Position zu halten. Wie von ORNL bereits für den konventionellen Prozeß demonstriert [11], läßt sich die Uranflanke jedoch unter Verwendung geeigneter in-line Sensoren ortskonstant regeln. Als Sensoren bieten sich Temperaturfühler zur Bestimmung des mit der Uranflanke korrelierten Temperaturprofils an, oder

auch andere Meßverfahren wie die Lichtabsorption über Lichtleiter-Photometer. Die entsprechenden Arbeiten haben begonnen.

Die hier beschriebenen Arbeiten hatten zum Ziel, die Möglichkeiten und Grenzen des neuen Prozesses zu erproben. Zu diesem Zweck mußten die Experimente zwangsläufig unter Hochsättigungsbedingungen des Solvents durchgeführt werden. Der neue Prozeß schließt jedoch einen Betrieb unter 'Normalbedingungen' mit einer direkt am Feedpunkt einsetzenden Uranflanke durchaus mit ein. Es werden dann zwar die zusätzlichen Vorteile der Hochbeladung zur drastisch verbesserten Abtrennung von Np und Spaltprodukten nicht genutzt, aber Pu-Akkumulationen werden zuverlässig vermieden und die Pu-Verluste in das wässrige Raffinat werden reduziert. Die erforderlichen Maßnahmen beschränken sich dann auf u.U. sehr geringe Erhöhungen der Parameter Temperatur und/oder Feedsäure und/oder Uranfeedkonzentration, so daß Bedingung (1) gerade erfüllt ist.

Der neue Prozeß soll noch 1988 mit SBR-Brennstoff sehr hohen Abbrandes und kurzer Kühlzeit erprobt werden. Die bereits erreichten positiven Ergebnisse ermutigen uns in unseren Bemühungen, einen einzyklischen Purex-Prozeß zu entwickeln [12].

- [1] A.M.Rozen. Atomnaya Energiya 7, 277 (1959)
- [2] W.Ochsenfeld, H.Schmieder, S.Theiss. KfK-911 (1970)
- [3] G.Petrich, A.Berliner. KfK-Nachr. 11, 64 (1979)
- [4] W.Ochsenfeld, H.-J.Bleyl, D.Ertel, F.Heil, G.Petrich. Proc. Fast Reactor Fuel Reprocessing Conf., Dounreay 15-18 May 1979
- [5] J.Schön, H.-J.Bleyl, M.Kluth. Extraction'87, ICE Symp.Ser.103, Dounreay 1987
- [6] J.Schön, H.-J.Bleyl, G.Höffle, E.Hamburger, M.Kluth, H.Schmieder, A.Stollenwerk, H.Wilde, D.Ertel, PWA-Statusbericht 1988
- [7] G.Petrich, U.Galla, H.Goldacker, H.Schmieder. Chem.Eng.Sci 41, 981 (1986)
- [8] J.Garraway. Extraction'84, ICE Symp.Ser.88, Dounreay 1984
- [9] W.Ochsenfeld, F.Baumgärtner, U.Bauder, H.-J.Bleyl, D.Ertel, G.Koch KfK-2558 (1977)
- [10] G.Petrich, Z.Kolarik. KfK-3080 (1981)
- [11] D.E.Benker et al. ENC'86 Transactions Geneva, June 1-6, 1986, vol.4, 109
- [12] H.Schmieder, H.-J.Bleyl, U.Galla, H.Goldacker, G.Petrich, L.Finsterwalder. Int.Conf."RECOD 87", Paris Aug.23-27, 1987



Drastische Verbesserung der Pu-/U-Trennung in Pulskolonnen

U. Galla, H. Goldacker, E. Hamburger, R. Schlenker, H. Schmieder,
P. Schwab, H. Tatzel* und D. Ertel

Institut für Heiße Chemie

*Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

1. Einleitung

Die Trennung des Plutoniums vom Uran erfolgt im PUREX-Prozeß üblicherweise nach der Extraktion beider Komponenten in das organische Extraktionsmittel (30 Vol.-% Tri-n-butylphosphat in n-Alkan) durch Reduktion des 4wertigen Plutoniums zu Pu(III) und Rückextraktion des Pu(III) in eine wässrige, salpetersaure Lösung. Das Uran verbleibt dabei größtenteils in der organischen Phase.

Als Reduktionsmittel hat sich dazu U(IV) durchgesetzt, das entweder extern hergestellt und dann in den Extraktor eingespeist werden kann; oder, wie bei den im Institut für Heiße Chemie entwickelten Elektroreduktionsverfahren, direkt im Extraktor erzeugt wird.

2. Bisherige Ergebnisse zur Pu-/U-Trennung in Pulskolonnen

Da in den meisten zivilen Wiederaufarbeitungsanlagen die Pu-/U-Trennung in Mischabsetzerbatterien als Extraktor durchgeführt wird bzw. wurde, liegen relativ wenig publizierte Betriebserfahrungen mit diesem Verfahrensschritt in Pulskolonnen vor. Diese stammen insbesondere aus dem Betrieb der Eurochemic-Anlage in Mol [1], sowie aus wenigen Versuchen in der Testanlage in Dounreay und aus einer ersten Versuchskampagne mit der elektrolytischen Pulskolonne ELKE in der Plutoniumtestanlage PUTE im Institut für Heiße Chemie. Die Ergebnisse dieser PUTE-Versuchskampagne wurden beim letzten Statusbericht 1986 [2] vorgestellt und in Abb. 1 nochmals zusammengestellt. Die "Trennfaktoren" für Plutonium von 200 bis 2000, die auch in Mol und Dounreay erzielt wurden sind für einen dreizykligen PUREX-Prozeß zwar ausreichend, liegen aber wesentlich

niedriger als bei der reduktiven Pu-Rückextraktion in den Reinigungszyklen, obwohl für das hohe U/Pu-Verhältnis von 100 ein wesentlich höherer Trenneffekt erwartet werden durfte.

Insbesondere fällt auf, daß die dabei gemessenen Pu-Konzentrationsprofile einen sehr flachen Verlauf zeigen (Abb. 2). Daraus schlossen wir auf eine Verschleppung von Pu-reicher, wässriger Phase aus dem unteren Teil der Kolonne, eingeschlossen in organischen Tropfen, in den oberen Kolonnenteil (Abb. 3).

Die Aufklärung dieses Effekts war ein wesentlicher Grund für die Erweiterung der Plutoniumtestanlage in den Jahren 1985/86. Dabei wurde die ursprünglich nur für die Pu-Reinigungszyklen ausgelegte Anlage so erweitert, daß auch der Pu-/U-Trennzyklus unter repräsentativen Bedingungen untersucht werden kann. Insbesondere wurde eine elektrolytische 1BX-Kolonne, die zur einfachen Beobachtung der Dispersion mit einem Glasmantel versehen ist (Abb. 4), sowie eine 1C-Kolonne zur Uranrückextraktion installiert, die einen höheren, auch für die anderen Kolonnen repräsentativen, Volumendurchsatz ermöglicht. Beide neu installierten Pulskolonnen wurden mit Remote-Head-Membranpulsatoren ausgerüstet, die höhere Pulsfrequenzen (bis zu 160/min.) zulassen, als die bei den anderen Kolonnen in der PUTE eingesetzte Luftpulsation (bis zu 90/min.).

Im Mai/Juni 1987 wurde die Anlage wieder in Betrieb genommen. Die Ergebnisse dieser Versuchskampagne werden im folgenden dargestellt.

3. Ergebnisse der PUTE-Versuchskampagne 1987

Zunächst wurde versucht, den Anschluß an die während der PUTE-Kampagne 1983 erzielten Ergebnisse herzustellen, und anschließend durch Variation verschiedener Parameter die Trenneffektivität der 1 BX-Kolonne zu verbessern. Das dazu angewandte Fließschema zeigt Abb. 5. Die wässrige, salpetersaure, Uran und Plutonium enthaltende Speiselösung wird im oberen Drittel in die Extraktionskolonne (K 01) eingespeist und dort im Gegenstrom mit dem organischen Extraktionsmittel kontaktiert. Dabei werden Uran und Plutonium in

die organische Phase extrahiert und im oberen Kolonnendrittel mit frischer verdünnter Salpetersäure gewaschen. Die gewünschte Schwermetallbeladung des Extraktionsmittels wird bei vorgegebenem Extraktionsmittelfluß durch das Flußverhältnis in der Extraktionskolonne, d. h. durch den Volumendurchsatz der wässrigen Speiselösung, eingestellt.

Das beladene Extraktionsmittel wird anschließend in den unteren Teil der elektrolytisch betriebenen U/Pu-Trennkolonne eingespeist. Dazu wurde im ersten Versuch die bereits 1983 eingesetzte Titan-ELKE (K 03) und in den weiteren Versuchen die neu installierte Glas-ELKE (K 06) verwendet. In der Trennkolonne wird ein Teil des U(VI) kathodisch zu U(IV) reduziert, das dann sehr schnell Pu(IV) zu Pu(III) 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.

Bei einem Teil der Versuche wurde der unterste Meter der Pu/U-Trennkolonne zur Rückwäsche des Urans aus der wässrigen Plutoniumproduktlösung verwendet (BS-Teil). Dazu wurde das beladene Extraktionsmittel einen Meter oberhalb des unteren Dekanters in die Trennkolonne eingespeist, während an der untersten Einspeisung unbeladenes Extraktionsmittel aufgegeben wurde.

Die wässrige Pu-Produktlösung der Elektrolysekolonne wird anschließend in eine Elektrooxidationszelle (ROXI) eingespeist, um das Stabilisierungsmittel Hydrazin zu Stickstoff und das Pu(III) wieder zu Pu(IV) zu oxidieren. Zur Schließung des Pu-Kreislaufs wird die Pu(IV)-Lösung dann wieder in die Speiselösungsbehälter zurückgeführt. Das am Kopf der Trennkolonne ablaufende, weitestgehend Pu-freie, organische Extraktionsmittel enthält die Hauptmenge des Urans. Dies wird in der dritten Kolonne mit stark verdünnter Salpetersäure in die wässrige Phase zurückextrahiert (1C-Kolonne), anschließend aufkonzentriert und zur Schließung des Urankreislaufes ebenfalls in die Speiselösungsbehälter rezykliert. Das anfallende Verdampferdestillat wird wieder als Uranrückextraktionslösung verwendet.

Das aus der U-Rückextraktionskolonne ablaufende, U- und Pu-freie Extraktionsmittel wird in einem einstufigen Mischabsetzer mit Sodalösung gewaschen, um Radiolyseprodukte, die den weiteren Prozeßablauf stören würden, zu entfernen. Das gewaschene Extraktionsmittel wird anschließend wieder vor die Extraktionskolonne rezykliert.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 6 zusammengefaßt. Mit dem ersten Versuch, bei dem die Titan-ELKE (K 03) eingesetzt wurde, wurde der Anschluß an die 1983 durchgeführten Versuche hergestellt. Der erzielte Pu-Dekontaminationsfaktor von etwa 2000 ist etwas höher, als er 1983 unter gleichen Versuchsbedingungen erzielt wurde, liegt aber in der gleichen Größenordnung. Im zweiten Versuch wurde dasselbe Fließschema in der neu installierten Glas-ELKE (K 06) gefahren. Der deutlich niedrigere Pu-DF von 268 erklärt sich allein dadurch, daß diese Kolonne 1,6 m kürzer ist als die Titankolonnen. Dies ist deutlich aus den gemessenen Konzentrationsprofilen ersichtlich, die in der Glaskolonnen gleich verlaufen, wie in den unteren 6 m der Titan-kolonnen. Der große Unterschied im Pu-DF erklärt sich dadurch, daß in den oberen 1,6 m der Titankolonnen die steilste Flanke im Pu-Konzentrationsprofil auftritt. Bei diesem Versuch wurde auch erstmals der prognostizierte "Schleppeffekt" sichtbar. In Abb. 7 ist deutlich zu erkennen, wie wässrige Tröpfchen in großen organischen Tropfen eingeschlossen sind, und so vom unteren Kolonnenteil nach oben transportiert werden.

Damit war die vermutete Ursache für die bisher gefundenen, relativ geringen Pu-DF's experimentell bestätigt. Ziel der weiteren Experimente war die Vermeidung dieses Entrainment-Effektes (Verschleppung von Fehlphase) durch Änderung der Betriebsparameter. Dazu wurde zunächst der Volumendurchsatz von insgesamt 30 l/h (entsprechend etwa 55 % Flutungskapazität) auf 42 l/h (entsprechend etwa 75 % Flutungskapazität) gesteigert. Dies zeigte jedoch keine Wirkung auf den Pu-DF und bestätigt die Erfahrungen aus dem Einsatz der elektrolytischen Pulskolonnen für die Pu-Reinigungszyklen, bei denen eine deutliche Verschlechterung der Trenneffektivität erst im extremen Unterlastbetrieb unterhalb etwa 30 % der Flutungskapazität auftritt [2].

Eine erste Verbesserung der Dispersionsqualität (Abb. 8) und damit auch der Trenneffektivität wurde durch Erhöhen der Pulsenergie, die hier vereinfacht durch das Produkt aus Amplitude und Frequenz definiert wird, von 90 cm/min auf 140 cm/min erreicht. Wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, wurden die organischen Tropfen kleiner und zeigen weniger Einschlüsse von wässriger Fremdphase.

Bei den weiteren Versuchen wurde der unterste Meter der Kolonne als 1 BS-Teil verwendet, wodurch zur Pu-Rückextraktion (1 BX-Teil) nur noch 5 m Extraktionslänge genutzt werden konnten. Der ein Meter lange, in die Pu/U-Trennkolonne integrierte, 1 BS-Teil erwies sich als äußerst wirkungsvoll. Das U/Pu-Verhältnis im Pu-Produkt konnte dadurch von etwa 10 auf etwa 0.5 gesenkt werden. Eine soweit gehende Abtrennung des Urans aus dem Plutoniumprodukt ist für einen 3zykligen PUREX-Prozeß vollkommen ausreichend und bei Einsatz der elektrolytischen Pu-Rückextraktion in den Pu-Reinigungszyklen als ideal anzusehen.

Zur weiteren Verbesserung der Trenneffektivität wurde die Temperatur in der Kolonne bis auf 45° C erhöht, wodurch sich jedoch kein Effekt ergab. Ein Absenken der Schwermetallbeladung in der organischen Speiselösung der 1 B-Kolonne von 86 g/l auf 66 g/l führt zu einer leichten Verschlechterung der Pu-DF's bei gleichzeitiger Verbesserung der U-DF's. Dies ist vermutlich auf eine Verschiebung des Säureprofils in der Trennkolonne zurückzuführen, da mit abnehmender Schwermetallbeladung die Säurekonzentration in der organischen Speiselösung ansteigt.

Eine drastische Verbesserung der Pu/U-Trennung konnte nur durch weitere Steigerung der Pulsenergie auf 180 cm/min erreicht werden. Dabei wurden in 5 m BX-Teil der Kolonne Dekofaktoren über 10000 erzielt. Dies ist durch eine gut sichtbare Verbesserung der Dispersionsqualität (Abb. 9,10) begründet. Es werden deutlich kleinere, stabile organische Tropfen erzeugt, bei denen keine Einschlüsse von wässriger Fremdphase zu erkennen sind. Das Pu-Konzentrationsprofil (Abb. 11) zeigt im Gegensatz zu den Versuchen von 1983 (Abb. 2) eine steile Extraktionsflanke, die über 3 Größenordnungen verläuft. Die auf diese Weise verbesserte Trenneffektivität macht jedoch den Betrieb der Kolonne im Bereich geringeren Volumendurchsatzes notwendig. Eine um etwa ein Drittel

verringerte Flutungskapazität, gegenüber der maximalen, ist in dem hier diskutierten Experiment die Folge (Abb. 12), was bei gleichem Durchsatz zu einem etwa 20 % größeren Kolonnendurchmesser führt.

Bei den weiteren Versuchen wurden dann beide Elektroreduktionskolonnen hintereinander geschaltet (Abb. 13). Dabei wurden 6,6 m der Titan-ELKE als BX1-Teil und 1 m der Kolonne als BS-Teil verwendet. Die Glas-ELKE, mit 6 m Extraktionslänge, wurde zur Pu-Feinabtrennung (BX2) nachgeschaltet. Die hydrazinhaltige, wässrige Rückextraktionslösung wurde am Kopf der BX2-Kolonne aufgegeben und der wässrige Auslauf dieser Kolonne in die BX1-Kolonne zurückgeführt. Bedingt durch die unterschiedlichen Pulseinrichtungen konnte die Titan-ELKE nur mit Pulsenergien von 135 cm/min betrieben werden, während bei der nachgeschalteten Glas-ELKE der optimierte Puls von 180 cm/min eingesetzt wurde. Während dieser Versuche wurde insbesondere das Flußverhältnis organisch/wässrig im 1BX-Teil von 6 bis auf 9,33 erhöht (Abb. 14). Beim ersten Versuch, mit einem Flußverhältnis von 6 im 1BX-Teil, wurde im organischen Raffinat der zweiten Kolonne eine Pu-Restkonzentration von deutlich kleiner als 0,01 mg Pu/l erreicht. Daraufhin wurde mit verbesserter Nachweisempfindlichkeit analysiert. Damit konnte für das Flußverhältnis von 7,25, das dem WAW-Fliebschema entspricht, eine Pu-Restkonzentration von nur noch 1,5 μ g Pu/l im organischen Raffinat nachgewiesen werden. Daraus errechnet sich ein Gesamt-Pu-DF über beide Kolonnen von größer 500000, womit die Uranendproduktspezifikation bezüglich Plutonium bereits in einem einzigen Extraktionszyklus erreicht wurde. Auch bei weiterer Steigerung des Flußverhältnisses auf 9,33 wurden noch Pu-DF's von größer 100000 erzielt.

In den Experimenten mit zwei hintereinandergeschalteten Elektroreduktionskolonnen, sowie beim letzten Versuch der ersten Versuchsreihe wurden der wässrigen Speiselösung Technetium in einer Konzentration bis zu 50 mg/l zugesetzt, was etwa einem Viertel der Tc-Konzentration in einer realen LWR-Speiselösung entspricht. Von dem Technetium wurden bei dem angewandten Fliebschema und in Anwesenheit von Zirkon (200 mg Zr/l im Feed) etwa 60 % des Tc in der HA-Kolonne in die organische Phase extrahiert. In der 1BX-Kolonne wurde das Tc quantitativ zu Tc(IV) reduziert und in die wässrige Phase rückextrahiert. In der Pu-

Produktlösung wurden maximal 90 mg Tc/l nachgewiesen. Ein Einfluß auf die Stabilität des Pu/U-Trennprozesses konnte nicht festgestellt werden. In einzelnen Proben des wässrigen Pu-Produktes (BX1P) wurde der zeitliche Verlauf des Tc-katalysierten Hydrazinabbaus verfolgt. Daraus läßt sich eine Halbwertszeit von etwa 10 Stunden für den Hydrazinabbau abschätzen. Ein Anstieg der Stickstoffwasserstoffsäurebildung verursacht durch den Zusatz von Technetium wurde nicht beobachtet. Die HN_3 -Konzentrationen im organischen Raffinat der 1B-ELKE betragen stets ≤ 2 mmol/l. Dagegen stieg die Ammoniumkonzentration im wässrigen Pu-Produkt von etwa 1,5 mmol/l nach Zugabe des Technetiums auf 15 mmol/l an.

Zum Abschluß der Versuchskampagne wurde das Störfallverhalten des Zweikolonnenverbundes untersucht. Dabei wurde der Verlust des Stabilisators simuliert, indem die Rückextraktionslösung ohne Hydrazinzusatz in die Kolonne eingespeist wurde. Nach 12 Stunden war das Hydrazin aus der nachgeschalteten Elektrolysekolonne ausgezogen, so daß diese hydrazinfrei betrieben wurde. Ein Einfluß auf die Trennleistung der beiden Kolonnen wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht festgestellt. Erst etwa 20 Stunden nach Einleiten der Störung war auch in der ersten Kolonne das Hydrazin abgebaut und es kam zur Reoxidation des Pu(III) in dieser Kolonne. Dabei stieg die Pu-Konzentration im organischen Raffinat dieser Kolonne sehr schnell von kleiner 1 mg Pu/l auf über 500 mg Pu/l an. In der nachgeschalteten Elektrolysekolonne wurde das Pu(IV) jedoch erwartungsgemäß wieder zu Pu(III) reduziert und mit der wässrigen Phase in die erste Kolonne zurückgeführt. Die Pu-Konzentration im organischen Raffinat der zweiten Kolonne stieg auf maximal 1,7 mg Pu/l an und pendelte sich im Laufe der nächsten 16 Stunden, die der Versuch noch fortgesetzt wurde, auf etwa 1 mg/l ein. Für die Plutoniumakkumulation im oberen Teil der ersten Kolonne wurden Spitzenwerte von 12 g Pu/l in der wässrigen Phase gemessen. Eine Simulation dieses Versuches mit dem Rechenprogramm VISCO [3] ergab einen ähnlichen zeitlichen Verlauf mit maximal 17 g Pu/l in der wässrigen Phase. Im weiteren zeitlichen Verlauf ergab die Simulation maximale Pu-Werte von etwa 10 g/l. Dieser Versuch zeigt, daß selbst der extreme Störfall des vollständigen Hydrazinabbaus durch den Verbund von zwei getrennten, hintereinandergeschalteten Elektrolysekolonnen sicher beherrscht wird. Dies läßt sich dadurch erklären, daß in der ersten Kolonne die Salpetersäure

aus der organischen Phase extrahiert wird und dadurch die Säurekonzentration in der zweiten Kolonne soweit erniedrigt wird, daß Pu(III) durch Nitrit nicht mehr reoxidiert werden kann.

4. Zusammenfassung

Das Fließschema für die Pu/U-Trennung der WA Wackersdorf wurde in der Elektroreduktionskolonne ELKE erfolgreich demonstriert. Dabei zeigte sich, daß die Dispersionsqualität von entscheidender Bedeutung für die Trennleistung der Kolonne ist. Durch Optimierung des Betriebspunktes im Flutungsdiagramm wurden bei einer Länge des lBX-Teils der Kolonne von nur 5 Metern Pu-DF's von größer 10000 erzielt.

Die erforderliche Uranabtrennung vom Pu-Produkt wurde in derselben Kolonne mit nur einem einzigen Meter lBS-Teil erreicht (U-DF etwa 200).

Die Stabilität des Elektroreduktionsprozesses wird durch die Anwesenheit von Technetium (25 % der realen Feedkonzentration) nicht gestört.

Durch Hintereinanderschaltung von zwei Elektroreduktionskolonnen konnte das Trennergebnis erwartungsgemäß drastisch gesteigert werden. Die erzielten Pu-DF's von größer 500000 entsprechen, bezüglich Plutonium, der Uranendproduktspezifikation.

Selbst im extremen Störfall des vollständigen Hydrazinabbaus und der damit verbundenen Reoxidation werden in der zweigeteilten Elektroreduktionskolonne nach mehr als 30 Stunden keine unzulässig hohen Pu-Konzentrationen im organischen Uranprodukt erreicht. Damit steht für die Pu/U-Trennung in gepulsten Siebbodenkolonnen mit der Elektroreduktion ein einfaches und zuverlässiges Verfahren für die industrielle Anwendung zur Verfügung.

Abschließend möchte ich mich bei allen an der Vorbereitung und Durchführung dieser Versuche beteiligten Mitarbeiter herzlich bedanken.

5. Literatur

1. J. van Geel, C. Joseph, E. Detilleux, W. Heinz, J. Centeno,
B. Gustafsson, V. Marchont
ETR-270, April 1971
2. U. Galla, H. Schmieder
PWA-Statusbericht KfK 4177, April 1987
3. G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, H. Schmieder
ISCRE 9, Philadelphia 1986

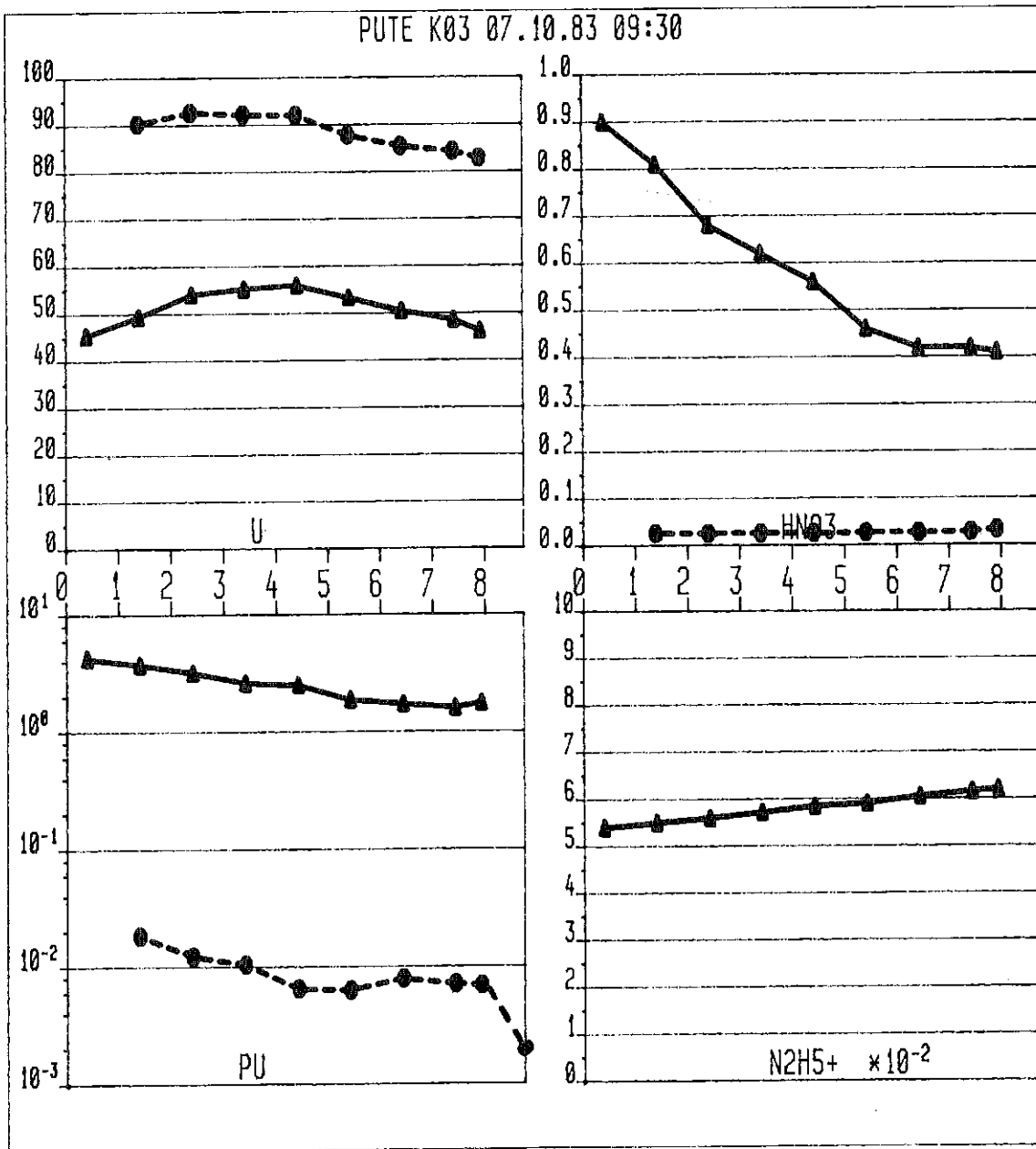
Hydrazinkonzentration in der aq. Rückextraktion lösung [mol/l]	Volumendurchsatz $\dot{Q}_{\text{ges.}} / \dot{Q}_{\text{Flutung}}$	Flußverhältnis org./aq.	Pu-Restkonzentration im org. Raffinat [mg/l]	Trenneffekt $[Pu]_{\text{Ein}} / [Pu]_{\text{Aus}}$		
0,1	0,25	4	2,0	363		
0,04	↓	↓	2,6	288		
0,02			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			6	3,0	195	
hydrazinfrei			↓	↓	3,2	219



Abb. 1

PUTE 1B-ELKE 1983

Einfluß der Hydrazinkonzentration auf die Trenneffektivität



Kolonnenhöhe in m

U/Pu Konzentrationen in g/l

HNO₃/N₂H₅⁺-Konzentrationen in mol/l

▲—▲ aq. Phase

●—● org. Phase



Abb. 2

1B-ELKE-Typisches Konzentrationsprofil

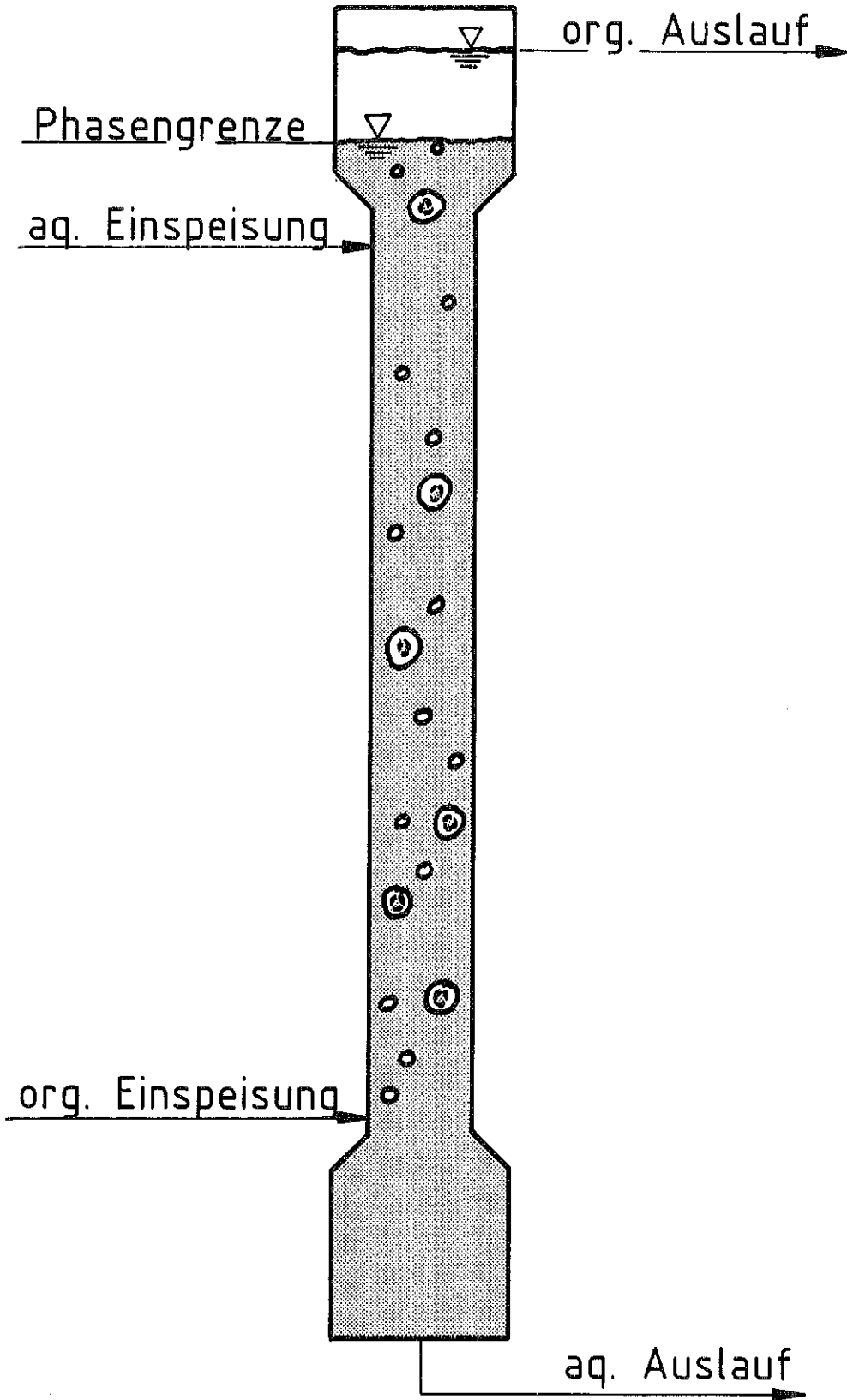


Abb. 3

1B- ELKE Schleppeffekt

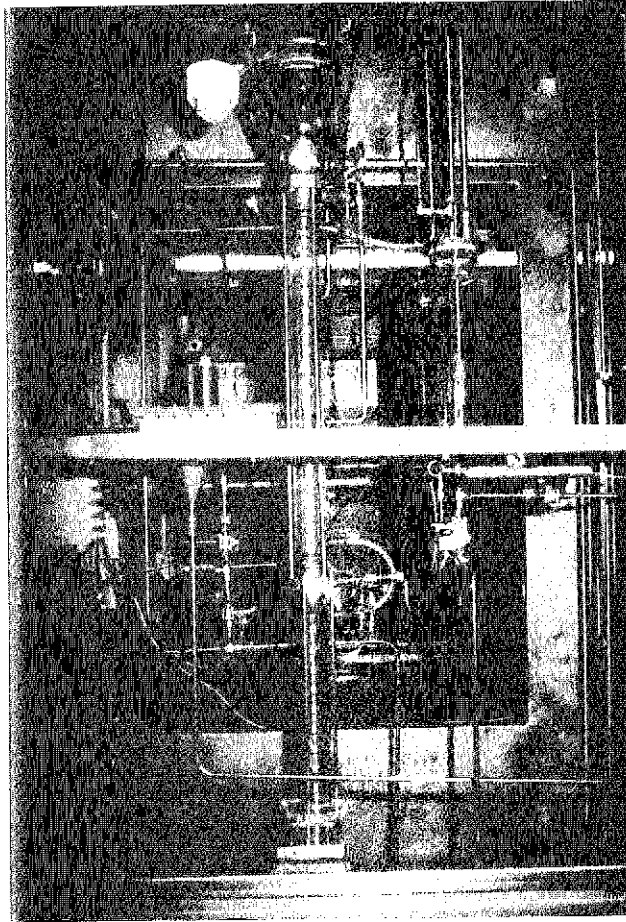
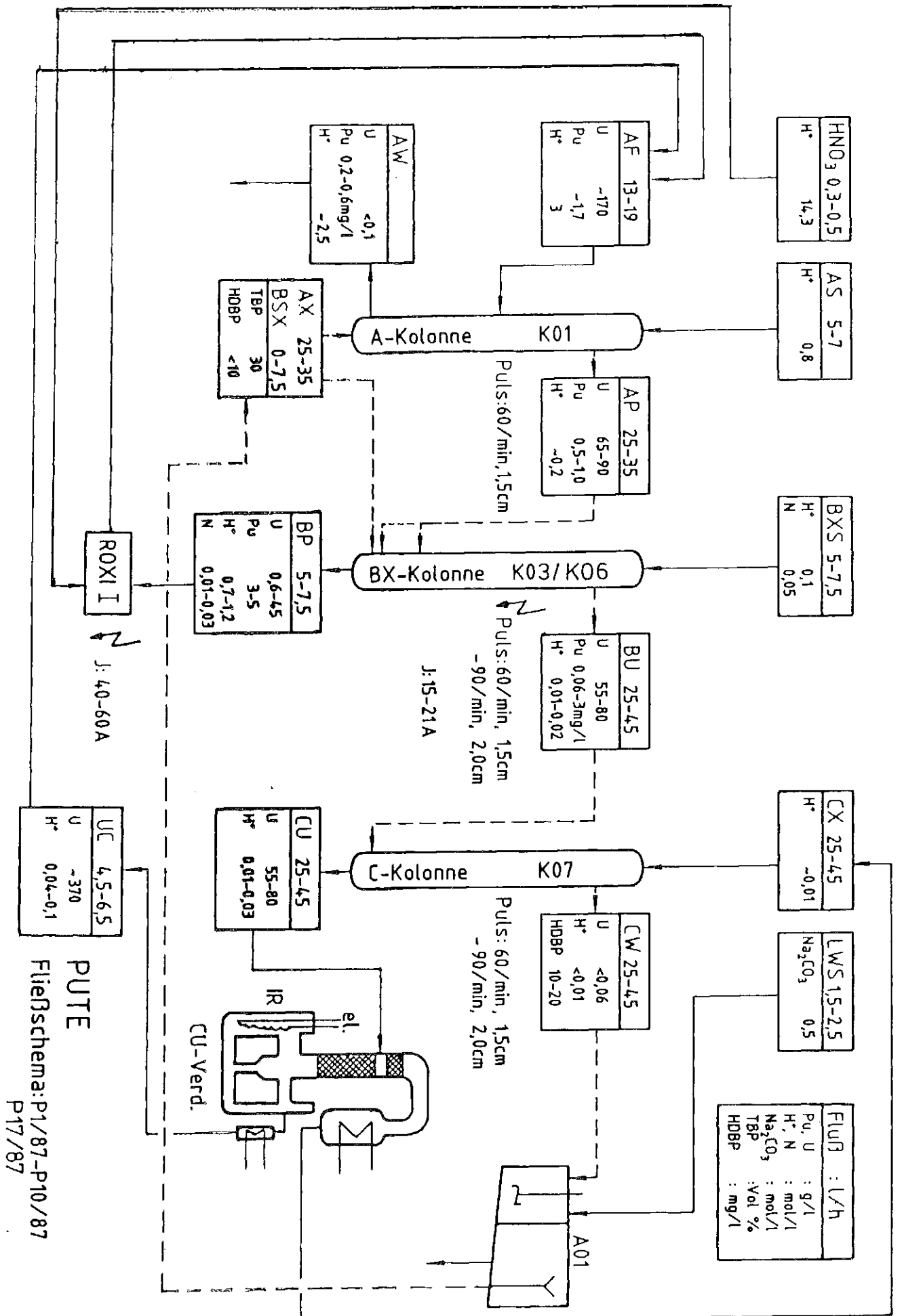


Abb. 4



PU TE
Fließschema: P1/87-P10/87
P17/87

Flußverh. org./aq. im 1BX-Teil	Gesamtvolumen- durchsatz [l/h]	Beladung ASP [gU+Pu/l]	Puls A · f [cm/min]	Extraktions- länge [m]		[Pu] _{1BU} [mg/l]	U-DF	Pu-DF	
				1BX	1BS				
5	30	87	90	7,6	-	0,42	(11)	2010	(K03) T:25-45°C
5	30	90	90	6	-	2,75	(16)	268	
5	42	83	90	6	-	2,79	(16)	267	
5	36	92	140	6	-	1,30	(10)	692	
6	42	86	140	5	1	1,65	141	441	
6	42	78	140	5	1	3,03	311	184	
6	42	66	140	5	1	3,00	595	151	
6	35	91	180	5	1	0,06	104	11900	

BF: U/Pu ≈ 100; [HNO₃] ≈ 0,2m

BXS: [HNO₃]=0,1m; [N₂H₅⁺]=0,05-0,15m

o/a im 1BS-Teil=1; U/Pu im 1BP mit 1m BS-Teil: 0,3÷1,0

i_c = 0,5÷3 mA/cm²

KfK

Abb. C

PUTE 1B-ELKE Ergebnisse 1987

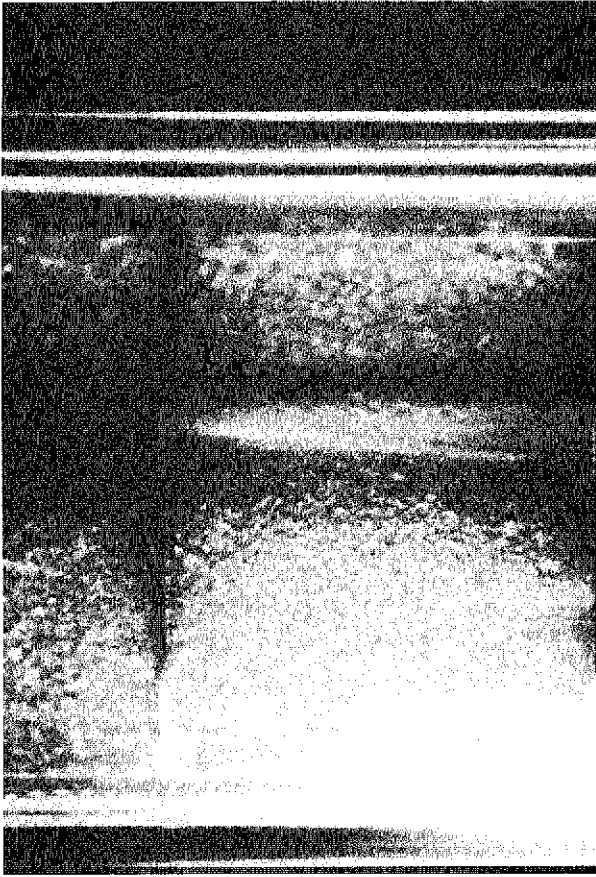


Abb. 7

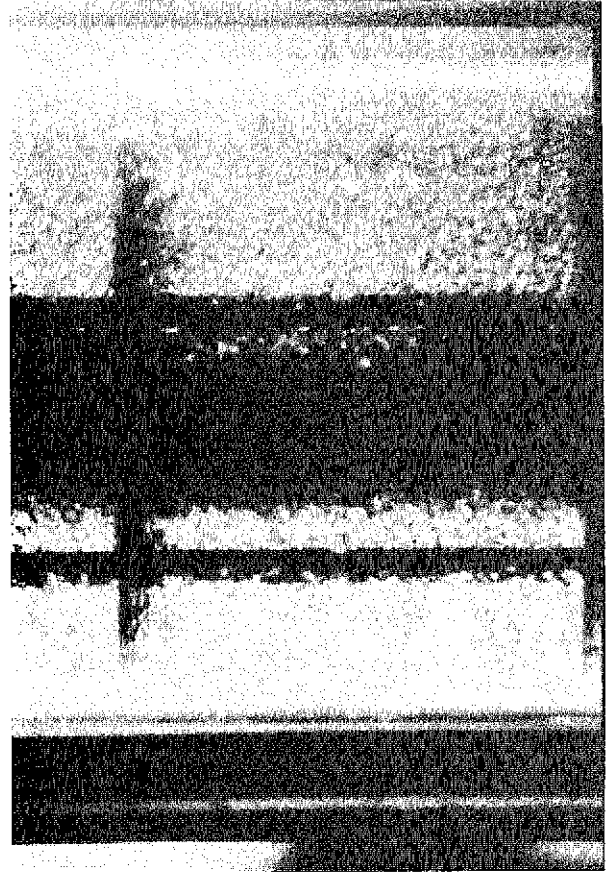


Abb. 8

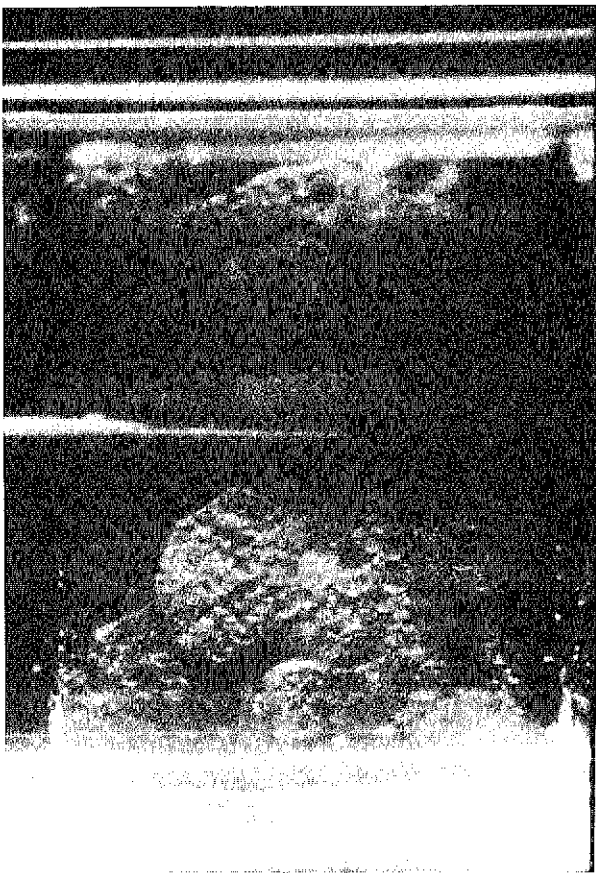


Abb. 9

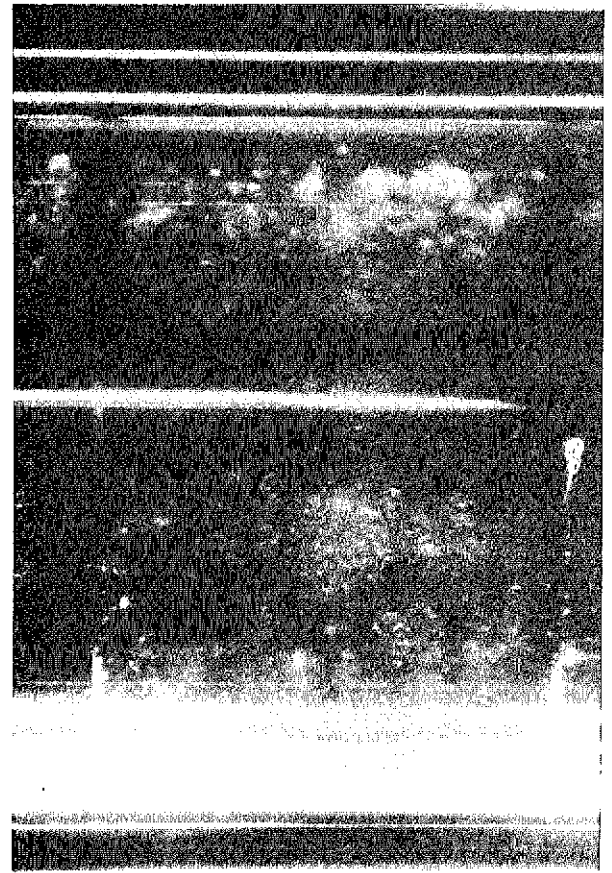
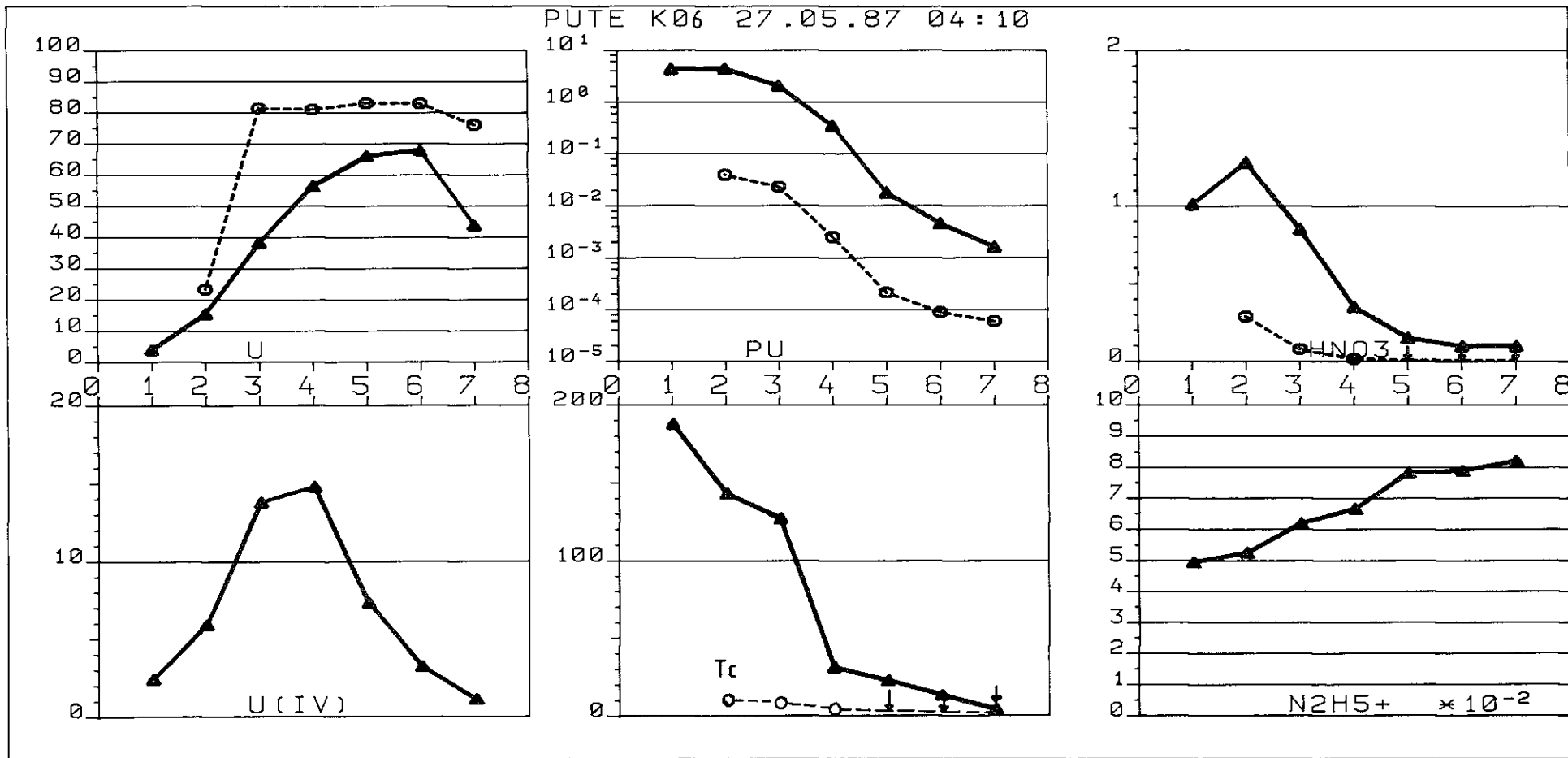


Abb. 10



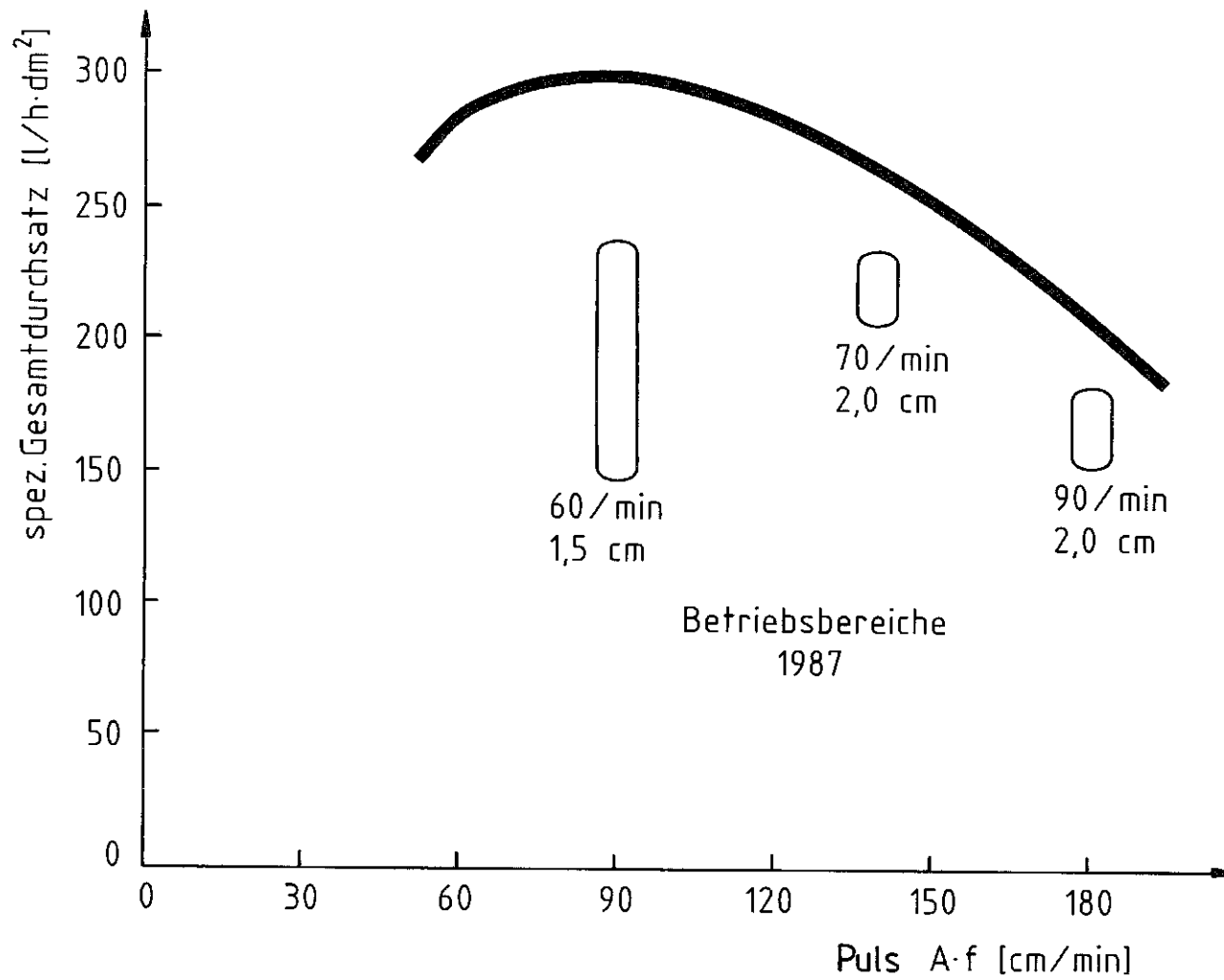
Kolonnenhöhe in m
 U/Pu-Konzentrationen in g/l
 HNO₃/N₂H₅⁺-Konzentration in mol/l
 Tc-Konzentrationen in % der Feedkonzentration

▲—▲ aq. Phase
 ○—○ org. Phase



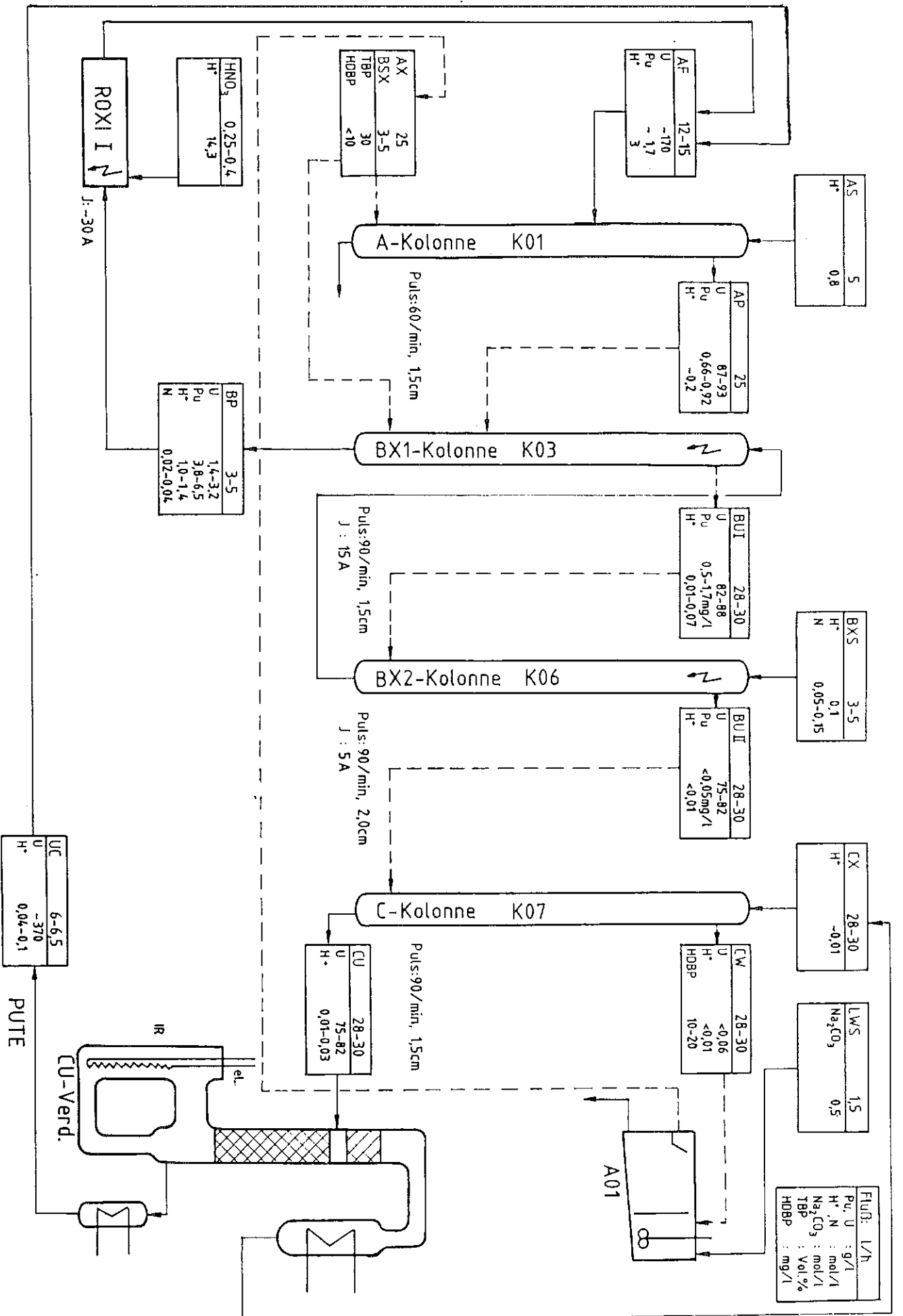
Abb. 11

1 B-ELKE Konzentrationsprofil



Flutungsdiagramm K06 (ELKE II)

Abb. 12



Fließschema: P12/87-P15/87

Flußverh. org./aq. im 1BX-Teil	Gesamtvolumen- durchsatz [l/h]	Beladung ASP [gU+Pu/l]	Puls A·f [cm/min] K03/K06	Extraktions- länge [m]		[Pu] _{1BU} [mg/l] K03/K06	U-DF	Pu-DF nur K03	Ges.Pu-DF K03+K06
				1BX K03+K06	1BS				
6 7,25 9,33	35	88	135/180	6,6+6	1	0,26/ <<0,01	143	3285	>>73000
	33	89	135/180	6,6+6	1	0,76/0,0015	345	1070	507300
	31	90	135/180	6,6+6	1	1,73/0,005	311	368	116400

BF: $U/Pu \approx 100$, $[HNO_3] \approx 0,2m$

BXS: $[HNO_3]=0,1m$, $[N_2H_5^+]=0,05-0,15m$

o/a im 1BS-Teil=1, U/Pu im 1BP mit 1m BS-Teil: 0,3-1,0

$i_c = 0,5-3 \text{ mA/cm}^2$

KfK

PUTE 1B-ELKE Ergebnisse 1987

Abb. 14

REINIGUNG DES URANS DURCH NITRATKRISTALLISATION

U. Bauder, E. Henrich, R. Stahl

Einleitung:

Die Grundoperation "KRISTALLISATION" ist so alt wie die Chemie selbst. Die Kristallisation ist eines der am meisten angewandten und billigsten Verfahren zur Herstellung reiner Stoffe aus unreinen Lösungen. Dabei ist große Selektivität mit hohem Durchsatz verbunden. Umso erstaunlicher ist, daß in der Literatur des wohl best untersuchten chemischen Prozesses, der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, keine Anwendung der Kristallisation zur Reinigung und Trennung von Uran-Plutonium und den Spaltprodukten zu finden ist. Nur die Abtrennung von Spaltprodukten aus Uran-Abfallösungen durch Ausfrieren eines Uran-Wasser-Eutektikums ist beschrieben (Lit. 1, 2).

Das Fernziel dieser Arbeit ist die Substitution der U/Pu-Trennung und der Reinigungszyklen der Produkte im PUREX-Prozeß durch Kristallisation bei gleichzeitiger Minimierung der Abfallströme. Zunächst soll jedoch die Feinreinigung von Uranyl-nitrat-hexahydrat (UNH) im Verbund mit dem 1. Extraktionszyklus der Anlage "MILLI" demonstriert werden.

Grundlagen der Uranyl-nitrat-hexahydrat-Kristallisation

Struktur von UNH

Die Struktur des UNH ist gut untersucht (Lit. 3). Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen den linearen Aufbau des Uranyl-kations (UO_2^{2+}) mit den zwei, fast orthogonal angeordneten, planaren Nitratgruppen (Abb. 1). In diese außergewöhnliche geometrische Anordnung ist der Einbau anderer Ionen, außer Isomorphen ähnlicher Größe (Pu^{VI} , Np^{VI}), unwahrscheinlich.

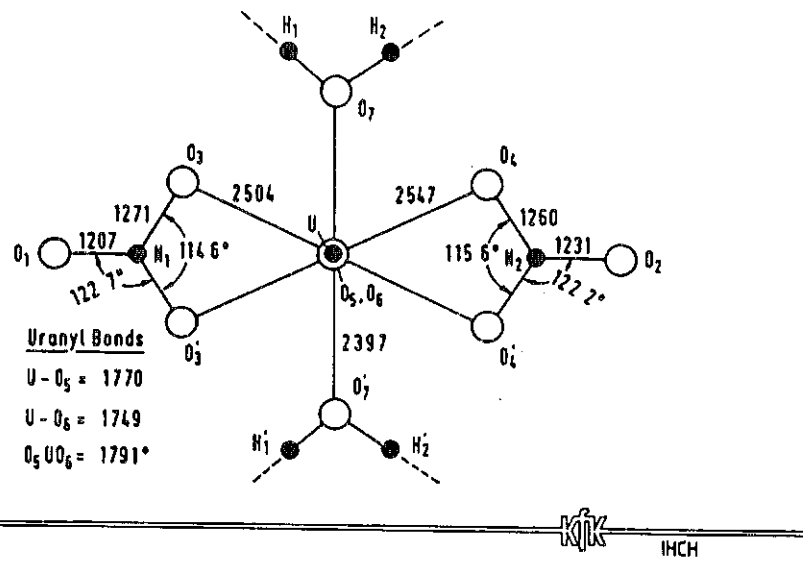


Abb. 1 Struktur von Uranyl Nitrat-Hexahydrat

Löslichkeit und Metastabiler Bereich

Die Löslichkeit von UNH ist primär von der Temperatur und der Salpetersäurekonzentration abhängig (Abb. 2). Während der Kristalli-

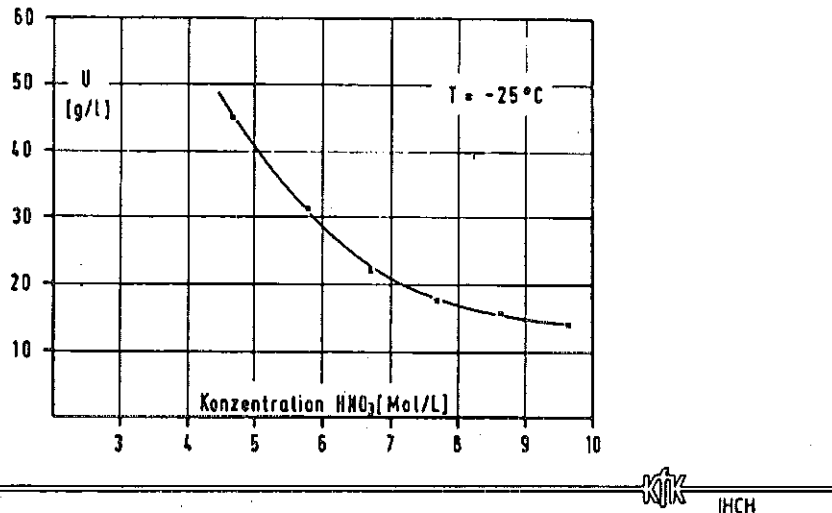


Abb. 2 Löslichkeit von UNH in HNO₃

sation von UNH wird Kristallwasser in das Gitter eingebaut. Das führt zu einer Aufkonzentrierung der Salpetersäure in der Mutterlauge. Abb. 3 zeigt die Änderung der UNH- und HNO₃-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur in der Mutterlauge. Beginnt man

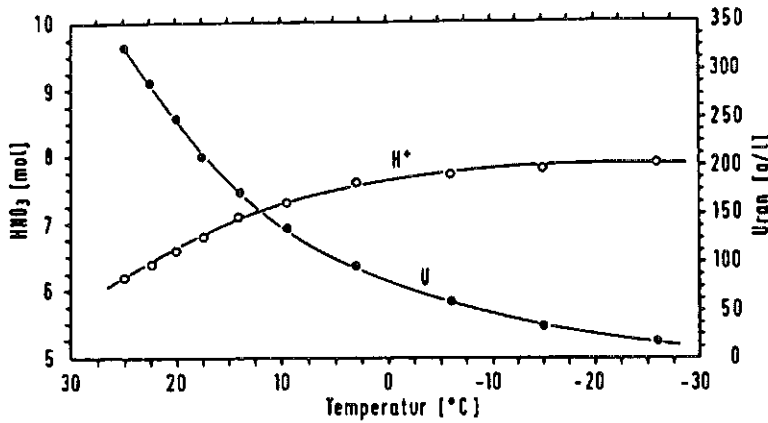


Abb. 3 Änderung der UNH-u.HNO₃-Konzentration mit der Temperatur

die Kristallisation z. B. mit 350 g/l Uran in 6 M HNO₃ und kühlt auf -25° C ab, ergibt sich in der Mutterlauge eine Urankonzentration von 15 g/l in 8 M HNO₃. Daraus errechnet sich eine Uranausbeute von ca. 95 %. Der metastabile Bereich für UNH in salpetersauren Lösungen wurde nach der Induktionsmethode ermittelt. Nach dem sprunghaften Absenken der Temperatur bestimmt man die Zeit, die nach Animpfen bis zur ersten visuellen Trübung durch Kristallite vergeht (Lit. 4, 5). Der metastabile Bereich ist zwischen 20° C und -10° C in 6 M HNO₃ mit 0,1 M Uran relativ groß. Dadurch wird die Kontrolle der Kristallisation erleichtert, da sie weitgehend durch sekundäre Keimbildung fortschreitet. Durch den metastabilen Bereich ist die Abkühlkurve für eine bestimmte konstante Kristallwachstumsgeschwindigkeit vorgegeben. Eine typische Abkühlkurve für die UNH-Kristallisation (Ausgangskonzentration U = 500 g/l, HNO₃ = 4 M Kristallisationsgeschwindigkeit 10 g U/Min./l) ist in Abb. 4 gezeigt. Die Korngröße des Produkts liegt

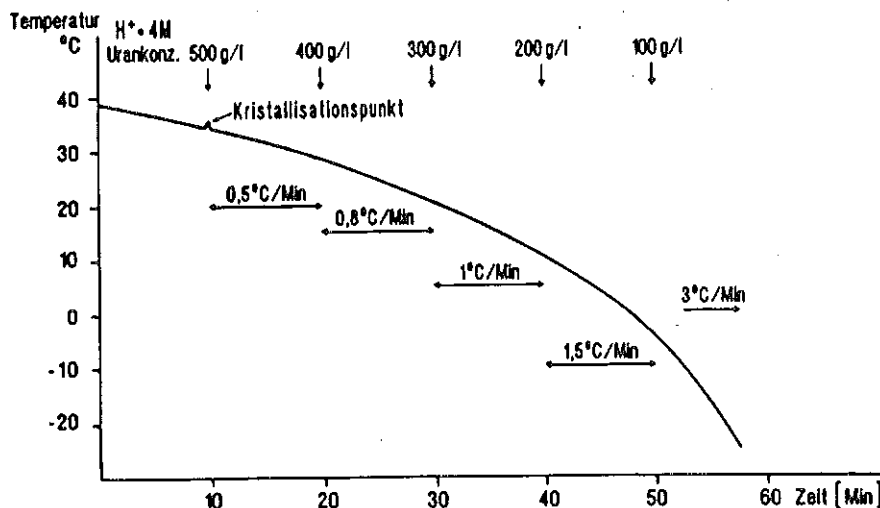


Abb. 4 Abkühlkurve für die UNH-Kristallisation
(Kristallisationsgeschwindigkeit 10g U/Min L)

zwischen 0,1 und 1 mm. Daraus errechnet sich eine Kristallwachstumsgeschwindigkeit von ca. 10^{-7} m/sec. Der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf den Dekontaminationsfaktor ist gering. Erhöht man die Abkühlgeschwindigkeit um den Faktor 5 erhält man sehr feinkörniges Kristallinat ($< 0,1$ mm). Die Dekontaminationsfaktoren sind dann nur halb so groß.

Experimenteller Teil

Simulierte Lösungen

Uranynitratlösungen (1,3 - 2,2 M U; 3 - 8 M HNO₃) wurden mit den in Tab. 1 angegebenen Elementen in verschiedener Konzentration versetzt und radioaktiv markiert oder mit HAW-Lösungen (1:10 verdünnt) getracert. Die Konzentration der Spaltprodukte wurde so gewählt, daß sie realen Prozeßlösungen nach dem 1. Extraktionszyklus in einem PUREX-Prozeß entsprachen. Cäsium wurde als typisches Spaltprodukt bei allen Kristallisationen als ein Standard für die Beurteilung der Reinigunseffektivität eingesetzt.

H																			He							
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Fr	Ra	Ac																								
					Ge	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw								

Tab. 1 Kristallisation, Untersuchte Elemente

Strontium und Barium wurden ausgewählt, weil ihre Nitrate relativ geringe Löslichkeiten aufweisen und deshalb eventuelle Mitfällungen während der Kristallisation zu verminderten Dekontaminationsfaktoren (DF) für diese Elemente führen könnten. Cer, Yttrium und Europium sind typische seltene Erden, die zu einem hohen Anteil zur Spaltproduktaktivität beitragen.

Ruthen und Zirkon können im PUREX-Prozeß gewöhnlich deutlich schlechter vom Uran abgetrennt werden als die anderen Spaltprodukte. Zirkon kommt nur in kurz gekühlten Brennstoffen Bedeutung zu (Kühlzeit < 2 Jahre). Für Brennstoffe mit längeren Kühlzeiten findet man nach dem 1. Extraktionszyklus, daß ca. 80 % der γ -Aktivität dem Ruthen zuzuordnen sind.

Eisen, Chrom, Nickel, Mangan und Cobalt findet man unter den Korrosionsprodukten.

Den Elementen Technetium, Neptunium und Plutonium kommt besonderes Interesse zu, weil sie in mehreren Valenzzuständen vorkommen können und sich deshalb auch während der Kristallisation unterschiedlich verhalten.

Reale Prozeßlösungen

Reale Prozeßlösungen (1 CU, 1 BSP und 1 UC) wurden aus der Anlage MILLI von einer LWR und einer SBR-Kampagne erhalten. Von der WAK konnte Konzentrat 1UC bezogen werden.

Die Uranlösungen wurden durch Einengen und Zusatz von HNO_3 auf die gewünschte Ausgangskonzentration eingestellt (1,3 - 2,2 M U, 3-6 M HNO_3). Für eine möglichst vollständige Abtrennung des Plutoniums muß dieses in den 4 oder 3wertigen Zustand übergeführt werden. Als Reduktionsmittel wurde Nitrit oder Uran(IV) in geringem stöchiometrischem Überschuß der Ausgangslösung zugesetzt.

Versuchsaufbau

Das Kristallisationsgefäß und der jetzige Testaufbau für die geplante Anlage ist in Abb. 5 skizziert. Der Kristaller, ein kühl-

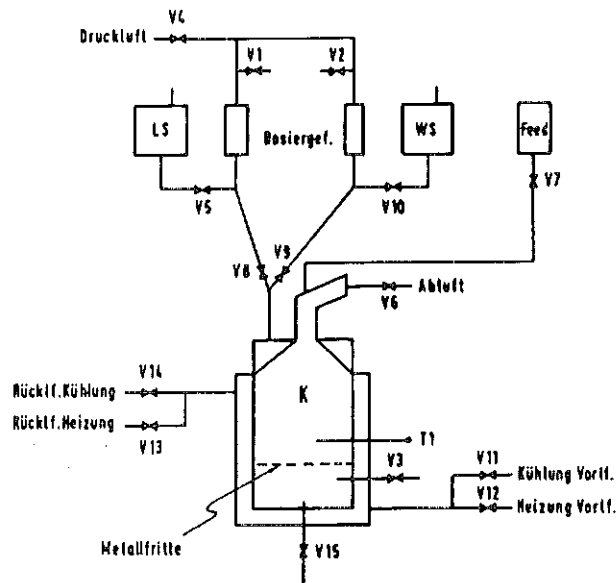


Abb. 5 Fließbild Kristallisation I

und heizbares Doppelmantelgefäß mit einer eingeschweißten Sintermetallplatte (Porenweite 20 µm) ist für ein Batch-Volumen von 0,5 l ausgelegt (Tagesdurchsatz bis 5 kg Uran). Der Kristallisationsablauf und die Steuerung der elektropneumatischen Ventile erfolgt mit Hilfe eines flexiblen Programmes (Stellung und Zeittakt der Ventile, Meßgrößen zur Steuerung und die Anzahl und Folge der Operationen sind frei vorwählbar) über einen Kleinrechner (Siemens PC-16-II).

Nach Befüllen des Kristallers wird die Lösung unter Luftdurchperlung innerhalb 30 - 60 Minuten auf -25°C abgekühlt. Danach wird die Mutterlauge mit Preßluft möglichst vollständig ausgeblasen. Eine oder mehrere Resuspensionswäschen mit vorgekühlter Waschsäure (6 - 8 M HNO_3 , 20 g/l U, UV) folgen um die adhärenzte Mutterlauge von den Kristallen zu entfernen. Die Waschsäure wird über den Kopf des Kristallers durch Düsen mit Druck eingespritzt um an der Wand anhaftende Kristalle abzuwaschen.

Ergebnisse:

Abb. 6 zeigt den Einfluß sukzessiver Resuspensionswäschen auf den Dekontaminationsfaktor für Cäsium. Das Waschflüssigkeitsvolumen entsprach dabei jedesmal einem Bettvolumen der Kristalle. Die Zunahme des DF's mit der Anzahl der Wäschen zeigt, daß ca. 5 - 10 Vol. % der Mutterlauge im Kristallkuchen verbleibt und weniger als 1 % der Verunreinigungen in die Kristalle eingebaut wird.

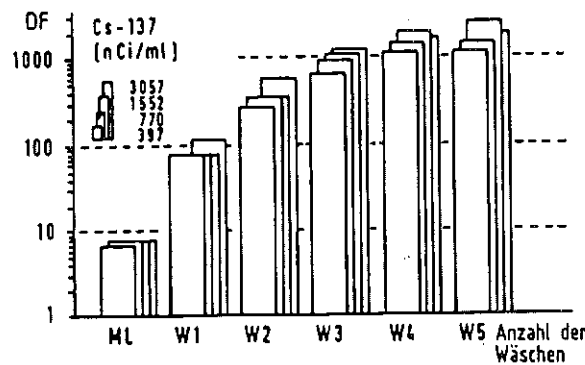


Abb. 6 Dekontaminationsfaktoren für Cs

Die DF's, die bei Kristallisationen von simulierten Prozeßlösungen gefunden wurden, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Alle untersuchten Elemente konnten mit einem Kristallisationsschritt und 3 nachfolgenden Wäschen mit einem $DF > 100$ aus dem UNH entfernt werden.

Die Ergebnisse mit realen Prozeßlösungen sind in Tab. 3 gesammelt.

Die Ausgangslösungen (IUC 300 - 360 g/l U, 5 - 6 M HNO_3 von LWR-Brennstoff 3 % Abbrand, Kühlzeit 2,5 a) für die Uranreinigung wurde mit verdünnter HAW-Lösung getracert und mit hydrazin-stabilisierter U(IV)-Nitratlösung versetzt.

Element	Anzahl der Kristallisationen	Anzahl der Wäschen	DF	Bemerkungen
Cs	1	2	90	
	1	5	1500	
Am	1	5	380	
Ba	1	2	100	
Sr	1	5	1500	
Eu	1	5	700	
Y	1	2	50	
Ru	1	3	200	
	1	5	800	
Zr	1	2	50	
	1	5	500	
Fe	1	5	250	
Mn	1	3	200	
Co	1	2	100	
Pu	1	3	300	mit U(IV)
	2	5	2500	mit U(IV)
Tc	1	5	500	ohne U(IV)
	1	5	750	mit U(IV)

KfK
WCH

Tab. 2 Dekontaminationsfaktoren bei der Kristallisation von UNH-Lösungen

	Nb-95	Zr-95	Ru-106	Cs-137	Ce-144	Sb-125	Np	Pu	Abkühlzeit von 30°C auf -30°C
mit U(IV)	40	22	910	1340	100	280	1660	270	60
	62	24	1190	3060	100	nd	320	240	60
	70	150	450	600	nd	nd	nd	350	60
mit U(IV)	26	26	320	1000	100	nd	900	84	10
ohne U(IV)	67	19	2560	4800	100	nd	—	5	60
	116	25	2400	3400	100	nd	2	4	60

KfK
WCH

Tab. 3 Dekontaminationsfaktoren für reale Prozeßlösungen (1UC) (LWR-Brennstoff 3% Abbrand, Kühlzeit 2,5 a)

Prozeßlösungen nach dem 1. Extraktionszyklus enthalten gewöhnlich Degradationsprodukte des Extraktionsmittels. In einigen Ausgangslösungen waren bis zu 140 mg/l H_3PO_4 und 15 mg/l Monobuthylphosphat (H_2MBP) zugegen. Die DF's für Zr nehmen bei Anwesenheit von H_3PO_4 und H_2MBP ab. Eine Vorreinigung des ICU mit Lewapol (Lit. 6) ist deshalb von Vorteil.

Der Trennfaktor für Plutonium vom Uran lag unter reduzierenden Bedingungen zwischen 200 und 750. Jedoch wurde bei mehreren aufeinander folgenden Kristallisationen eine sukzessive Abnahme des Trennfaktors beobachtet. Wie ergänzende Versuche gezeigt haben ist für die Abnahme des Pu-Trennfaktors nicht die geringe Pu-Konzentration die Ursache. Tab. 4 zeigt einige Pu-Trennfaktoren in Abhängigkeit von der Pu-Konzentration in der Uranlösung. Diese Versuche zeigen, daß die Verminderung des DF's durch Rückkontamination in den Handschuhboxen verursacht wurde.

Konzentration Ausgangslösung ng Pu/g U	Anzahl der Kristallisationen (und Wäschen)	Pu-DF
8 000 000	1. K (2 W)	270
30 000	2. K (2 W)	10
3000	3. K (1 W)	
4500		
Trennung in Handschuhbox		
3000		
4,1	1. K (3 W)	730
1,4	2. K (2 W)	2,9
0,4	3. K (1 W)	3,5
	Gesamt	7400
Trennung im Abzug, Analytik in der Handschuhbox		

Tab. 4 Pu-DF's in Abhängigkeit von der Pu-Konzentration

In Abb. 7 wird der Reinigungseffekt einer Kristallisation mit 3 Wäschen durch den Vergleich der γ -Spektren einer Ausgangslösung (IUC, 300 g/l U, 7 M HNO₃, LWR-Brennstoff aus der WAK) und einem gereinigten Uranprodukt deutlich.

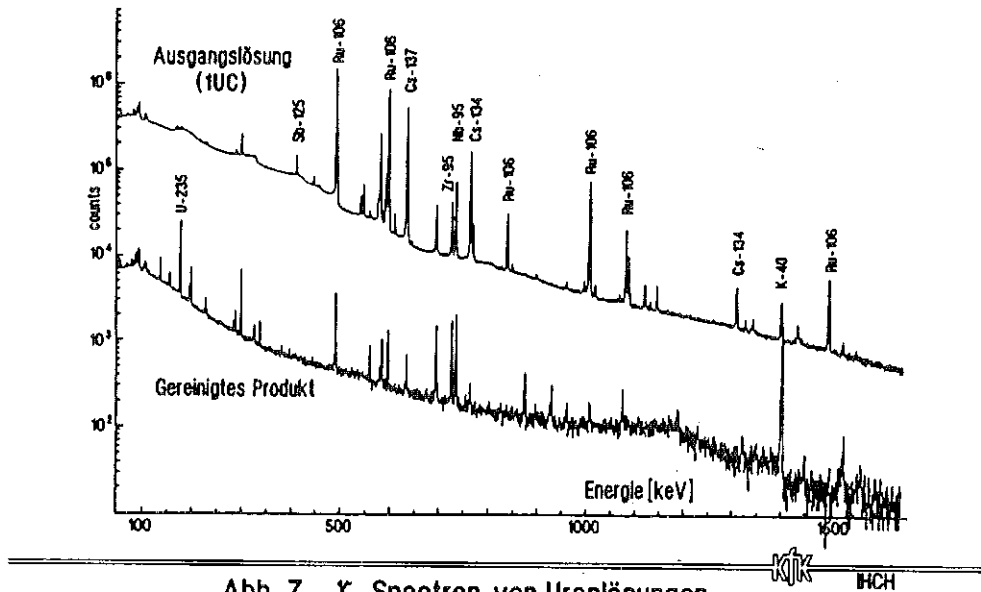


Abb. 7 γ -Spektren von Uranlösungen

Außer für Plutonium werden die Aktivitäts- und Konzentrationsspezifikationen für Uran zur Refabrikation mit einem Kristallisationsschritt erreicht. In Verbindung mit einem verbesserten 1. Extraktionszyklus müßte auch die Spezifikation für Pu im Uran erreichbar sein.

Orientierende Untersuchungen zeigten, daß die Kristallisationsreinigung auch für Plutonylnitrat anwendbar ist. Die DF's für Spalt- und Korrosionsprodukte sind ähnlich groß wie bei der Uranylinitratkristallisation.

Ausblick:

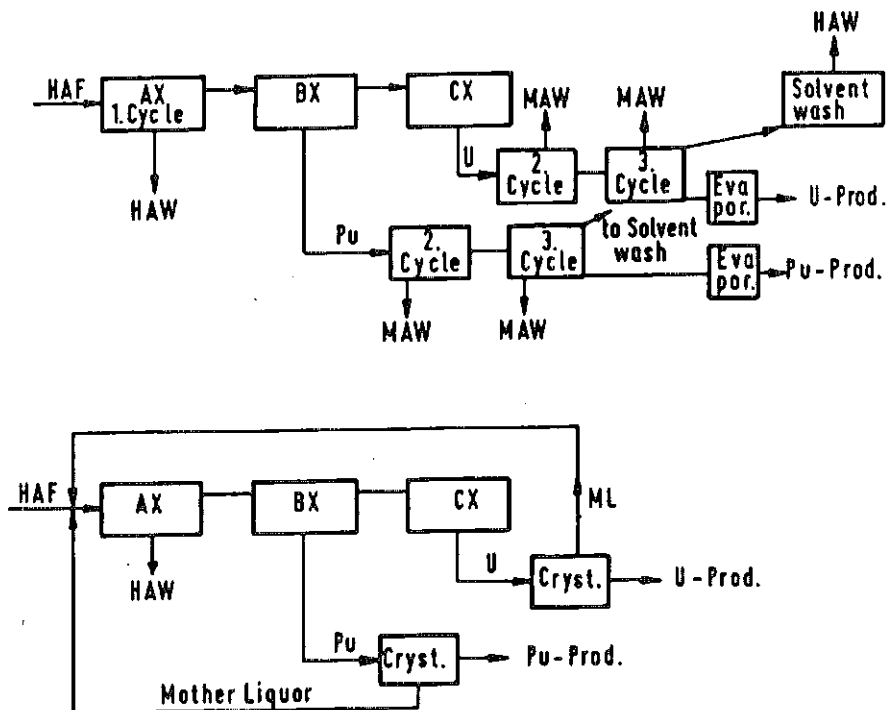
Schon die ersten Versuchsergebnisse im Labormaßstab zeigten, daß der Kristallisationsprozeß zur Reinigung von UNH einfach und mit guten Dekontaminationsfaktoren durchführbar ist. Eine Umsetzung in den Techniksmaßstab ist dadurch gerechtfertigt. Für das Tailend

der Anlage MILLI ist eine Kristallisationsanlage im Aufbau, die die Uranfeinreinigungsschritte ersetzen soll.

Parallel dazu wird eine kontinuierliche Kristallisation (Rührkessel auf der Basis des MSM-Prinzips) für einen Tagesdurchsatz von 50 kg U und kontinuierlicher Gegenstromkristallwäsche erprobt.

Bei der Entwicklung und Verbesserung der Kristallisation für die Wiederaufarbeitung wird in erster Linie eine weitere Vereinfachung des Verfahrens angestrebt. Die Konditionierung der Ausgangslösung (1 CU), die Ausnützung und Kreisführung der Mutterlauge und Waschsäuren sowie Verfahrens- und Fließschemavarianten sind Gegenstand künftiger Untersuchungen.

Der Ersatz der Extraktionsreinigungszyklen im PUREX-Prozeß durch Kristallisation verspricht eine Reihe von Vorteilen. Abb. 8 zeigt den Vergleich von Fließbildern für den konventionellen PUREX-Prozeß und einem vereinfachten Prozeß mit Kristallisation.



KIK IHCH

Abb. 8 Vergleich Purex-Prozeß und vereinfachter Prozeß mit Kristallisation

Im Kristallisationsprozeß werden keine zusätzlichen Abfallströme erzeugt. Dieser Vorteil ergibt sich naturgemäß dadurch, daß nur eine prozeßverträgliche flüssige Phase vorhanden ist. Die Mutterlaugen und Waschlösungen können zur Speiselösung in den 1. Extraktionszyklus zurückgeführt werden. Somit gelangen die Verunreinigungen aus der Feinreinigung letztlich in den HAW. In Zukunft könnte nach einer Codekontamination in einem 1. Extraktionszyklus auch die Trennung von U und Pu mit Hilfe der Kristallisation durchgeführt werden.

Durch die hohen Durchsätze pro Zeiteinheit können die Apparate klein gehalten werden. Kritikalitätssicherheit und geringer Raumbedarf resultieren daraus. Weiterhin ist die Steuerung und Kontrolle der Kristallisation einfach und industriell vielfach erprobt.

Letztlich kann die Kristallisation, ohne weitere Konzentrierung, Endprodukte liefern, wie sie für die Refabrikation von Brennstoff gewünscht werden.

Literaturverzeichnis

- (1) S. Ahrland, K. E. Holmberg
Proceedings of the 3rd International Conference on the
Peaceful Uses of Atomic Energy
Geneva, 31. Aug.- 9. Sept. 1964, Vol. 10
- (2) H. Th. Christensen, K. E. Holmberg
Nukleonik II (1968) 169
- (3) J. C. Taylor, M. H. Mueller
Acta Cryst. 19 (1965) 536
- (4) D. Seifert
Verfahrenstechnik 10 (1976) 518
- (5) J. Nyvlt, R. Rychly et. al.
J. of Crystal Growth 6 (1970) 151
- (6) J. Schön, W. Ochsenfeld
KfK-Nachrichten 14 (1982) 148

Filterentwicklung und -erprobung einschließlich der Fernbedienungseinrichtungen

K.Jannakos, H.J.Becka, W.Legner, H.Mock, G.Potgeter, A.Scherer, IT
J.Furrer, A.Linek, LAF II

1. Allgemeines

Im KfK werden im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) Entwicklungsarbeiten durchgeführt zur Reinigung von radioaktiven Prozeßabgasen, die bei der WA von bestrahlten Reaktorbrannelementen entstehen. Diese Arbeiten wurden gemeinsam von der Hauptabteilung Ingenieurtechnik und dem LAF II durchgeführt, wobei IT für die technischen und LAF für die experimentellen Arbeiten zuständig war.

Bei meinem Vortrag werde ich mich auf die ingenieurtechnischen Entwicklungsarbeiten beschränken und nur vereinzelt auch Abscheidefaktoren für die Filter angeben.

IT hat mit den entsprechenden Entwicklungsarbeiten 1974 begonnen, wobei damals das Ziel war ein fernbedienbares Jodfilter zu entwickeln. Dieses Ziel wurde im Laufe der Entwicklung mehrfach erweitert, so daß es seit ca. 1977 heißt:

- Entwicklung, Bau und Erprobung von fernbedienbaren Filterkomponenten einschließlich der entsprechenden Hantierungseinrichtungen zur Reinigung von WA-Prozeßabgasen durch Rückhaltung der Naß- und Trockenaerosole sowie des Jods.
- Bau der entsprechenden prototypischen Abgasreinigungsanlagen zur Erprobung der entwickelten Komponenten.

2. Stand der Arbeiten

2.1 Fernbedienbares Filtergehäuse

Im Laufe der Entwicklungsarbeiten sind für allgemeine sowie auch spezielle Anwendungsmöglichkeiten drei verschiedene Filtergehäuse-Generationen entwickelt und erprobt worden. Der Unterschied zwischen ihnen ist hauptsächlich durch die verschiedenen Fernhantierungs- und Instandhaltungskonzepte begrün-

det, die, je nach Stadium der entsprechenden Entwicklungsarbeiten, für die jeweilige Filterzelle zugrundegelegt wurden. Die Funktionsweise des Filtergehäuses sowie der Filterwechselfvorgang sind für alle drei Filtergehäuse-Generationen gleich. In ①, ② und ③ ist darüber ausführlich berichtet worden.

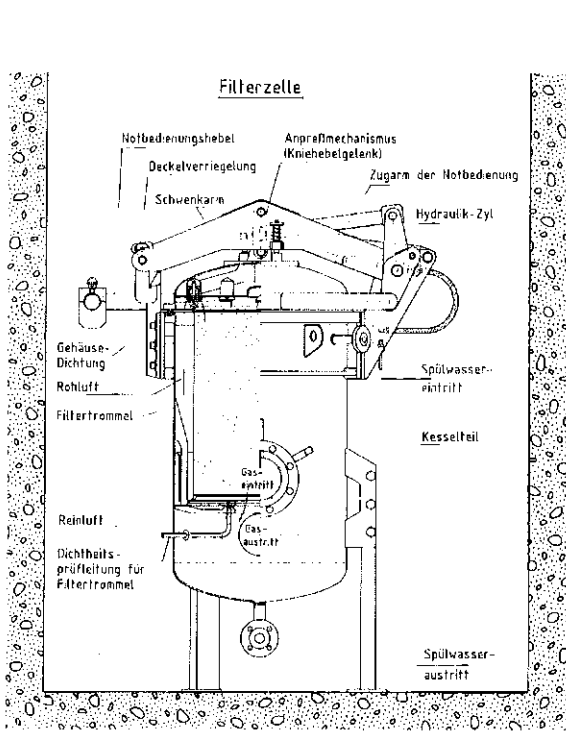


Abb. 1 Fernbedienbares Filtergehäuse mit Jodfiltertrommel (stehende Ausführung)

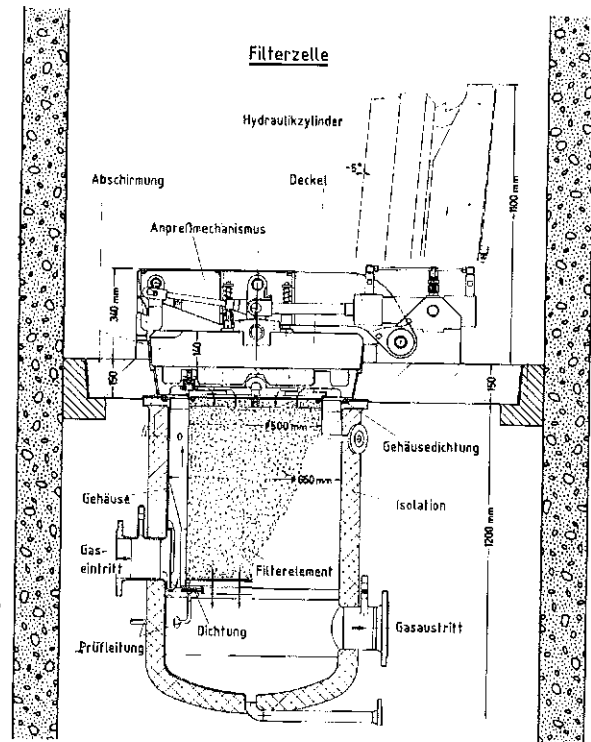


Abb. 2 Fernbedienbares Filtergehäuse

Die 1. Filtergehäuse-Generation (Abb. 1) ist so ausgelegt, daß beim Versagen der Deckelmechanik, der Deckel über einen Nothebel mit Hilfe des Krans geöffnet und geschlossen werden kann (ohne Verriegelung). Nach Ausbau des beladenen Filtereinsatzes und Reinigung der Gehäuseinnenflächen kann mit Vollschutzkleidung vor Ort eine Reparatur der Deckelmechanik vorgenommen oder der Deckel vom Gehäuse abmontiert und außerhalb der Filterzelle repariert werden. Diese Gehäusekonstruktion eignet sich besonders für kleine Filteranlagen, die zum Betreten der Filterzelle gereinigt und außer Betrieb gesetzt werden können.

Die 1. Filtergehäuse-Generation ist seit 1978 mit Jod- und Schwebstofffiltereinsätzen (3 Filter) im kalten Versuchsbetrieb und bisher ausreichend erprobt. Die Abgasdaten (Temperatur, Druck, Jod- und NO_x-Anteile, Aerosole,

Dampf), die zur Erprobung der Filter zugrundegelegt wurden, waren weitgehend gleich denen, die beim Auflöserabgas einer WAA erwartet werden.

Gehäuse dieser Bauart sind mit HEPA- und Faserpaketfilter seit 1984 in der Anlage PAMELA (Vitrification Pilot Plant für HLLW), die 1985 in heißen Betrieb ging, eingesetzt worden. Nach Angaben des Betreibers DWK haben sie bis jetzt bei einem hohen Dekontaminationsfaktor (Faserpaketfilter = $3 \cdot 10^3$, zwei hintereinander geschaltete HEPA-Filter $\geq 10^5$) gut funktioniert.

Aufgrund der einfachen Bedienung des Filtergehäuses sind bei den seit 1978 gebauten und im Versuchsbetrieb befindlichen Filtergehäusen bis jetzt keine Bedienungsfehler vorgekommen. Verschleiß- und Korrosionserscheinungen sind nicht sichtbar, obwohl die Filtergehäuse aus dem üblichen Edelstahlwerkstoff Nr. 1.4541 gebaut sind. Die Gehäusedichtung besteht aus einer NO_x -, dampf- und HNO_3 -beständigen Silikonmischung. Nach der anfänglich bleibenden Verformung der Dichtung (ca. 5 %) sind keine weiteren Veränderungen festgestellt worden. Die Entwicklung und Erprobung dieses Gehäusetyps ist abgeschlossen.

Bei der 2. Filtergehäuse-Generation (Abb. 2), die für einen speziellen Fall entwickelt wurde, ist der Kesselteil des Filtergehäuses am Filterzellenboden befestigt. Der Filterzellenboden ist als Abschirmung ausgeführt, so daß die aus den Gasleitungen und beladenen Filtern ausgehende Strahlung ausreichend geschwächt wird, um Arbeiten in der Filterzelle durchführen zu können. Aus diesem Grund ist auch der Filtergehäusedeckel, der am Zellenboden installiert ist, mit einer Abschirmung in gleicher Dicke wie der Zellenboden versehen. Notbedienungseinrichtungen, wie bei der 1. Gehäusegeneration entfallen, da die Filterzelle zur Durchführung von Reparaturarbeiten vom Personal mit Vollschutzkleidung betreten werden kann. Diese Filterausführung ist seit 1980 in Erprobung und ist mit den gleichen Abgasdaten wie bei der 1. Filtergeneration erprobt worden (2 Filter). Bezüglich Filterbedienung, Korrosion, Verschleiß, Abscheidegrad und Zuverlässigkeit wurde gegenüber der 1. Filtergehäuse-Generation kein Unterschied festgestellt. Die Entwicklung und Erprobung dieses Gehäusetyps ist ebenfalls abgeschlossen.

Mit diesem Gehäusetypp wird die neue Abgasreinigung der WAK ausgestattet.

Bei der 3. Gehäusegeneration (Abb. 3) sind der Deckel und der Hydraulikzylinder entsprechend der Entwicklung der Hantierungstechnik für die deutsche WAA so konstruiert, daß sie beim Versagen fernbedient ausgewechselt werden können. Hierfür sind als Bestandteil der Ausrüstung der Filterzelle ein Kran und

ein Schwerlastmanipulator erforderlich. Diese Ausrüstung ist angemessen für Filterzellen mit einer großen Zahl von Filtergehäusen.

Die 3. Filtergehäuse-Generation ist seit Anfang 1986 in Erprobung. Es wurde hauptsächlich die Fernhandhabung erprobt, da der Anpreßmechanismus und das Filtergehäuse bei der 1. und 2. Generation bereits ausreichend erprobt wurden.

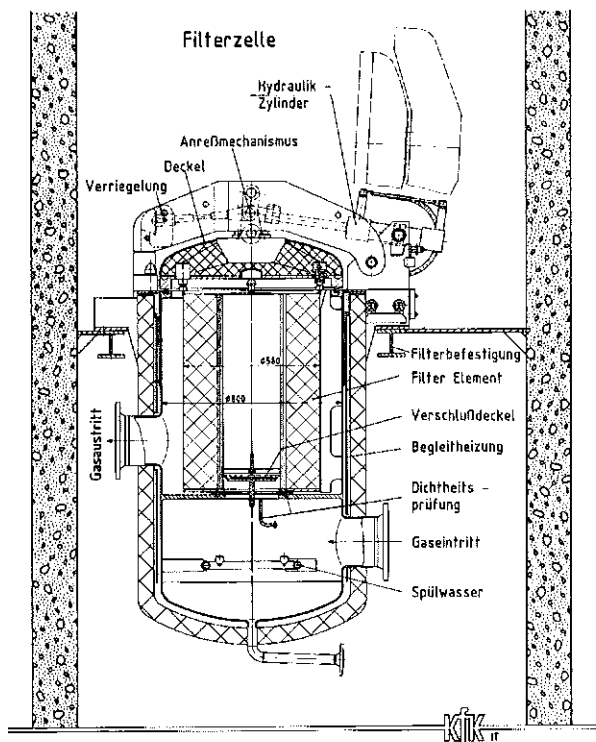


Abb. 3 Fernbedienbares Filtergehäuse mit HEPA Filter

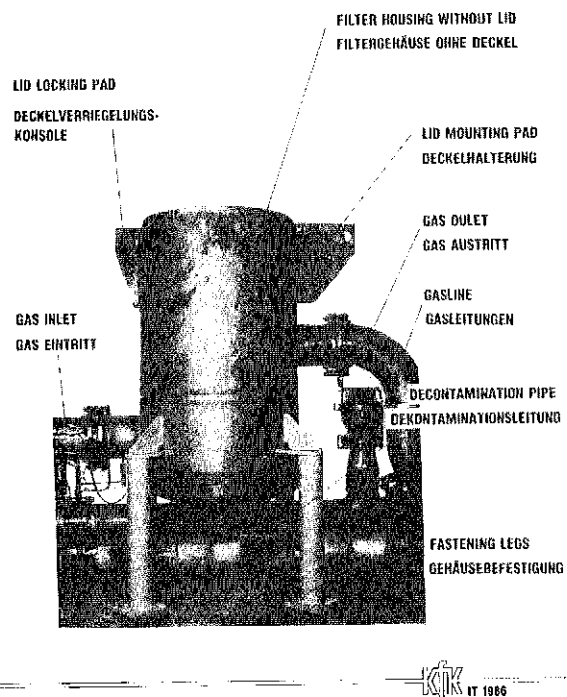


FIG. 4

FILTER HOUSING INSTALLATION
INSTALLATION DES FILTERGEHÄUSES

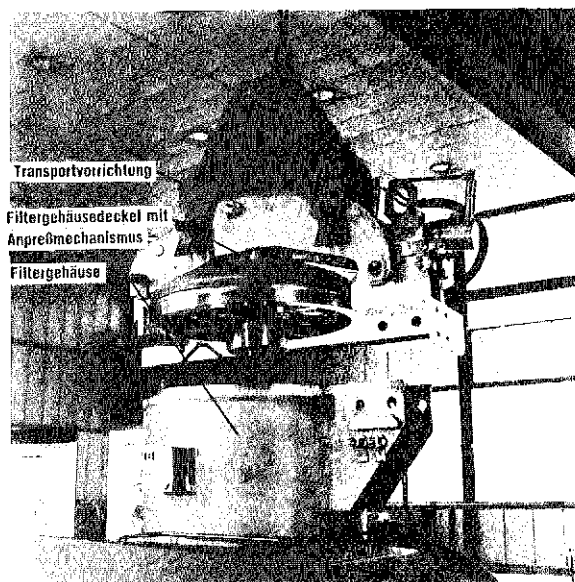
In verschiedenen Veröffentlichungen /2/, /3/ ist über die Funktion und Fernbedienbarkeit des Filtergehäuses berichtet worden. In diesem Bericht wird kurz das erprobte Konzept zur Instandhaltung und Reparatur des Filtergehäuses angegeben. Dieses basiert auf der Notwendigkeit, defekte Teile am Filtergehäuse fernbedient auswechseln zu können. Um dies optimal zu erreichen, wurde das Filtergehäuse mit zwei Hauptteilen, nämlich dem Kessel und dem Deckel konzipiert, die miteinander nur durch zwei für fernbediente Handhabung ge-

eignete Befestigungsbolzen verbunden werden. Der Kessel (Abb. 4) besteht aus nicht beweglichen Teilen und ist mit dem Rohrleitungssystem fest verbunden z.B. verschweißt. Die Lebensdauer des Kessels ist gleichzusetzen mit der Lebensdauer der entsprechenden Abgas-Rohrleitungen.

Am Kessel sind die Dichtungen zwischen Kessel und Deckel und die Kesselbegleitheizung installiert. Als betriebsmäßige Instandhaltungsarbeiten am Kessel sind geplant:

- das Auswechseln der Kesseldichtung und
- das Auswechseln der Kesselbegleitheizung.

Reparaturen an Kessel und Rohrleitungen sind nicht als betriebsmäßige Instandhaltungsarbeiten geplant. Sollten Schäden, z.B. Korrosionsschäden, an den genannten Komponenten auftreten - damit wird bei Einhaltung der Betriebsbedingungen innerhalb der Lebensdauer einer Anlage nicht gerechnet - müssen Kessel und Rohrleitungen mit der Zellenausrüstung oder mit Sonderwerkzeugen, die nicht Gegenstand dieses Berichtes sind, notfalls sogar nach Dekontamination durch Vor-Ort-Einsatz ausgewechselt werden.



Kfz IT 1987

ABB.: 5 **FILTERGEHÄUSE**
FERNBEDIENTES AUSWECHSELN DES DECKELS

Der Filtergehäusedeckel (Abb. 5) hängt am Anpreßmechanismus. Anpreßmechanismus und Deckel bilden eine Einheit. Beim Ausfall eines Teils dieser Einheit kann dieser betriebsmäßig in kurzer Zeit fernbedient ausgewechselt werden.

Das Filtergehäuse der 3. Generation ist seit Anfang 1986 kalt in Erprobung. Es wurde hauptsächlich die Fernbedienung erprobt, da der Anpreßmechanismus, sowie Korrosions- und Verschleißfestigkeit von Gehäuseteilen bei der 1. und 2. Generation bereits ausreichend untersucht wurden (siehe ② und ③).

Dieser Gehäusotyp ist eingeplant für die deutsche Wiederaufarbeitungsanlage WAW und die Japanische JNFS-Anlage. Sowohl in Deutschland als auch in Japan sind von KfK Lizenzen für die Lieferung aller Gehäusetypern vergeben worden.

2.2 Filtereinsätze

Die nachstehend aufgeführten Filtereinsätze zur Rückhaltung von trockenen Schwebstoffen, Naßaerosolen und Jod haben zylindrische Form und einheitliche Abmessungen, und zwar Durchmesser 580 mm und Höhe 900 mm und sind passend für die Endlagerung in den 400 l-Abfallfässer.

2.2.1 Filtereinsatz für trockene Schwebstoffe (HEPA)

Zur Rückhaltung von trockenen Schwebstoffen aus dem Abgas der WA wurde der Polygon-Filtereinsatz entwickelt (Abb. 6). Der Einsatz ist geeignet für Gasströme bis zu $\dot{V}_N = 2000 \text{ m}^3/\text{h}$ und ist seit 1986 in Erprobung.

Er ist gegen Beschädigung des Filterpapiers von außen mit einem Gitter gesichert. Um das Abfallvolumen zu reduzieren, können die verbrauchten Filtereinsätze bis zu 1/4 ihrer ursprünglichen Höhe bei gleichem Durchmesser zusammengepreßt werden. Die zusammengepreßten Filtereinsätze werden in einem 400 l-Abfallfaß einbetoniert (Abb. 7). Es können bis zu vier Filtereinsätze in einem Abfallfaß einbetoniert werden.

2.2.2 Filtereinsätze für Naßaerosole

Zur Rückhaltung von Aerosolen sind die folgenden Filtereinsätze entwickelt worden (Abb. 8):

- "Single Annular Filter", max. Gasdurchsatz ca. $250 \text{ m}^3/\text{h}$
- "Double Annular Filter", max. Gasdurchsatz ca. $450 \text{ m}^3/\text{h}$
- "Star-Shaped Filter", max. Gasdurchsatz ca. $450 \text{ m}^3/\text{h}$

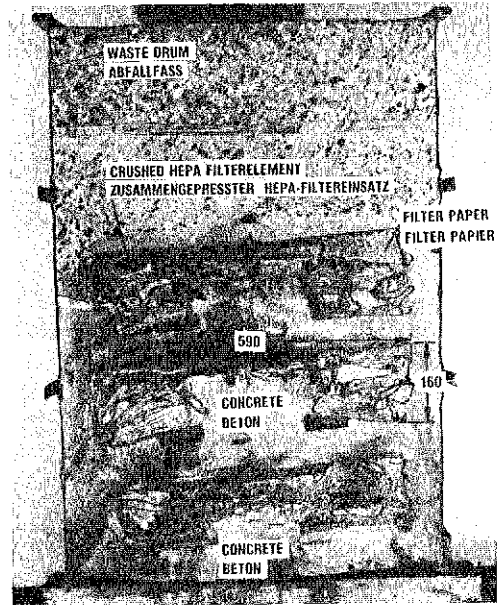
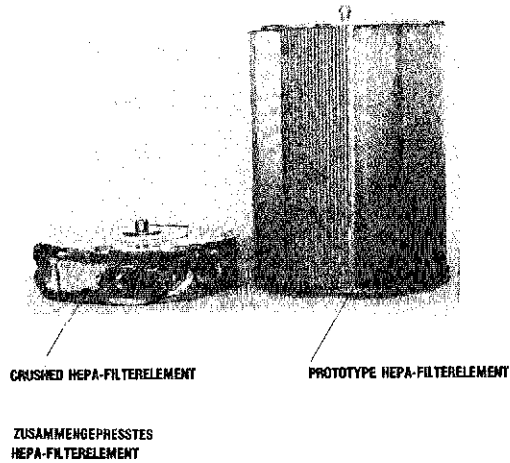


FIG.: 6

POLYGONAL-FILTER ELEMENT (HEPA)

FIG. 7 : CONCRETE EMBEDDED CONSUMED FILTERELEMENTS
EINBETONIERTE VERBRAUCHTE FILTEREINSÄTZE

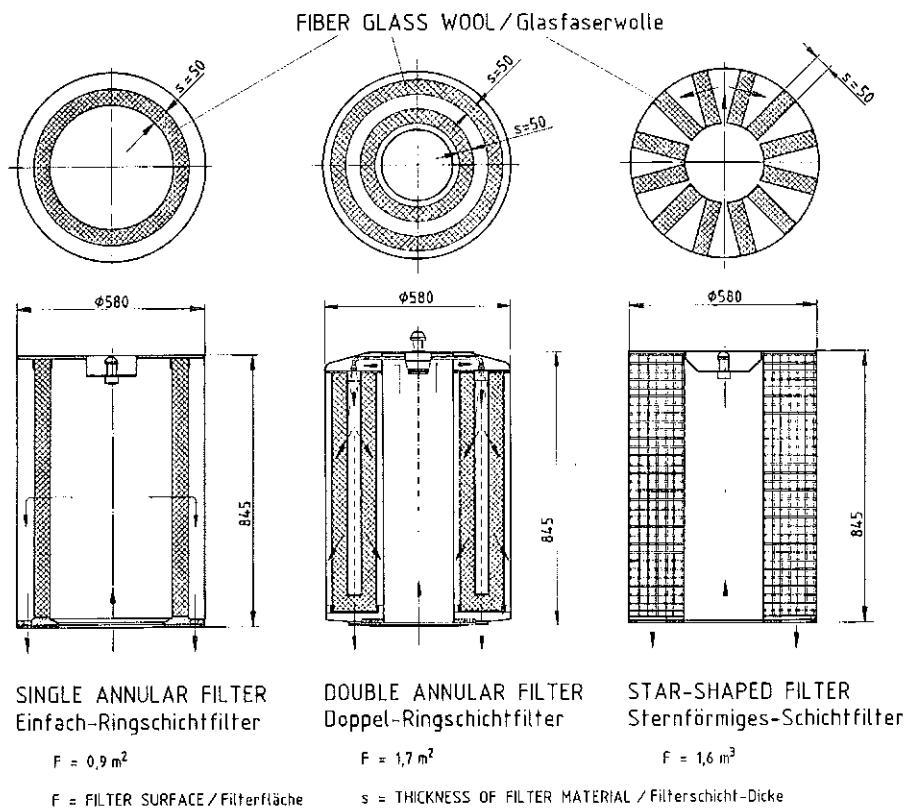


FIG. 8 : PACKED FIBER MIST ELIMINATOR / Faserpaketfilter

Die Entwicklung und Erprobung des "Single Annular Filters" ist abgeschlossen. Der "Double Annular Filter" befindet sich in Erprobung. Die Erprobung des "Star-Shaped Filters" ist zugunsten des "Double Annular Filters" zurückgestellt.

2.3.3 Filteinsätze für Jod

Es sind zwei Filtereinsätze zur Rückhaltung des Jods mit dem Jodsorptionsmaterial AC 6120 entwickelt und erprobt worden, nämlich das Trommel- und das Ringschichtfilter. Das Trommelfilter ist für Gasströme bis zu $\dot{V}_N = 250 \text{ m}^3/\text{h}$ geeignet, das Ringschichtfilter bis zu $\dot{V}_N = 500 \text{ m}^3/\text{h}$.

Die Abb. 9 zeigt das Trommel- und das Ringschichtfilter.

3. Fernbedienungseinrichtungen

Die mit den genannten Filtern zu reinigenden Prozeßabgase wie z.B. das Auflöserabgas sind mit einem hohen Anteil von radioaktiven Aerosolen und Jod behaftet. Die zur Reinigung solcher Abgase entwickelten Filter sind weitgehend wartungsfrei und können fernbedient werden. Die Fernbedienung ist nicht nur für das Auswechseln der beladenen Filtereinsätze ausgelegt, sondern auch für das Ersetzen von defekten Teilen an den Filtern. Die Filter werden deshalb in einer Filterzelle installiert, die zur Durchführung der erwähnten Arbeiten (Filterwechsel, Filterreparatur) mit den entsprechenden Einrichtungen wie Manipulator, Kran, Transportvorrichtungen, Schleuse, Kompaktierungs-

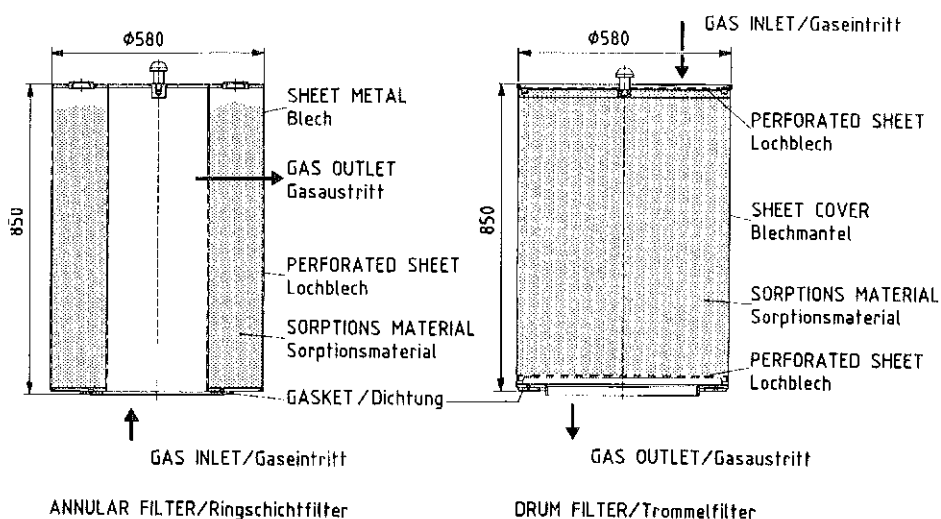


Fig. 9 : IODINE FILTER ELEMENTS / Jodfiltereinsätze

und Verschraubungseinrichtungen usw. ausgestattet sein sollte. Die Kompaktierungs- und Verschraubungseinrichtungen können auch außerhalb des Bereichs der Filterzelle installiert werden.

Die Abb. 10 zeigt ein mögliches Konzept für eine Filterzelle.

Im KfK sind für den Bau einer Filterzelle nach dem angegebenen Konzept alle nicht am Markt erhältlichen Komponenten im Rahmen der PWA-Arbeiten entwickelt, gebaut und weitgehend auch erprobt worden. Diese sind hauptsächlich:

- die fernbedienbaren Filter (darüber ist bereits berichtet worden)
- die fernbedienbaren Schleusen
- die Kompaktierungsvorrichtung und
- die Transport- und Fernbedienungseinrichtungen mit den entsprechenden Werkzeugen.

Über die o.g. Komponenten sowie die bisherigen Erfahrungen mit diesen wird anschließend im einzelnen kurz berichtet.

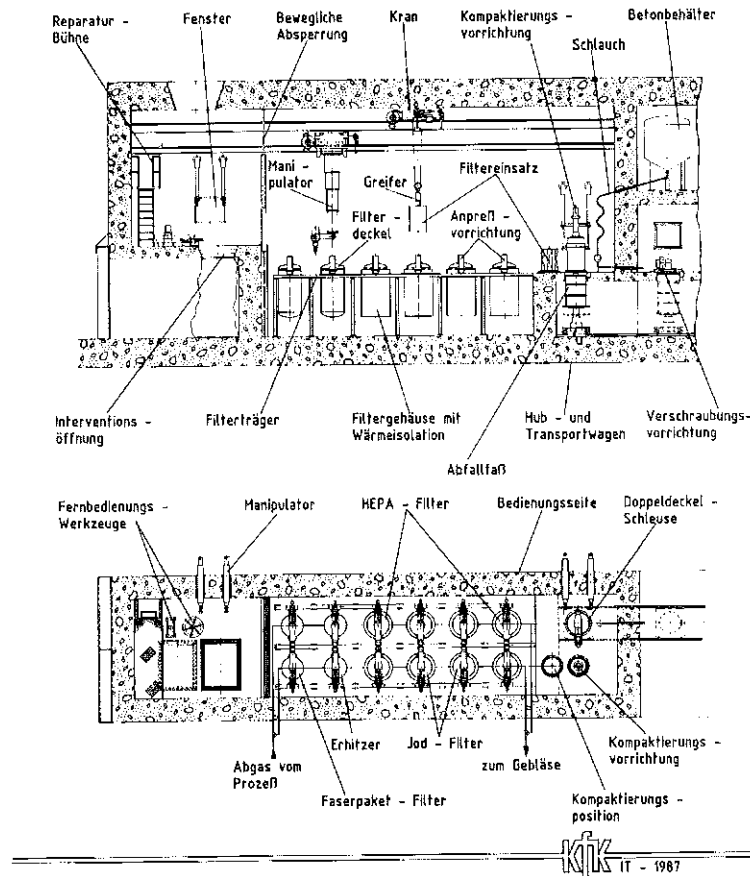


Abb. 10 Filterzelle

3.1 Filterzellen-Schleuse

Für das Einschleusen der neuen und das Ausschleusen der verbrauchten Filtereinsätze werden fernbedienbare Doppeldeckelschleusen vorgeschlagen. Eine Doppeldeckelschleuse besteht aus einem am Zellenboden installierten Schleusendeckel mit dem entsprechenden Antrieb zum öffnen und dicht schließen der Zellenöffnung und einem Zwischendeckel, der pro Schleusvorgang nur einmal verwendet wird.

In KfK sind die nachfolgend angegebenen zwei Schleusentypen entwickelt worden:

- **MMB-Schleuse** (magnetomemechanisch betätigte Schleuse)

Diese wird mechanisch von außerhalb der Filterzelle geöffnet und dicht geschlossen. Der Zwischendeckel haftet elektromagnetisch am Schleusendeckel und wird mechanisch ver- und entriegelt. Dieser Schleusentyp ist seit 1978 in der PASSAT-Anlage in Erprobung.

- **HB-Schleuse** (hydraulisch betätigte Schleuse)

Diese hat den gleichen Mechanismus und hydraulischen Antrieb zum öffnen und dicht schließen des Schleusendeckels wie der Filtergehäusedeckel. Der Zwischendeckel wird mit dem erwähnten hydraulischen Antrieb am Schleusendeckel an- und abgekoppelt. Die Erprobung des Mechanismus wurde im Rahmen der Filtereintwicklung durchgeführt, die Erprobung der An- und Abkopplung des Zwischendeckels ist noch nicht erfolgt.

3.2 Kompaktierungsvorrichtung (Abb. 11)

Wie bereits erwähnt, sollen die Schwebstofffilter zur Reduzierung des Abfallvolumens zusammengedrückt werden. Hierfür ist eine fernbedienbare Kompaktierungsvorrichtung entwickelt und erprobt worden. Die Zusammenpressung erfolgt hydraulisch. Das hydraulische System ist außerhalb der Filterzelle installiert. Die Durchführung der erforderlichen Arbeitsschritte erfolgt fernbedient mit dem Zellenkran bzw. der Hydraulikanlage.

3.3 Transportvorrichtungen

3.3.1 Kran

Zum Transport der Filtereinsätze, Ersatzteile und Werkzeuge innerhalb der Filterzelle wird ein Kran, ausgerüstet mit einem Standard-Greifer verwendet.

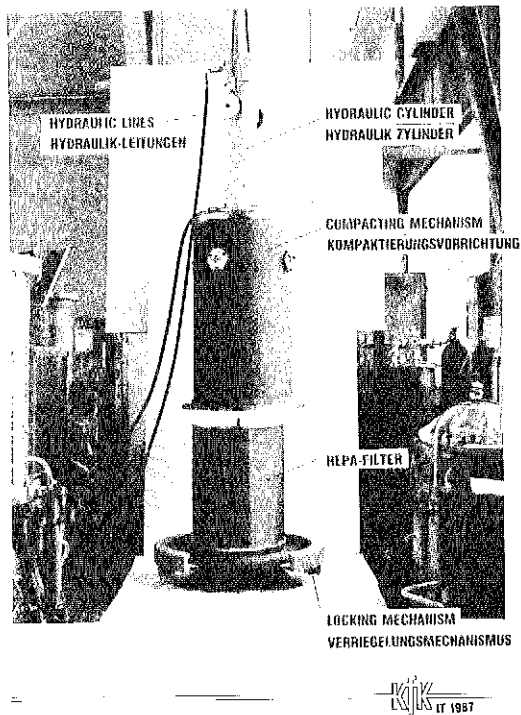


FIG. **COMPACTING MECHANISM IN OPERATION**
KOMPAKTIERUNGS-VORRICHTUNG IN BETRIEB

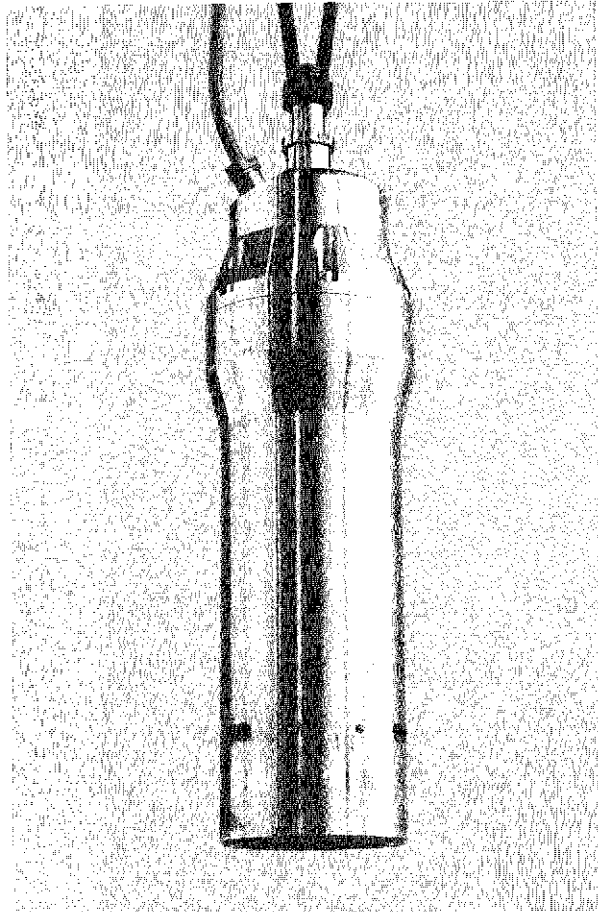


Abb. 12: Standard-Greifer

Abb. 11: Kompaktierungs-Vorrichtung
in Betrieb

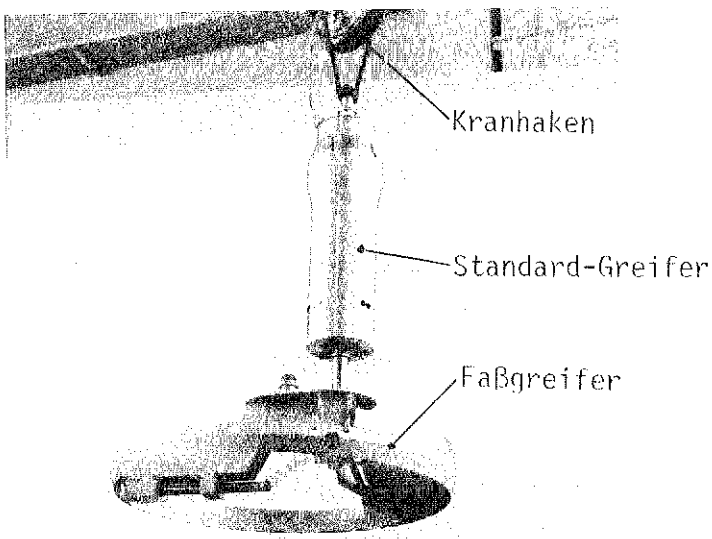


Abb. 13: Kombination Standard-/
Faßgreifer

Der Kran kann am Markt bezogen werden. Es wird empfohlen, daß der Kran mit Doppelantrieben ausgerüstet ist.

3.3.2 Standard-Greifer (Abb. 12)

Der Greifer wird anstatt des Lasthakens an der Unterflasche des Krans installiert. Er arbeitet mit Hilfsenergie. Während des Transportes sind die Klauen verriegelt, so daß ein Herabfallen der transportierten Teile, auch bei Fehlbedienung, nicht möglich ist. Die zu transportierenden Teile müssen mit einem Ankoppelstück versehen sein, an dem der Greifer mit seinen Klauen angekoppelt werden kann.

Vorteile des Standard-Greifers bei fernbedienten Arbeiten:

- **Automatische Signalisierung** beim

- Aufliegen auf den zu transportierenden Teilen
- Ankoppeln (Klauen zu)
- Abkoppeln (Klauen auf)

- **Sicherheit**

Ein Anheben des Standard-Greifers ist durch eine elektrische Schaltung nur dann möglich, wenn alle Klauen gefaßt haben und in dieser Stellung auch verriegelt sind.

- **Bedienung**

Das Ankoppeln an den zu transportierenden Teilen erfolgt ohne Hilfsvorrichtung. Eine optische Beobachtung der Arbeiten ist nicht erforderlich, wenn die anzukoppelnden Komponenten auf eine Genauigkeit von ± 15 mm angesteuert werden können.

- **Notbedienung**

Beim Ausfall der Spannung bleiben die Klauen in Stellung Zu. Sie können jedoch, um die zu transportierenden Teile abkoppeln zu können, wenn sie abgesetzt sind in der Position der Schleuse mit einem einfachen Handmanipulator entriegelt und geöffnet werden.

Der Standard-Greifer wird seit 1978 an der Filterzelle der PASSAT-Anlage erprobt. Er hat bis jetzt stets einwandfrei funktioniert.

3.3.2 Faßgreifer

Der Faßgreifer ist speziell zum Transport von Fässern innerhalb und außerhalb der Filterzelle wie z.B. Abfallfässer konstruiert worden. Die zu transportierenden Fässer müssen zum Ankoppeln des Faßgreifers am Deckel bzw. am oberen Faßrand mit einem kreisförmigen Winkelrand versehen sein.

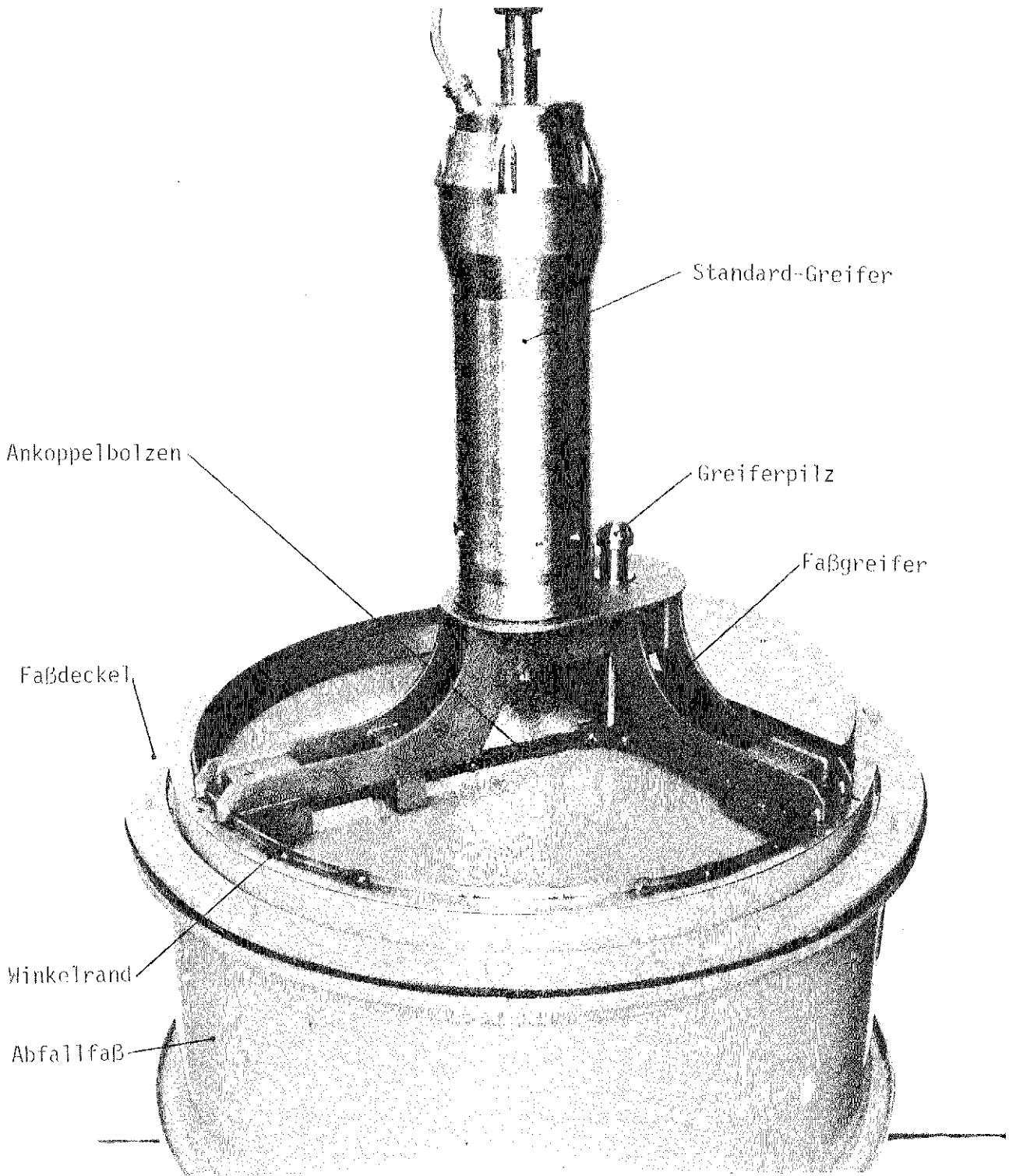


Abb. 14: Fernbedienter Transport eines Abfallfasses

Der Faßgreifer arbeitet ohne Hilfsenergie. Er kann sowohl direkt am Kran über entsprechende Ösen oder indirekt über den Standardgreifer, wie in der Abb. 13 gezeigt wird, angeschlossen werden.

Der Faßgreifer ist mit zwei Ankoppelpilzen bzw. Ankoppelösen versehen, die zum Transport des leeren bzw. beladenen Faßgreifers verwendet werden.

Die Ankopplung des Faßgreifers an das zu transportierende Faß erfolgt über drei Rundbolzen, die im Winkelrand des Fasses eingreifen, Abb. 14. Beim Transport des beladenen Faßgreifers sind die Bolzen durch ihre Position und auch durch die Stellung des zweiten Ankoppelpilzes verriegelt und können nicht entkoppelt werden.

Die Abb. 15 zeigt den Transport des Zwischenfasses, das innerhalb der Filterzelle verwendet wird. Der Greifer kann bis zu einer Abweichung seiner Achse von ca. 50 mm gegenüber der Achse des anzukoppelnden Fasses noch eingeführt und angekoppelt werden. Das gezeigte Muster ist für 1 t Hebegewicht ausgelegt.

Sowohl der Faß- als auch der Standard-Greifer sind für die Wiederaufarbeitungsanlagen WAW in Deutschland und JNFS in Japan eingeplant.

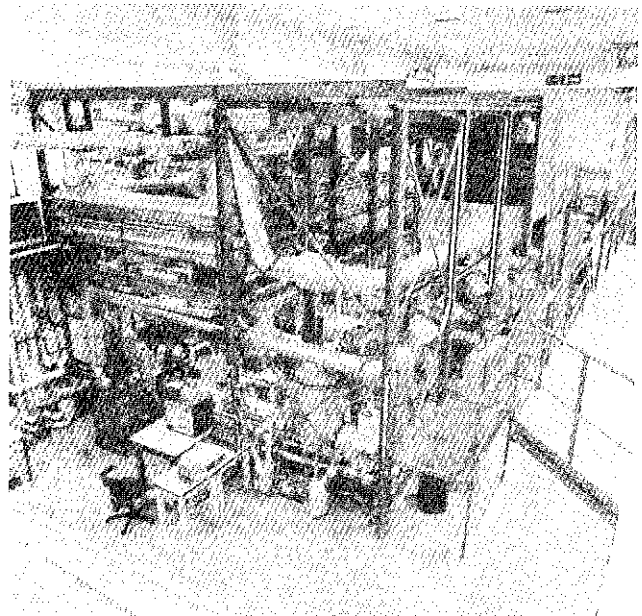
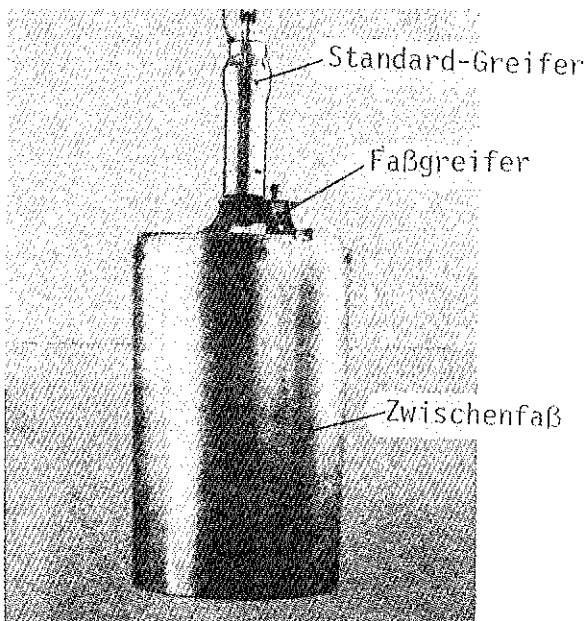


Abb. 15: Fernbedienter Transport eines Zwischenfasses

Abb. 16: Anlage PASSAT

4. Bau und Erprobung von prototypischen Abgasreinigungsanlagen

Zur Erprobung der entwickelten Komponenten und des gewählten Konzepts zur Reinigung von Prozeßabgasen aus der WA wurden die im LAF II aufgestellten Anlagen PASSAT, Abb. 16 und WÄSCHE, Abb. 17 sowie die im IT aufgestellte Anlage REFIFI, Abb. 18 geplant, beschafft und in Betrieb genommen.

Ziele und Konzeption der Anlagen WÄSCHE und PASSAT sind in anderen Veröffentlichungen (4) (5) und Primärberichten angegeben und werden hier nicht näher erläutert. Die Anlage REFIFI (Remotely Operated and Maintained Filterhousing and Filterelements) ist eine einfache Anlage zur Erprobung der für die Filter entwickelten Fernbedienung sowie zur Feststellung der mechanischen Eigenschaften und zur Optimierung der Konstruktion der Filtereinsätze.

5. Zukunftsarbeiten auf dem Gebiet der Abgasreinigung

IT wird sich bezüglich der Weiterentwicklung der Filterkomponenten gemäß dem F+E-Programm auch in den nächsten Jahren mit der mechanischen Erprobung und Optimierung der Filtereinsätze und der Fernbedienungseinrichtungen befassen.

Im Anlagenbau ist innerhalb der nächsten zwei Jahre die Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage JATEMA (Joddesorptionsanlage im technischen Maßstab) geplant. Diese soll zur Erprobung der Joddesorption aus der Auflöser-Brennstofflösung im Anschluß an den Auflösevorgang dienen.

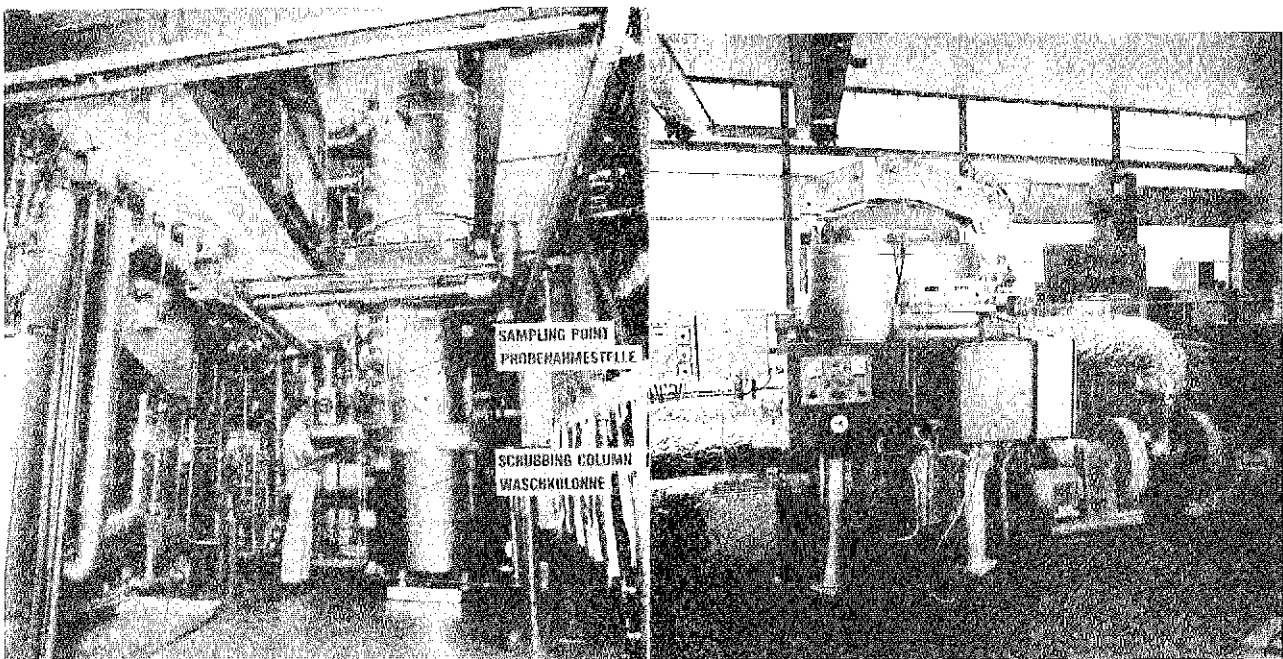


Abb. 17: Anlage WÄSCHE

Abb. 18: Anlage REFIFI

Zitierte Veröffentlichungen

- /1/ K.Jannakos, W.Lange, G.Potgeter, J.Furrer, J.Wilhelm;
"Selected Solutions and Design Features from the Design of Remotely Handled Filters and the Technology of Remote Filter Handling. Previous Operating Experience with these Components in the PASSAT Facility".
Proceedings of the 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
Vol. 1, 317 (1980)
- /2/ K.Jannakos, H.J.Becka, G.Potgeter, J.Furrer;
Development at the Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK) of Remotely Operated Filter Housings and Filter Elements for Reprocessing Plants,
Proceedings of the 19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference,
Vol. 1, 426 (1986)
- /3/ K.Jannakos, H.J.Becka, G.Potgeter, J.Furrer;
Concept of a Remotely Handled Filter Cell for Reprocessing Plants Including Development and Testing of the Corresponding Filters and Remote Handling Devices;
Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management,
Vol. 3, 1165 (1987)
- /4/ Furrer, J., Wilhelm, J.G., Jannakos, K.;
"Aerosol and Iodine Removal System for the Dissolver Offgas in a Large Fuel Reprocessing Plant,"
Proceedings of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
Vol. 1, 494 (1978)
- /5/ Jannakos, K. et al., Furrer J., Wilhelm, J.G.;
"PASSAT - eine prototypische Abgasfilteranlage. Beschreibung und bisherige Betriebserfahrungen,"
KfK-Nachrichten 3/79

Theoretische Analyse hochabgebrannter
U-, MOX- und WAU-Brennstoffe

H.-W. Wiese

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

1. Einleitung

Üblicher, in Druckwasserreaktoren eingesetzter oxidischer Kernbrennstoff besteht aus erstmalig eingesetztem, am spaltbaren Isotop U235 angereichertem Uran mit Anfangsanreicherungen um 3.2 %. Er erreicht Abbrände (durch Kernspaltung erzeugte thermische Energie) bis etwa 33 GWd pro Tonne eingesetztem Schwermaterial (GWd/tSM). Eine bessere Nutzung des Ausgangsmaterials Natururan läßt sich erzielen (a) durch höheren Abbrand bei Einsatz höher angereicherten Uranbrennstoffs, aber auch (b) durch Verwendung des bei der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Uranbrennstoff abgetrennten Plutoniums sowie (c) durch Einsatz des wiederaufgearbeiteten Urans (WAU), wobei sich die Effektivität des rückgeführten Plutoniums und Urans durch erhöhte Anreicherung der Spaltisotope und höheren Abbrand vergrößern läßt.

Um Basisdaten für Überlegungen zur Entsorgung solcher hochabgebrannter DWR-Brennstoffe zur Verfügung zu haben, war von der Projektgruppe "Alternative Entsorgung" des KfK in Absprache mit Siemens/KWU 1987 eine parametrische Untersuchung zum nuklearen Inventar von höher angereicherten Uran- und Mischoxid (MOX)-Brennstoffen angeregt worden. Die Untersuchung wurde mit Unterstützung durch das Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung des KfK durchgeführt.

2. Verwendbarkeit älterer Wirkungsquerschnittssätze für die aktuelle Fragestellung

Die bisherigen theoretischen Untersuchungen im KfK waren für Uran-Brennstoffe mit Abbränden bis 40 GWd/tSM bei Anfangsanreicherungen bis 3.6 % U235 / 1 / sowie für MOX-Brennstoffe mit Abbränden von 33 GWd/tSM bei mehrfacher Pu-Rückführung mit Anreicherungen bis 3.2 % an spaltbarem Plutonium / 2 / mit dem Rechenprogramm KORIGEN vorgenommen worden.

Die Qualifikation der dabei verwendeten KORIGEN-Datensätze durch Vergleich mit Messungen bei Nachbestrahlungsuntersuchungen ist in Ref. / 1 / dokumentiert. Ein wesentliches Ergebnis im Zusammenhang mit dieser Qualifikation ist, daß nur dann verlässliche theoretische Inventarangaben gemacht werden können, wenn die benutzten Wirkungsquerschnittssätze konsistent zum Reaktorgitter und zum Brennstoff bestimmt werden.

Danach sind die vorhandenen Querschnittssätze ungeeignet für die Behandlung der höher angereicherten Brennstoffe, insbesondere des MOX-Brennstoffs und des aus WAU gefertigten Brennstoffs.

3. Neue Wirkungsquerschnittssätze für Hochabbrand-DWR-Anwendungen

Es wurde deshalb ein neuer 69-Gruppen-Wirkungsquerschnittssatz für DWR-Anwendungen, gewichtet mit einem BIBLIS-Spektrum für die wichtigsten Nuklide, mit wenigen Ausnahmen auf der Basis der Version JEF-1 des "Joint Evaluated File" mit Hilfe des Gruppenkonstanten-Erstellungscodes NJOY erstellt. Die dabei gemachten Erfahrungen sowie die Ergebnisse der Überprüfung an Nachbestrahlungsuntersuchungen sind in Ref. / 3 /, / 4 / niedergelegt. Die wesentliche Schlußfolgerung aus diesen Arbeiten ist, daß JEF-1 eine verlässliche Datenbasis für die Berechnung thermischer Reaktoren sowohl für den frischen Brennstoff als auch für Zustände mit höherem Abbrand ist.

Mit Hilfe des Karlsruher Abbrand-Programmsystems KARBUS / 5 / und dieses neuen Gruppensatzes wurden dann KORIGEN-Wirkungsquerschnittssätze für die vorzunehmenden DWR-Inventarrechnungen ermittelt. Gegenüber den früheren Querschnittssätzen / 1 / enthalten diese neuen Sätze zusätzlich abbrandge-

mittelte, effektive $(n,2n)$ -Wirkungsquerschnitte der wichtigen Aktiniden sowie konsistent gewichtete (n,γ) -Querschnitte für etwa 70 Spaltprodukte.

4. Verwendete Reaktor-, Brennstoff- und Betriebsdaten

Die Rechnungen wurden für Oxidbrennstoff in DWR-(16 x 16 -20)-Brennelementen vom Typ BIBLIS durchgeführt. Die in Absprache mit Siemens/KWU benutzten Reaktor-, Brennstoff- und Betriebsdaten sind in Tab. 1 und Tab. 2 zusammengestellt.

Die angenommene Konstanz der Leistungsdichte, die Vernachlässigung von Abschaltphasen sowie die rechnerische Beschreibung der zur Reaktorregelung variierenden Bor-Konzentration durch ihren zeitlichen Mittelwert führt zu einer wesentlichen Vereinfachung der Rechnungen und beeinflusst die Ergebnisse für die hier interessierenden Abklingzeiten nach Entladung des Brennstoffs aus dem Reaktor nur unwesentlich.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die mit KORIGEN und dem von Autor entwickelten Programm AUKO zur Auswertung von KORIGEN-Ergebnissen ermittelten Resultate enthalten in Abhängigkeit vom Abbrand und, wie üblich, bezogen auf 1 Tonne Schwermaterial Reaktorbeladung (1 tSM) element- und nuklidweise Massen (Gramm), Aktivitäten (Becquerel), Wärmefreisetzungen (Watt), Gamma- und Neutronenemissionsraten sowie die üblichen Summenwerte dieser Größen über alle Aktiniden, Spaltprodukte und die Summe aus Aktiniden und Spaltprodukten. Strukturmaterialien und Verunreinigungen der Brennstoffe wurden nicht betrachtet.

Die untersuchten Abbrände erstrecken sich von 30 bis 60 GWd/tSM in Schritten von 5 GWd/tSM.

Das Zeitverhalten der bestrahlten Brennstoffe wurde sowohl für den Fall ohne Wiederaufarbeitung im Hinblick auf eine direkte Endlagerung als auch mit Wiederaufarbeitung analysiert. Die WA wurde bei 7 Jahren nach Bestrahlungsende angesetzt unter der Maßgabe, daß 0.3 % des Urans und 1 % des Plutoniums im Waste verbleiben, Krypton und Xenon vollständig und Jod bis auf 0.001 % abgetrennt werden.

Tab. 1: Benutzte Reaktorzell- und Betriebskenngrößen des Referenzreaktors vom Typ BIBLIS-B

Kenngröße	Maße (mit Anmerkungen)
Brennstoffradius	0.4659 cm
Hüllrohrwandstärke	0.0725 cm
Moderator/Brennstoff-Volumenverhältnis	2.06
Leistungsdichte	36.7 MW/tSM durchgehend ohne Abschaltpausen
Brennstoff-Atomzahldichte	2.155 · 10 ²² SM-Atome pro cm ³ für alle Brennstoffvarianten
Bor-Konzentration im Moderator	500 ppm konstant über die Betriebsdauer

Tab. 2: Anfangszusammensetzungen (kg/tSM) der betrachteten Brennstoffvarianten

Nuklid	B r e n n s t o f f		
	UO ₂ , 4.0 w/o U235 im U	MOX, 3.7 w/o Pu ^{fiss} im U, Pu	UO ₂ aus WAU, 4.5 w/o U235
U232	0.	0.	3.35-5
U233	0.	0.	0.
U234	0.306	0.052	1.500
U235	40.0	6.826	45.00
U236	0.		22.00
U238	959.694	941.156	931.50
Pu238	0.	0.935 1.8 ^(a)	0.
Pu239	0.	30.660 59.	0.
Pu240	0.	11.952 23.	0.
Pu241	0.	6.340 12.2	0.
Pu242	0.	2.079 4.	0.
Sauerstoff	134.523	134.420	134.56

(a) Pu-Vektor nach Empfehlung von KWU

Tab. 3: Augewählte Kenngrößen hochabgebrannter DWR-Brennstoffe 7 Jahre nach Entladung

Brennstoff		Uran 4.0 % U235			MOX 3.7 % Pu ^{fiss} in Natururan			WAU 4.5 % U235			Uran *
		40	45	50	40	45	50	40	45	50	3.2 % 33
<u>Mengen</u> kg/tSM	U	945.3	938.9	932.5	918.3	914.0	909.6	942.4	935.5	928.7	955.8
	Pu	11.91	12.96	13.96	36.65	35.60	34.68	12.66	13.95	15.22	9.19
	Am	0.71	0.85	0.98	3.55	3.65	3.73	0.67	0.80	0.93	0.46
	Cm	0.04	0.07	0.10	0.48	0.61	0.75	0.03	0.05	0.08	0.02
	Sp.	41.3	46.4	51.5	40.3	45.3	50.3	41.0	46.1	51.2	34.0
<u>Aktivität</u> Bq/tSM x 10 ¹⁵	Akt.	5.5	6.4	7.2	22.3	22.5	22.6	5.8	6.7	7.7	3.5
	Sp.	16.9	18.7	20.4	14.6	16.3	17.9	16.9	18.7	20.5	13.8
	Total	22.4	25.1	27.6	36.9	38.8	40.5	22.7	25.4	28.2	17.3
	α	0.39	0.53	0.71	2.35	2.68	3.04	0.85	1.09	1.37	0.22
<u>Wärme</u> kW/tSM	Akt.	0.35	0.49	0.65	2.18	2.49	2.83	0.77	0.99	1.24	0.20
	Sp.	1.45	1.63	1.81	1.24	1.41	1.58	1.43	1.61	1.79	1.16
	Total	1.80	2.12	2.46	3.42	3.90	4.41	2.20	2.60	3.03	1.36

Akt. = Aktiniden, Sp. = Spaltprodukte, Total = Akt. + Sp.

* üblicher DWR-Nachladebrennstoff zum Vergleich mit den Brennstoffen mit erhöhter Anfangsanreicherung

Die betrachtete Abklingzeit erstreckt sich in 22 Intervallen bis 10^7 Jahre nach Entladung des Brennstoffs aus dem Reaktor - s. Tab. 5.

In den folgenden Unterabschnitten werden einige charakteristische Eigenschaften der untersuchten Brennstoffvarianten vergleichend diskutiert. Die Gesamtheit der Ergebnisse, die den möglichen Umfang dieses Beitrags erheblich übersteigt, soll, erweitert um zusätzliche Brennstoffvarianten, in einem späteren Bericht veröffentlicht werden.

5.1 Vergleich ausgewählter Kenngrößen der bestrahlten Brennstoffe 7 Jahre nach Entladung

Dieser Vergleich - s. Tab. 3, vorgenommen zum Zeitpunkt 7 Jahre nach Entladung des Brennstoffs aus dem Reaktor (Bestrahlungsende) vor der eventuellen Wiederaufarbeitung, erstreckt sich auf die Massen der wichtigen Aktinidenelemente U, Pu, Am und Cm sowie auf Summenwerte der Radioaktivität und der Wärmefreisetzung jeweils bei den Abbränden 40, 45 und 50 GWd/tSM. Es wird auf die letzte Spalte von Tab. 3 hingewiesen, die in einem zusätzlichen Vergleich Angaben zu gewöhnlichem DWR-Nachladebrennstoff bei 33 GWd/tSM Abbrand enthält.

Die markantesten Unterschiede zwischen den drei Brennstoffvarianten sind bei der Wärmefreisetzung der Aktiniden festzustellen. Hier verhält sich, beispielhaft für 45 GWd/tSM Abbrand,

$$U : \text{MOX} : \text{WAU} = 1 : 5.1 : 2$$

Diese Verhältnisse finden sich auch bei den α -Aktivitäten. Aus der Aufspaltung dieser Aktivitäten auf die hauptsächlichen α -Emitter Cm244, Pu238 und Am241

	U 4.0 %	MOX 3.7 %	WAU 4.5 %
Cm244	0.175	1.579	0.129
Pu238	0.226	0.635	0.840
Am241	0.086	0.323	0.083
Total	0.529	2.680	1.094

Tab. 4: α -Aktivitäten (Bq/tSM x 10^{15}) bei 45 GWd/tSM 7 Jahre nach Entladung

ist ersichtlich, daß die hohe Wärmefreisetzung im MOX-Brennstoff hauptsächlich vom Cm244 und, im geringeren Maß, vom Pu238 verursacht wird und beim WAU-Brennstoff überwiegend vom Pu238 stammt.

Die große Menge an Curium im MOX-Brennstoff (610 g/tSM 7 Jahre n.E., überwiegend Cm244), wird aus dem schon im frischen Brennstoff vorhandenen Plutonium aufgebaut. Beim U- und WAU-Brennstoff erfolgt dieser Aufbau verzögert, da dort das Plutonium erst aus dem Uran gebildet werden muß, bevor daraus Curium entstehen kann. Das Pu238 wird im MOX-Brennstoff über die Kette Pu241, Am241, Am242G, Cm242, Pu238 und unmittelbar aus Pu239 aus dem anfänglich bereits vorhandenen Plutonium sowie über U238, U237, Np237, Np238, Pu238 aus Uran erzeugt.

Im WAU-Brennstoff verläuft die Pu238-Bildung aus Plutonium verzögert. Diese Verzögerung wird jedoch überkompensiert durch die Erzeugung aus dem schon im frischen WAU-Brennstoff vorhandenen U236 über die Kette U236, U237, Np237, Np238, Pu238.

Das Resultat: Im WAU-Brennstoff wird bei 45 GWd/tSM Abbrand im Vergleich zum MOX-Brennstoff die 1.3-fache Menge an Pu238 gebildet.

Hinsichtlich der Abbrandabhängigkeit der Kenngrößen in Tab. 3 stellt man fest:

- die Spaltprodukt-Summenwerte sind dem Abbrand proportional; beim MOX-Brennstoff verläuft der Anstieg etwas flacher als bei den Uranbrennstoffen; der Grund dafür ist die beim Plutonium im Vergleich zum Uran höhere Spaltenergiefreisetzung (Pu239 : 210 MeV/Spaltung, U235 : 201 MeV/Spaltung)
- die Aktinidenaktivität und -wärme nehmen mit unterschiedlichen Abweichungen von der Linearität, bedingt durch den komplizierten nicht-linearen Aufbau der dominierenden Nuklide Cm244, Pu238 und Am241, mit dem Abbrand zu.

5.2 Zeitverhalten der Wärmefreisetzung

Als weiteres Beispiel aus den Rechenergebnissen werden in diesem Abschnitt abschließend einige Aspekte des Zeitverhaltens des bestrahlten Brennstoffs und des Abfalls nach der WA beim Abbrand von 50 GWd/tSM diskutiert - s. Tab. 5 und Fig. 1.

Aufgrund der für die betrachteten Brennstoffvarianten gleich angesetzten Leistungsdichte unterscheiden sich die Wärmefreisetzungen im Zeitpunkt 1 Tag nach Bestrahlungsende nur geringfügig.

Der augenfälligste Unterschied im weiteren zeitlichen Verlauf ist, daß (a) die MOX-Werte bis 10^5 Jahre nach Entladung stets deutlich größer sind als die U- und WAU-Werte, daß aber (b) für Abklingzeiten größer als 10^5 Jahre die WAU-Werte die MOX-Werte übersteigen. Der Grund für (a) ist, daß bei relativ kleinen Unterschieden in den Spaltproduktwärmefreisetzungen die Aktinidenwärmefreisetzung im MOX-Brennstoff/Waste deutlich größer ist als im U-Brennstoff/Waste. Die folgende Tab. 6 gibt einige Beispiele dafür an.

Jahre n.E.	U-Brennstoff		Aktin.	MOX-Brennstoff	
	Aktin.	Spaltp.		dom.Nuk.	Spaltp.
1	1.42	12.6	6.84	Cm242,244	13.
10	0.32	1.40	1.93	Cm244	1.19
100	0.088	0.14	0.33	Am241, Cm244	0.11
10 ³	0.020	2.5-5	0.074	Am241	3.2-5
10 ⁴	1.4-3	2.4-5	6.9-3	Am243, Pu	3.0-5

Tab.6: Wärmefreisetzung (kW/tSM) nach 50 GWd/tSM Abbrand

Die dominierenden Aktinidennuklide im MOX-Brennstoff sind dabei in der 5. Spalte notiert.

Der Grund für (b) ist, daß im WAU-Brennstoff (aus U236) während der Bestrahlung erheblich mehr Np237 gebildet wird als im U- und MOX-Brennstoff. Dieses Np237 (Halbwertszeit $2.14 \cdot 10^6$ Jahre) bildet radioaktive Tochternuklide Pa233, U233, Tb229 bis zum Pb209, das auf das stabile Bi209 führt. Die Ausbildung eines relativen Maximums bei einer Zerfallszeit t_{max} zwischen 10^5 und 10^6 Jahren resultiert daraus, daß bis t_{max} die Nachlieferung von U233 durch

Tab. 5: Zeitverhalten der Wärmefreisetzung (kW/tSM) aus Aktiniden und Spaltprodukten von U-, MOX- und WAU-Brennstoff nach 50 GWd/tSM Abbrand und Aufarbeitung 7 Jahre nach Bestrahlungsende

Abklingzeit (Jahre)	Uran 4.0 % U235	MOX 3.7 % Pu ^{fiss}	WAU 4.5 % U235
0.00274 ^(a)	225.	226.	231.
1	14.0	19.9	14.2
3	5.18	7.60	5.63
7 (b)	2.46	4.41	3.03
7 (c)	2.15	3.70	2.07
8	1.96	3.46	1.90
10	1.72	3.12	1.67
30	0.95	1.67	0.93
60	0.48	0.83	0.48
100	0.23	0.44	0.23
300	5.9-2	0.20	5.9-2
600	3.7-2	0.13	3.6-2
1000	2.1-2	7.4-2	2.0-2
3000	2.9-3	1.4-2	2.6-3
6000	1.8-3	9.3-3	1.6-3
10 ⁴	1.4-3	6.9-3	1.2-3
5·10 ⁴	3.1-4	1.1-3	4.1-4
10 ⁵	2.0-4	4.6-4	3.9-4
5·10 ⁵	2.7-4	4.5-4	6.5-4
10 ⁶	2.5-4	4.2-4	6.1-4
5·10 ⁶	6.5-4	1.1-4	1.6-4
10 ⁷	1.3-5	2.3-5	3.2-5

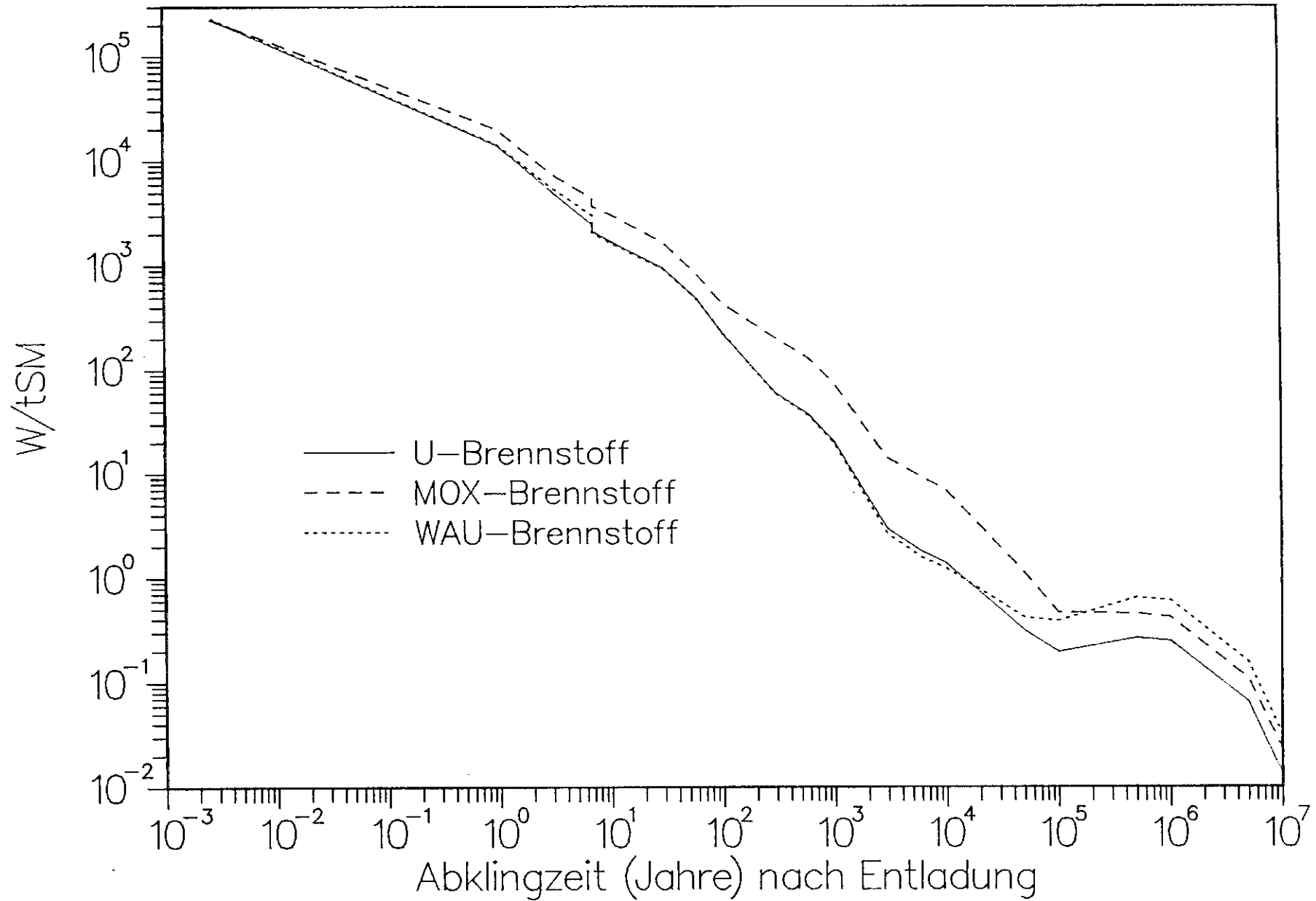
(a) 1 Tag

(b) Bis dann Brennstoff vor der Aufarbeitung

(c) Ab dann Waste nach der Aufarbeitung

FIG. 1:

Wärmefreisetzung nach 50GWd/tSM



den Zerfall von Np237 den Zerfall von U233 übersteigt. Eine einfache analytische Rechnung ergibt - vgl. Fig. 1 -

$$t_{\max} = \frac{\ln(\lambda_2/\lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} = 6.4 \cdot 10^5 \text{ Jahre,}$$

wobei $\lambda_1 = 1.03 \cdot 10^{-14} \text{ sec}^{-1}$ und $\lambda_2 = 1.39 \cdot 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ die Zerfallskonstante von Np237 bzw. U233 ist. Das Anwachsen von U233 wird wegen des bis dahin geringen Anteils von U233 in der Wärmefreisetzung des Abfalls nicht sichtbar.

Eine ausführliche Diskussion und die Einbeziehung weiterer Ergebnisse wie Neutronen- und Gammaemission, Pu- und U-Zusammensetzungen als Funktion des Abbrands, insbesondere die Bildung von Pu236 und U232 im WAU-Brennstoff etc., müssen einer späteren Publikation vorbehalten bleiben, die auch ausführliche Tabellen für eine breite Anwendung enthalten wird.

6. Zusammenfassung

Die vorliegenden Inventarrechnungen für Uran- und MOX-Brennstoff sowie für Brennstoff aus wiederaufgearbeitetem Uran, WAU, mit Abbränden bis 60 GWd/tSM wurden mit einem von A. Mateeva und B. Krieg auf der Basis von JEF-1 neu erstellten und von A. Mateeva an Experimenten überprüften Neutronenwirkungsquerschnittssatz mit dem Abbrandprogramm KORIGEN vorgenommen. Das Spektral-Abbrand-Programm KARBUS wurde dabei zur Erstellung der KORIGEN-Querschnittssätze und zur Kontrolle der KORIGEN-Rechnungen eingesetzt.

Aus den Ergebnissen wurde beispielhaft das Verhalten einiger Brennstoffkenngrößen wie die Wärmefreisetzung, Radioaktivität und die Massen der Hauptaktinidenelemente im Abbrandbereich zwischen 40 und 50 GWd/tSM bei einer Abklingzeit von 7 Jahren sowie das Zeitverhalten der Wärmefreisetzung bei 50 GWd/tSM diskutiert.

7. Referenzen

- /1/ 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)
- /2/ U. Fischer: Mehrfache Rückführung von Plutonium in Thermischen Reaktoren, Zeitschrift "Atomwirtschaft Atomtechnik", Heft 11 (Nov. 1966)
- /3/ A. Mateeva: Observations on Processing Neutron Nuclear Data from the JEF-1 Fundamental Cross Section Library with the Karlsruhe Version of the Processing System NJOY, KfK 4460 (1988)
- /4/ A. Mateeva: Qualification of the JEF-1 Nuclear Data Library for Pressurized Water Reactor Burnup Analysis, KfK-4461 (1988)
- /5/ C.H.M. Broeders: Neutronenphysikalische Untersuchungen zum fortgeschrittenen Druckwasserreaktor mit engem Brennstabgitter (FDWR), KfK-Nachrichten Jahrgang 17, 3/1985, Kernforschungszentrum Karlsruhe
and
C.H.M. Broeders: Validation of Calculational Procedures for the Design of Light Water Tight Lattice Reactors (LWTLR) with Epithermal Spectrum, in "State of the Art"-Seminar on "Nuclear Data, Cross Section Libraries and their Application in Nuclear Technology", Bonn (1985)

Arbeiten zur Rohrleitungsverbindungstechnik in den Testständen JUTTA und PAULA

*G. Böhme, M. Selig und R. Ullrich
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Hauptabteilung Ingenieurtechnik
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1*

Diese Arbeiten sind zwar wenig spektakulär, gleichwohl aber wichtig und notwendig für die Fertigungsentwicklung und Eignungsprüfung der FEMO-Rohrleitungsflansche für die WAW.

Dazu sollte man sich zunächst vergegenwärtigen, an welchen Stellen diese fernbedient füg- und lösbaren Rohrleitungsverbinder eingesetzt werden. Es sind dies zum einen die schätzungsweise 30 bis 50 Rohrleitungen, die von jedem einzelnen Prozeßmodul - in der WAW sind davon ca. 80 vorgesehen - zu den Rohrtrassen oder Rohrdurchführungen der Prozeßzellenwand führen (Abb. 1).

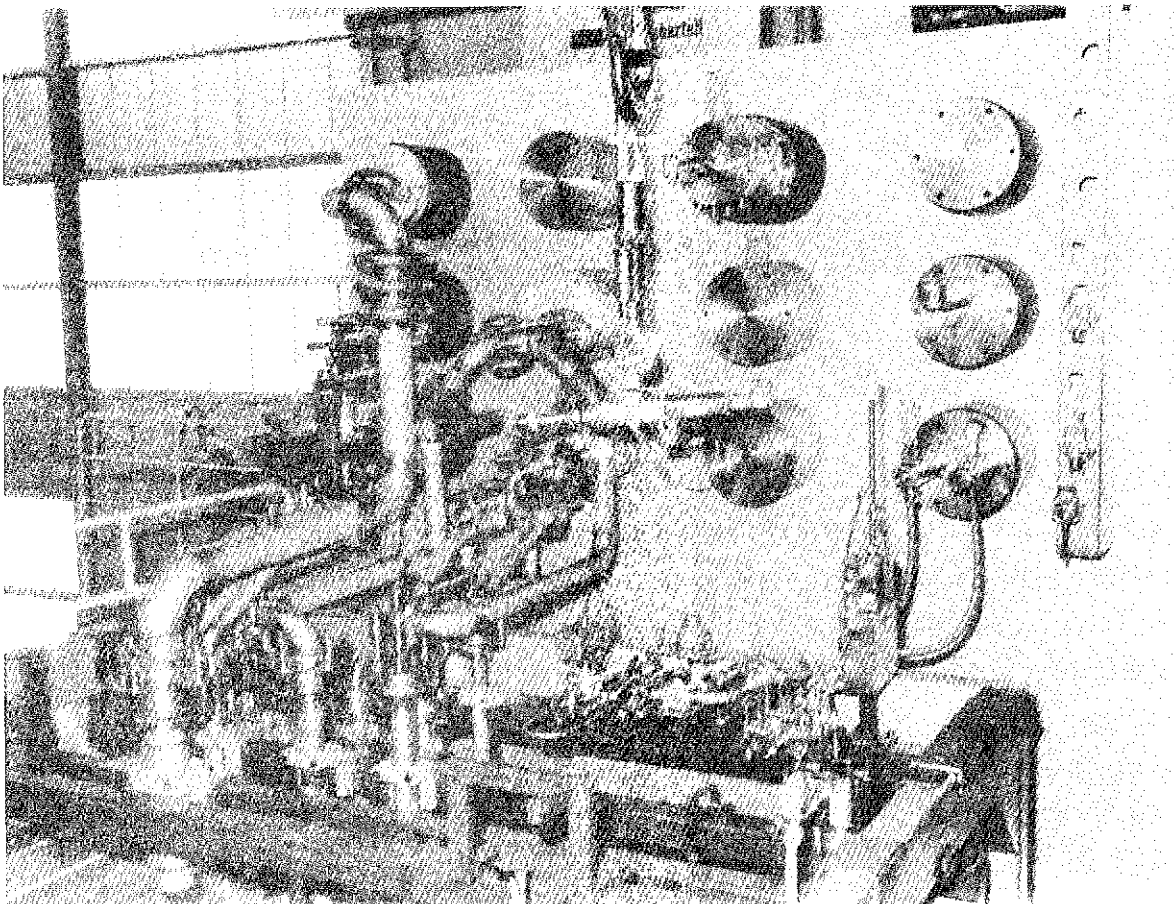


Abb. 1 Moduloberteil

sowie die Leitungen, mit denen die Behälter und übrigen Komponenten innerhalb der Module verbunden sind. An all diesen Stellen werden Rohrleitungsjumper verwendet, das sind herausnehmbare Rohrleitungszwischenstücke mit FEMO- Flanschen an beiden Enden (Abb. 2).

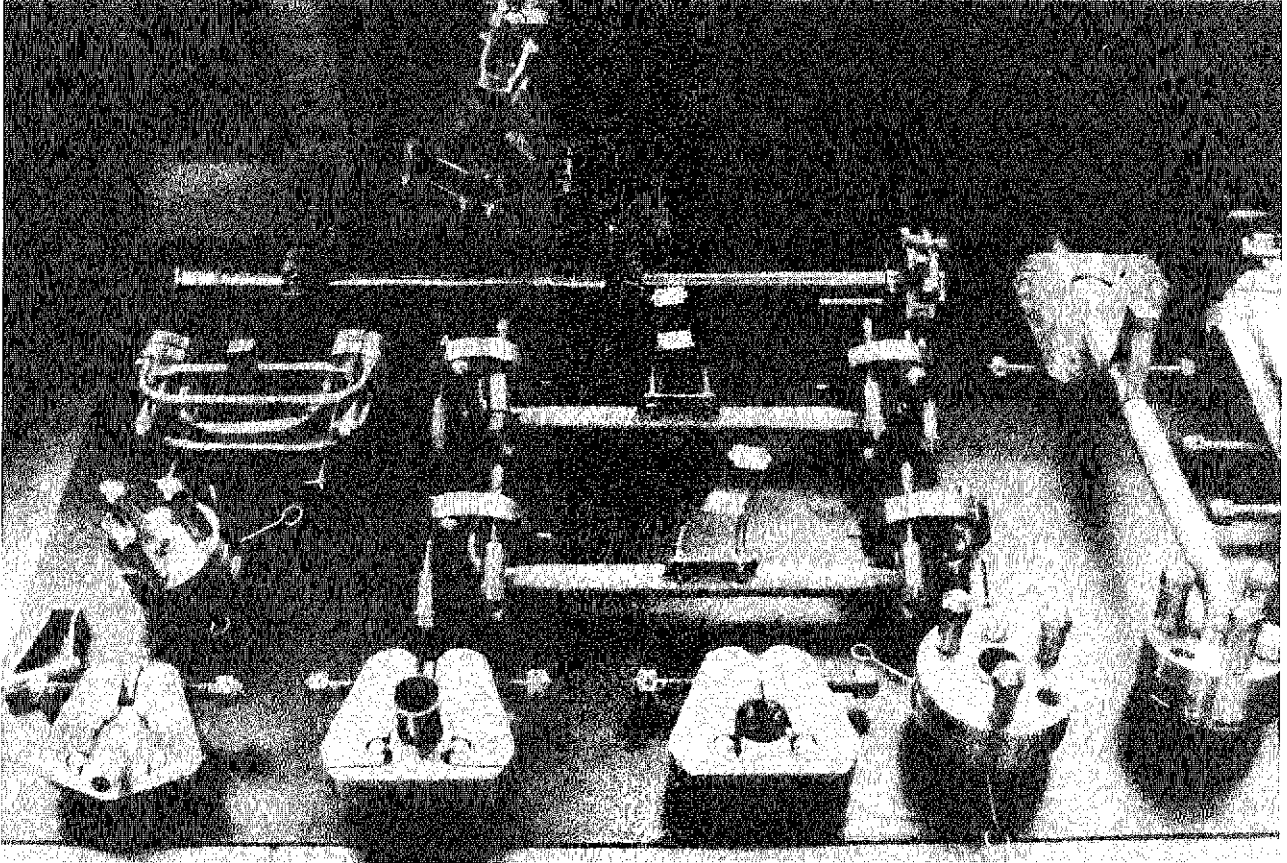


Abb. 2 Rohrleitungsjumper für PAMELA Mol

Bei nicht fernbedienten Anlagen würden solche Verbindungsrohre vermutlich eingeschweißt und bei den selten vorkommenden Modul-Austauschoperationen herausgetrennt werden. Die Entwicklung dieser nicht zerstörungsfreien Trenn- und Schweißtechnik für Rohrleitungen unter Anwendung fernbedienter Methoden ist zwar auch Gegenstand eines umfangreichen F&E-Vorhabens in der HIT/PB, hat aber noch nicht die Reife erreicht wie bei den zerstörungsfreien Rohr- Trenn- und Füge-techniken und ist in der WAW auch nicht als Standardfall vorgesehen.

Aus den oben genannten Zahlen ergibt sich, daß allein für die Modul-Connector- oder Verbindungstechnik mehrere tausend FEMO- Flansche eingesetzt werden müssen.

Die Verwendung so vieler Schraubverbindungen verlangt wegen des Leckagerisikos eine sorgfältige Auslegung und umfassende Funktionstests, u.a. auch deswegen, weil die Dichtigkeit nach fernbedienter Montage nicht ganz einfach zu prüfen und nachzuweisen ist. Dazu kommt das Problem, daß die Rohrverbinder oft an Stellen sitzen, wo sowohl mit großen Maßabweichungen, hervorgerufen auch durch die sequentielle Montage dickwandiger Rohre, als auch mit Lageänderungen im Betrieb gerechnet werden muß. Das rührt daher, daß die Module (Abb.3) von 3 m x 3 m Grundfläche nach dem von DWK und EWW verfolgten Konzept auf dem Zellenboden stehen, dort auch positioniert sind und die Rohrjumper in bis zu 15 m Höhe über Boden zwischen Modul und Zellenwand eingebaut werden.

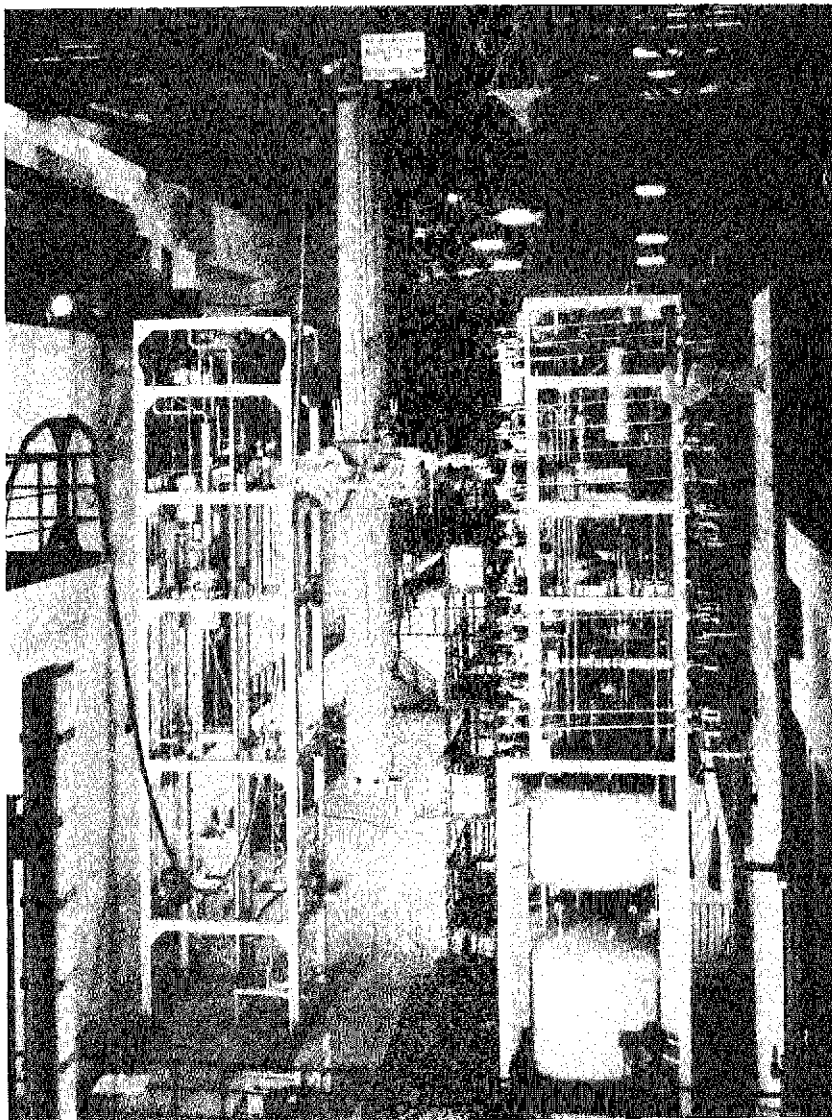


Abb. 3 Modulteststand der DWK in Lahde

Herstellungsgenauigkeiten, Setzungserscheinungen bei der Baustruktur, den Prozeßmoduln und den Jumpern und sowohl statische als auch thermische Dehnungen (besonders z.B. bei dampfbeheizten Prozeßapparaten), die oft noch durch Hebelwirkung vergrößert werden, führen dann zu großen Abweichungen vom Sollmaß mit allen nachteiligen Folgen für Montage und Remontage, zur Verformung von Leitungen und zu Zusatzbelastungen für die Connectoren im Betrieb.

Die qualitative Vorabschätzung ist schwierig, da die Einflüsse unübersichtlich und die Herstellerangaben uneinheitlich sind. Für die konstruktive Gestaltung der Jumper waren jedoch

Vorgaben

nötig, die z.T. gemeinsam mit DWK wie folgt festgelegt wurden:

1. Die Jumper sind auch bei 20 mm Abweichung des Anschlußpunktes in beliebiger Richtung mit Kranhaken und Schlagschrauber fernbedient montierbar und dicht (**Abb. 4**). Diese Vorgabe stellt sehr hohe Anforderungen an die Fügetechnik, insbesondere wenn die Jumper kurz und damit wenig nachgiebig sind. Auch die derzeit sich in Erprobung befindliche 3. Connector- Generation erfüllt hier noch nicht alle Wünsche, wie aus unserem ersten und zweiten Zwischenbericht zu entnehmen ist.
2. Montierte Flansche bleiben flüssigkeitsdicht (d.h. Leckrate $< 10^{-3}$ mbar l/s) bei bis zu 20 mm beliebiger zusätzlicher Lageänderung eines Anschlußpunktes im Betrieb. In Sonderfällen (z.B. bei warmgehenden Leitungen) muß der Wert auf 50 mm zu vergrößern sein. Das ist derzeit nur in bestimmten Richtungen erreichbar.
3. Bei sehr großen Formänderungen (z.B. bei Störfällen) versagen die Rohre, bevor die Flansche undicht werden (diese Forderung ist bei kleinen Rohrdurchmessern erfüllt, bei großen sehr schwer zu realisieren).

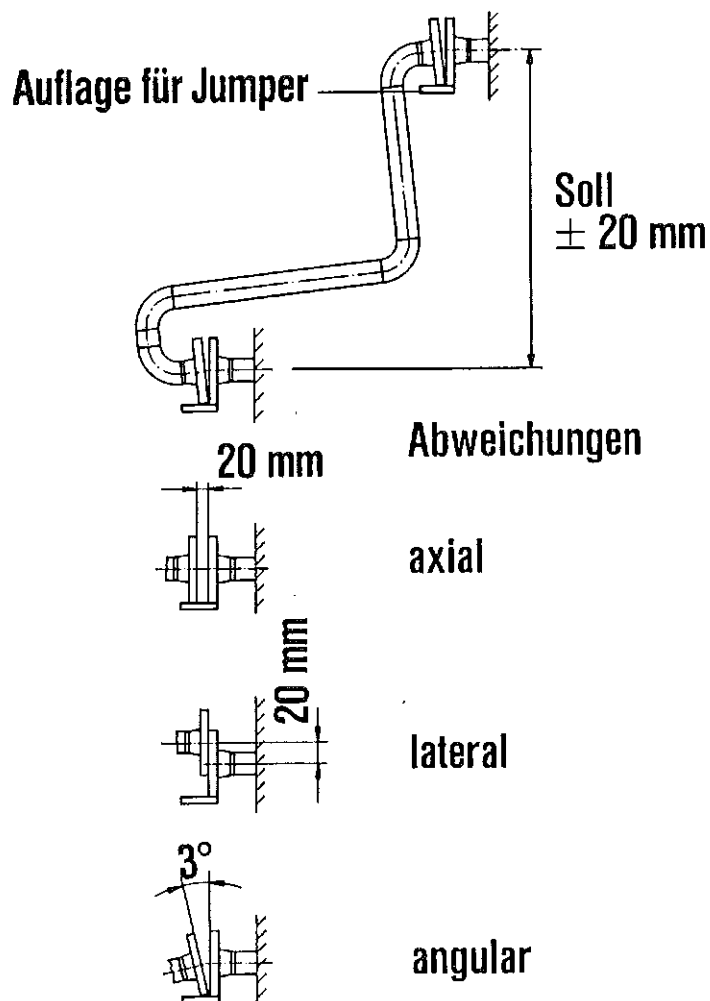


Abb. 4 Fügen von J-Jumpern in Fehlposition

Die Prüfstände JUTTA und PAULA dienen in der HIT dazu, die Einhaltung dieser Spezifikation zu verifizieren.

Es sei jedoch noch darauf hingewiesen, daß eine Reihe weiterer Anforderungen an die FEMO-Flansche existiert, die die Auslegung mindestens genauso stark beeinflussen.

Wichtigste **Anforderungen** an FEMO-Rohrleitungsverbindungen neben der Dichtheit sind:

- mechanische Robustheit
- chemische Resistenz
- Strahlenresistenz und mechanische Unempfindlichkeit der Dichtsysteme
- fernbedienbare Fügbarkeit, Austauschbarkeit der Verschleißteile
- Zuverlässigkeit der Schraubverbindungen
- Erhalt der Vorspannkraft bei Vibrationen
- Notlösbarkeit muß möglich sein **nur** durch Zerstörung von fernhantiert leicht austauschbaren Teilen
- Schutz der Festflanschseite vor Beschädigung während des Hantierens

Jumper- Montage- Teststand JUTTA

JUTTA dient zur Verifizierung der vorgenannten Hantierungsvorgaben. Hier werden Jumper fernbedient mit Kranhaken und Schlagschrauber zwischen die gezielt dejustierten Anschlußflansche auf der imitierten Wand- oder Modulseite eingebaut und danach leckgeprüft. Beim Einbau werden Beiholvermögen und insbesondere der Zentrierbereich des Spannsystems gemessen, das Einschnäbelverhalten und Beiholvermögen von Spanngewinden (DRV, ERV, **Abb. 5,6**) oder Klemmschultern (SRV, **Abb. 7**) untersucht und die optimalen Jumperformen bestimmt.

J-, Z- und stark ungleichschenklige L- Jumper mit Untermaß erweisen sich dabei erwartungsgemäß den U-, I- und Ω - Jumpern überlegen.

Das Erreichen der Dichtigkeit war meist unproblematisch, wenn das Spannsystem ordnungsgemäß gegriffen hatte. Verbesserungen sind noch bei sehr starren Jumpern in Hinblick auf das Beihol- und Zentriervermögen senkrecht zur Rohrleitungsachse erforderlich. JUTTA ist auch zur Erprobung der für den späteren fernbedienten Komponenten- Austausch in einer WAA besonders wichtigen Vermessungsjumper nötig, mit deren Hilfe die Istwerte für Abstand und Lage der Anschlußflansche zueinander zur vorherigen Jumperanpassung fernbedient bestimmt werden können.

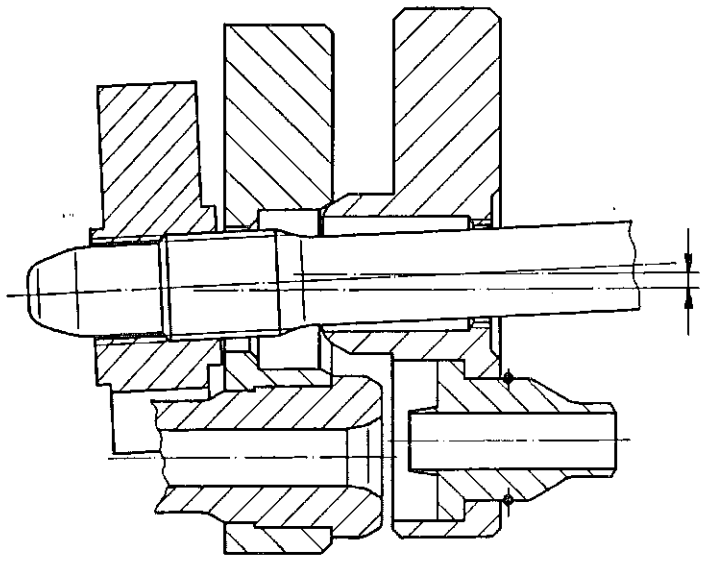


Abb. 5 Beiholvermögen der DRV

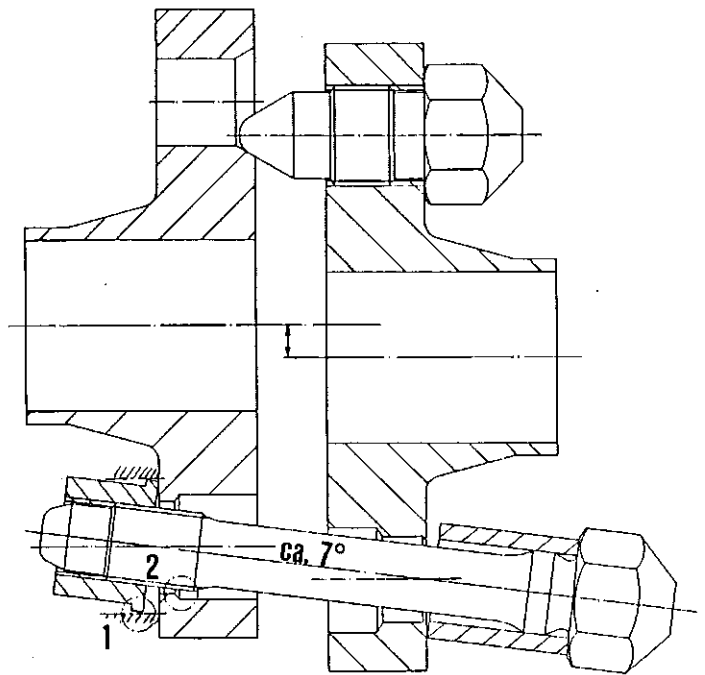


Abb. 6 Beiholvermögen der ERV

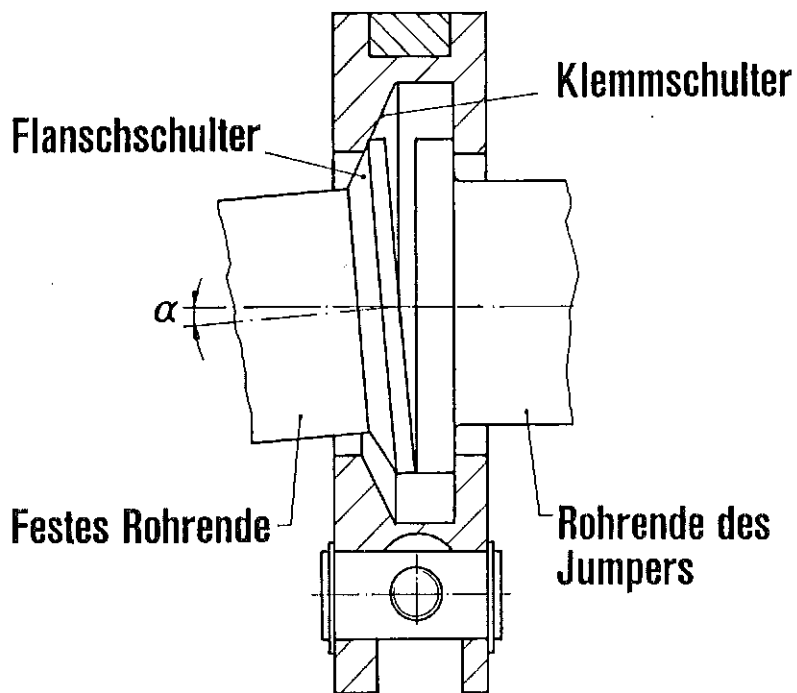


Abb. 7 Beiholvermögen der SRV

Prüfstand PAULA

Er dient zum Dichtheitsnachweis für die FEMO-Flanschen bei Deformationen bereits eingebauter Jumper. Der Prüfstand stellt eine 50 t- Zug- Biege- Dreh- Wechselfestigkeits- Prüfmaschine dar (Abb. 8).

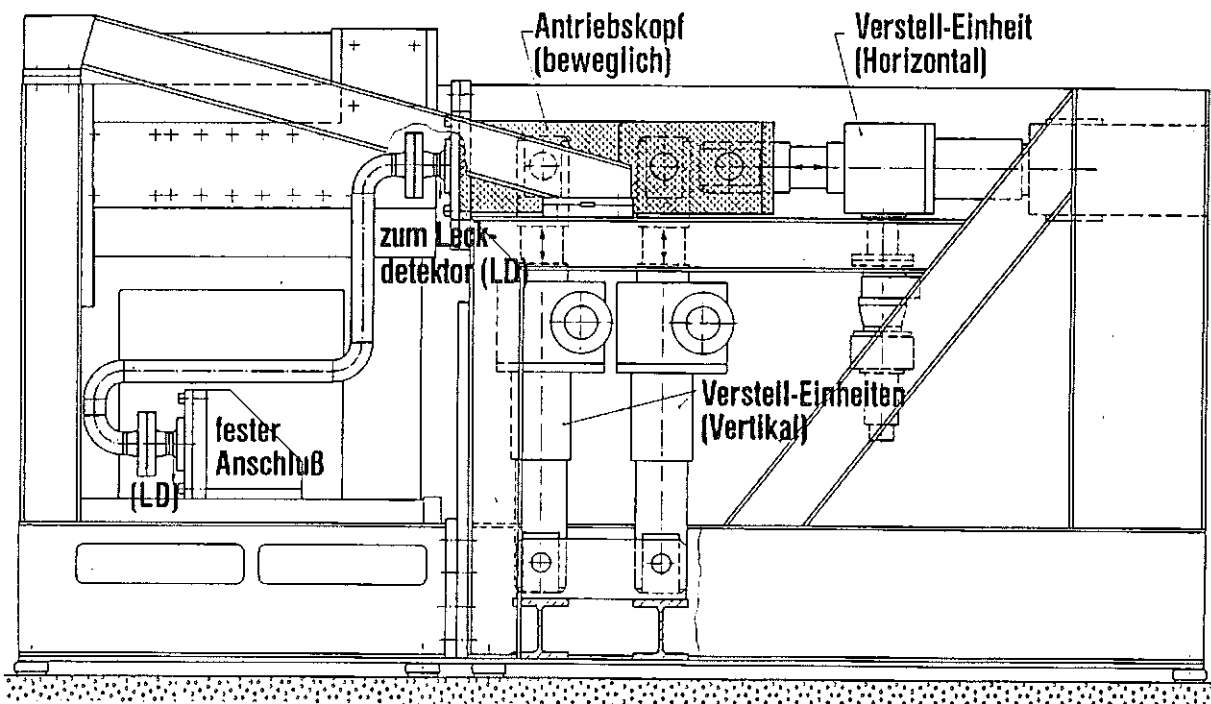


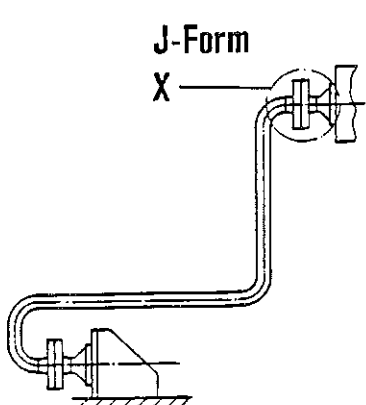
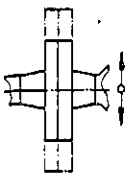
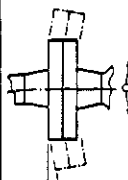
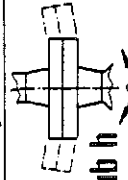

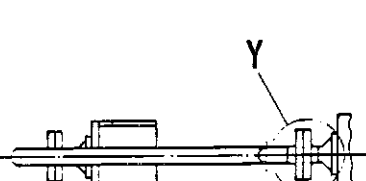
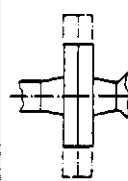
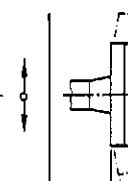
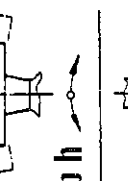
Abb. 8 Prüfstand PAULA

Der Teststand besteht aus einer schweren Stahlprofilkonstruktion, in der der Prüfjumper

- mit einem Ende am Maschinenrahmen und
- mit dem anderen Ende am beweglichen Antriebskopf befestigt ist.

Der Antriebskopf ist über drei identische Verstelleinheiten, bestehend jeweils aus Elektro- Schrittmotor, Getriebe und Schnecken- Spindelhubelement in einer Ebene verfahrbar. Zwei Antriebe erzeugen vertikale Bewegungen, einer die horizontale.

Für jede Verstelleinheit sind Fahrgeschwindigkeit, Bewegungsrichtung, Weglänge und die Anzahl der Fahrbewegungen individuell einzustellen. Dadurch lassen sich sowohl geradlinige als auch annähernd kreisbogenförmige Bewegungen erzeugen. **Abb. 9** gibt eine Übersicht über Verformungsrichtungen und -Wege, die mit PAULA möglich sind.

Anordnung der Jumper im Prüfstand: vertikal	Verformungsrichtungen			
	Einzelheit X			
				
	± 15		$\pm 1,5^\circ$	± 15
	Bild 1	Bild 2	Bild 3	Bild 4
	Anordnung der Jumper im Prüfstand: horizontal			
	Einzelheit Y			
				
	± 15		$\pm 1,5^\circ$	
	Bild 5	Bild 6	Bild 7	

Jeder Durchgang umfaßt ca. 250 Hübe

Abb. 9 Übersicht über Verformungsrichtungen und Verformungswege im Prüfstand PAULA

Bewegungen, die senkrecht zur Hauptebene des Jumpers stehen, verlangen einen um 90° gedrehten Einbau des Jumpers.

Die Verstellkraft ist auf 500 kN pro Antriebseinheit begrenzt.

Fahrweg jedes Spindelhubelementes: ± 100 mm, in Schritten von 0,1 mm voreinstellbar.

Dieser Prüfstand ist im HIT-Technikum seit 4 Jahren nahezu dauernd in Betrieb. Während die Jumper gezielt deformiert werden, werden kontinuierlich Leckrate der Flansche, die Wege und die Preßkraft der Flanschschrauben gemessen und aufgezeichnet.

Ein typischer Jumpertest erstreckt sich über mehr als einen Monat, wobei der Jumper nacheinander mit einer Frequenz von ca. 1 pro 10 Minuten je 250 mal nach verschiedenen Bewegungsmustern und um verschiedene Strecken lateral und rotatorisch deformiert wird.

Abb. 10 zeigt den Ausschnitt aus einem Protokoll, Abb. 11 die Übertragung der Ergebnisse in ein Diagramm. Die Einzelheiten der Versuchsbedingungen, des Versuchsablaufs und die Ergebnisse sind im zweiten Zwischenbericht beschrieben.

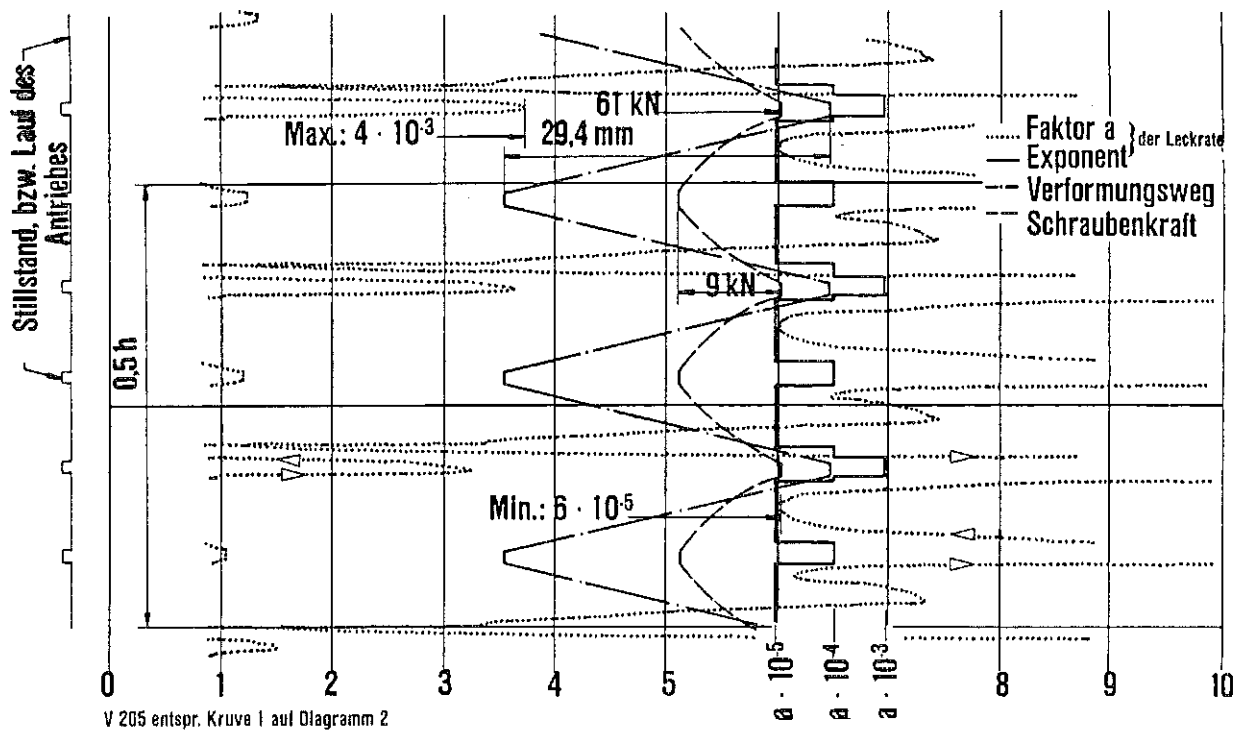


Abb. 10 Protokollauschnitt

Prüfling Nr. 42	J-Jumper
FEMO-Verbindung	ERV 65 n. Zchnng.Nr.IT-04N-05-73
Rohr	76.1 x 5
Versuch Nr.	205
Verformungsweg [mm]	± 14,7
Anzugsmoment [Nm]	400
Anzahl der Hübe	250
Zeitdauer [h]	25,25

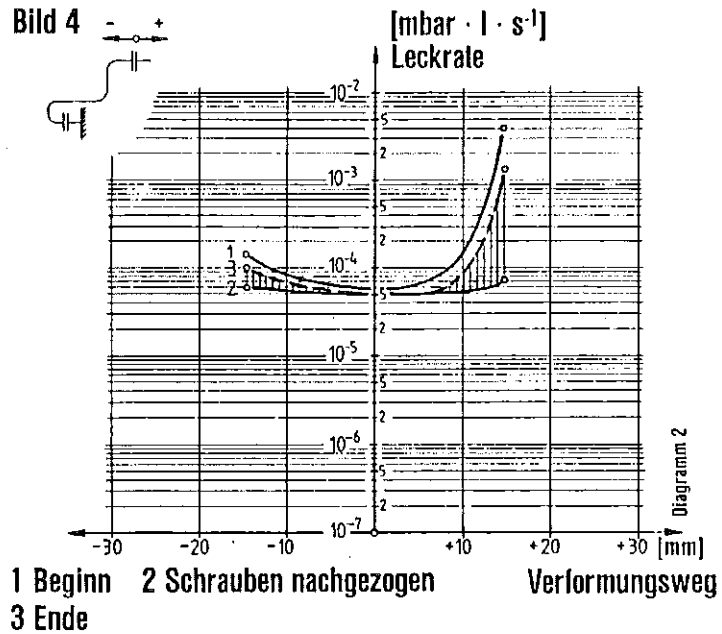


Abb. 11 Leckrate bei Verformung

Zusammengefaßt ergibt sich folgender Stand:

Getestete FEMO- Flanschtypen, Nennweiten und Ergebnisse

L- Jumper mit	ERV 65
	DRV 20 und 25
	SRV 50
U- Jumper mit	ERV 65
J- Jumper mit	ERV 65
	SRV 65
	DRV 32 (noch nicht ausgewertet)
I- Jumper mit	ERV 50

Bisheriger Versuchsumfang

16 Jumper

116 Versuchsreihen

16300 Lastspiele

Jumpermaße ca. 1000 x 800 mm,

Verformungswege überw. $\pm 15 \dots \pm 20$ mm, Größtwert ± 40 mm

Ergebnis:

Die Leckraten lagen bei

70% der Versuche unter	$5 \cdot 10^{-5}$ mbar·l·s ⁻¹ , bei
15% zwischen	$5 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar·l·s ⁻¹ und bei
15% über	$1 \cdot 10^{-3}$ mbar·l·s ⁻¹ .

Anmerkung:

Die großen Leckraten traten nur in den Endstellungen der Verformung auf und fielen mit der Rückführung der Bewegung auf den Ausgangswert.

Wenn auch die Versuche in PAULA und die Optimierung noch nicht abgeschlossen sind, kann doch schon festgestellt werden, daß die bisher entwickelten DRV bis DN 25, die ERV bis DN 65 und SRV bis DN 200 den Anforderungen gemäß 1. und 2., nämlich dicht zu sein und zu bleiben, genügen oder genügen werden. Bei größeren als den angegebenen DN wird die Sache zunehmend schwieriger, das Ende der Entwicklung ist jedoch noch nicht erreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die fernbedienbaren Rohrleitungsflanschverbindungen - kurz FEMO- Flansche genannt - eine potentiell zuverlässige, vielleicht etwas teure Lösung des Problems der Anbindung der WA-Prozeßmodule darstellen.

Unsere bisherigen Bemühungen, vom TÜV eine Baumustergenehmigung für die ausgereiften Typen der FEMO- Flansch- Familie zu bekommen, waren bisher nicht erfolgreich, da der TÜV eine Prüfung unabhängig vom detaillierten technischen Konzept für die WAW-Prozeßzelle bisher ablehnte.

Expertensystemgestütztes Analytisches Labor für die Wiederaufarbeitung

A. Jaeschke, H. Orth, G. Zilly
Institut für Datenverarbeitung in der Technik

Einleitung

In der Prozeßführung, -steuerung und -überwachung des Wiederaufarbeitungs-(WA)prozesses sind, neben den aus in-line/on-line Instrumentierung gewonnenen Prozeßmeßwerten, die über die Laboranalytik off-line gewonnenen Informationen von gleichrangiger Bedeutung. Daher spielt bei Entwurf, Erstellung und Betrieb eines integrierten WA-Prozeßinformationssystems die Teilkomponente 'Laborinformationssystem' eine für die Funktionalität essentielle Rolle.

In einem solchen Laborinformationssystem sind funktional zwei Schichten abgrenzbar:

- die Labormanagementebene und
- die Laborautomationsebene.

Letztere Schicht umfaßt die Funktionen automatische Probenahme, Probenwechsler- und Analysengerätesteuerung, instrumentenspezifische Ergebnisauswertung u. ä., also Funktionen, die heute generell von gerätededizierten Mikroprozessorsystemen übernommen werden.

Im folgenden soll jedoch vorrangig die Labormanagementebene betrachtet werden. Diese umfaßt alle Funktionen und Aufgaben der Organisation des Gesamtlabors, also Funktionen wie:

- Auftragserteilung und -erfassung,
- Auswahl der Analysenmethode und Festlegung der Analysenschritte,
- Ermittlung der Anforderungen an Probe und Probenahme,
- Verteilung der Aufträge und Teilaufträge auf die vorhandenen (und auch betriebsbereiten) Arbeitsplätze und Geräte,
- Steuerung und Überwachung des Analysenablaufs,
- Ergebnisermittlung und -kombination,
- Freigabe und Rückmeldung,

- Versorgung anderer Komponenten des Prozeßinformationssystems (Informationsverteilung),
- Langzeitarchivierung,
- Qualitätskontrolle für die analytischen Instrumente usw.

Konventionelle Laborinformationssysteme

Im Institut für Datenverarbeitung in der Technik (IDT) des KfK wurden für die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) zwei Laborinformationssysteme mit obigem Funktionsspektrum als Teil eines integrierten Prozeßüberwachungssystems entwickelt. Das System DIANA wurde bereits 1984 im Betriebslabor der WAK installiert und ist seither in Betrieb. Es hat sich als effizientes und zuverlässiges Werkzeug zur Betriebsunterstützung und -überwachung des Labors erwiesen. Das Folgesystem KALAU stellt funktional und bezüglich der abgedeckten Laborbereiche eine wesentliche Erweiterung dar. Das Konzept berücksichtigt die Betriebs- und Entwicklungserfahrungen von DIANA. Es wird derzeit in der WAK installiert und löst bei Inbetriebnahme das DIANA-System ab.

Funktional und strukturell ähnliche Laborinformationssysteme wurden auch außerhalb des Anwendungsbereichs Wiederaufarbeitung entwickelt, meist allerdings als selbständige Komponenten (also nicht integriert in übergeordnete Informationssysteme); so z. B. für Betriebslabors der chemischen und pharmazeutischen Produktion und besonders auch im Bereich medizinischer Labors. Allen Entwicklungen gemeinsam ist, daß sie sich nur im Bereich Routinelabor bewährt haben und durchsetzen konnten; in Anwendungsfällen also, die gekennzeichnet sind durch eine beschränkte Anzahl einfacher Laborabläufe, die in gleicher Weise häufig wiederkehrend durchlaufen werden, d. h. in Labors, die mit einer beschränkten Zahl von Analysemethoden einen großen Durchsatz von Proben weniger unterschiedlicher Typen bewältigen.

Begründet ist dies in der mangelnden Flexibilität und Anpaßbarkeit, der nach herkömmlichen Konzepten auf der Basis herkömmlicher Software- und Hardwaretechniken realisierter Systeme. Diese bieten aufgrund ihrer Strukturen nur:

- eine eingeschränkte Flexibilität gegenüber unvorhergesehenen analytischen Aufträgen außerhalb der Routine und
- eine eingeschränkte Anpaßbarkeit an strukturelle Änderungen der Labororganisation.

Beides macht in der Praxis immer wiederkehrende Anpassungen und Änderungen der Anwendungsprogramme notwendig. Die Bereitstellung von anwendungsspezifischem know-how und entsprechender Programmierkapazität während der gesamten Lebensdauer des Systems stellt einen bedeutenden Faktor in Aufwand/Nutzen-Betrachtungen dar. Weiter haben laufende Änderungen negative Auswirkungen auf die Qualität der Anwendungssoftware. Diese verliert durch dauernde Modifikation und Erweiterung ihre ursprüngliche Struktur und wird zwangsläufig zunehmend unzuverlässig und unwartbar.

Das Spektrum der in den Labors der WAK durchgeführten analytischen Untersuchungen ist zum größten Teil der Kategorie Routineanalytik zuzuordnen. Daneben fallen aber, bedingt durch den Pilotcharakter der Anlage, durch anomale Betriebszustände (Kampagnenwechsel, rework, Spülung, ...), Sonderproben (z. B. TÜV) usw., zahlreiche Nicht-Routineanalysen an, die vom Laborinformationssystem bewältigt werden müssen. Immer wiederkehrende Änderungen in Aufbau und Organisation des Labors, neue Richtlinien und Vorschriften legen neue Randbedingungen für die Dispositionsfunktionen und das Labormanagement fest, so daß auch bei den Systemen DIANA und KALAU die Flexibilität und Anpaßbarkeit zum Engpaß werden kann. Die systematische Anwendung von flexibilitäts erhöhenden Konzepten (Modularisierung, Parametrisierung usw.) erleichtert die notwendigen Softwaremodifikationen, kann aber die Situation nicht prinzipiell ändern.

Expertensystemunterstütztes Laborinformationssystem

Der eigentliche Grund für diesen allen konventionell realisierten Systemen inhärenten Mangel an Flexibilität und Anpaßbarkeit ist darin zu suchen, daß in der Anwendungssoftware dieser Systeme alle Gegebenheiten des Labors, alle Randbedingungen, Vorschriften und Anforderungen an die Analytik, d. h. das gesamte Wissen über Prozeß, Labor und Analytik, auf dessen Basis die vielfältigen Entscheidungen im Managementsystem getroffen werden, in den Programmen implizit repräsentiert ist. Das führt dazu, daß jede Änderung in diesem Wissen zwingend eine Änderung der Programme nach sich zieht. Abhilfe kann also nur geschaffen werden durch ein Konzept, in dem das Wissen aus den Programmen extrahiert und explizit außerhalb der ablauffähigen Programme isoliert abgelegt ist.

Dies bietet das Konzept der *Expertensysteme*.

In diesen wird das anwendungsspezifische Wissen (z. B. in Form von Fakten und Regeln) in einer *Wissensbasis* abgelegt, separat von den weiteren Expertensystemkomponenten (*Problemlösungskomponente*, *Erklärungskomponente*, *Wissensakquisitionskomponente* (s. Abb. 1)), die anwendungsspezifisch realisierbar sind. In diesem Konzept kann über die Wissensakquisitionskomponente ohne Modifikation der sonstigen Systemkomponenten neues Wissens in die Basis eingebracht und vorhandenes modifiziert und aktualisiert werden.

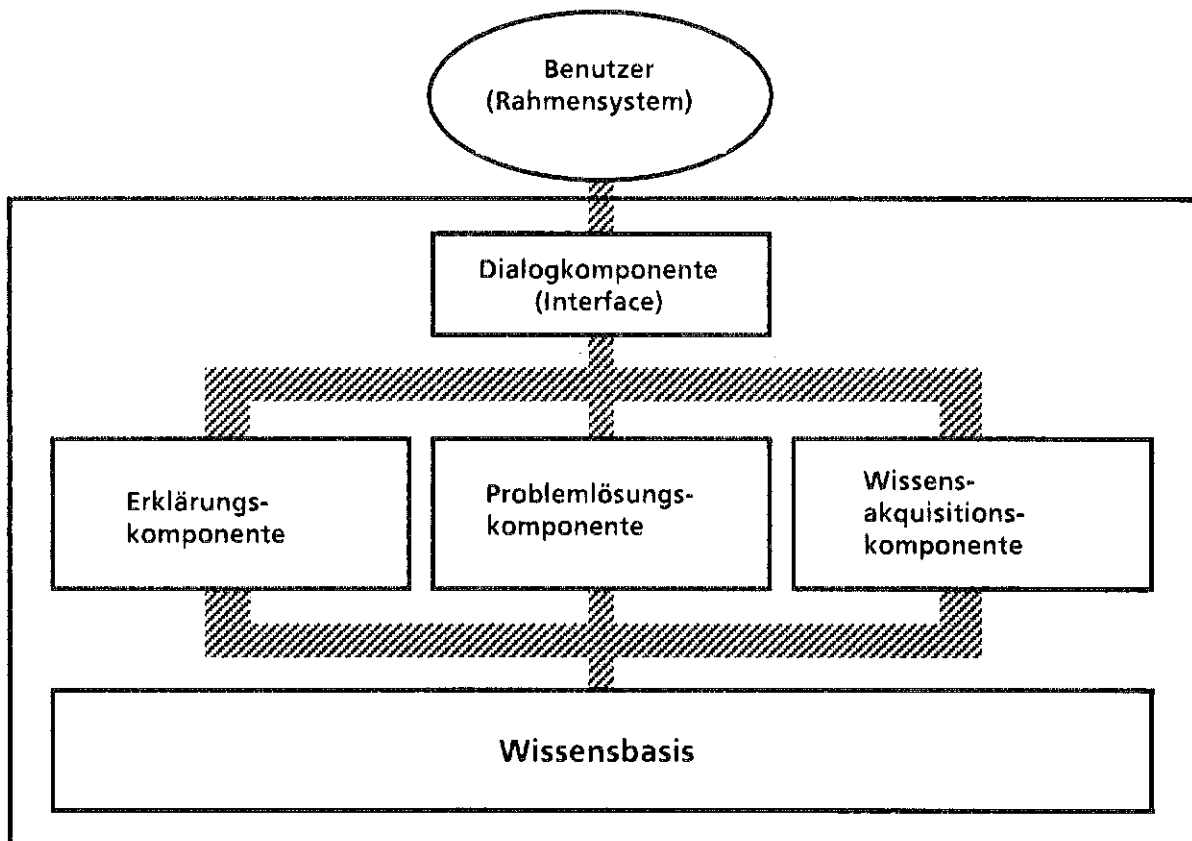


Abb. 1: Struktur eines Expertensystems

Das logische Konzept für ein expertensystemunterstütztes Laborinformationssystem leitet sich dann aus dem Konzept eines konventionellen (grob dargestellt) wie folgt ab. Aus dem konventionell realisierten System werden alle Dispositionsfunktionen eliminiert. Das Labormanagementwissen, bisher verteilt auf die unterschiedlichen konventionellen Programmkomponenten, wird isoliert in der Wissensbasis eines Expertensystems abgelegt und verwaltet. Dieses übernimmt nun innerhalb eines *Hybridsystems*, bestehend aus den Teilsystemen *Expertensystem* und *konventionelles Restsystem* als 'Manager' alle Dispositionsfunktionen (s. Abb. 2).

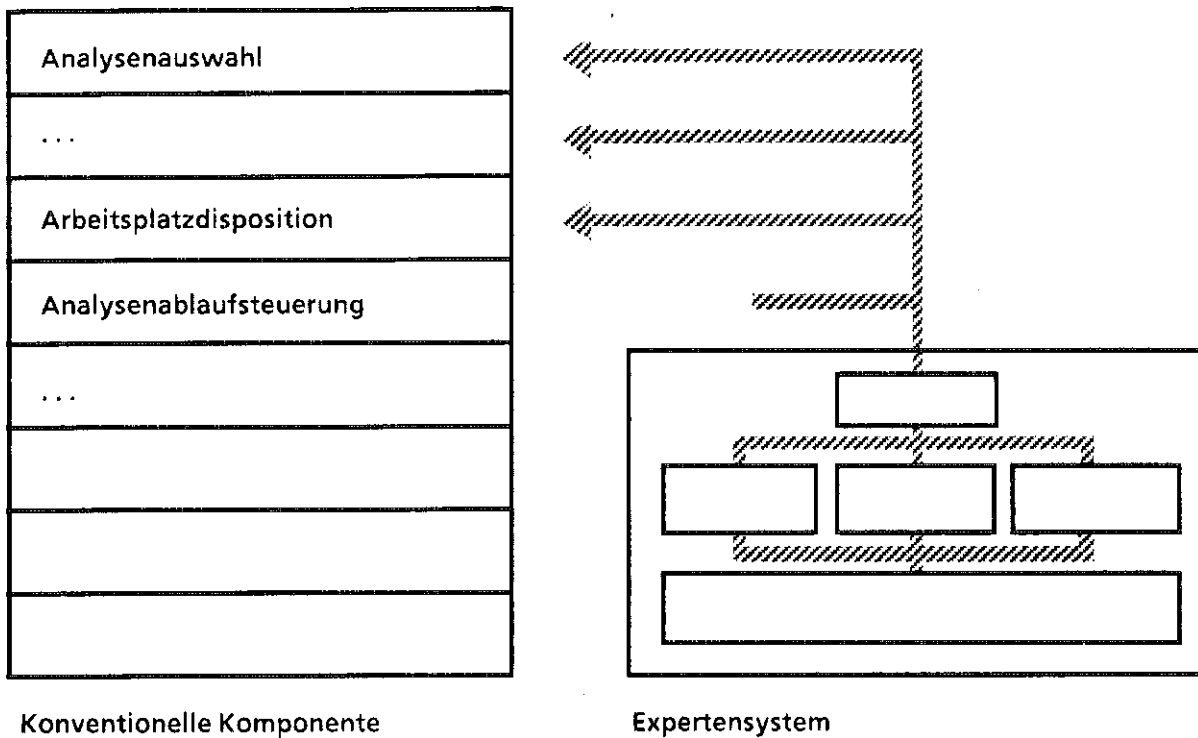


Abb. 2: Konzept eines expertensystemunterstützten Laborinformationssystems

Die verbesserte Anpassungsfähigkeit wird in diesem Konzept garantiert durch die leichte Wartbarkeit der Wissensbasis. Ein neues analytisches Gerät, eine neue analytische Methode muß lediglich in der Wissensbasis durch die charakteristischen Merkmale beschrieben werden und ist damit in die Labororganisation integriert. Die Anpaßbarkeit wird lediglich eingeschränkt durch Grenzen, die sich aus dem Zwang zur Kompatibilität mit den konventionellen Systemkomponenten ergeben. Die meisten in der Praxis auftretenden Modifikationen wirken sich jedoch nur auf die Wissensbasis und die darauf basierenden Entscheidungen aus, ohne strukturelle Konsequenzen für die Schnittstelle zum konventionellen System. Dies trifft immer zu, wenn nur Grenzwerte, Parameter o. ä. geändert werden, aber auch bei komplexen Änderungen, wenn dabei gewisse Schemata nicht durchbrochen werden.

Eine verbesserte Flexibilität wird in diesem Konzept durch die Art und Auswahl des Wissens erreicht, daß den Managementfunktionen zugrundegelegt wird. In allen bisher konventionell realisierten Laborinformationssystemen basieren die Dispositionsfunktionen auf einem standardisierten Schema (Laborhandbuch!), das die gesamten Abläufe in der Analytik regelt. Es wurde einmal durch einen Labor/Chemieexperten auf der Basis seines Wissens und seiner Erfah-

rungen bzgl. Chemie, Labor und Prozeß festgelegt. Standardisierung beinhaltet zwar Vereinfachung, jedoch verbunden mit dem Verlust an Flexibilität und Effizienz. So deckt das Standardschema nur noch die Routinearbeit im Labor ab und alle Ausnahmesituationen erfordern den erneuten Eingriff des Laborexper-ten und eine Bearbeitung außerhalb des Standardschemas.

Anders verhält es sich bei expertensystemunterstützten Systemen. Anstelle des Standardschemas mit seinen inhärenten Nachteilen, kann hier das Grundwissen selbst, das ursprünglich zur Erstellung des Schemas herangezogen wurde, als Modell von Labor und Prozeß in das System integriert werden. Statt des Standardschemas wird Wissen gespeichert aus den Bereichen:

- Chemische Analytik (analytische Methoden, Probenvorbereitung ...),
- analytische Geräte und Laborausrüstung (Beschreibung der verfügbaren Geräte, z. B. durch Bestimmungsgröße(n), Meßbereich, Genauigkeit, Aufwand ...),
- Prozeß und Labor (Topographie der Probennahmestellen, Laborinstrumente usw.; Schätz(Erwartungs)werte; aktueller Betriebszustand des Prozesses (Anfahrphase, Normalbetrieb, Störung) und des Labors (Warteschlangen, Geräteverfügbarkeit)) und
- Labor- und Sicherheitsvorschriften.

Dieser Schritt vom „abgeleiteten“ Wissen zurück zum „primären“ Wissen befähigt das System, Dispositionsentscheidungen letztlich auf derselben Wissens-ebene wie der Labor/Prozeßexperte zu treffen, d. h. mit derselben Flexibilität gegenüber Nicht-Routineanforderungen. Diese Flexibilität ermöglicht es für jeden Auftrag, in Abhängigkeit von der aktuellen Prozeß- und Laborsituation, einen individuellen Analysenplan zu erstellen und vermeidet damit unnötige, nur in Standardisierung und Routine begründete Einzelbestimmungen.

Da in der Wissensbasis alle Betriebs- und Sicherheitsvorschriften gespeichert werden können, ist trotz der gewonnenen Flexibilität gesichert, daß diese in allen Dispositionsfunktionen berücksichtigt werden. Der Grad an Flexibilität, der erreicht werden kann, hängt natürlich von der sinnvollen Abgrenzung des für das Labormangement notwendigen Wissens ab. Letztlich kann diese Abgrenzung des Domänenwissens nur aus der Praxiserfahrung resultieren. Dies bedeutet eine kontinuierliche Erweiterung der Wissensbasis während der gesamten Betriebsdauer. Ein für den praktischen Einsatz geeignetes System wird daher auf Komponenten, die den Prozeß des Wissenserwerbs/zuwachses automatisieren oder zumindest unterstützen, nicht verzichten können.

Das CAA (Chemical Analysis Assistant) -System

Entsprechend oben skizzierten Ideen und aufbauend auf das in der Realisierung abgeschlossene konventionelle System KALAU wird von uns derzeit der Prototyp eines expertensystemunterstützten Laborinformationssystems erstellt. Das Konzept sieht ein Hybridsystem vor, bestehend aus einer konventionell realisierten Komponente mit Modulen für die Dialogführung, -auswertung, Datenhaltung usw. und dem Expertensystem CAA, das alle Dispositionsfunktionen durchführt, die konventionellen Komponenten steuert und mit Informationen versorgt. Die Kommunikation beider Komponenten läuft über eine einfache Datenschnittstelle ohne enge Synchronisation. Dem Konzept entspricht die Hardwarekonfiguration mit je einem dedizierten Rechner für die Expertensystem- und die konventionelle Komponente (s. Abb. 3).

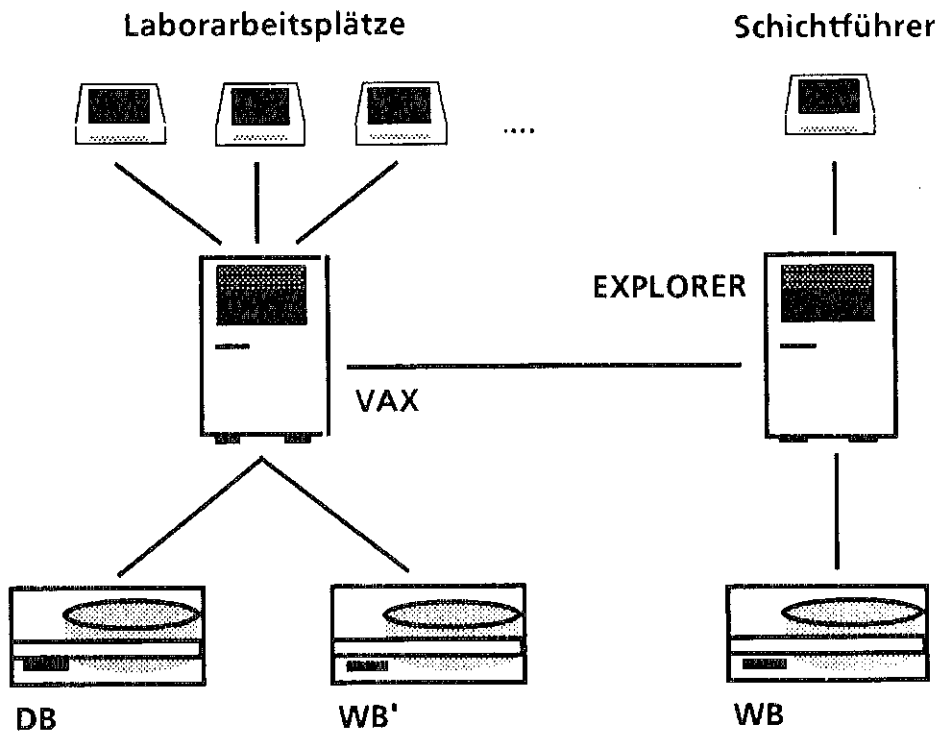


Abb. 3: Hardwarekonfiguration eines expertensystemunterstützten Laborinformationssystems

Der erste Schritt ist in der Entwicklung abgeschlossen. Er beinhaltet die Realisierung eines Prototyps für die CAA- Expertensystemkomponente. Diese umfaßt alle wesentlichen Dispositionsfunktionen, allerdings eingeschränkt auf einen typischen Teilbereich des Labors, so daß der spätere Vollausbau lediglich in Duplikation von Vorhandenem besteht.

Im CAA-System sind für das Labormanagement drei Hauptfunktionen abgrenzbar:

- 1.) Disposition;
dies beinhaltet die Steuerung und Versorgung der konventionellen Komponente,
- 2.) Wartung;
diese Funktion stellt die Werkzeuge zur Verfügung, um die Wissensbasis im Betrieb zu aktualisieren und
- 3.) Laborinformation;
diese Funktion informiert das Laborpersonal über die aktuelle Situation im Labor (Auftragswarteschlangen, Verfügbarkeit von Instrumenten usw.). Dabei greift diese Funktion auf Informationen aus der Datenbasis und aus der Wissensbasis zu.

Den Funktionen 1) und 2) ist eine umfangreiche Erklärungskomponente unterlagert, die die Schritte des jeweiligen Problemlösungsprozesses offenlegt. Während des Aufbaus der Wissensbasis wird sie benötigt, um die Korrektheit, Vollständigkeit und Konsistenz der Wissensbasis zu verifizieren; im Betrieb hilft sie dem Laborpersonal die Folgerungen des Systems zu verstehen - eine für die Akzeptanz unabdingbare Voraussetzung.

Dem funktionalen Spektrum der Komponente entspricht die Struktur der Bedienoberfläche. Im hierarchisch strukturierten Dialogsystem (Entscheidungsbaum) finden extensiv Menütechniken und graphische Darstellungen Verwendung (Piktogramme, topographische Laborskizzen, Prozeßschemata usw.). Erst auf unterster Ebene wird textuell in Formulartechniken gearbeitet. In einem permanent angezeigten Fenster wird der Bediener über Historie und Kontext des Dialogs informiert.

Die Entwicklung und Erprobung des CAA-Prototyps führten zu folgenden Ergebnissen:

- Das Konzept ist mit vertretbarem Konzeptions-, Software- und Hardwareaufwand realisierbar.
- Die heute für Expertensysteme zur Verfügung stehenden Hardware- und Entwicklungsumgebungen sind für die Erstellung eines solchen Systems ausreichend.
- Das notwendige Wissen läßt sich mit den verfügbaren Konzepten repräsentieren und führt zu einer mit derzeitigen Techniken gut manipulierbaren Wissensbasis.

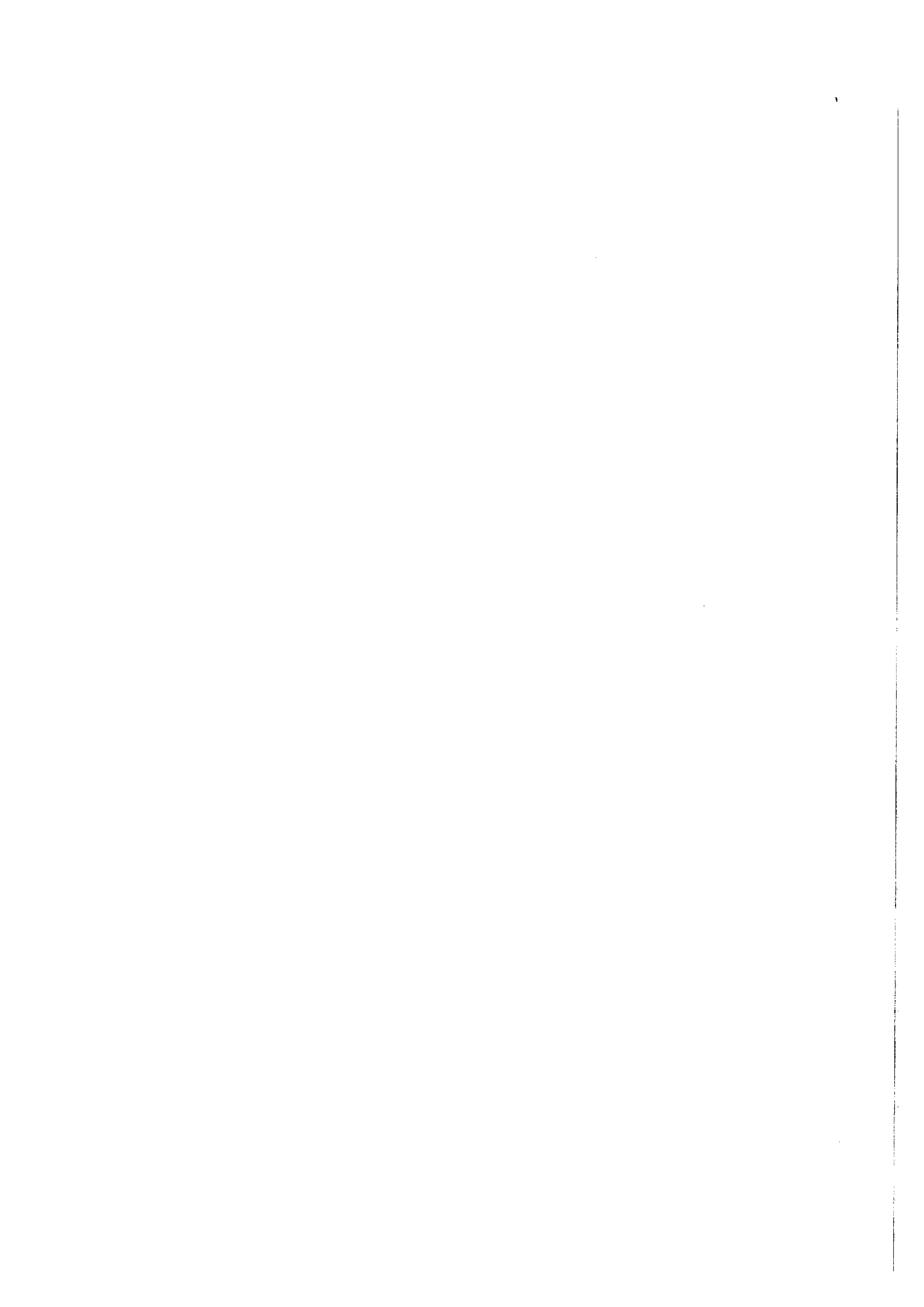
- Die Erwartungen bezüglich Anpaßbarkeit und Flexibilität werden von dem System voll erfüllt.
- Für das System läßt sich eine sehr gute, den neuen Systemfähigkeiten entsprechende Bedienoberfläche konzipieren.
- Trotz der Praxisreife des Konzepts bieten sich zahlreiche Ansatzpunkte für Weiterentwicklungen (s. u.).

Weitere Planung

Die positiven Ergebnisse des CAA-Systems legen es nahe, das vollständige Hybridsystem prototypisch zu realisieren. Dies beinhaltet den Ausbau des CAA-Systems und die Kopplung an das konventionelle Teilsystem. Die Module der konventionellen Komponente werden dabei nicht neu erstellt, sondern vom existierenden, konventionell realisierten Laborinformationssystem KALAU übernommen und entsprechend angepaßt. Dies ist möglich, da das Konzept des Systems KALAU von vornherein für diese Aufgabe ausgelegt wurde und so bereits über eine geeignete Schnittstelle zur Kopplung verfügt und so modular angelegt ist, daß es den Anforderungen bezüglich Flexibilität weitgehend entspricht. Bis Ende 1988 wird eine lauffähige Version des Hybridsystems zur Verfügung stehen.

Zukünftige Arbeiten werden sich auf die im Zusammenhang mit dieser Anwendung relevanten Aspekte:

- Kommunikation und Kompatibilität in Hybridsystemen,
- verteilte Wissensbasen und
- automatische/rechnerunterstützte Wissensakquisition konzentrieren.



NRTA Methoden zur Kernmaterialüberwachung

Rainer Beedgen

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Datenverarbeitung in der Technik
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe

1. Einleitung

Die internationale Kontrolle des in nuklearen Anlagen benutzten spaltbaren Materials ist im Nichtverbreitungsvertrag für Kernwaffen [1] festgelegt und wird von der Internationalen Atomenergie Organisation (IAEO) durchgeführt. Die Bundesrepublik Deutschland hat diesen Vertrag ratifiziert.

Ein wesentliches Prinzip des Kontrollvorgangs ist die Materialbilanzierung [2]. Das in der Anlage vorhandene spaltbare Material, sowie die Zugänge und Abgänge werden buchmäßig erfaßt und in regelmäßigen Abständen mit dem tatsächlich in der Anlage gefundenen Material verglichen. Die dazu erforderlichen Messungen sind jedoch mit unvermeidlichen Meßfehlern behaftet. Die Materialbilanz weist deswegen in aller Regel Fehlbeträge auf. Mit Hilfe der Methoden der statistischen Hypothesenprüfung soll nun die Entscheidung erleichtert werden, ob Fehlbeträge in der Bilanz ihre Ursache in fehlendem Spaltmaterial oder aber nur in Meßfehlern haben.

Ziel der Bemühungen um ein adäquates statistisches Entscheidungsverfahren, war immer die Maximierung der Entdeckungswahrscheinlichkeit eines Spaltmaterialverlustes [3]. In einem gegebenen Referenzzeitraum, beispielsweise einem Jahr, wurden eine oder zwei Bilanzen durchgeführt und es wurde beurteilt, ob das Materialbilanzergebnis einen Verlust vermuten läßt.

In den letzten Jahren hat angesichts der Planung von nuklearen Anlagen mit hohem Spaltmaterialinventar und großem Spaltmaterialdurchsatz die rechtzeitige Entdeckung noch größere Bedeutung gewonnen [4,5]. Deshalb wurden die Methoden der sequentiellen realzeitnahen Bilanzierung (Near Real Time Accountancy = NRTA) entwickelt [6,7]. Sie werden für Anwendungen im Bereich Kernmaterialüberwachung und Prozeßkontrolle in einer Wiederaufarbeitungsanlage für abgebrannte Kernbrennstoffe in Betracht gezogen. Hierbei spielt die Kontrolle des Plutoniums eine wesentliche Rolle. Die Besonderheit bei den NRTA-Verfahren ist, daß der Referenzzeitraum in kürzere Bilanzzeiträume

aufgeteilt, die einzelnen Bilanzergebnisse aber nicht unabhängig voneinander, sondern gemeinsam ausgewertet werden. Spätestens am Ende des vorgegebenen Referenzzeitraumes erfolgt dann eine definitive Aussage.

Die im folgenden beschriebenen statistischen Methoden der Materialkontrolle sind zwar für Spaltmaterial entwickelt worden. Sie lassen sich aber auch in anderen Bereichen der Technik anwenden - beispielsweise bei der Kontrolle von Schadstoffen im Umweltbereich.

2. Mehrperiodiges Bilanzmodell

Angenommen wird ein Referenzzeitraum mit insgesamt n Bilanzperioden. Für jede Periode i gilt die Bilanzgleichung:

$$\text{MUF}_i = I_{i-1} + R_i - S_i - I_i \quad (2.1)$$

Hierin ist:

MUF_i : Materialverlust während der Periode i (Material Unaccounted For [3])

I_{i-1} : Anfangsinventar der Periode i , (I_0 ist das Anfangsinventar des Betrachtungszeitraumes)

I_i : Endinventar der Periode i

R_i : Materialzugänge während der Periode i

S_i : Materialabgänge während der Periode i .

Unter der Annahme, daß kein Materialverlust vorliegt und alle Messungen für die Materialbilanzgleichung ohne Fehler sind, hat die Bilanzgleichung (2.1) den Wert Null. Ist nun ein Materialverlust gegeben und kann gleichzeitig die Annahme fehlerfreier Messungen aufrechterhalten werden, dann hat die Bilanzgleichung einen positiven Wert.

Bei der Bilanzierung von spaltbarem Material in nuklearen Anlagen treten aber Meßfehler auf, deren Größen von den verwendeten Meßmethoden abhängen. Das hat zur Folge, daß auch in einer verlustfreien Situation die Bilanz einen Wert ungleich Null annehmen kann. Es wird angenommen, daß sich die Meßfehler durch statistische Modelle erklären lassen. Es wird weiterhin angenommen, daß die einzelnen Bilanzen MUF_i durch eine Zufallsvariable mit einer Normalverteilung beschrieben werden können und voneinander stochastisch abhängig sind. Letzteres sieht man beispielsweise sofort daran, daß das Endinventar einer Periode das Anfangsinventar für die nächst folgende ist. Zusammenfassend stellt also der Materialbilanzvektor $(\text{MUF}_1, \text{MUF}_2, \dots, \text{MUF}_n)$

eine n-dimensionale Normalverteilung dar [8]. In Abb. 1 ist ein Beispiel für einen Bilanzvektor illustriert. Er zeigt einen Referenzzeitraum mit 20 Plutonium-Bilanzen der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) während der Aufarbeitungskampagne 3/83 [9]. Liegt im Referenzzeitraum kein Materialverlust vor, dann darf angenommen werden, daß die Mittel- bzw. Erwartungswerte der Bilanzen, die wir mit $E(MUF_i)$ bezeichnen, gleich Null sind. Liegt dagegen ein Materialverlust vor, so kann er in einer oder in mehreren Perioden stattgefunden haben. Das bedeutet, daß einer oder mehrere der Werte $E(MUF_i)$ einen positiven Wert haben.

Formal läßt sich der Sachverhalt wie folgt beschreiben:

$$(MUF_1, MUF_2, \dots, MUF_n) \sim N(\mu, \Gamma) \quad (2.2)$$

d.h. der Bilanzvektor unterliegt einer n-dimensionalen Normalverteilung, wobei $\mu = (E(MUF_1), E(MUF_2), \dots, E(MUF_n))$ der Erwartungswertvektor und Γ die Varianz-Kovarianzmatrix der einzelnen Bilanzen ist. Diese Matrix erlaubt eine kompakte mathematische Darstellung der statistischen Eigenschaften aller Meßfehler, die bei den Spaltmaterialmessungen zur Erstellung der Materialbilanzen auftreten können. Die beiden Situationen "kein Verlust" und "Verlust" lassen sich durch die beiden statistischen Hypothesen beschreiben:

H_0 (Nullhypothese, kein Verlust):

$$E(MUF_i) = 0 \text{ für alle Perioden } i = 1, 2, \dots, n, \quad (2.3)$$

oder

$$\mu = (0, 0, \dots, 0)$$

H_1 (Alternativhypothese, Verlust):

$$E(MUF_i) = l_i \geq 0 \text{ mit } \sum_{i=1}^n l_i = L > 0, \quad (2.4)$$

d.h. in mindestens einer Periode liegt ein Verlust vor,

oder

$$\mu = (l_1, l_2, \dots, l_n) > (0, 0, \dots, 0).$$

Das statistische Problem besteht nun darin, geeignete Testverfahren zu finden oder zu entwickeln, welche bei vorgegebenem Bilanzvektor eine Entscheidung zwischen H_0 und H_1 treffen.

3. NRTA-Testverfahren

Im folgenden werden drei Testverfahren vorgestellt, die eine Sequenz von Bilanzdaten hinsichtlich der beiden Hypothesen H_0 und H_1 testen. Sie untersucht die Folge von Bilanzen schrittweise und fahren solange fort, bis zum ersten mal die Situation H_1 eintritt, die vermuten läßt, d.h., daß ein Materialverlust vorliegen könnte. In diesem Falle initiiert das Verfahren einen sogenannten Alarm, der weitere Untersuchungen einleitet. Tritt der Alarmfall bis zur vorletzten Periode nicht ein, so trifft der Test, d.h. das statistische Entscheidungsverfahren am Ende des Referenzzeitraumes, eine Entscheidung zwischen H_0 und H_1 , d.h. zwischen "kein Verlust" und "Verlust".

Bei den NRTA-Testverfahren ist zu beachten, daß sie wegen des zugrunde liegenden Modells immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit eines Fehlalarmes beinhalten, d.h. daß das Testverfahren die Nullhypothese des verlustfreien Zustandes verwirft und einen Verlust anzeigt, obwohl tatsächlich kein Verlust stattgefunden hat. In den hier diskutierten Beispielen wird diese Fehlalarmwahrscheinlichkeit auf fünf Prozent festgelegt. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß keine NRTA-Methode existiert, die jedes mögliche Verlustszenario mit der höchst möglichen Wahrscheinlichkeit entdeckt, d.h. es gibt in dieser Hinsicht kein optimales NRTA-Verfahren. Ähnliches gilt für die Entdeckungszeit. Die im folgenden beschriebenen Verfahren wurden ausgewählt, weil sie zusammengenommen nach den bisherigen Untersuchungen für eine Vielzahl von betrachteten Verlustmöglichkeiten akzeptable Entdeckungswahrscheinlichkeiten und Entdeckungszeiten liefern, wenn man sie mit dem theoretisch besten Wert vergleicht [7]. Bei der Zahl von drei NRTA-Verfahren läßt sich auch die Wahrscheinlichkeit eines Fehlalarmes problemlos unter Kontrolle halten.

3.1 Gestutzter sequentieller CUMUF Test

Die zentrale statistische Größe bei diesem NRTA-Verfahren ist die kumulative Summe der Materialbilanzergebnisse [7,10]. Für eine beliebige Periode i aus eins bis n bezeichnet man diesen Wert mit $CUMUF_i$, was aus "CUmulative MUF" abgeleitet wurde.

$$CUMUF_i = \sum_{j=1}^i MUF_j, \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.1)$$

Die Größe $CUMUF_i$ läßt sich verwenden, um einen Gesamtverlust an Material in den ersten i Perioden zu schätzen. Ist nun eine Folge $MUF_1, MUF_2, \dots, MUF_n$ aus n Bilanzen gegeben, dann läuft das Testverfahren in der folgenden Weise ab:

I. In den Perioden $i = 1, 2, \dots, n - 1$ gilt die Entscheidungsvorschrift:

I.1 Falls $CUMUF_i \leq s_i$ ist, wird nur nächsten Periode übergegangen.

I.2 Wenn zum ersten Mal der Fall $CUMUF_i > s_i$ auftritt, erzeugt der Test einen Alarm, der einen möglichen Verlust anzeigt.

II. Ist in den ersten $n-1$ Perioden keine Alarmsituation gegeben, dann schließt das Testverfahren nach der n -ten Periode mit folgender Prozedur ab:

II.1 Falls $CUMUF_n \leq s_n$ ist, besteht kein Verdacht, daß in den n Perioden ein Spaltmaterialverlust stattgefunden hat.

II.2 Wenn dagegen der Fall $CUMUF_n > s_n$, auftritt, dann initiiert das Verfahren einen Alarm, der einen möglichen Materialverlust anzeigt.

Die Testschranken s_1, s_2, \dots, s_n werden in der Regel durch eine Monte Carlo Simulation auf der Basis der angenommenen Fehlalarmwahrscheinlichkeit und der gegebenen Varianz-Kovarianz-Matrix Γ bestimmt. In Abb. 2 ist der CUMUF-Test beispielhaft auf die Daten aus Abb.1 angewandt. Es zeigt sich kein Alarm.

3.2 GEMUF-Test

Der GEMUF-Test ist ein NRTA-Verfahren, das sich auf ein wichtiges Ergebnis der statistischen Theorie, nämlich das Lemma von Neyman und Pearson stützt [11]. Es besagt, daß es möglich ist, einen Test mit optimaler Entdeckungswahrscheinlichkeit zu finden, wenn im Falle eines Verlustes die Verluststruktur bekannt ist. Diese Annahme kann man bei der Kernmaterialüberwachung in dieser Allgemeinheit nicht treffen. Beim GEMUF-Test werden die Resultate des Neyman-Pearson-Lemmas deshalb in der Weise modifiziert, daß die einzelnen Bilanzen MUF_i als Schätzungen für einen möglichen Verlust in Periode i verwendet werden. Das Ergebnis der statistischen Analyse ist folgende Größe:

$$GEMUF_i = (MUF_1, MUF_2, \dots, MUF_i) \cdot \Gamma_i^{-1} \cdot (MUF_1, MUF_2, \dots, MUF_i)^t \quad (3.2)$$

für $i = 1, 2, \dots, n,$

wobei Γ_i^{-1} die Inverse der Varianz-Kovarianz-Matrix für die ersten i Perioden bezeichnet und t die Transposition des MUF-Vektors. Der GEMUF-Test läuft nun

ähnlich wie der CUMUF-Test in der folgenden Weise ab [12,13]:

I. In den Perioden $i = 1, 2, \dots, n-1$ gilt folgende Entscheidungsvorschrift:

I.1 Falls $GEMUF_i \leq g_i$ ist, wird zur nächsten Periode übergegangen.

I.2 Wenn zum ersten Mal der Fall $GEMUF_i > g_i$ auftritt, erzeugt der Test einen Alarm, der einen möglichen Verlust anzeigt.

II. Ist in den ersten $n-1$ Perioden keine Alarmsituation gegeben, dann schließt das Testverfahren nach der n -ten Periode mit folgender Prozedur ab:

II.1 Falls $GEMUF_n \leq g_n$ ist, besteht kein Verdacht, daß in den n Perioden ein Spaltmaterialverlust stattgefunden hat.

II.2 Wenn dagegen der Fall $GEMUF_n > g_n$ auftritt, dann initiiert das Verfahren einen Alarm, der einen möglichen Materialverlust anzeigt.

Die Testschranken g_1, g_2, \dots, g_n werden ebenfalls mittels einer Monte Carlo Simulation bestimmt. In Abb. 3 ist der GEMUF-Test beispielhaft auf die Daten aus Abb. 1 angewandt, wobei sich auch kein Alarm einstellt.

3.3 Page-Test

Die Grundidee zu diesem in der Qualitätskontrolle sehr gebräuchlichen Testverfahren stammt von E.S. Page [14]. Der Test ist besonders für die schnelle Entdeckung abrupter Verluste geeignet. Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen NRTA-Verfahren basiert er nicht auf den originalen Bilanzergebnissen, sondern er stützt sich auf statistische Größen $MUFR_i$, die das Ergebnis einer linearen Transformation der Bilanzgrößen sind. Sie ergeben sich wie folgt:

$$\begin{aligned} & (MUFR_1, MUFR_2, \dots, MUFR_n) & (3.3) \\ & = (MUF_1, MUF_2, \dots, MUF_n) \cdot \Theta \end{aligned}$$

wobei Θ die $n \times n$ Transformationsmatrix ist. Θ ist so gewählt, daß die $MUFR_i$ stochastisch unabhängige Größen sind, was den Vorteil einer einfacheren theoretischen Behandlung bietet. Die $MUFR_i$ lassen sich auch in einer anderen Weise erklären:

$$\text{MUF}R_i = \text{MUF}_i - E(\text{MUF}_i | \text{MUF}_1, \text{MUF}_2, \dots, \text{MUF}_{i-1}). \quad (3.4)$$

Gleichung (3.4) beschreibt die Tatsache, daß die $\text{MUF}R_i$ als die Differenz zwischen der tatsächlichen Materialbilanz MUF_i und der auf der Basis der bekannten $\text{MUF}_1, \text{MUF}_2, \dots, \text{MUF}_{i-1}$ geschätzten Bilanz verstanden werden kann, weshalb die $\text{MUF}R_i$ auch als MUF-Residuen bezeichnet werden [15]. Mit Hilfe der $\text{MUF}R_i$ lassen sich die Testgrößen P_i , die positive Abweichungen erfassen und N_i , die negative Abweichungen aufzeichnen, definieren:

$$\begin{aligned} P_0 &= 0, P_i = \max\{0, P_{i-1} + \text{MUF}R_i\} \\ N_0 &= 0, N_i = \min\{0, N_{i-1} + \text{MUF}R_i\} \end{aligned} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n.$$

Der eigentliche Test läuft dann wie folgt ab:

I. In den Perioden $i = 1, 2, \dots, n-1$ gilt die Entscheidungsvorschrift:

I.1 Falls $P_i \leq h$ oder $N_i \geq -h$ ist, wird zur nächsten Periode übergegangen.

I.2 Wenn $P_i > h$ oder $N_i < -h$ ist, erzeugt der Test einen Alarm und H_0 wird verworfen.

II. Ist in den ersten $n-1$ Perioden keine Alarmsituation aufgetreten, dann schließt in Periode n das Verfahren mit folgender Prozedur ab:

II.1 Falls $P_n \leq h$ und $N_n \geq -h$ ist, wird der verlustfreie Fall unterstellt.

II.2 Wenn dagegen der Fall $P_n > h$ oder $N_n < -h$ auftritt, wird ein Alarm erzeugt, der einen Verlust anzeigt, wenn nicht andere Ursachen zu dem signifikanten Resultat führten.

Der Parameter h wird auf der Basis der vorgegebenen Fehlalarmwahrscheinlichkeit und der Varianz-Kovarianz-Matrix Γ mittels einer Monte Carlo Simulation berechnet. In Abb. 4 ist der Page-Test auf die Daten aus Abb. 1 angewandt. Es zeigt sich kein Alarm, da die Statistik innerhalb der Testschranken liegt.

Es sei an dieser Stelle auf eine weitere wichtige Einsatzmöglichkeit der NRTA-Methoden hingewiesen. Es handelt sich dabei um die Möglichkeit, angenommene statistische Anlagenmeßmodelle anhand realer Anlagendaten zu überprüfen,

falls ein verlustfreier Betrieb unterstellt werden kann [16]. Zur Analyse des Plutonium-Meßmodelles werden die NRTA-Methoden insbesondere bei der WAK herangezogen. Die vier Auswerteergebnisse der NRTA-Methoden bei den WAK-Daten lassen den Schluß zu, daß das angenommene Meßmodell der realen Meßsituation entspricht.

4. Computerprogramm PROSA

Die Anwendung der NRTA-Methoden auf sequentielle Bilanzdaten kann im einzelnen eine zeitaufwendige Prozedur sein und ist ohne die Computersimulation unmöglich. Deshalb wurde im KfK ein Computerprogramm mit Namen PROSA " PROogramm zur Statistischen Auswertung von NRTA-Daten" entwickelt [17,18,19]. Es soll die routinemäßige Auswertung von sequentiellen Bilanzdaten ermöglichen. PROSA ist in FORTRAN 77 geschrieben und sowohl auf Großrechnern, als auch auf Personal-Computern mit Betriebssystem DOS im Einsatz. Die wesentlichen Eingabeparameter sind:

- die gewünschte Fehlalarmwahrscheinlichkeit
- das statistische Anlagenmeßmodell für das zu bilanzierende Material
- die auszuwertende MUF-Sequenz.

Zur Zeit können maximal 40 Bilanzperioden betrachtet werden und das Anlagenmeßmodell kann in zwei Varianten vorhanden sein. Zum einen in Form einer Modellanlage wie sie Abb. 5 zeigt oder als Varianz-Kovarianz-Matrix einer beliebigen Anlage, wobei das Meßsystem der Anlage bekannt sein muß. Das Studium von Modellanlagen erlaubt besonders Aussagen über die zu erwartende Leistungsfähigkeit von NRTA-Methoden bei Anlagen, die zwar geplant aber noch nicht gebaut sind und man sich deshalb nicht auf reale Prozeßdaten stützen kann. Die Matrixform eines Meßmodelles kann prinzipiell für jede beliebige Anlage erstellt werden.

Auf der Basis von Fehlalarmwahrscheinlichkeit und statistischem Anlagenmeßmodell berechnet PROSA mittels Monte Carlo Simulationen die Testschranken als Grundlage für die Auswertung der gegebenen MUF-Sequenz. Das Ergebnis der PROSA-Auswertung sieht dann wie folgt aus:

- I. Es wird festgestellt, ob bei einem der drei NRTA-Verfahren ein Alarm eingetreten ist.
- II. Wenn dies der Fall ist, wird festgestellt, bei welchem Testverfahren ein Alarm eingetreten ist und in welcher Bilanzperiode zum ersten Mal ein Alarm auftrat. (siehe Abb. 6).
- III. Ein auf dem Graphischen Kernsystem (GKS) basierendes Graphikprogramm erlaubt eine bildhafte Darstellung der Auswertergebnisse.

Initiiert keines der NRTA-Verfahren einen Alarm, so bedeutet dies auch keinen Alarm für die Gesamtauswertung mit PROSA.

Die bisherigen Erfahrungen mit PROSA sind positiv. Es wurden sowohl simulierte Daten aus Modellanlagen [18], als auch reale Kampagnendaten der WAK und Daten aus Testläufen einer amerikanischen Wiederaufarbeitungsanlage ausgewertet [20]. Im Rahmen des Unterstützungsprogrammes der Bundesrepublik Deutschland [21] wurde PROSA der IAEA zur Anwendung übergeben.

Die bisherigen Erfahrungen bei der Datenauswertung haben zusätzliche Einsatzmöglichkeiten bei der Anlagenmodellierung und im Anlagendesign aufgezeigt, die eine Erweiterung von PROSA erfordern [22].

5. Schlußbemerkung

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß NRTA-Methoden existieren, die Spaltmaterialverluste mit einer akzeptablen Wahrscheinlichkeit entdecken können. Die Entdeckung findet in der Regel auch kurze Zeit nach dem Eintreten statt, was einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der bisher praktizierten klassischen Bilanzierungsprozedur darstellt. Es hat sich bei der bisherigen Anwendung auf reale Prozeßdaten gezeigt, daß die Verfahren auch bei der Optimierung des Meßsystems Vorteile bieten können. Es wird angestrebt, daß bei Wiederaufarbeitungsanlagen die NRTA-Methoden zur Kontrolle des Spaltmaterials nur auf den ohnehin zum Zwecke der Prozeßkontrolle vorhandenen Prozeßdaten basieren. Die bisherigen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß dies möglich ist. Eine Voraussetzung für die sinnvolle Anwendung der NRTA-Methoden ist allerdings, daß ein gutes statistisches Modell für das Meßsystem des zu bilanzierenden Spaltmaterials vorhanden ist. In diesem Bereich ist jedoch noch weitere Entwicklungsarbeit notwendig.

Es soll abschließend festgehalten werden, daß ein Alarm, der von einem NRTA-Verfahren ausgelöst wird, nicht unbedingt einen Materialverlust anzeigt. Der

Alarm bedeutet im eigentlichen Sinne, daß die gegebene Folge von Materialbilanzen nicht mit dem angenommenen statistischen Modell zur Messung des Spaltmaterials im Einklang steht. Neben einem Materialverlust können beispielsweise auch ein unrichtiges Meßmodell oder fehlerhafte erfaßte Bilanzdaten die Alarmursache sein. Für eine abschließende Beurteilung sind deswegen ergänzende Untersuchungen notwendig.

Literaturhinweise

- [1] Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons.
IAEO-Dokument INFCIRC/140, April 1970.
- [2] The Structure and Content of Agreements between the Agency and States required in Connection with the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons.
IAEO-Dokument INCIRC/153, Mai 1971.
- [3] IAEA Safeguards Technical Manual Part F: Statistical Concepts and Techniques, Vol. 3.
IAEA, Wien, 1982.
- [4] D. Gupta,
Hrsg. Overview Report of the International Workshop on the Near-Real-Time-Accountancy Measure.
KfK-Bericht 3515 (1983).
- [5] W. Bahm, R. Beedgen, R. Seifert
Nationale und internationale Kernmaterialüberwachung in Wiederaufarbeitungsanlagen.
in "Wie sicher ist die Entsorgung?", Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1987, S. 19-23.
- [6] R. Avenhaus, R. Beedgen, D. Sellinschegg
Comparison of Test Procedures for Near-Real-Time Accountancy.
Proc. 6th ESARDA Symposium, Venedig, 1984, 555-560.
- [7] R. Avenhaus, R. Beedgen, D. Sellinschegg
Test Procedures to Detect a Loss of Material in a Sequence of Balance Periods.
KfK-Bericht 3935 (1985).
- [8] R. Beedgen
Statistical Considerations Concerning Multiple Materials Balance Models.
Los Alamos Report LA-9645-MS (1983).
- [9] R. Beedgen, E. Kugele, H. Orth, J. Lausch
Development of an Integrated Process Information System for a Reprocessing Plant.
ANS Meeting 1987, San Diego.

- [10] R. Beedgen
Truncated Sequential Test Procedure Using the CUMUF Statistic for a Timely Detection of Diversion.
Nuclear Safeguards Technology 1982, Vol. II, IAEA, Wien, 1983, 383-392.
- [11] E. L. Lehman
Testing Statistical Hypotheses.
John Wiley & Sons, 2. Aufl., New York, 1986.
- [12] R. Seifert
The GEMUF-Test: A New Sequential Test for Detecting Loss of Material in a Sequence of Accounting Periods.
Nuclear Safeguards Technology 1986, Vol. I IAEA, Wien, 1987, 377-384.
- [13] R. Seifert
Der GEMUF-Test und Fragen zur Near-Real-Time-Accountancy.
KfK-Bericht 4326 (1987).
- [14] E.S. Page
Continuous Inspection Schemes.
Biometrika 41, 1954, S. 100-115.
- [15] D. Sellinschegg
A Statistic Sensitive to Deviations from the Zero Loss Condition in a Sequence of Material Balances.
Nuc. Mater. Manage., Vol. XI, No. 4, (1982).
- [16] R. Beedgen, W. Golly, R. Seifert
Problems in Establishing a Measurement Model for Reprocessing Facilities and its Use in Applying Sequential Statistical Tests.
Int. Conf. on Nuc. Fuel Reprocessing and Waste Manage., RECOD 87, Proc. Vol. 2, Paris, 1987, S.939-944.
- [17] R. Beedgen, U. Bicking
Evaluation of Near-Real-Time-Accountancy Data with PROSA.
Nuclear Safeguards Technology 1986, Vol. 1, IAEA, Wien, 1987, S. 400-402.
- [18] R. Beedgen, U. Bicking
PROSA - A Statistical Computer Tool for Near-Real-Time- Accountancy.
9th ESARDA Symp., London, 1987, S.241-247.

- [19] R. Beedgen, U. Bicking
PROSA: A Computer Program for Statistical Analysis of Near-Real-Time-Accountancy (NRTA) Data.
KfK-Bericht 4216 (1987).
- [20] H.A. Dayem, A.L. Baker, D.D. Cobb, E.A. Hakkila, C.A. Ostenak
Demonstration of Near-Real-Time Accounting: The AGNS 1980-81
Miniruns.
Los Alamos Report LA-9942 (1984).
- [21] B. Richter, Hrsg.
Joint Programme on the Technical Development and Further
Improvement of IAEA Safeguards between the Government of the
Federal Republic of Germany and the International Atomic Energy
Agency - List of Tasks.
Kernforschungsanlage Jülich, 1987.
- [22] R. Beedgen
Present and Future Aspects of PROSA-A Computer Program for Near
Real Time Accountancy.
Nuc. Mater. Manage., XVI, Proceedings Issue, 1987, S.499-504.

Anhang:

Zusammenstellung der Abbildungen für die Anwendung von NRTA-Verfahren.

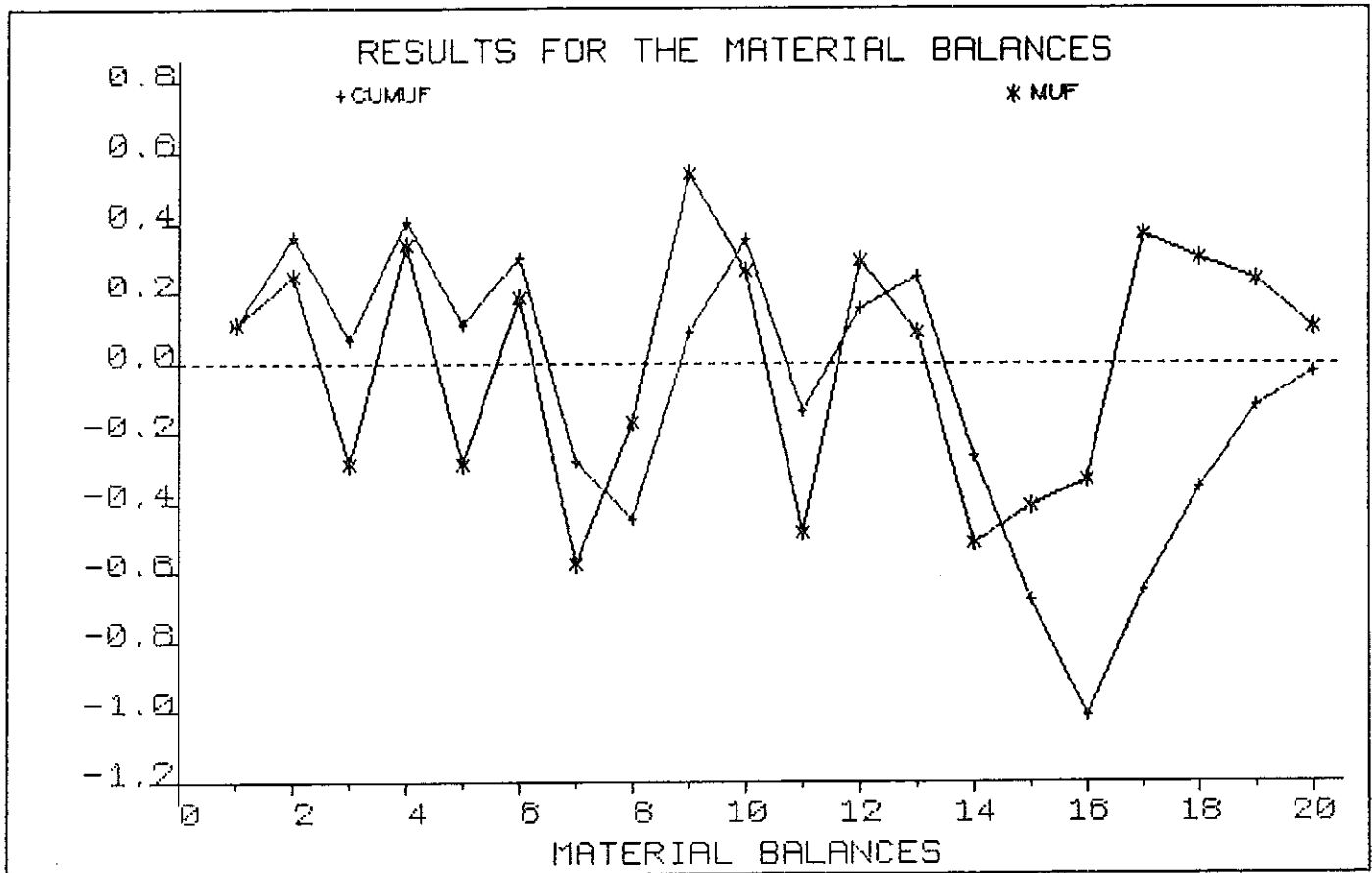


Abbildung 1: Bilanzdaten MUF_i und kumulative Bilanzen $CUMUF_i$ für Plutonium in der WAK während der Kampagne 3/83.

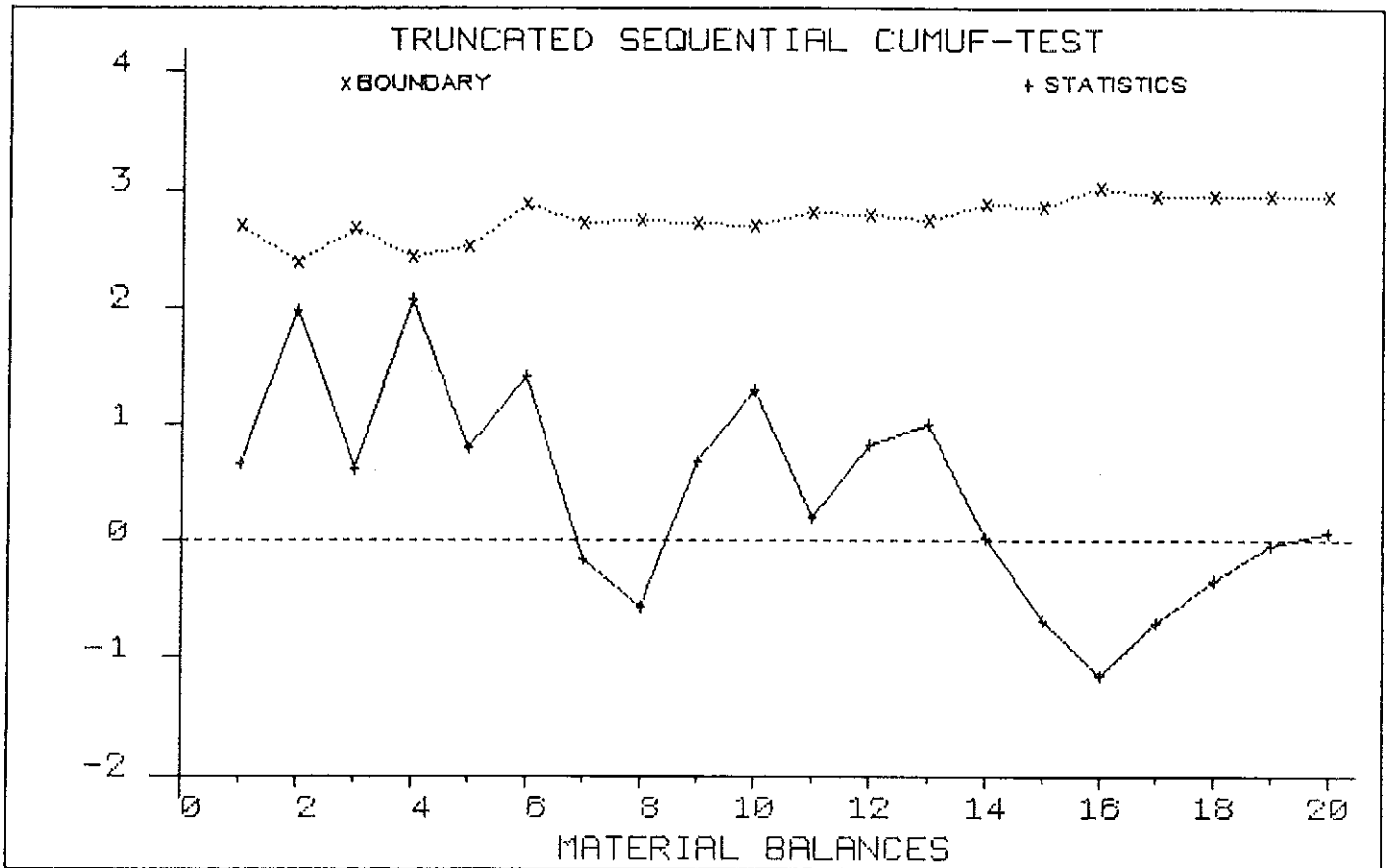


Abbildung 2: Auswertung der Daten aus Abb. 1 mit dem Gestutzten Sequentiellen CUMUF-Teste; kein Alarm, da die CUMUF-Statistik immer unterhalb der Schranken bleibt.

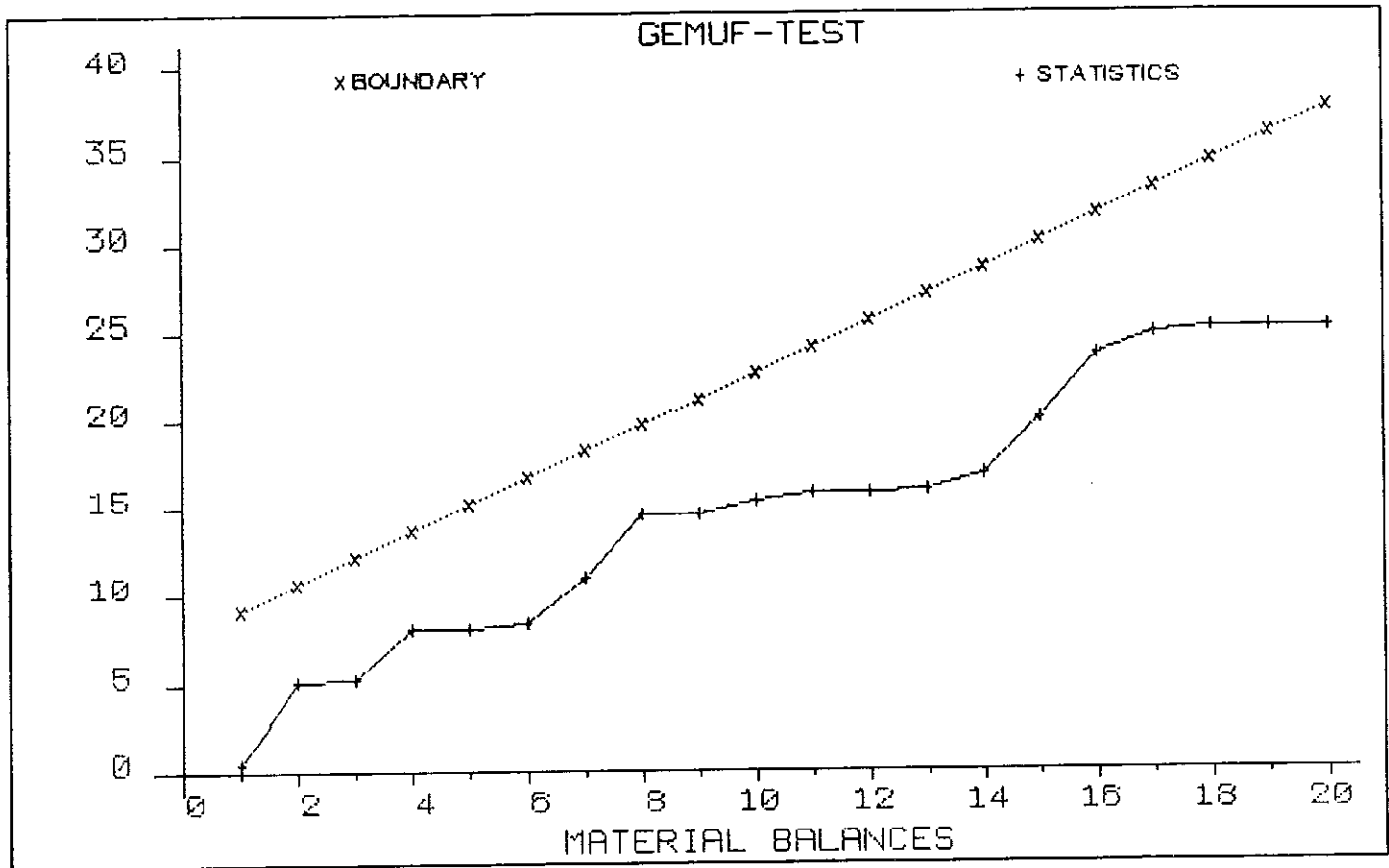


Abbildung 3: Auswertung der Daten aus Abb. 1 mit dem GEMUF-Test; kein Alarm, da die Teststatistik die Schranken nicht kreuzt.

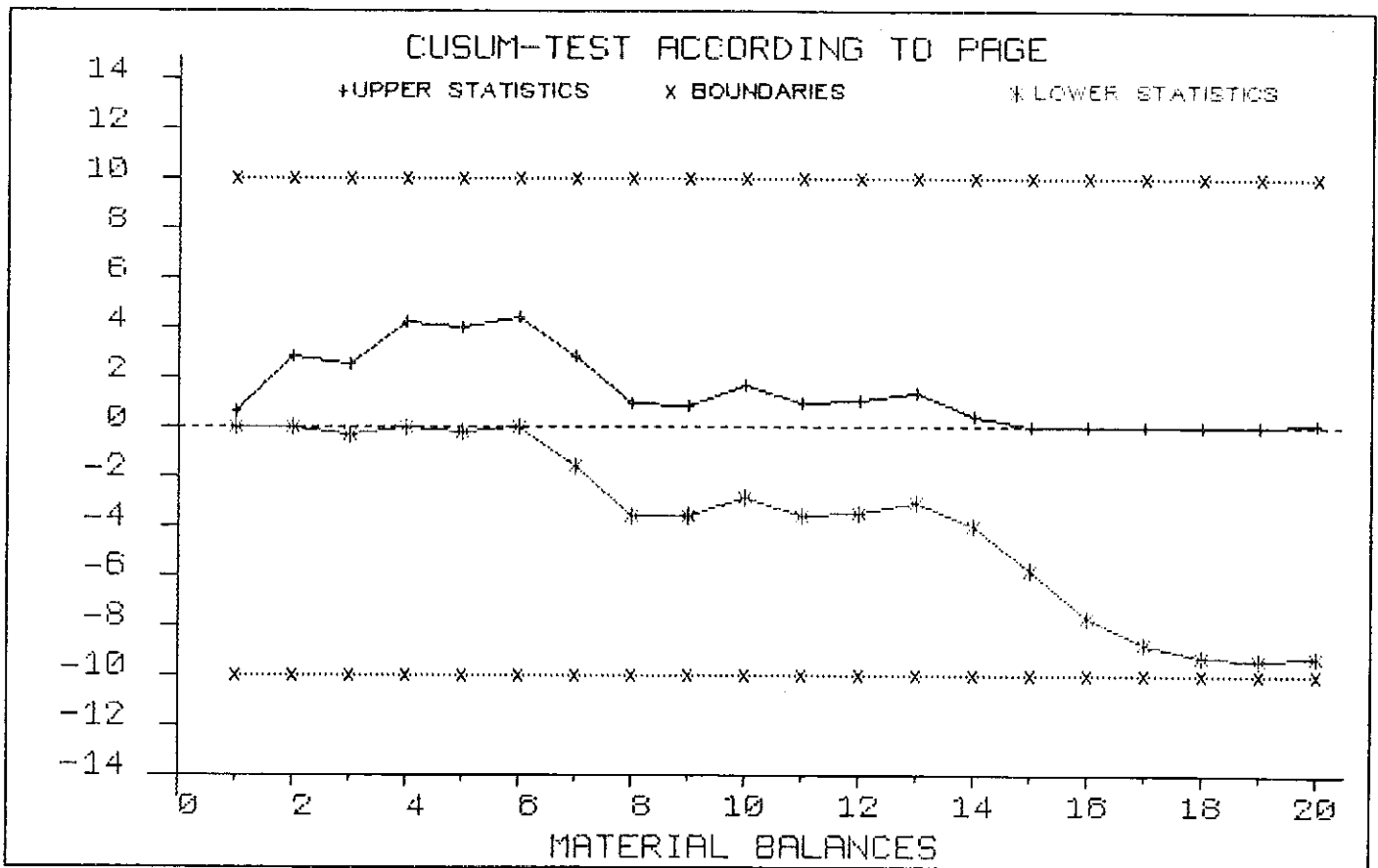


Abbildung 4: Auswertung der Daten aus Abb. 1 mit dem Page-Test; kein Alarm, da die Teststatistik die Schranken nicht kreuzt.

PARAMETERINPUT FOR A BLOCK-MODEL OF A REPROCESSING FACILITY

THROUGHPUT (kg)	:		
1 000 000			
NUMBER OF WORKING DAYS	:		
200			
BALANCE INTERVAL IN DAYS	:		
5			
INTERVAL OF RECALIBRATIONS	:		
0			
HEAD-END:	PU-INVENTORY		RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)		(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	196.53		0.010 0.000
1.PU-CYCLE:	PU-INVENTORY		RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)		(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	7.6		0.010 0.000
2.PU-CYCLE:	PU-INVENTORY		RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)		(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	50.0		0.005 0.000
3.PU-CYCLE:	PU-INVENTORY		RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)		(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	62.5		0.005 0.000
PU-CONCENTRATION:	PU-INVENTORY		RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)		(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	0.0		0.005 0.000
INPUT:	PU/BATCH	BATCHES	RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)	PER DAY	(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	16.73	3.	0.010 0.010
PRODUCT:	PU/BATCH	BATCHES	RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)	PER DAY	(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	25.00	2.	0.002 0.002
WASTE:	PU/BATCH	BATCHES	RELATIVE STANDARD DEVIATION
	(KG)	PER DAY	(RANDOM) (SYSTEMATIC)
	0.20	1.	0.250 0.250

Abbildung 5: Beispiel einer Modell-Wiederaufarbeitungsanlage zur Erstellung eines statistischen Plutonium-Meßmodells für die Materialbilanzierung.

PROSA VERSION 2.0
 PROGRAM FOR STATISTICAL ANALYSIS OF NRTA
 EVALUATION OF STATISTICS

ENTER NAME OF INPUT DATA: SET MUF:/LOSS:

BALANCE PERIODS	THRESHOLDS			MUF	CUMUF
	PAGE	CUMUF	GEMUF	VECTOR	VECTOR
	23	23	23	23	23
1	11.500	2.315	9.411	0.325	0.325
2	11.500	2.556	10.661	-0.600	-0.275
3	11.500	2.900	11.911	0.741	0.466
4	11.500	3.317	13.161	-1.007	-0.541
5	11.500	3.781	14.411	-0.652	-1.193
6	11.500	4.278	15.661	1.381	0.188
7	11.500	4.797	16.911	0.015	0.203
8	11.500	5.331	18.161	0.541	0.744
9	11.500	5.878	19.411	-0.877	-0.133
10	11.500	6.433	20.661	0.627	0.494
11	11.500	6.994	21.911	0.146	0.640
12	11.500	7.561	23.161	-0.007	0.633
13	11.500	8.131	24.411	0.079	0.712
14	11.500	8.705	25.661	-1.864	-1.152
15	11.500	9.281	26.911	0.751	-0.401
16	11.500	9.860	28.161	0.737	0.336
17	11.500	10.440	29.411	-0.775	-0.439
18	11.500	11.022	30.661	-0.098	-0.537
19	11.500	11.605	31.911	-0.498	-1.035
20	11.500	12.190	33.161	0.057	-0.978
21	11.500	12.775	34.411	0.203	-0.775
22	11.500	13.361	35.661	0.822	0.047
23	11.500	13.948	36.911	0.720	0.767

CUMUF-TEST
 STATISTICS DO NOT CROSS THE THRESHOLDS

PAGE-TEST
 STATISTICS DO NOT CROSS THE THRESHOLDS

GEMUF-TEST
 STATISTICS DO NOT CROSS THE THRESHOLDS
 ENTER DESTINATION DATA SET NAME:
 STATISTICS ARE WRITTEN ON : prosa.dat

Abbildung 6: Beispiel für das Auswertergebnis des Computerprogramms PROSA auf eine Sequenz von Bilanzdaten.

"AKTIVE NEUTRONENMESSUNGEN AN SPALTSTOFFLÖSUNGEN IN
GEGENWART HETEROGENER UND HOMOGENER NEUTRONENGIFFTE"

E. Gantner, U. Kuhnes, D. Trundt, IRCH

1. Einleitung und Problemstellung

Die Verwendung geometrisch nicht sicherer Anlagenteile wie z. B. von Pulskolonnen mit großen Durchmessern in einer Wiederaufarbeitungsanlage erfordert die ständige Überwachung der in diesen Komponenten befindlichen Spaltstoffmengen, um eventuelle Spaltstoffakkumulationen so rasch wie möglich erkennen zu können. Für diesen Zweck eignen sich am besten auf zerstörungsfreien Meßmethoden beruhende, kontinuierlich messende In-Line-Instrumente, die in einer Wiederaufarbeitungsanlage sowohl zur Kritikalitätskontrolle als auch zur Prozessüberwachung eingesetzt werden können.

Ein hinsichtlich der Notwendigkeit der Spaltstoffüberwachung besonders wichtiger Anlagenteil ist die erste Extraktionskolonne (HA-Kolonne), wo sich mit Vorteil Neutronenmeßverfahren zur Spaltstoffdetektion anwenden lassen, da Neutronen auch in Gegenwart starker γ -Felder, wie sie im HA-Bereich vorliegen, praktisch ungestört nachgewiesen werden können. Dabei ist einer "aktiven" Neutronenmessung (Messung der durch eine externe Neutronenquelle induzierten Spaltungen) gegenüber der "passiven" Messung (Spaltstoffnachweis über Spontanspalt- und α, n -Neutronen) der Vorzug zu geben, die wegen des vor allem durch den Spontanspalter Cm-244 hervorgerufenen inhärenten Neutronenuntergrunds in der Eingangslösung unempfindlicher ist als die aktive Methode.

Von Schulze und Würz (1) wurde 1977 ein auf einer aktiven Neutronenmessung beruhendes Konzept eines Spaltstoffmonitors für die HA-Kolonne vorgeschlagen, dessen Eignung für die Zwecke der Kritikalitäts- und Prozesskontrolle anhand von Laboruntersuchungen an Lösungen angereicherten Urans im IRCH experimentell nachgewiesen werden sollte. Diese Arbeiten, mit denen 1978 im Rahmen des PWA-Vorhabens "In-Line-Instrumente" begonnen wurde, hatten zunächst die Konstruktion und den Bau von Versuchseinrichtungen zum Ziel, in denen Spaltstofflösungen und eine starke Neutronenquelle sicher gehandhabt werden konnten. Daran schloß sich nach eingehender Erprobung dieser vom TÜV in allen ihren wesentlichen Komponenten und Funktionen abgenommenen Versuchsanlage ein umfangreiches Meßprogramm an, das 1987 mit Referenzmessungen an uranfreier Salpetersäure abgeschlossen wurde. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden nach einer kurzen Beschreibung des Meßprinzips, der Versuchsanlage und der Versuchsprogramme vorgestellt.

2. Prinzip der aktiven Neutronenmessung

Der prinzipielle Aufbau eines auf aktiver Neutronenmessung beruhenden Kolonnenmonitors ist in Abbildung 1 veranschaulicht. Neutronen aus einer an der Kolonnenperipherie angebrachten Neutronenquelle (z. B. Cf-252), die sich wie im Bild gezeigt in einem moderierenden Kollimator befinden kann (dadurch ist ein merklicher Anteil der austretenden Neutronen thermalisiert), gelangen in die Kolonne und induzieren in der Spaltstofflösung Spaltungen, bei denen wiederum Neutronen freigesetzt werden, sodaß eine Vermehrung von Neutronen in der Kolonne eintritt. Dieser Multiplikationseffekt, dessen epithermischer oder thermischer Anteil (M_{epi} bzw. M_{th}) mit den der Quelle gegenüberliegend angeordneten Detektoren gemessen werden kann, ist definiert als der Quotient aus den jeweiligen Meßsignalen mit und ohne Spaltstoff unter sonst gleichen Bedingungen und hängt u. a. von der Spaltstoffkonzentration ab, die somit auf diese Weise grundsätzlich bestimmt werden kann.

Neben dieser "nicht reflektierten" Messung kann der Multiplikationseffekt auch unter reflektierenden Bedingungen nachgewiesen werden. In diesem Fall befinden sich Quelle und Detektoren in einem die Kolonne umgebenden Ring aus moderierendem Material wie z. B. aus Polyethylen. Bei dieser Anordnung gelangt ein Teil der sonst aus der Kolonne entweichenden Neutronen erneut in die Spaltstofflösung und kann darin weitere Spaltungen auslösen, wodurch der Neutronenmultiplikationseffekt erhöht wird. Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden beide Meßmethoden untersucht.

3. Versuchseinrichtungen und Materialien

Die für dieses Vorhaben erstellte Versuchsanlage, deren Kernstück eine dreiteilige, 12 m^3 große und mit einem Hebekran ausgestattete α -Box ist, wurde bereits in (2 - 4) ausführlich beschrieben, sodaß hier nur nochmals ihre wichtigsten Merkmale und Funktionen aufgezählt werden sollen:

Die Neutronenmeßanordnung wurde in dem dafür vorgesehenen Boxenteil an einem ca. 1 m hohen Edelstahlzylinder mit 30 cm Innendurchmesser aufgebaut, mit dem eine für eine große Wiederaufarbeitungsanlage typische 30 cm-Edelstahlkolonne simuliert werden sollte. Dieser Meßbehälter war mit Siebböden aus Hafnium bestückbar, deren Dicke und Abstand im Verlauf der Experimente variiert wurden, sodaß gleich-

zeitig auch der Einfluß dieses als "heterogenes" Neutronengift einsetzbaren Werkstoffs auf die Neutronenmultiplikation untersucht werden konnte.

Als Neutronendetektoren wurden BF_3 - Zähler (soweit zur Messung epithermischer Neutronen vorgesehen mit Cadmiumblech abgeschirmt) eingesetzt, die im Falle der HA- Kolonne jedoch durch die teureren, aber im Gegensatz zu BF_3 - Zählern praktisch γ - unempfindlichen Spaltkammern ersetzt werden müßten. Als Neutronenquelle wurde eine Cf-252- Quelle mit einer Quellstärke von ca. 10^8 n/sec verwendet (an der HA- Kolonne wäre eine externe Quelle mit $\geq 10^9$ n/sec erforderlich), die entweder direkt oder in einer moderierenden Kollimatorvorrichtung an der Wandung des Meßbehälters den Detektoren gegenüberliegend angebracht wurde. Aus Strahlenschutzgründen wurde der Boxenteil, der die Meßanordnung mit Quelle enthielt, mit verschiebbaren Blöcken aus boriiertem Polyethylen abgeschirmt.

Für die Untersuchungen standen ca. 40 l einer 1 M salpetersauren Lösung mit insgesamt 13 Kg an angereichertem Uran (20 % U-235) zur Verfügung, wovon ca. 30 l aus Gründen der Kritikalitätssicherheit mit Gadolinium "homogen" vergiftet waren. Die eigentlichen Meßlösungen wurden durch Zugabe von Aliquoten dieser Stammlösungen zu vorgelegter 1 M HNO_3^* in einem gesonderten Behälter hergestellt und zur Messung in den Meßbehälter umgefüllt. Auf die Verwendung des mit erheblich größerem Gefährdungspotential als angereichertes Uran behafteten Plutoniums konnte verzichtet werden, da sich die für Uran erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich auch auf Plutonium umrechnen lassen.

4. Versuchsprogramm und Messungen

Die gemäß dem vorgesehenen Versuchsprogramm im einzelnen variierten Parameter können aus Tabelle 1 entnommen werden. Insgesamt wurden 9 gadoliniumfreie und 11 gadoliniumhaltige Uranlösungen untersucht, deren Uran- bzw. Gadoliniumgehalte sich in den in der Tabelle angegebenen Grenzen bewegten; ferner 1 M HNO_3 ohne Uran und Gadolinium zur Ermittlung der für die Berechnung der Multiplikationsfaktoren benötigten Meßwerte ohne Spaltstoff.

Der größte Teil der Messungen wurde mit beiden Quellenanordnungen (mit bzw. ohne Kollimator) durchgeführt. Durch Verändern der Position der Abschirmblöcke um die Meßanordnung ("abgeschirmt/teilabgeschirmt") sollte der Einfluß dieser neutronenstreuenden Umgebung

* bzw. zu der jeweils zuvor untersuchten Lösung

auf den Multiplikationseffekt ermittelt werden. In einigen Fällen wurden schließlich auch Messungen mit einem Polyethylenreflektorring um den Meßbehälter durchgeführt ("reflektierte" Messung). Gemessen wurden die Zählraten für thermische und epithermische Neutronen (mit der Reflektoranordnung nur epithermische Neutronen). Zu jeder Messung wurden außerdem auch die entsprechenden Zählraten ohne Meßbehälter bestimmt, die als "Referenzwerte" sowohl zur Überprüfung der Stabilität von Meßgeometrie und Meßelektronik als auch zur Korrektur für den während des Versuchszeitraums von ca. 3 Jahren merklichen zeitlichen Abfall der Cf-252-Quelle (Halbwertszeit 2,55 Jahre) dienten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden soll zunächst auf die Ergebnisse aus den Messungen an nicht homogen vergifteten Spaltstofflösungen eingegangen werden, deren U-235-Konzentrationen sich zwischen 0,5 g/l und ca. 15 g/l bewegten.

In Abbildung 2 ist die epithermische Multiplikation M_{epi} als Funktion der U-235-Konzentration neutronengiftfrei und in Gegenwart von 1 mm dicken Hafniumsiebplatten für zwei Plattenabstände in halb-logarithmischer Darstellung aufgetragen. Danach läßt sich der Kurvenverlauf in guter Näherung durch Exponentialfunktionen (Geraden in der halblogarithmischen Darstellung) beschreiben, die aufgrund der Giftwirkung des Hafniums umso flacher verlaufen, je kleiner der Siebplattenabstand ist (die für 7,5 cm Abstand erhaltene Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Die mit " $c_{0,1}$ " (= U-235-Konzentration, die eine Änderung von M_{epi} bzw. des Meßsignals um 10 % bewirkt) bezeichneten, an die Kurven angeschriebenen Zahlenwerte geben eine Vorstellung von der Empfindlichkeit des Spaltstoffnachweises mit dieser Methode, wenn davon ausgegangen wird, daß eine Meßwertänderung von 10 % mit einem derartigen Monitor noch sicher nachgewiesen werden kann: Sind keine Hafniumplatten vorhanden, so beträgt $c_{0,1}$ etwa 1,1 g U-235/l, während bei einem Siebplattenabstand von 4,5 cm die U-235-Konzentration bereits um ca. 4,3 g/l zunehmen muß, um eine Signalerhöhung von 10 % zu bewirken.

Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Resultate wurden für die Messungen mit Quellenkollimator und bei teilweise geöffneter Abschirmung erhalten. Wird ohne Kollimator und bei völlig geschlossener Abschirmung gemessen, dann verlaufen die resultierenden Kurven generell flacher. Auf diese Effekte wird später noch eingegangen.

Werden die gleichen Messungen mit 2 mm dicken Hafniumplatten durchgeführt, so verringert sich M_{epi} im Vergleich zur Messung mit 1 mm-Platten praktisch unabhängig vom Plattenabstand nur noch geringfügig, wie aus Tabelle 2 am Beispiel der U-235-Konzentration von ca. 13 g/l zu ersehen ist. Demnach sind 1 mm-Hafniumplatten bereits ausreichend effektiv hinsichtlich ihrer Wirkung als Neutronengift. Bei den Messungen ohne Reflektorring wurde neben M_{epi} auch die thermische Multiplikation M_{th} ermittelt, die grundsätzlich in gleicher Weise von der Spaltstoffkonzentration abhängt wie M_{epi} . Allerdings verlaufen die M_{th} -Kurven unter sonst gleichen Bedingungen flacher: So erhält man im Falle der M_{th} -Messung ohne Hafnium für $c_{0,1}$ einen Wert von ca. 1,4 g U-235/l gegenüber ca. 1,1 g U-235/l für M_{epi} .

Eine Erhöhung der Multiplikationswerte wurde dagegen bei den Messungen mit Reflektorring beobachtet: Die unter diesen Bedingungen gefundenen Werte (gemessen wurde nur M_{epi}) für $c_{0,1}$ betragen ca. 0,9 g U-235/l (ohne Reflektor 1,1 g/l) bei der Messung ohne Hafnium und ca. 3 g U-235/l (ohne Reflektor 4,3 g/l) bei einem Hafniumplattenabstand von 4,5 cm. Diese Art der Messung dürfte vor allem auch bei kleineren Behälterdurchmessern von Vorteil sein, da nach der Theorie mit abnehmendem Durchmesser die reflektierte Messung gegenüber der nicht reflektierten Messung zunehmend günstiger werden sollte (5).

Wie bereits erwähnt wurde, werden kleinere Multiplikationswerte erhalten, wenn die Neutronenabschirmblöcke aus der teilweise geöffneten Position in die geschlossene Position überführt, also näher an die Meßanordnung herangebracht werden. Als Folge dieser Veränderung in der Umgebung der Meßanordnung wird offenbar ein größerer Anteil der an dem Abschirmmaterial gestreuten Neutronen von den Detektoren erfaßt und führt zu einer Erhöhung des von den Verhältnissen in der Spaltstofflösung unabhängigen Zählratenbeitrags, wodurch sich der berechnete Multiplikationsfaktor verringert. Dieser Einfluß der neutronenstreuenden Umgebung führt sowohl bei der Messung mit als auch ohne Reflektor zu einer Abnahme von M_{epi} um rund 10 %, wie sich aus Tabelle 3 entnehmen läßt, in der die für drei U-235-Konzentrationen (zwei dieser Lösungen sind mit Gadolinium vergiftet) erhaltenen Multiplikationswerte für beide Abschirmpositionen miteinander verglichen sind. Dagegen bleibt M_{th} (nicht reflektierte Messung) praktisch unbeeinflusst, da thermische Neutronen, die aus der Um-

gebung der Meßanordnung auf den Detektor auftreffen, in der zum Meßbehälter hin offenen Hülle aus Cadmiumblech völlig absorbiert werden.

Wie anhand von zusätzlichen Experimenten gefunden wurde, werden die Neutronenmultiplikationswerte sehr stark von der geometrischen Anordnung von Neutronenquelle und Detektoren am Meßbehälter beeinflußt. Diese Ergebnisse, die für eine U-235-Konzentration von 14,4 g/l erhalten wurden, sind in Abbildung 3 dargestellt. Danach ist die epithermische Multiplikation am größten, wenn sowohl Quelle als auch Detektor unmittelbar an der Behälteroberfläche angebracht werden, während z. B. bei einem Detektorabstand von 10 cm der für M_{epi} gemessene Wert bereits um etwa den Faktor 2 kleiner ist.

Bei dem standardmäßig für die Untersuchungen verwendeten Versuchsaufbau in der Boxenanlage ließ sich jedoch der Idealfall speziell eines minimalen Quellenabstands vom Meßbehälter aus technischen Gründen nicht erreichen (die Quelle hätte sich dann in der Box befinden und dort auch gelagert werden müssen, was aus Strahlenschutzgründen nicht möglich war). Vielmehr betrug der Abstand der von außen an die Boxenwand herangeführten Cf-252-Quelle nahezu 10 cm. Bei dieser Quellengeometrie führt dann offensichtlich die Benutzung des Quellenkollimators zu günstigeren Multiplikationsfaktoren als die Positionierung der "nackten" Quelle in gleichem Abstand, wie die erhaltenen Ergebnisse durchweg zeigen.

Um den Fall der "idealen" Meßbedingungen (minimaler Quellen- bzw. Detektorabstand; keine stark neutronenstreuende Umgebung) zu Vergleichszwecken ebenfalls im Experiment zu überprüfen, wurde eine entsprechende Anordnung außerhalb der Box aufgebaut und M_{epi} in einer gesonderten Einzelmessung für eine U-235-Konzentration und in Abwesenheit von Neutronengiften bestimmt. Der aus dieser Messung abgeschätzte Wert für $c_{0,1}$ liegt bei ca. 0,7 g U-235/l und ist somit merklich günstiger als der bestenfalls in der Boxenanlage erreichte Wert von ca. 1,1 g U-235/l; er ist außerdem in guter Übereinstimmung mit den von Lapsley (6) bei ähnlichen Untersuchungen an Lösungen hochangereicherten Urans erhaltenen Ergebnissen.

Wie bereits unter 3. erwähnt wurde, enthielten alle Meßlösungen mit U-235-Konzentrationen oberhalb 15 g/l auch Gadolinium, dessen Konzentration, bedingt durch die Art der Herstellung dieser Lösungen, ebenso wie die des Urans in den untersuchten Lösungen im Ver-

lauf der Versuchsreihe zunahm. Nur im Falle der Meßlösung mit dem höchsten Urangehalt konnte bei konstant gehaltener Urkonzentration auch die Gadoliniumkonzentration variiert werden. Um diese Ergebnisse auch in Form von Diagrammen darstellen zu können, mußten die dafür benötigten Daten zum Teil durch Interpolation oder auch durch Extrapolation vorhandener Kurven abgeschätzt werden. Der Einfluß von Gadolinium auf M_{epi} ist für drei verschiedene U-235-Konzentrationen in Abbildung 4 zu erkennen, wobei zur anschaulicheren Darstellung die drei jeweiligen M_{epi} -Werte ohne Gadolinium (abgeschätzt durch Extrapolation der Kurve für unvergiftete Lösungen) gleich 100 gesetzt wurden. Danach wird ein beträchtlicher Vergiftungseffekt bereits mit einer Gadoliniumkonzentration von etwa 0,2 g/l erzielt, während eine Erhöhung der Gadoliniumkonzentration über 0,5 g/l hinaus nur noch zu einer geringfügigen Abnahme der beobachteten Neutronenmultiplikation führt. Sind im Meßbehälter zusätzlich bereits Hafniumsiebplatten enthalten, so ist wegen der in Gegenwart von Hafnium flacher verlaufenden M_{epi} -Kurven die durch Gadoliniumzusatz erreichbare relative Abnahme von M_{epi} geringer als bei nicht heterogen vergifteten Lösungen.

Im INR wurden inzwischen Vergleiche der bei diesen Untersuchungen gefundenen sowie von anderen bisher veröffentlichten Meßergebnissen mit der Theorie angestellt, die zumindest für den Fall idealer Meßbedingungen gute Übereinstimmung ergaben (5). Dagegen werden die Rechnungen für die komplexen Meßgeometrien, wie sie bei der hier eingesetzten Versuchseinrichtung vorlagen (Quellenkollimator, teilreflektierende Umgebung etc.) sehr kompliziert und ihre Ergebnisse sind mit größeren Unsicherheiten behaftet; sie bestätigen aber (so weit gerechnet werden konnte) die in den Experimenten beobachteten Trends; so z. B. auch die mit der reflektierenden Anordnung erreichbaren höheren Multiplikationsfaktoren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse haben gezeigt, daß die aktive Neutronenmeßmethode grundsätzlich zur Bestimmung bzw. Überwachung des Spaltstoffgehalts in Lösung geeignet ist, wobei mit der hier verwendeten Versuchsanordnung durch Messung der epithermischen Flußmultiplikation im unvergifteten Fall eine U-235-Konzentration bzw. -Konzentrationsänderung von ca. 1,1 g/l noch sicher nachgewiesen werden kann. Eine Übertragung der für U-235 gefundenen Werte

auf Plutonium ist durch Rechnung möglich; so entspräche dies im angeführten Beispiel einem sicheren Nachweis von etwa 0,4 g Pu/l bei einem Pu-239/Pu-240- Verhältnis von 4/1 (7).

Eine weitere Verbesserung der Verfahrensempfindlichkeit ist durch günstigere geometrische Anordnung von Neutronenquelle und Detektoren an den zu überwachenden Behältern/Kolonnen sowie durch Vermeidung von stark neutronenstreuenden Anlagenteilen in der unmittelbaren Umgebung der Meßanordnung zu erreichen; ferner durch Verwendung einer Reflektoranordnung vor allem dann, wenn Spaltstoff in Komponenten mit kleineren Durchmessern detektiert werden soll.

Durch heterogene oder homogene Neutronengifte verringert sich die beobachtete Neutronenmultiplikation und damit auch die Empfindlichkeit des Spaltstoffnachweises in der gezeigten Weise. Aus diesen Ergebnissen geht u. a. auch hervor, daß ausreichende Vergiftungsverhältnisse bereits mit 1 mm dicken Hafniumsiebbo den bzw. durch eine Gadoliniumkonzentration von maximal 0,5 g/l erzielt werden können.

Vor einer endgültigen Beurteilung der Brauchbarkeit des hier beschriebenen Spaltstoffmonitors für Überwachungszwecke ist jedoch eine längere Erprobungsphase unter realistischen Betriebsbedingungen unumgänglich. Eine geeignete Testmöglichkeit bietet sich voraussichtlich ab 1989 in den inzwischen sanierten Heißen Zellen des IRCH, wo gegenwärtig eine Versuchsanlage aufgebaut wird, die neben der Kernbrennstoffauflösung den 1. Purex- Extraktionszyklus mit Pulskolonnen als Extraktoren beinhaltet und der insbesondere auch der heißen Erprobung von In- Line- Monitoren und anderer im Purex-Prozess einsetzbarer analytischer Instrumente dienen soll ("Analytischer Teststand"). Es ist daher vorgesehen, auch den Spaltstoffmonitor an diesem Teststand sobald wie möglich unter aktiven Bedingungen zu testen. Mit vorbereitenden Arbeiten hierzu wird noch in 1988 begonnen; die Installation und aktive Inbetriebnahme soll dann in 1989 erfolgen.

Die Autoren danken den Mitarbeitern der beim Aufbau der Versuchsanlage beteiligten Werkstätten für ihre wertvolle Hilfe; ferner Frau Dr. E. Mainka und Mitarbeitern für die zahlreichen Uran- und Gadoliniumanalysen sowie den Herren J. Neuber und J. Reinhardt für ihre Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse

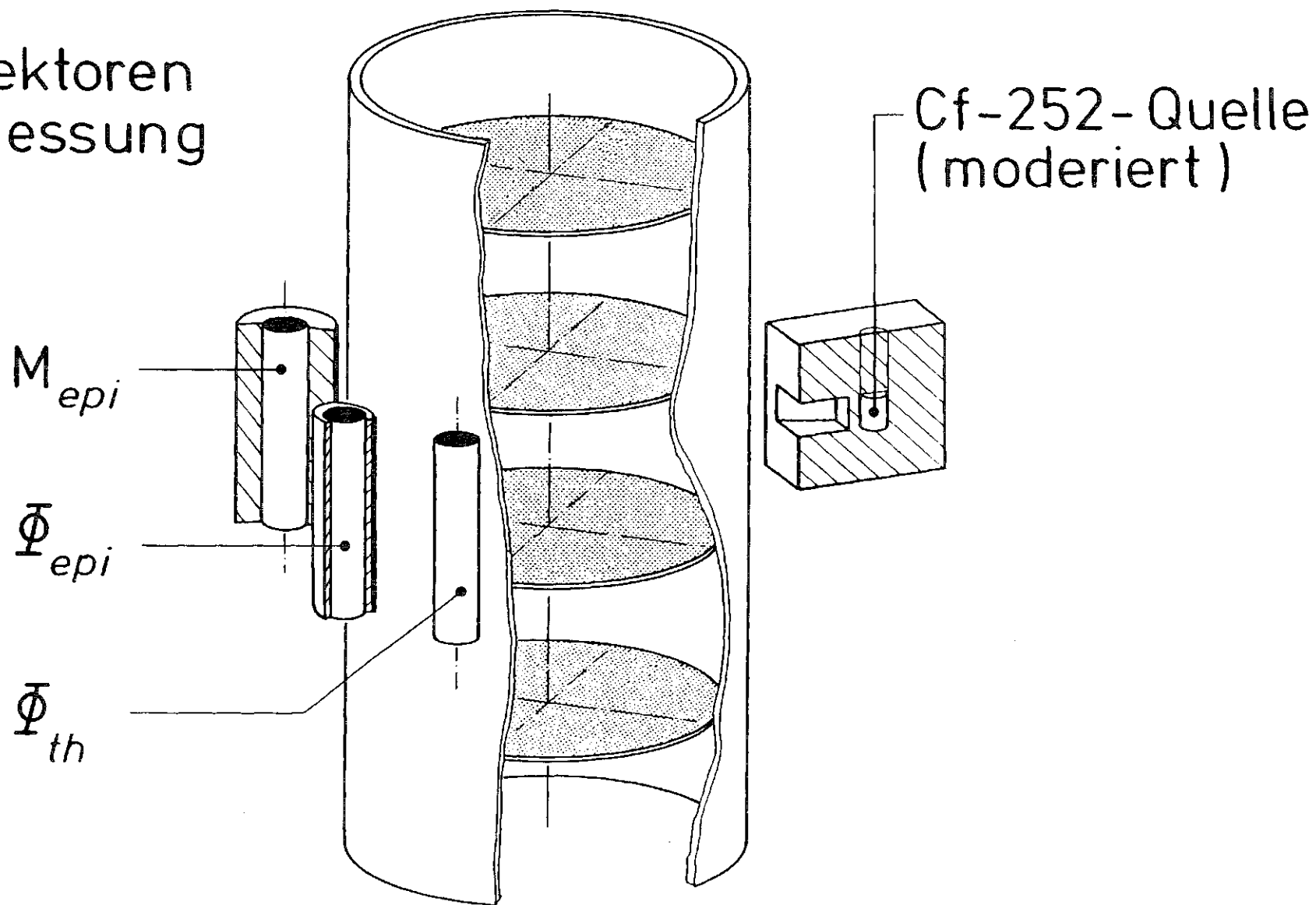
7. Literatur

- (1) G. Schulze, H. Würz, Nucl. Technol. 35(1977),663
- (2) E. Gantner, U. Kuhnes, unveröffentlicher Bericht, KfK (1980)
- (3) E. Gantner, U. Kuhnes, J. Reinhardt, D. Trundt, KfK 3740
(Sept. 1984), 346
- (4) E. Gantner, U. Kuhnes, D. Trundt, unveröffentlicher Bericht, KfK (1987)
- (5) T. Zoltowski, H. Würz, unveröffentlicher Bericht, KfK (1986)
- (6) A. C. Lapsley, DP - 533 (Dez. 1960)
- (7) H. Würz, unveröffentlicher Bericht, KfK (1986)

Überschriften der Bilder und Tabellen

- Abb. 1 : Prinzipieller Aufbau zur aktiven Neutronenmessung an einer Pulskolonne (nicht reflektierte Messung)
- Abb. 2 : M_{epi} als Funktion der U-235- Konzentration neutronengiftfrei und in Gegenwart von Hafnium- Siebplatten
- Abb. 3 : M_{epi} als Funktion des Abstands von Neutronenquelle und Detektor von der Behälteroberfläche
- Abb. 4 : M_{epi} (relative Einheiten) als Funktion der Gadolinium-Konzentration für drei Urankonzentrationen
- Tab. 1 : Zusammenstellung der im Versuchsablauf variierten Meßbedingungen
- Tab. 2 : Einfluß von Dicke und Abstand der Hafnium- Siebplatten auf M_{epi}
- Tab. 3 : Einfluß der Abschirmvorrichtungen um die Meßanordnung auf M_{epi} und M_{th}

3 Detektoren
zur Messung
von :



Spaltstoff - Monitor , aktive Messung

Nichtreflektierende Messung - M_{epi} als Funktion
von c_{U-235} für verschiedene Hf-Platten-
Anordnungen

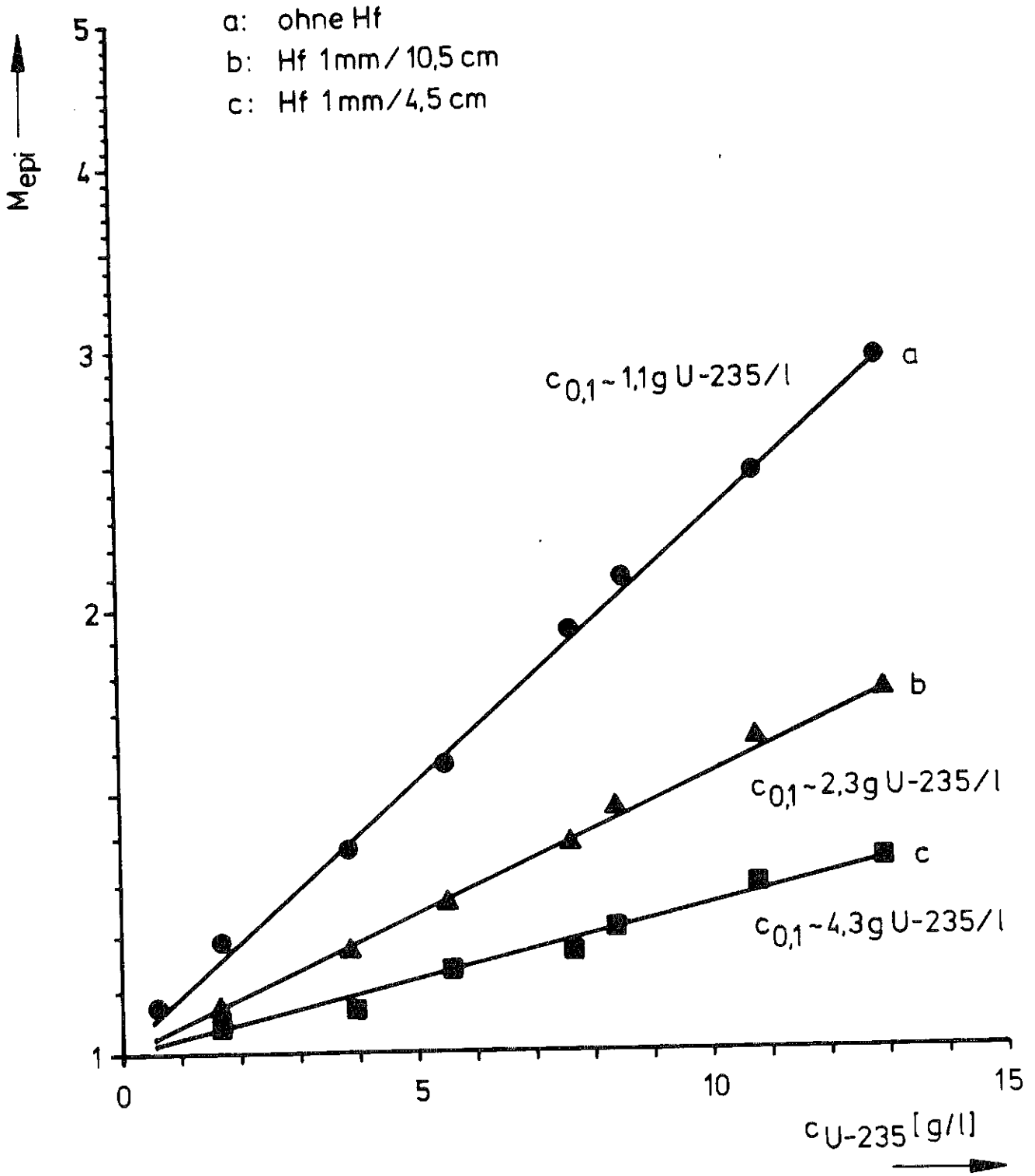


Abb. 2

Einfluß von Quellenabstand d_Q und
Detektorabstand d_D auf M_{epi} -

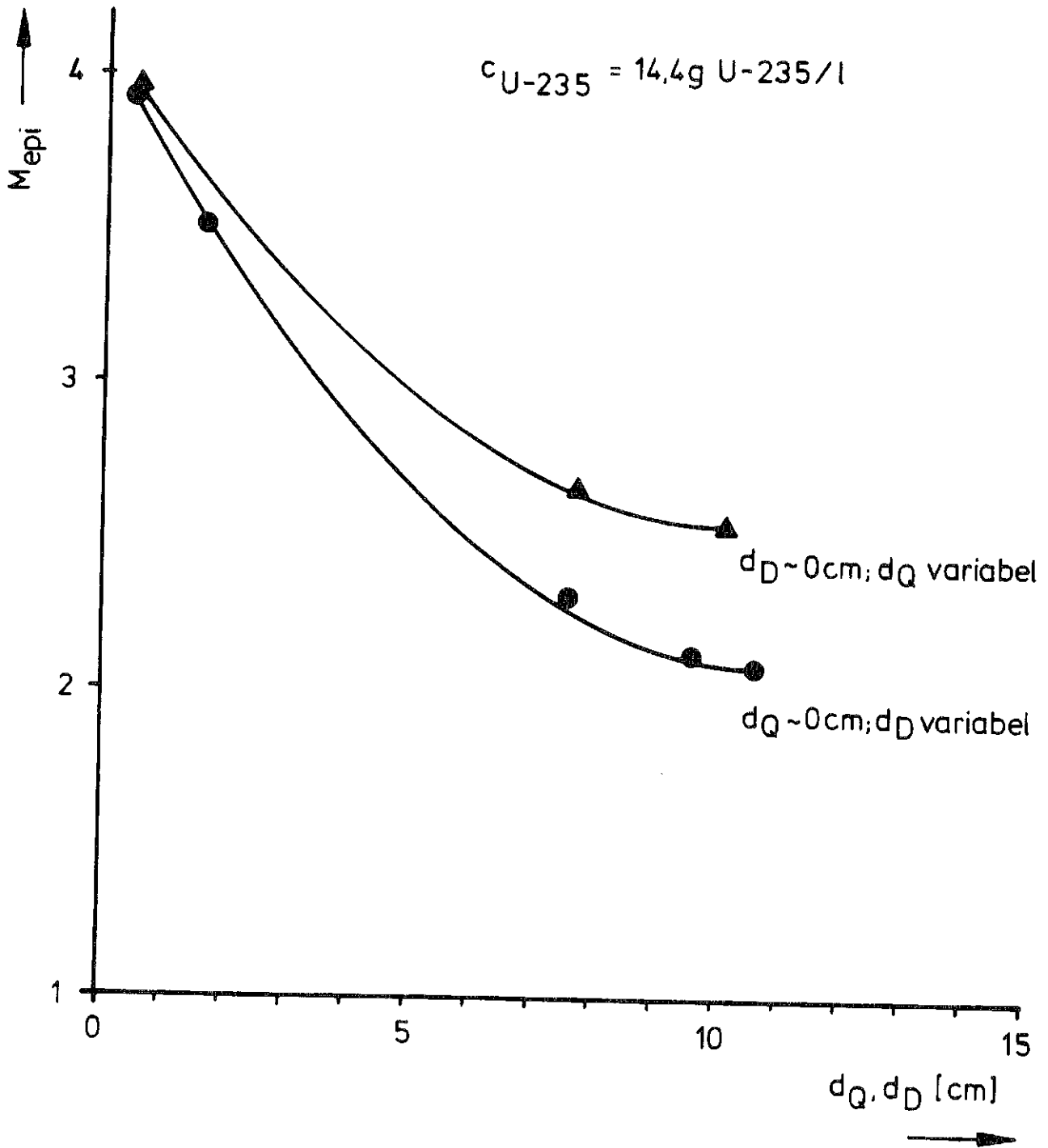


Abb. 3

$M_{epi} - c_{Gd}$ - Abhängigkeit für verschiedene Uran-Konzentrationen

Messungen ohne Hafnium

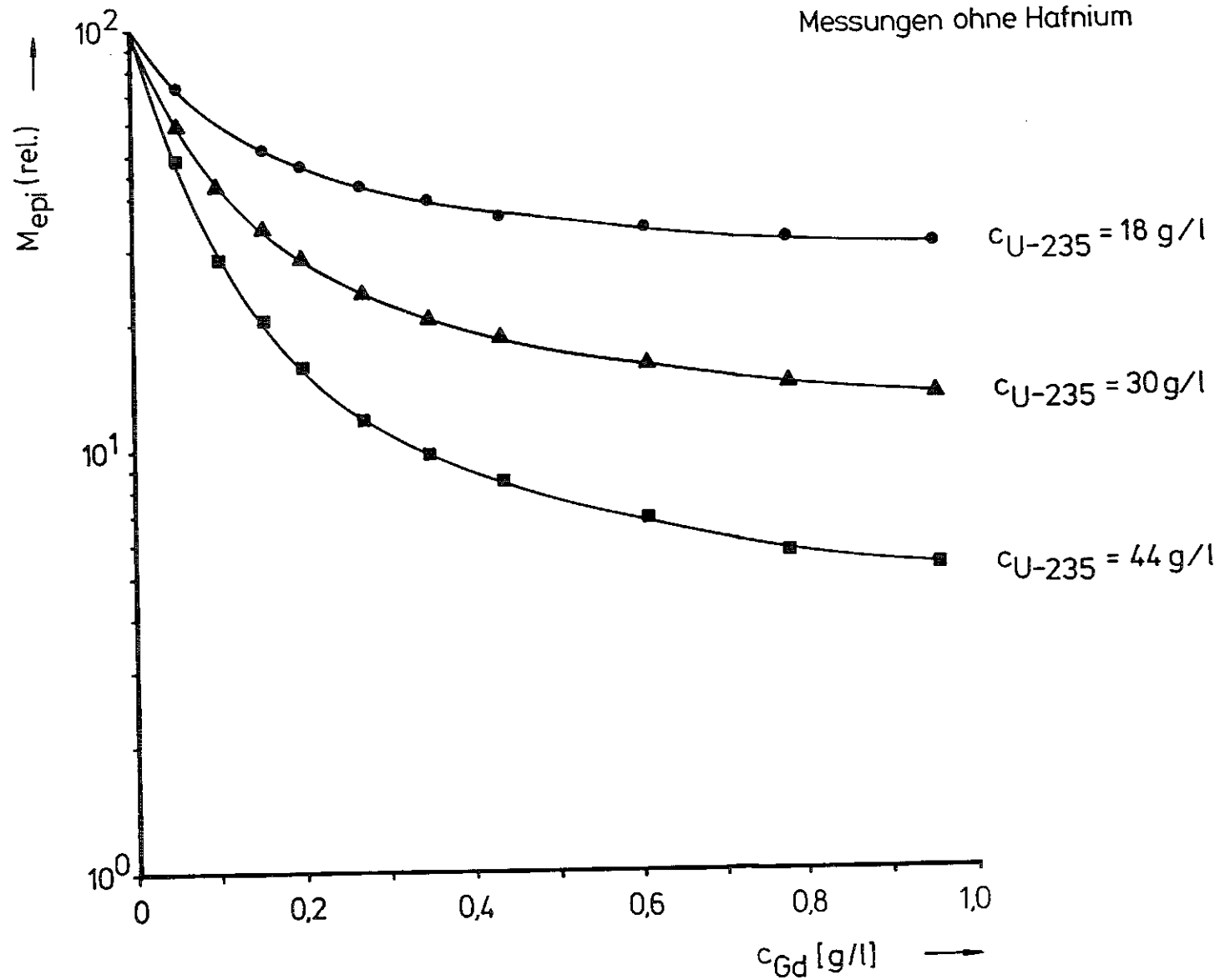


Abb. 4

Meßprogramm / variierte Parameter

- Urankonzentration
 $c_U = 2,5 \text{ g/l} - 220 \text{ g/l}$
 $c_{U-235} = 0,5 \text{ g/l} - 44 \text{ g/l}$
- Gadoliniumkonzentration
 $c_{Gd} = 0,02 \text{ g/l} - 1,0 \text{ g/l}$ (für $c_U \geq 72 \text{ g/l}$)
- Hafnium - Siebplattendicke
1 mm / 2 mm
- Hafnium - Siebplattenabstand
4,5 cm / 7,5 cm / 10,5 cm / keine Platten
- Californium-252 - Quellenanordnung
mit Kollimator / ohne Kollimator
- Positionierung der Neutronen -
Abschirmung
abgeschirmt / teilabgeschirmt
- Meßprinzip
nichtreflektierende / reflektierende Anordnung

Einfluß von Hf-Plattendicke d_1 und -Abstand d_2 -
auf M_{epi} -

$c_{U-235} = 13,0 \text{ g/l}$; nichtreflektierende Messung

d_1	M_{epi}		
	$d_2 = 10,5 \text{ cm}$	$d_2 = 7,5 \text{ cm}$	$d_2 = 4,5 \text{ cm}$
ohne Hf	2,95 (100%)	2,95 (100%)	2,95 (100%)
1 mm	1,73 (58,6%)	1,63 (55,2%)	1,34 (45,4%)
2 mm	1,64 (55,6%)	1,51 (51,2%)	1,27 (43,0%)

Einfluß der Umgebung der Meßanordnung (Abschirmung)
auf M_{epi} und M_{th}

Werte mit Abschirmung in Klammern

$c_{\text{U-235}}$	$M_{\text{epi}}(\text{n.r.})$	$M_{\text{epi}}(\text{r.})$	$M_{\text{th}}(\text{n.r.})$
14,5 g/l	2,98 (2,77)	4,13 (3,63)	2,21 (2,20)
26,4 g/l	3,43 (3,14)	5,01 (4,37)	1,68 (1,68)
36,4 g/l	3,58 (3,27)	5,26 (4,66)	1,48 (1,46)

n.r.: nichtreflektierende Messung
r.: reflektierende Messung

Versuche zur Iodanalyse in Abfallströmen

E. Mainka, W. Coerdts, U. Jegle und H. Wertenbach

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

D-7500 Karlsruhe 1

Ionenchromatographische Versuche zur Iodidbestimmung in Abfallströmen werden beschrieben. Dabei werden zunächst verschiedene Trennsäulen, die sich bei der Anionenbestimmung von Cl^- , SO_4^{2-} und NO_3^- bewährt haben, auf ihre Brauchbarkeit für die Iodidanalyse getestet. Dabei hat sich gezeigt, daß schon allein wegen der Konzentrationsunterschiede der Anionen im Probenmaterial die gemeinsame Bestimmung aller Anionen nicht zu verwirklichen ist. Während nämlich die Konzentrationen für Cl^- , SO_4^{2-} und NO_3^- meist im g/l-Bereich liegen, muß Iodid im Spurenbereich detektiert werden.

Als günstigste Trennsäule empfiehlt sich eine Säule mit einem geringen Vernetzungsgrad. Die optimalen Arbeitsbedingungen sind für eine solche Säule ermittelt worden. Die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegt bei einem Probenvolumen von 50 μl bei ≈ 20 ng/ml. Sie wird maßgeblich bestimmt durch die Blindwertschwankungen der eingesetzten Chemikalien.

In wieweit das ausgearbeitete Verfahren zur Abtrennung des Iodids aus Abfallströmen geeignet ist, und wie die Iodidfraktion zur I-129-Analyse herangezogen werden kann, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

1. Einführung

Der Bestimmung von I-129 als langlebiges Radionuklid kommt hohe Bedeutung zu. Sehr empfindliche und spezifische Analysenmethoden sind notwendig, um das Nuklid, das eine geringe spezifische Aktivität aufweist, zu detektieren.

Die bisher am häufigsten eingesetzten Arbeitstechniken sind die Röntgenspektrometrie des I-129 direkt oder die Neutronenaktivierung desselben und der Nachweis über das Aktivierungsprodukt I-130 durch γ -Spektrometrie.

In beiden Fällen handelt es sich um arbeitsintensive Meßmethoden, die zum Teil an Proben mit hohem Aktivitätsinventar durchzuführen sind. In beiden Verfahren muß das zu messende Nuklid von störenden Aktivitäten abgetrennt werden. Um die buchmäßige Belastung der verfestigten Abfallgebinde mit einem Aktivitätsinventar von 2000 Bq I-129 zu vermeiden, soll in Zukunft im IRCH auch das Nuklid in MAW- bzw. LAW-Konzentraten bestimmt werden.

Die Anionen F^- , Cl^- , SO_4^{--} und PO_4^{---} werden in MAW- bzw. LAW-Konzentraten routinemäßig mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt. Im Zusammenhang mit der Frage der Iod-Analytik wurde überlegt, in wieweit die Aktivitätsbeaufschlagung durch nicht bestimmtes I-129 über die chemische Spurenanalyse des Gesamt-Iodgehaltes reduziert werden kann. Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, daß, wenn z.B. mit Hilfe der Ionenchromatographie eine Nachweisgrenze für Iod von ng-Mengen erreicht wird, der Iod-129-Gehalt garantiert unter diesem Wert liegen muß, da ja mit dieser Technik neben dem Iod-129 auch das vorhandene natürliche Iod mit erfaßt wird, so daß der so ermittelte Iodgehalt einen Maximalwert darstellt. Es galt also, die Nachweisempfindlichkeit der Arbeitstechnik zu ermitteln.

2. Experimenteller Teil

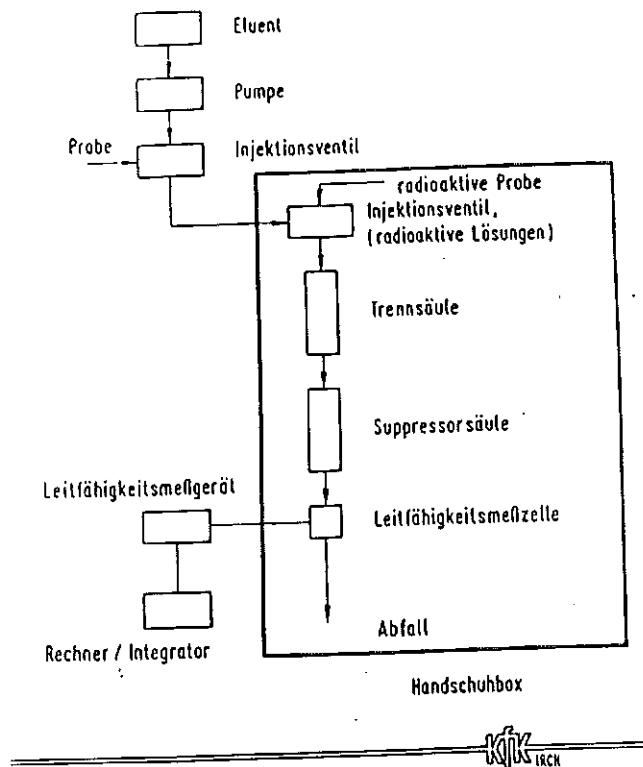
Beschreibung der Meßapparatur

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des verfügbaren Ionenchromatographen. Es handelt sich um ein Dionex-Modell 2010i, einem sogenannten "ZweiSäulen" System, das mit einem sehr rauscharmen Leitfähigkeitsdetektor ausgestattet ist. Alternativ haben wir auch die Möglichkeit, an Stelle der Leitfähigkeitsdetektion die amperometrische Detektion einzusetzen.

Um optimale Trennungen der zu bestimmenden Anionen zu erzielen, stehen unterschiedliche Trennsäulen zur Verfügung, die eine unterschiedliche Selektivität aufweisen.

Vom Hersteller Dionex werden zur Zeit verschiedene Anionenaustauscher angeboten. Die unterschiedliche Selektivität wird durch folgende Schlüsselparameter entscheidend beeinflusst.

1. Vernetzungsgrad des Trägermaterials
2. Größe des Latexteilchens
3. Art der funktionellen Gruppe am Latex.



Schematischer Aufbau des Ionenchromatographen

Abbildung 2 zeigt schematisch die Charakteristika der verschiedenen Anionenaustauschersäulen.

Trennsäule	Partikelgröße des Trägermaterials (µm)	Vernetzungsgrad [%]	Größe des Latex-Materials	Charakterisierung der funktionellen Gruppen
HPIC - AS1	25	5	m	-
HPIC - AS2	25	5	m	•
HPIC - AS3	25	2	k	•
HPIC - AS4	15	3,5	k	•
HPIC - AS5	15	1	k	-
HPIC - AS6	10	5	g	•
HPIC - AS7	10	5	g	•

• hydrophob - hydrophil
 k klein m mittelgroß g groß

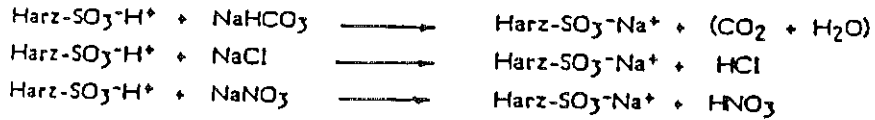
Vergleich der Charakteristika verschiedener Anionenaustauschsäulen

Durch die Wahl der Trennsäule, kombiniert mit einem entsprechenden Elementen, können optimale Arbeitsbedingungen erreicht werden. Hierbei hat die Suppressorsäule die Aufgabe, die Untergrundleitfähigkeit der Probe zu eliminieren. Im Fall der Anionenanalytik ist die Suppressorsäule mit einem Kationenaustauscher gefüllt. Abbildung 3 zeigt den Reaktionsmechanismus.

Suppressoren in der IC

In der Anionenchromatographie ist die Suppressorsäule mit einem Kationenaustauscher gefüllt.

Für das oben angeführte Beispiel laufen in der Suppressorsäule folgende Reaktionen ab:



Der Suppressor erfüllt zwei wichtige Funktionen.

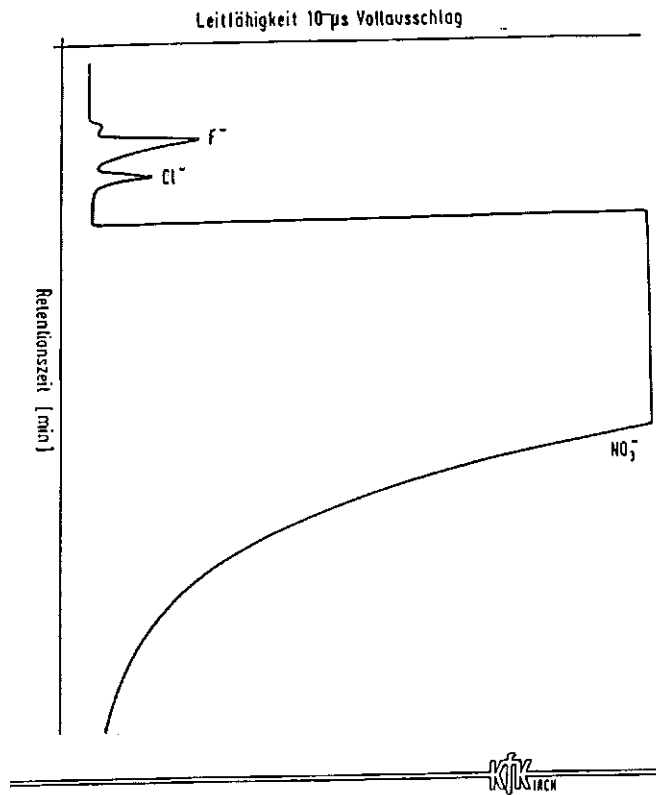
1. Die hohe Leitfähigkeit des Eluens wird unterdrückt, indem NaHCO_3 in die schwach leitende Kohlensäure überführt wird und so einer empfindlichen Leitfähigkeitsdetektion der zu analysierenden Anionen nichts mehr störend entgegensteht
2. Die zu bestimmenden Anionen werden in die entsprechenden Säuren überführt, welche durch die hohe Beweglichkeit des H^+ -Ions eine wesentliche höhere Leitfähigkeit zeigen

Für die Anionenanalyse im Zusammenhang mit der Waste-Charakterisierung wurden die Trennsäulen HPIC-AS2, -AS3 und -AS4 eingesetzt. Je nach Zusammensetzung der Probe wird nach einem orientierenden Chromatogramm das Elutionsmittel bzw. die Zusammensetzung des Elutionsmittels bestimmt. Zum Einsatz kommen in der Regel Probenvolumina von 50 μl . Da die Konzentrationen der Anionen in der Mehrzahl sehr hoch sind (g/l), werden die Proben entsprechend verdünnt.

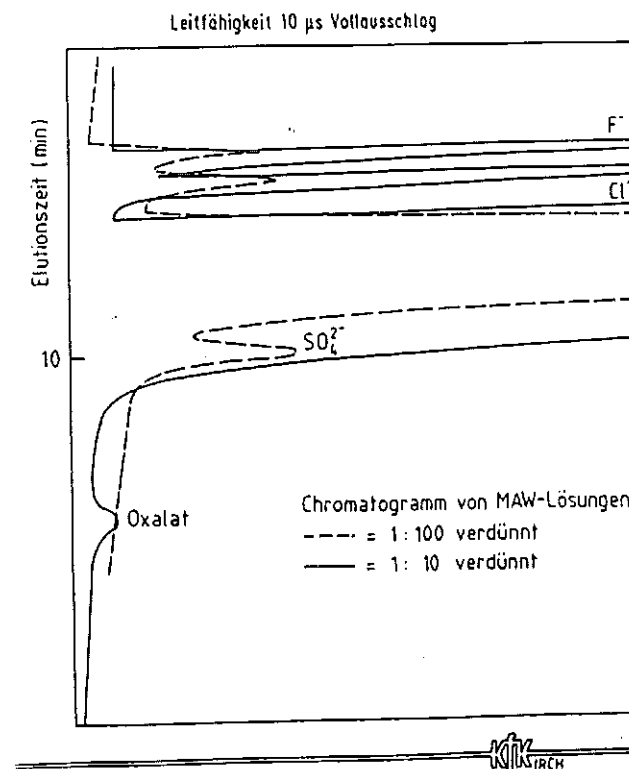
Die gebräuchlichsten Arbeitsbedingungen faßt Abbildung 4 zusammen.

Apparatur:	Ion Chromatograph D10 Dionex
Trennsäule:	4x50 mm Fast Run Anion Concentrator AG3 [AG2] [AG4] 4x250 mm Fast Run Anion Separator AS3 [AS2] [AG4]
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

Entsprechende Chromatogramme zeigen die Abbildungen 5 und 6.

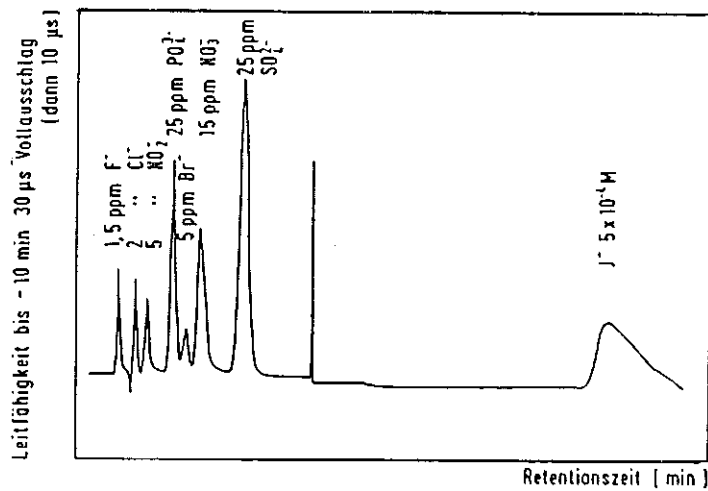


Chromatogramm einer MAWC-Probe

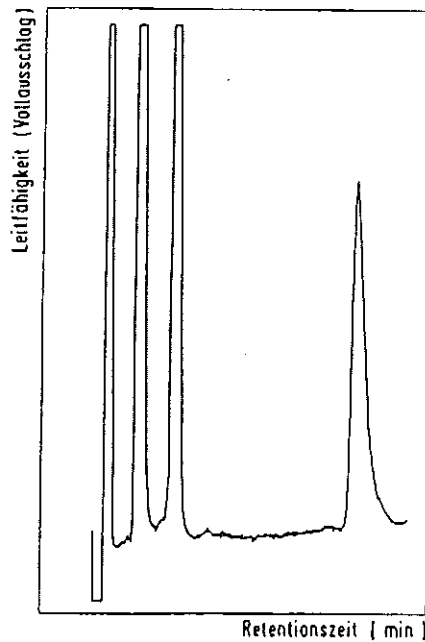


Um zu sehen, an welcher Stelle z.B. Iodid unter den gegebenen Bedingungen zu erwarten wäre, wurde einem Anionenstandard ~ 60 ppm Iodid als NaI zugegeben.

Abbildung 7 zeigt das entsprechende Chromatogramm. Wie auf dem Diagramm zu sehen ist, zeigt der Iodidpeak auch ein starkes "Tailing". Die Nachweisempfindlichkeiten, die mit diesen Arbeitsbedingungen zu erreichen sind, liegen bei ~ 1 ppm Iodid (Abb. 8).



Chromatogramm eines Anionenstandards mit $5 \cdot 10^{-4}$ M I⁻, Trennsäule AS3



Chromatogramm eines Jodid-Standards
(1,3 μ g/ml Jodid) Trennsäule AS4 Injektionsvolumen
50 μ l

Im Gegensatz zu den bisher bestimmten Anionen, die im Vergleich zum Iodid in hohen Konzentrationen vorliegen, sind die zu erwartenden Iodidmengen, spez. I-129-Konzentrationen, im Spurenbereich zu suchen.

Es war deshalb notwendig, zunächst optimale Arbeitsbedingungen für die chromatographische Iodid-Analyse zu erarbeiten.

3. Arbeiten zur Optimierung der Iodid-Analyse

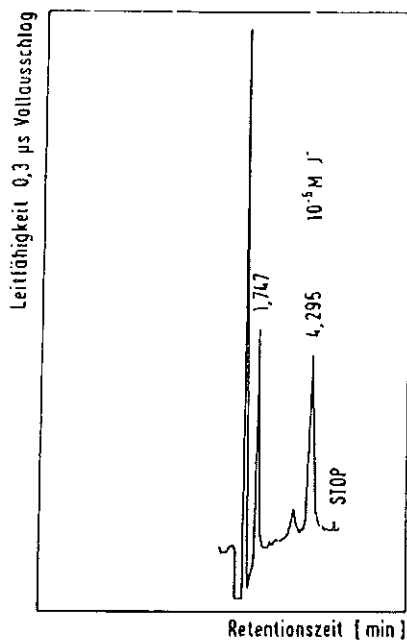
Iodid als großes Ion besitzt eine sehr starke Affinität zur stationären Phase eines Anionenaustauschers. Wie aus dem vorhergehenden Chromatogramm ersichtlich, ist die Retentionszeit von Iodid sehr groß, was mit dem großen Ionenradius im hydratisierten Zustand und der damit verbundenen stärkeren Polarisierbarkeit zusammenhängt. Man spricht hier dann auch von hydrophoben Anionen, zu denen neben Jodid auch z.B. Thiocyanat gelöst.

Für diese Ionen bietet der Hersteller eine spezielle Trennsäule HPIC-AS5 an. Sie unterscheidet sich z.B. von der AS4-Säule durch einen geringeren Vernetzungsgrad und durch den hydrophilen Charakter der funktionellen Gruppe.

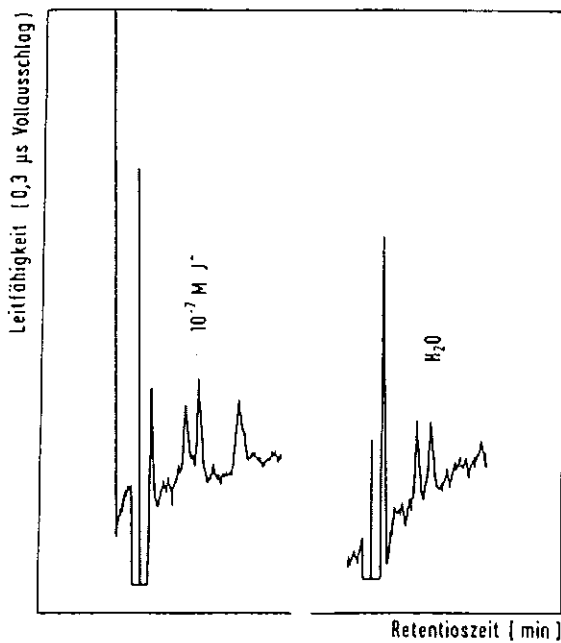
Als optimale Arbeitsbedingungen haben sich die in Abbildung 9 zusammengestellten Arbeitsbedingungen ergeben. Dabei sind die Eluentkonzentrationen geringfügig (0,003 → 0,0043 M) verändert worden. Zur Verringerung der Adsorption ist dem Eluent noch p-Cyanophenol (4-Hydrogenbenzonitril) zugefügt worden. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen nun die entsprechenden Chromatogramme.

Apparatur:	Ion-Chromatograph
Trennsystem:	HPIC - AG 5 - AS 5
Suppressor:	Kohlefasermembransuppressor
Eluent:	0,0043 M/l NaHCO ₃ 0,0034 M/l Na ₂ CO ₃ 100 mg/l p-Cyanophenol (4-Hydrogenbenzonitril) gelöst in 20 ml Azetonitril
Regenerierungsmittel:	0,0125 M/l H ₂ SO ₄ 2-3 ml Durchfluß pro Minute
Injektionsvolumen:	50 µl
Meßbereich:	10 µs - 0,1 µs





Chromatogramm eines Jodid-Standards (0,1 µg/ml)
in 1 M HNO₃; Trennsäule AS 5, Injektionsvolumen 50 µl



Chromatogramm eines Jodid-Standards (13 ng/ml)
bzw. einer Wasserprobe, Trennsäule AS 5
Injektionsvolumen 50 µl

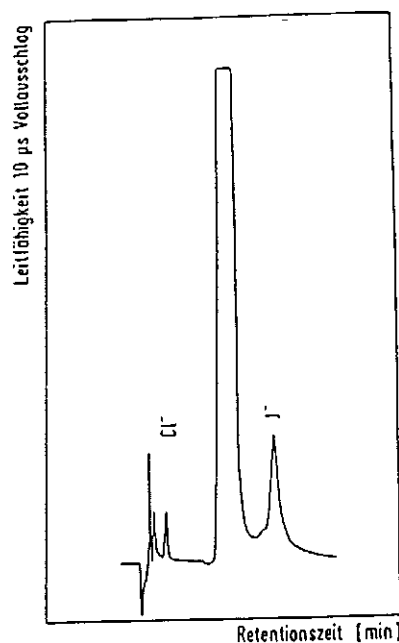
Aus Abbildung 11 ist zu ersehen, daß unter diesen Arbeitsbedingungen der Blindwert der eingesetzten Chemikalien z.B. des Eluenten schon gemessen wird. Mit Hilfe der Ionensensitivelektrode sind Blindwerte von 20 ng/ml für diese Lösungen gefunden worden.

Die Richtigkeit der Ergebnisse ist durch einen Methodenvergleich sichergestellt worden. Die Ergebnisse faßt die nachfolgende Tabelle zusammen.

Tabelle I

Proben-Nr.	Analysenmethode Ionenchromatographie ($\mu\text{g/ml}$)	ionensensitive Elektrode ($\mu\text{g/ml}$)
1	0.18	0.17
2	0.25	0.22
3	0.90	0.90
4	47.2	47.9

Es bleibt zu sagen, daß mit der angegebenen Methode nur der Iodidgehalt einer Probe bestimmt wird. Wie aber z.B. im Zusammenhang mit Iodgehalten in konzentrierten Natriumchlorid-Auslauglösungen beobachtet wurde, liegt in den meisten Probelösungen das Iod in verschiedenen Oxidationsstufen vor, so daß es notwendig ist, zur Bestimmung des Gesamtiodgehaltes einen Red-Ox-Zyklus der Analysenmethode vorzuschalten. Ein Chromatogramm nach der Reduktion zeigt die nachfolgende Abbildung 12.



Chromatogramm eines Jodid-Standard (0,13 $\mu\text{g/ml}$)
nach Reduktion mit H_2SO_4 , Trennsäule AS5

Damit kann gezeigt werden, daß auch nach der Reduktion die Iod- bzw. Iodidbestimmung möglich ist. Es sollte auch erwähnt werden, daß Iodid-Standards über längere Zeit nicht stabil sind, so daß es notwendig ist, sich immer einen frischen Standard herzustellen.

4. Zusammenfassung

Vorausgesetzt, daß der natürliche Iodidgehalt der Probe die Größenordnung $0.01 \mu\text{g}/\text{ml}$ nicht wesentlich übersteigt, sollte es möglich sein, einen Iodid-129-Gehalt in der gleichen Größenordnung detektieren zu können. Das aber heißt, daß mit dieser Methode dann ein Iod-129-Gehalt von $\leq 250 \text{ Bq/l}$ garantiert werden könnte; wobei der Probeneinsatz von nur $50 \mu\text{l}$ eine wesentliche Vereinfachung der Handhabung bedeutet.

Wir sind uns im Klaren, daß eine Isotopenanalyse, bzw. eine spezielle I-129-Analyse anzustreben ist. Mit der vorgestellten Arbeitstechnik sollte es prinzipiell möglich sein, die Iodfraktion nach der Konzentrationsbestimmung zu sammeln und zur Iod-129-Bestimmung - entweder mit direkter Röntgenspektrometrie oder mit der negativen Thermionenmassenspektrometrie - einzusetzen.

Chemische Vorgänge bei der Verglasung von HAWC:

Untersuchungen mit Hilfe eines flüssiggespeisten Laborschmelzers

M. Kelm, H. Pentinghaus, B. Oser

1. Einleitung

Hochradioaktive Abfallösungen aus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung enthalten mehr als 40 verschiedene Elemente, die bei der Konditionierung in eine feste Matrix eingebunden werden müssen. Eine auch im technischen Maßstab schon vielfach erprobte und bewährte Matrix für diesen Zweck sind spezielle Borosilikatgläser. Dies hat mehrere Gründe: Die allermeisten Abfalloxide werden auch bei wechselnden Konzentrationen im HAWC vom Borosilikatglas aufgenommen und beteiligen sich am Aufbau der Glasstruktur. Zudem haben Borosilikatgläser verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte und sind vergleichsweise korrosionsbeständig gegenüber wäßrigen Lösungen.

Für die Verglasung des HAWC in der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage für Kernbrennstoffe in Wackersdorf ist ein einstufiger Prozeß mit einem direktbeheizten und flüssiggespeisten keramischen Schmelzofen vorgesehen. Zur Erprobung dieser Konditionierungstechnik sind bei KfK-INE schon mehrere Schmelzöfen im technischen Maßstab mit HAWC-Simulat betrieben worden. Die aktive Erprobung mit heißen Abfällen, die allerdings in ihrer chemischen Zusammensetzung vom HAWC abweichen, erfolgt in der Verglasungsanlage "PAMELA" in Mol. Verschiedene Probleme der Verglasungschemie (Prozeßchemie) lassen sich jedoch mit technischen Schmelzöfen nicht oder doch nur mit hohem Aufwand an Zeit und Kosten bearbeiten, wenn man über die phänomenologische Beschreibung hinaus, die zugrunde liegenden chemischen Reaktionen verstehen muß. Dazu gehören Fragen der Einschmelzkinetik, das Verhalten von Elementen, die sich nicht oder nur sehr begrenzt in die Borosilikatglasmatrix einbinden lassen, wie z.B. Ru, Rh, Pd, Mo, Fragen der Standzeit des Schmelzers (Korrosion der Schmelzerwerkstoffe) und des Effekts von Störungen im Verglasungsbetrieb, wie z.B. Über- oder Unterdosierung von HAWC, wobei die Auswirkungen auf den Prozeß und auf

das Produkt gleichermaßen von Bedeutung sind. Zur Untersuchung der o.g. Probleme wurde deshalb ein inaktiv betriebenes Schmelzersystem im Labormaßstab (Laborschmelzer) aufgebaut, das alle relevanten Merkmale der technischen Schmelzer für die HAWC-Verfestigung aufweist: Schmelzerwanne aus korrosionsbeständiger Keramik ER 2161, Direktheizung mit Wechselstrom über Elektroden aus Inconel 690; kontinuierliche Dosierung der wäßrigen HAWC-Simulatlösung, diskontinuierliche Einspeisung von Grundglasperlen, diskontinuierliche Entnahme des Glasprodukts. Im folgenden werden der Laborschmelzer mit seinen peripheren Einrichtungen vorgestellt und die ersten Ergebnisse der Kampagnen T1, T2 und T3 mitgeteilt.

2. Aufbau des Laborschmelzers

Kernstück der Laborschmelzanlage ist ein leicht austauschbarer Sillimanit-Tiegel von quadratischem Querschnitt mit einer allseitigen ca. 20 mm starken Innenauskleidung aus Chromkorund-Zirkonoxidkeramik ER 2161, so daß sich ein Innenmaß von 140 x 140 x 265 mm ergibt. Durch Einbauten aus ER 2161 Formsteinen kann die Bodentopographie im Tiegel (z.B. flacher Boden oder 45° Bodenneigung) den Erfordernissen einer Versuchskampagne angepaßt werden. Der Tiegel selbst wird zum Starten und zur Kompensation der Wärmeverluste im laufenden Betrieb von außen durch einen Muffelofen beheizt. Zur Direktheizung taucht von oben ein an Rundstäben hängendes Plattenelektrodenpaar mit je 65 cm² einseitiger Oberfläche aus Inconel 690 fast bis auf den Tiegelboden bzw. bis zum Beginn der Bodenneigung ein. Es wird mit einem konstant geregelten Strom von maximal 75 A beaufschlagt. Zwischen den Elektroden befindet sich ein minimales Schmelzbadvolumen von ca. 1,2 l bei flachem und von ca. 1,6 l bei einem um 45° geneigten Boden. Der Tiegel ist mit einem Deckel verschlossen, durch den die Elektroden isoliert durchgeführt sind. Der Deckel enthält weiterhin Anschlüsse für die Eindosierung von HAWC-Simulat und Grundglasperlen, das Abgasrohr und einige Reservestutzen. Im Betrieb wird über eine Schlauchpumpe kontinuierlich HAWC-Simulatlösung auf die Schmelzbadoberfläche dosiert. Dazu werden diskontinuierlich Grundglasperlen aufgegeben. Die beim Eindampf-Kalzinier- und Glasbildungsprozeß gebildeten Gase und Dämpfe verlassen den Schmelzer über einen Vorkühler, Kondensator und Abgaswäscher. Nach Dosierung einer 2 kg Glas äquivalenten Menge HAWC-Simulat und Grund-

glasperlen wird das Glasprodukt durch Vakuumabsaugung in eine Edelstahlkokille aus dem Schmelzbad kurz über dem Boden entnommen. Abb. 1 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Anlage, Abb. 2 einen Tiegelquerschnitt bei geneigtem Boden mit eingesetzter Edelstahlkokille zum Absaugen des Glasprodukts.

3. Verglasungskampagnen im Laborschmelzer

Bisher wurden drei jeweils mehrmonatige Verglasungskampagnen (T1 bis T3) mit dem Laborschmelzer durchgeführt, wobei die Kampagne T1 im wesentlichen der Erprobung des Schmelzersystems diente. In allen drei Kampagnen wurde Grundglas VG 98/12.2 verwendet (Tab. 1). Die Simulatzusammensetzung (Tab. 2) entsprach Planungswerten für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf ohne Berücksichtigung von Auflöserückständen (d.h. basierend auf Korigen-Rechnungen und Erfahrungen aus der WAK). Die Beladung des Glasprodukts mit Abfalloxiden wurde so gewählt, das im aktiven Fall eine solche von 15 Gew.-% resultieren würde. Die nicht inaktiv simulierbaren HAWC-Bestandteile (wie z.B. die Aktiniden und Tc) wurden auf Gewichts-basis durch Grundglas ersetzt, so daß sich tatsächlich Beladungsgrade von 11,54 Gew.-% beim Simulat ohne Edelmetalle und von 13,26% beim Simulat mit Edelmetallen ergaben. Die Zusammensetzung der entsprechenden Glasprodukte zeigt Tab. 1. Der Schmelzerdurchsatz betrug ca. 0,6 l HAWC-Simulat/h. Dies entspricht ca. 230 g Glasprodukt/h. Eine Übersicht über den Verlauf der Kampagnen gibt Tab. 3.

3.1 Kampagne T1

Die Kampagne T1 diente vornehmlich der Erprobung des Schmelzersystems, insbesondere der Dosiervorrichtungen und des Glasentnahmesystems. Der Schmelzertiegel war mit einem flachen Boden ausgestattet. Die längste Zeit war er lediglich mit Grundglas VG 98/12.2 gefüllt. Die Temperatur im Schmelzbad wurde durch den Außenofen auf ca. 1000°C gehalten. Zur Erprobung der Dosierung und Direktheizung wurde die Temperatur auf 1150°C angehoben und Wasser dosiert. Erst gegen Ende der Kampagne wurde edelmetallfreie Feedlösung so lange dosiert, bis ein rechnerischer Beladungsgrad von 11,54% erreicht war (Tab. 1, Abb. 3). Zum Ende der Kampagne wur-

de die Tiegelheizung abgestellt und nach dem Erkalten der gesamte Tiegel einschließlich Elektroden zerschnitten, visuell begutachtet und beprobt.

3.2 Kampagne T2

Für die Kampagne T2 war der Schmelztiegel wiederum mit einem flachen Boden ausgestattet. Zum Start wurde er mit edelmetallfreiem Glasprodukt gefüllt. Zunächst wurde dann über längere Zeit (Tab. 3) Grundglas und HAWC-Simulat 1 (ohne Edelmetalle) dosiert. Dabei wurde so vorgegangen, daß nur während der normalen Arbeitszeit dosiert und eine Temperatur von 1150°C im Schmelzbad eingestellt wurde; während der übrigen Zeit wurde der Schmelzer bei ca. 1000°C gehalten. Für eine Zeitspanne von 5 Tagen wurde der Schmelzer ununterbrochen betrieben. Einen Überblick über die Betriebsweise gibt Abb. 4. Im letzten Viertel der Betriebszeit wurde auf die edelmetallhaltige Feedlösung 2 (Tab. 1, Tab. 2) umgestellt. Zum Ende der Kampagne wurden die Heizungen abgestellt und zur Erhaltung der "kalten Kappe" noch über mehrere Stunden Feedlösung dosiert. Anschließend wurde auch dieser Tiegel sowie die Kokillen mit Glasprodukt zerschnitten, visuell begutachtet und beprobt. Hauptziel bei dieser Kampagne war die mengenmäßige Bestimmung der "Gelben Phase", einer molybdänreichen Salzschmelze, die nur langsam und in begrenztem Maß vom Glas aufgenommen wird sowie ihre quantitative Analyse, die Erprobung des Schmelzerverhaltens beim Übergang von edelmetallfreier Feedlösung auf solche mit Edelmetallgehalt und Korrosionsfragen unter dynamischen Bedingungen.

3.3 Kampagne T3

Für die Kampagne T3 wurde der Schmelzertiegel durch Einbauten aus Keramik ER 2161 mit einer allseitigen Bodenneigung von 45° zur Tiegelmitte hin ausgestattet. Der Schmelzerbetrieb und die Stilllegung erfolgte ähnlich wie bei der Kampagne T2. Allerdings wurde von Anfang an edelmetallhaltige Feedlösung 2 (Tab. 1, Tab. 2) verwendet.

Hauptziel der Kampagne war die Untersuchung der Ausbildung von Edelmetallsuspensionen im Produkt, ihr Verbleib im Schmelzer, ihr Effekt auf den Badwiderstand und die Produktviskosität sowie ihr Fließverhalten auf den geneigten Bodenflächen.

4. Ergebnisse

Die ersten drei Kampagnen mit dem Laborschmelzer produzierten eine Fülle von Probenmaterial, das noch nicht vollständig analysiert ist und daher noch nicht abschließend bewertet werden kann. Im folgenden sollen daher nur einige phänomenologische Befunde und schon gesicherte Ergebnisse mitgeteilt werden.

4.1 Ausscheidungen durch Sättigung

Obwohl die Kampagne T1 vom Ablauf her nicht typisch für die HAWC-Verglasung war (Abb. 3, Tab. 3) ergaben sich bei der Inspektion von Produktproben und des zerlegten Schmelzertiegels dennoch einige bemerkenswerte Aspekte: Das Glas im Schmelzer (zunächst reines Grundglas VG 98/12.2) färbte sich im Laufe der Kampagne tief grün. Dies ist wohl auf die Korrosion der Ofensteine zurückzuführen und durch das aufgelöste Cr_2O_3 bedingt. Da das Oberflächen-/Volumenverhältnis im Laborschmelzer (T1: ca. 35 m^{-1}) viel größer ist als im technischen Schmelzer (K-W1: ca. 6 m^{-1}) und zudem bei der T1-Kampagne anfangs das Glas nicht ausgetauscht wurde, war hier mit einem relativ raschen Anstieg der Konzentrationen von Korrosionsprodukten in der Glasschmelze zu rechnen. Dies führte dazu, daß sich nach Beginn der HAWC-Dosierung in der Schmelze durch Übersättigung mit Chrom Ausscheidungen von Cr_2O_3 Kristallen (hexagonale Plättchen von $40 \mu\text{m}$ Durchmesser und $2 \mu\text{m}$ Dicke) bildeten. Darüber hinaus wurde vereinzelt eine weitere Kristallart beobachtet, die gegenwärtig Gegenstand näherer Untersuchungen ist /2/. Diese Kristallphase enthält neben Cr_2O_3 noch SE_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO und ZrO_2 (SE = Seltenerdmetalle wie Nd, La). Sie ist zuvor auch in statischen Wechselwirkungsexperimenten Glas/Keramik in kleinen Zellen aus ER 2161 Keramik (sehr großes O/V-Verhältnis) beobachtet worden /2/, ebenso wie im Bodenauslauf des Schmelzers K-W1 nach längeren Stillstandszeiten (Abb. 5). Die Bildung dieser Phase ist offensichtlich an eine hohe Chromkonzentration im Glas gebunden; sie enthält einen hohen Anteil an Elementen, die normalerweise gut im Glas löslich sind. Hier liegt auch die Bedeutung des Befundes: Wenn sich durch Korrosion am Ofenstein evtl. auch am Inconel 690, gegebenenfalls auch nur lokal, höhere Cr-Konzentrationen im Glas einstellen können (z.B. in engen Kanälen wie Bodenauslauf oder Überlauf), kann es zu Ausscheidungen kommen, die neben Cr_2O_3 auch erheblich voluminösere Kristallarten enthalten. Dadurch wird die Fließfähigkeit des Glases verringert, Sedimentation ist möglich.

4.2 Bildung von "Gelber Phase"

In den HAW-Glasprodukten aus Kampagnen im technischen Maßstab sind immer geringe Mengen an "Gelber Phase" zu finden /3/. Diese bei Raumtemperatur kristalline Phase enthält bei der Verglasung von HAWC mit VG 98/12.2 als Grundglas im wesentlichen Natriummolybdat. Die Ausscheidung von "Gelber Phase" ist trotz Mo-Untersättigung zu beobachten. Ihr Auftreten im Glasprodukt ist deshalb von Bedeutung, weil sie leicht wasserlösliche Bestandteile enthält und immer nennenswerte Mengen Cäsium aus dem HAWC aufnimmt. Ihre absolute Menge und ihr Gehalt an Cäsium kann daher mit maßgebend für die potentielle Mobilisierung von Spaltcäsium aus einem HAW-Produkt über den Wasserpfad sein.

Zur mengenmäßigen Bestimmung des Anteils "Gelber Phase" im Glasprodukt bei der Kampagne T2 wurde jeweils der Inhalt einer ganzen Kokille gebrochen und klassiert. Aus aliquoten Teilen der einzelnen Kornfraktionen wurde die "Gelbe Phase" mechanisch ausgelesen und gewogen. Der Anteil im Feinkorn wurde durch Bildanalyse bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die Tab. 4: Der Gewichtsanteil an "Gelber Phase" im Glasprodukt streut stark und beträgt im Mittel 0,13%. Eine Abhängigkeit der Menge an "Gelber Phase" von der Verweilzeit im Schmelzer ist nicht zu beobachten.

Betrachtet man die Konzentration der Hauptkomponenten der "Gelben Phase" bei 8 h-Betrieb in Tab. 5, so sinken die Konzentrationen für Cs und Ba mit steigender Zeitdauer zwischen Dosierende und Absaugen, während die von Na, Ca und Mo leicht ansteigen. Unter gleichbleibenden Betriebsbedingungen (24 h-Betrieb) sind die Schwankungen in der Zusammensetzung relativ groß; die Cs-Konzentrationen liegen bei 3%. Eine quantitative Übertragung dieser Ergebnisse auf technische Produkte ist nicht ohne weiteres möglich, da sie eine physikalische Ähnlichkeit des Laborschmelzers und des technischen Schmelzers, die nicht gegeben ist, voraussetzen würden. Die folgenden Betrachtungen haben daher nur qualitativen Charakter. Für eine Kokille vom Cogema-Typ würden 0,13 Gew.-% eine Menge von ca. 500 g an "Gelber Phase" bedeuten. Wegen experimenteller Schwierigkeiten sind technische Gebinde auf ihren Anteil an "Gelber Phase" jedoch noch nicht quantitativ untersucht worden. Einzelne Funde von Einschlüssen von "Gelber Phase" im technischen Produkt hatten immer eine Masse im Bereich 10 - 100 g, so daß 0,13 Gew.-% bei technischen Gebinden bei weitem nicht er-

reicht werden. Rechnet man mit einem mittleren Cs-Gehalt in der Gelben Phase von 3% (Tab. 5; 24 h-Betrieb), so ergibt sich bei 0,13 Gew.-% "Gelber Phase" im Glasprodukt der in Tab. 4 unter "Mittelwert" angegebene Anteil an Gesamtcesium, der nicht in der Glasmatrix, sondern in der "Gelben Phase" gebunden und damit einer Auslaugung relativ leicht zugänglich ist. Dies sind etwa 0,5% des Gesamt-Cs. Vergleicht man diese Cs-Menge mit der aus einer Kokille vom Cogema-Typ ausgelaugten Menge an Cs (bei einer angenommenen konstanten Auslaugrate von $10^{-3} \text{ gcm}^{-2}\text{d}^{-1}$ und kongruenter Auflösung unter Berücksichtigung der geometrischen Oberfläche), so ist die in 120 Tagen ausgelaugte Cs-Menge der in der "Gelben Phase" gebundenen Cs-Menge äquivalent. Dies bedeutet, daß geringe Mengen an "Gelber Phase" das Glasprodukt hinsichtlich der Cs-Auslaugbarkeit nicht gravierend verschlechtern.

Neben der Beeinträchtigung der Produktqualität kann "Gelbe Phase", falls sie in großen Mengen im Schmelzer auftritt, einen Einfluß auf die Lebensdauer der Ofenkeramik haben. Durch die hohe Dichte der Molybdätschmelzen wird sich "Gelbe Phase" vornehmlich am Schmelzerboden ansammeln. Sie führt dort zu "Salztropfenbohren". Dies ist im Schmelztiegel T3 beobachtet worden. Nach ca. 5 Monaten Betriebszeit wurde am Boden eine Auswaschung von ca. 6 mm Tiefe beobachtet worden (Abb. 6). Allerdings wurde während der T3-Kampagne über ca. 2 Wochen ein HAWC-Simulat mit 5fach erhöhter Molybdätkonzentration verglast, was zu massigen Ausscheidungen von "Gelber Phase" im Produkt führte. Diese Versuchsperiode mag das beobachtete Salztropfenbohren beschleunigt haben.

4.3 Korrosion des Inconel 690

Bei allen drei Kampagnen wurden neue Elektroden aus Inconel 690 verwendet.

Nach jeweils etwa 4 Monaten Betriebszeit schienen sie äußerlich unverändert, obwohl sie ohne Kühlung, mit Maximaltemperaturen bis 1150°C und Stromdichten bis ca. 1 A cm^{-2} betrieben worden waren. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten jedoch für die Elektroden aus dem Schmelztiegel T1 Materialveränderungen bis in ca. 1 mm Tiefe (Abb. 7). Es ist erkennbar, daß in der Randzone die Korngrenzen stark hervortreten. Die Punktanalysen in der Korrosionsschicht zeigen nach außen hin einen abnehmende Chrom- und Eisengehalt bei gleichzeitiger Zunahme der Nickelkonzentration.

Offensichtlich findet eine selektive Auflösung von Chrom und Eisen statt, während das edlere Nickel zurückbleibt. In der Grenzzone zur Glasschmelze finden sich dichte Ansammlungen von Chromoxid. Insgesamt ergibt sich ein typisches Korrosionsbild. Abschätzungen über die Abtragsrate bei definierter Belastung hinsichtlich Temperatur und Stromdichte werden erst aus Daten der nächsten Kampagne möglich sein.

4.4 Korrosion der Ofenkeramik ER 2161

Auch für die Korrosion des Ofensteins entwickelt sich ein erwartetes Bild: Bei Untersuchungen des Tiegelmateriale aus T2 ergab sich eine korrodierte Zone von 2 - 3 mm Dicke. Die Veränderung der Ofensteine macht sich zu allererst durch Transport über den Glasanteil in der Ofenkeramik bemerkbar (Abb. 8, Si-Verteilung). SiO_2 ist in dieser Phase bis in ca. 2,5 mm Tiefe abgereichert. Änderungen der Na-Verteilung (Eindringen von Na_2O aus der Produktschmelze in den Ofenstein) reichen ebenfalls bis in diese Tiefe. Al_2O_3 wird in der äußeren Korrosionsschicht zunehmend aus dem Chromkorund herausgelöst. Cr_2O_3 bleibt praktisch ortsfest (Abb. 8, Verteilung Al und Cr). In einer ca. 1 mm starken Schicht zum Glas hin sind die ZrO_2 -Kristalle praktisch völlig aufgelöst, während Cr_2O_3 scheinbar unverändert vorhanden ist (Abb. 8, Zr-Verteilung). Die geschilderten Veränderungen sind auch im Rückstreubild (Abb. 9) gut zu erkennen: Unten der unveränderte Ofenstein mit ZrO_2 - (weiß) neben Chromkorundkristallen (grau), dazwischen Glasphase (schwarz). Weiter oben zeigt sich die Auflösung der Chromkorundkristalle. Die Kristalle werden durch Auflösung und anschließende Abscheidung des Cr_2O_3 in Form feinsten Kristalle scheinbar porös, das Al_2O_3 bleibt in Lösung. Noch weiter oben verschwinden die ZrO_2 -Kristalle aus der Korrosionsschicht. In der auf der Cr_2O_3 -reichen Schicht aufliegenden Glasphase zeigen sich feine Kristalle von RuO_2 und Kügelchen von Pd-Te-Legierung (beide aus dem HAWC).

Die hier beobachtete Korrosionsschicht zeigt nicht das gesamte während der Kampagne veränderte Keramikvolumen, da letztlich auch die Cr_2O_3 -reiche äußere Korrosionsschicht langsam abgetragen wird. Die Chromoxid-schicht stellt aber sicher eine Schutzschicht für die Ofenkeramik dar.

4.5 Verhalten der Edelmetalle

Das auffälligste Phänomen bei der Verglasung von edelmetallhaltigem HAWC-Simulat war der Rückgang des mittleren Badwiderstands. Dies zeigt Abb. 10. Bei der Kampagne T2 sank der Widerstand beim Übergang auf edelmetallhaltige Lösung auf etwa 50% des Ausgangswertes, wobei am Kampagnenende noch kein stationärer Zustand erreicht war. Bei der Kampagne T3, in der ein Schmelzertiegel mit geneigtem Boden verwendet wurde, war der Badwiderstand wegen des größeren Badquerschnitts von vornherein kleiner. Er sank im Verlauf der Dosierung von edelmetallhaltiger Lösung um ca. 70%. Erst nach der Dosierung von etwa 50 l Simulat (dies entspricht etwa dem 5 maligen Austausch des Schmelzertiegelinhalts) kam die starke Abnahme des Badwiderstand zum Stillstand. Ob dann tatsächlich ein konstantes Niveau erreicht wurde, läßt sich aus den gemessenen Daten nicht zweifelsfrei ablesen (Abb. 10). Das aus dem Schmelzer abgezogene Glasprodukt hat jedenfalls innerhalb der Analysengenauigkeit nach der Anlaufphase den normalen Gehalt an Ru, Pd und Rh. Vergleicht man die Widerstandsentwicklung im Laborschmelzer mit der in einem technischen Schmelzofen /1/, so erkennt man durchaus ein ähnliches Verhalten; für die bodennahen Elektrodenstrecken in einem technischen Schmelzer ist sogar mit einem noch stärkeren Rückgang des Widerstands zu rechnen. Dies kann mit der Akkumulation von Edelmetallen im Schmelzer erklärt werden. Erste Messungen des lokalen spez. elektrischen Widerstands bei (3) in Abb. 6 ergaben Meßwerte, die bei 25% des Wertes für das edelmetallarme Glasprodukt oberhalb (2) liegen. Das schematisierte Schnittbild des T3 (Abb. 6) zeigt die Art der Edelmetallakkumulation im Schmelzertiegel. Bei (2) sind relativ fein verteilte Anhäufungen von RuO_2 und Pd-Rh-Te-Legierung zu finden. Die Größe der RuO_2 -Kristalle beträgt wenige μm , die der Telluridtröpfchen bis zu 10 μm (Abb. 11). Diese Suspension füllt die tiefste Stelle im Schmelzertiegel aus und geht bei der Glasentnahme in die Kokille. Sie ist fließfähig und wird offenbar zwischen den Absaugungen des Produkts immer wieder neu gebildet. Sie verursacht die Fließstrukturen im Produkt, die von Edelmetallpartikeln markiert werden. Am oberen Ende der Bodenschräge (bei (3)) ist ebenfalls ein Agglomerat aus Glas, RuO_2 und Pd-Rh-Te-Tropfen zu finden, das aber offenbar nicht fließfähig ist. Es enthält dichte Ansammlungen von RuO_2 -Kristallen, die flächenartig angeordnet sind. Die Pd-Rh-Te Tröpfchen erreichen Größen bis 100 μm (Abb. 11).

Dieses Erscheinungsbild kann als eine gealterte Suspension interpretiert werden; sie ist am Stofffluß durch den Schmelzer nur noch geringfügig beteiligt. Das Glas zwischen der wulstartigen Anhäufung von Edelmetallen (bei (3) in Abb. 6) ist ziemlich frei von Edelmetallphasen. Für eine Beurteilung dieser Befunde sind noch weitere detaillierte Untersuchungen notwendig.

5. Zusammenfassung

Der Laborschmelzer hat sich als sehr effektives Werkzeug zur Aufklärung der chemisch-physikalischen Prozesse in einem keramischen Schmelzer erwiesen. Die bisherigen Ergebnisse aus den ersten drei Verglasungskampagnen lassen keine unüberwindlichen Probleme bei der HAWC-Verglasung in einem keramischen Schmelzer mit Flüssigeinspeisung erkennen. Allerdings müssen die Arbeiten über die Bildung der "Gelben Phase" und über die Ausbildung von Edelmetallsuspensionen in Schmelzer wegen ihrer Bedeutung für die Lebensdauer und Betriebsfähigkeit des Schmelzers weitergeführt werden.

Die Autoren danken Herrn E. Heilig für den sorgfältigen Aufbau des Laborschmelzers, Herrn D. Hentschel für die chemischen Analysen und Herrn W. Bernotat für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

6. Literatur

- /1/ Ergebnisse über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1984,
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
KfK 3886 (1985)

- /2/ Regina Knitter,
"Stoffliche Wechselwirkungen in einem keramischen Schmelzer zwi-
schen Systemkomponenten und Glasproduktschmelzen"
Dissertation Universität Münster (1988)

- /3/ Sammlung der Vorträge anlässlich des 6. Statusberichtes des Projek-
tes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am 13./13. März 1986
KfK 4177, 1987, S. 164

Tabelle 1: Zusammensetzung von Glasprodukt, Grundglas und HAWC;
 Simulat 1: ohne Edelmetalle; Abfalloxidbeladung: 11,54 Gew.-%
 Simulat 2: mit Edelmetallen; Abfalloxidbeladung: 13,26 Gew.-%

Nr.	Element	Formel	Komponente				Gew.-% im Grundglas
			Simulat 1		Simulat 2		
			Gew.-% im Glasprodukt	Gew.-% im HAWC	Gew.-% im Glasprodukt	Gew.-% im HAWC	
1	Cs	Cs ₂ O	0,852	7,381	0,853	6,433	
2	Na	Na ₂ O	16,50	0,329	16,17	0,287	18,6
3	K	K ₂ O	0,034	0,295	0,034	0,256	
4	Sr	SrO	0,309	2,677	0,309	2,330	
5	Rb	Rb ₂ O	0,121	1,048	0,121	0,913	
6	Mg	MgO	1,99	0,407	1,96	0,354	2,2
7	Ca	CaO	4,02	0,338	3,94	0,302	4,5
8	Al	Al ₂ O ₃	2,18	0,459	2,14	0,400	2,4
9	Y	Y ₂ O ₃	0,190	1,647	0,190	1,433	
10	Nd	Nd ₂ O ₃	1,637	14,182	1,640	12,369	
11	Ce	CeO ₂	1,032	8,940	1,033	7,791	
12	Gd	Gd ₂ O ₃	0,064	0,554	0,065	0,490	
13	Sm	Sm ₂ O ₃	0,355	3,075	0,356	2,685	
14	La	La ₂ O ₃	0,506	4,384	0,506	3,816	
15	Cd	CdO	0,041	0,355	0,041	0,309	
16	Pr	Pr ₆ O ₁₁	0,488	4,228	0,489	3,688	
17	Ni	NiO	0,091	0,788	0,092	0,694	
18	Cr	Cr ₂ O ₃	0,190	1,646	0,190	1,433	
19	Fe	Fe ₂ O ₃	0,711	6,160	0,712	5,370	
20	Mn	MnO ₂	0,023	0,199	0,023	0,173	
21	Eu	Eu ₂ O ₃	0,073	0,632	0,073	0,551	
22	Ru	RuO ₂	-	-	1,012	7,633	
23	Pd	Pd	-	-	0,559	4,216	
24	Rh	Rh	-	-	0,124	0,935	
25	Te	TeO ₂	0,254	2,200	0,254	1,916	
26	Se	SeO ₂	0,024	0,208	0,024	0,181	
27	Zr	ZrO ₂	1,674	14,502	1,677	12,648	
28	Ba	BaO	0,669	5,796	0,672	5,068	
29	Ag	Ag ₂ O	0,025	0,213	0,025	0,186	
30	Mo	MoO ₃	1,978	17,136	1,982	14,948	
31	Sn	SnO	0,022	0,191	0,022	0,166	
32	Sb	Sb ₂ O ₃	0,005	0,043	0,005	0,038	
33	Si	SiO ₂	47,06	-	46,15	-	53,2
34	B	B ₂ O ₃	13,09	-	12,84	-	14,8
35	Ti	TiO ₂	3,80	-	3,73	-	4,3

Tabelle 2: HAWC-Simulat (* Elemente fehlen bei edelmetallfreier Feedlösung)
 Σ (Oxide) = 50,885 g/l (ohne EM) bzw. 58,342 (mit EM; Pd und Rh
in elementarer Form)

Nr.	Element		Oxid		Nr.	Element		Oxid	
	Symb.	g/l	Formel	g/l		Symb.	g/l	Formel	g/l
1	Cs	3,540	Cs ₂ O	3,754	17	Ni	0,317	NiO	0,403
2	Na	0,125	Na ₂ O	0,168	18	Cr	0,571	Cr ₂ O ₃	0,835
3	K	0,125	K ₂ O	0,150	19	Fe	2,19	Fe ₂ O ₃	3,131
4	Sr	1,150	SrO	1,360	20	Mn	0,063	MnO ₂	0,100
5	Rb	0,488	Rb ₂ O	0,534	21	Eu	0,279	Eu ₂ O ₃	0,323
6	Mg	0,125	MgO	0,206	22*	Ru	3,38	RuO ₂	4,450
7	Ca	0,125	CaO	0,174	23*	Pd	2,46		
8	Al	0,125	Al ₂ O ₃	0,235	24*	Rh	0,547		
9	Y	0,659	Y ₂ O ₃	0,837	25	Te	0,895	TeO ₂	1,119
10	Nd	6,184	Nd ₂ O ₃	7,213	26	Se	0,0765	SeO ₂	0,1075
11	Ce	3,700	CeO ₂	4,545	27	Zr	5,46	ZrO ₂	7,375
12	Gd	0,246	Gd ₂ O ₃	0,284	28	Ba	2,65	BaO	2,958
13	Sm	1,350	Sm ₂ O ₃	1,566	29	Ag	0,101	Ag ₂ O	0,108
14	La	1,90	La ₂ O ₃	2,228	30	Mo	5,810	MoO ₃	8,717
15	Cd	0,159	CdO	0,182	31	Sn	0,0853	SnO	0,097
16	Pr	1,78	Pr ₆ O ₁₁	2,151	32	Sb	0,0189	Sb ₂ O ₃	0,023

Tabelle 3: Betriebszeiten des Laborschmelzers

Versuchs- kampagne	Dauer		dosierte Feedmenge		Menge Glasprodukt	
	Datum	Zeit (Tage)	[l]	[kg]	Anzahl Kokillen	
T1 (ohne EM)	20.5.86 - 7.11.86	172	12,4	4,0	2	
T2 (ohne EM)	22.12.86 - 6.4.87	106	145,3	62,5	34	
T2 (mit EM)	7.4.87 - 9.5.87	33	49,3	22,5	11	
T3 (mit EM)	1.7.87 - 3.12.87	156	212,9	90,5	44	

Tabelle 4: "Gelbe Phase" im Produkt
(+ 24 h-Betrieb; * berechnet mit Mittelwerten aus Tab. 5)

Kokille Nr.	"Gelbe Phase pro Kokille (g)			"Gelbe Phase": Gew.-% von		
	Feinanteil	Grobanteil	Gesamt	Produkt	Gesamt Cs	Gesamt Mo
K3/87	0,43	1,0	1,43			
K16/87	0,35	4,43	4,78			

K24/87 +	0,34	1,23	1,57	0,08		
K25/87 +	0,36	3,1	3,5	0,18		
K26/87 +	0,36	4,16	4,52	0,23		
K28/87 +	0,34	1,79	2,13	0,11		
K29/87 +	0,36	1,93	2,29	0,11		
K30/87 +	0,39	0,94	1,33	0,07		
K32/87 +	0,35	3,73	4,08	0,20		
K33/87 +	0,36	0,49	0,85	0,04		
Mittelwert (bei 24 h-Betrieb)			2,5	0,13	0,5 *	2,4 *

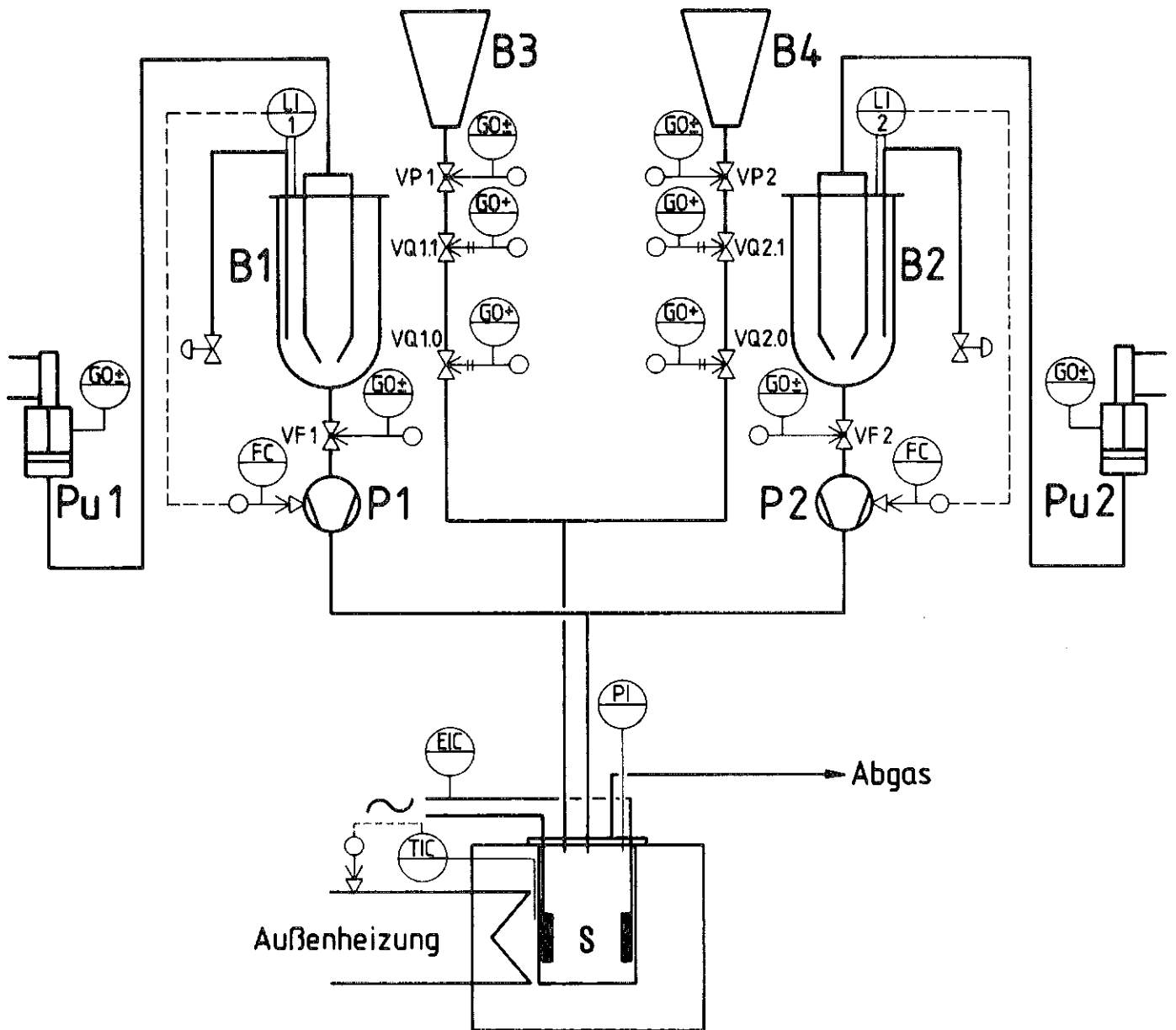
Tabelle 5: Zusammensetzung der "Gelben Phase"
 (* Kokillen aus 8 h-Betrieb,
 + kleine Kokille, 15 mm unter Schmelzbadoberfläche entnommen
 o Kokillen aus 24 h-Betrieb)

Zeitdauer Dosierende/ Absaugen (min)	Kok.-Nr.	Mo	Na	Cs	Sr	Mg	Ca	Ba	Cr
1215 *	K1/87	43,20	19,14	3,54	0,36	0,74	6,76	1,54	1,72
1115 *	K3/87	39,42	16,21	-	-	0,24	2,94	1,72	1,55
576 *	K5/87	36,50	13,97	4,92	0,41	0,24	2,34	1,81	1,69
76 *	K35/87	35,67	15,88	5,14	0,96	0,22	2,45	2,65	2,24
55 *	K10/87	36,47	13,48	5,30	0,52	0,25	2,29	2,25	1,04
50 *	K15/87	35,44	15,66	4,98	0,71	0,28	2,71	2,39	1,64
49 *	K8/87	37,81	14,38	6,89	0,45	0,26	2,73	2,02	1,55
25 *	K13/87	37,11	13,97	7,17	0,63	0,30	2,64	2,86	0,88

42 o	K23/87	38,03	16,59	2,11	1,61	0,22	2,85	2,05	1,96
30 o	K26/87	35,65	16,58	3,29	1,44	0,23	2,66	2,25	2,20
31 o	K32/87	37,15	17,38	2,82	1,35	0,33	2,95	2,37	2,03
37 o	K33/87	37,87	13,67	3,76	-	0,25	2,75	3,17	1,76

42 + *	K7/87	29,48	20,82	6,04	0,71	1,65	8,22	2,44	1,35

Tiegelinhalt T1 (OS6)		41,27	16,23	4,95	0,36	0,28	3,70	1,48	0,06
Mittelwerte (24 h-Betrieb)		37,2	16,1	2,97	1,47	0,26	2,80	2,46	1,99



- S = Schmelztiegel
- Pu 1, Pu 2 = Pulsatoren
- B 1, B 2 = HAWC-Vorratsbehälter
- B 3, B 4 = Grundglasperlen-Vorratsbehälter
- P 1, P 2 = HAWC-Dosierpumpen

**Abb. 1: Vereinfachtes Fließbild
des Laborschmelzers**

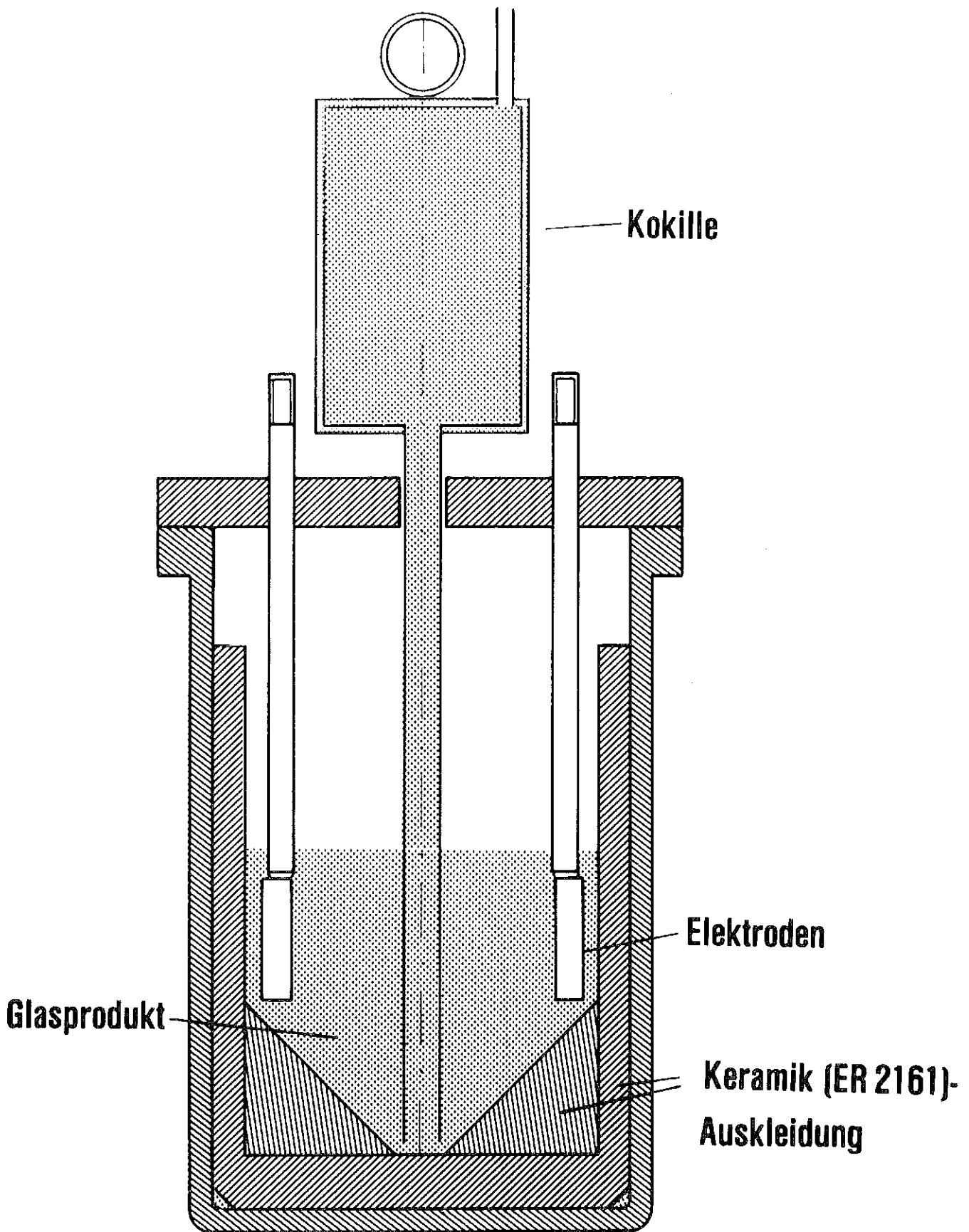


Abb.2: Tiegelquerschnitt mit Saugkokille

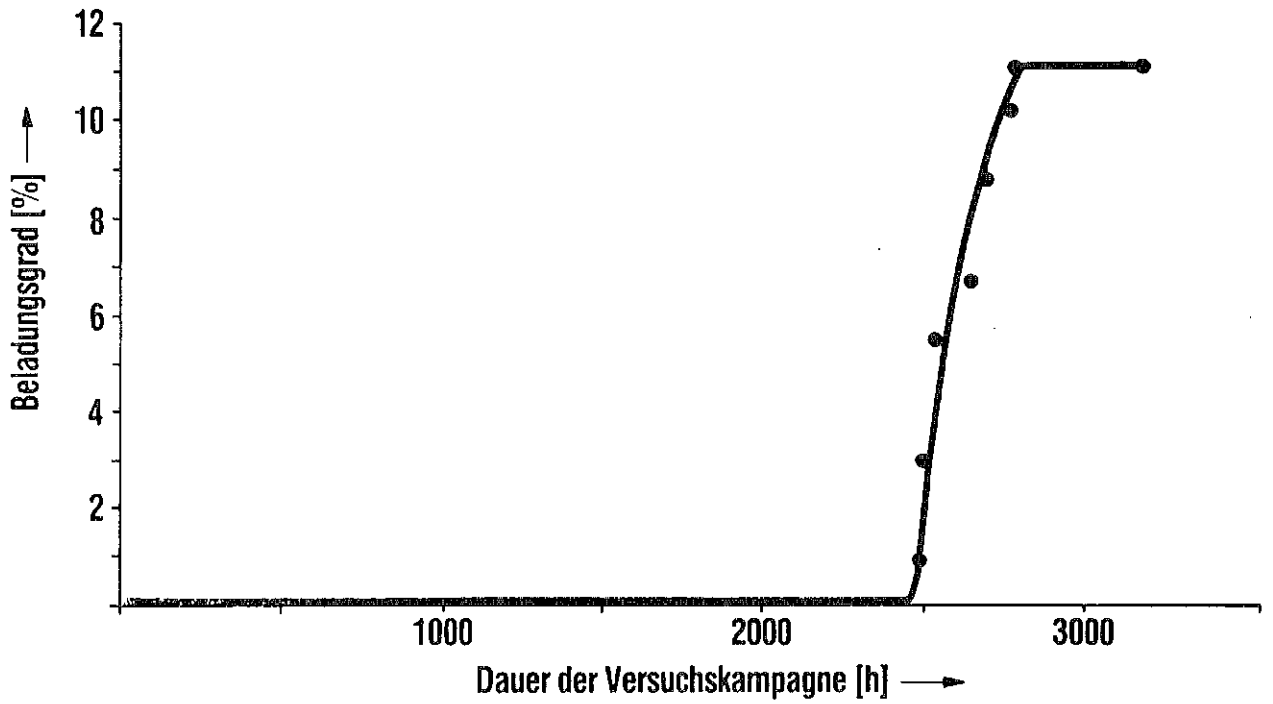


Abb.3: Kampagne T I: Beladung des Glasprodukts

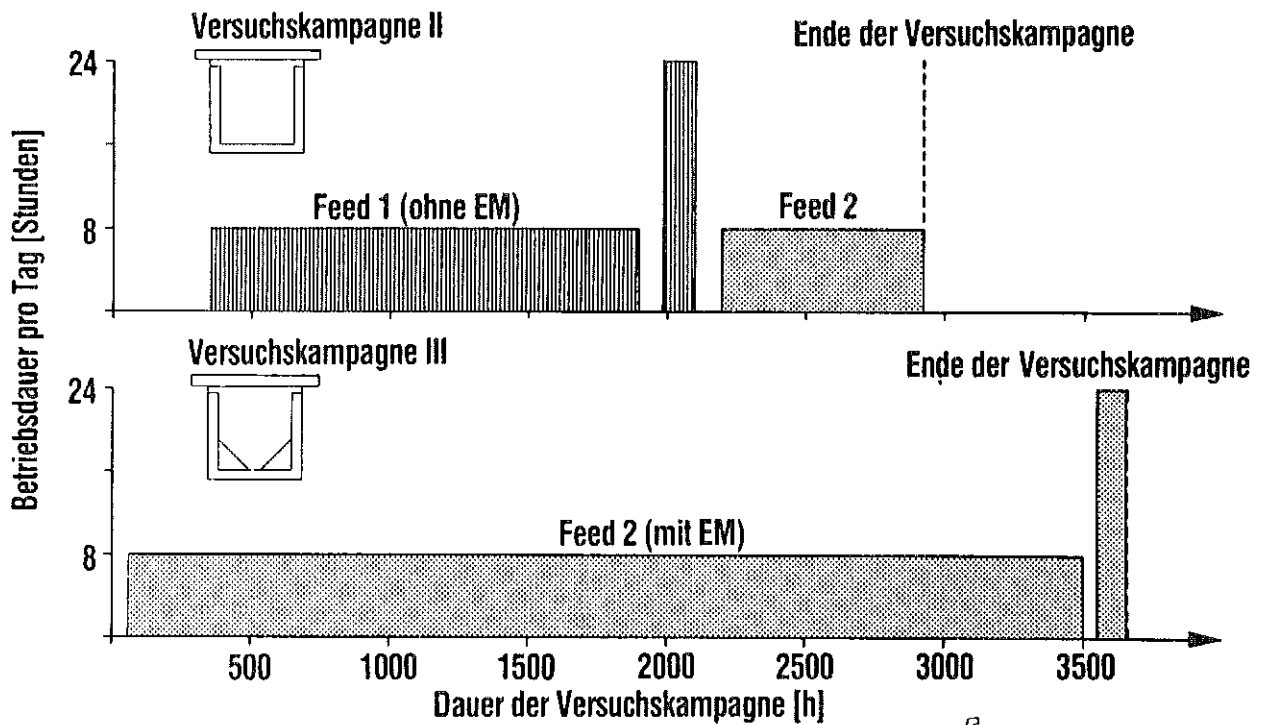
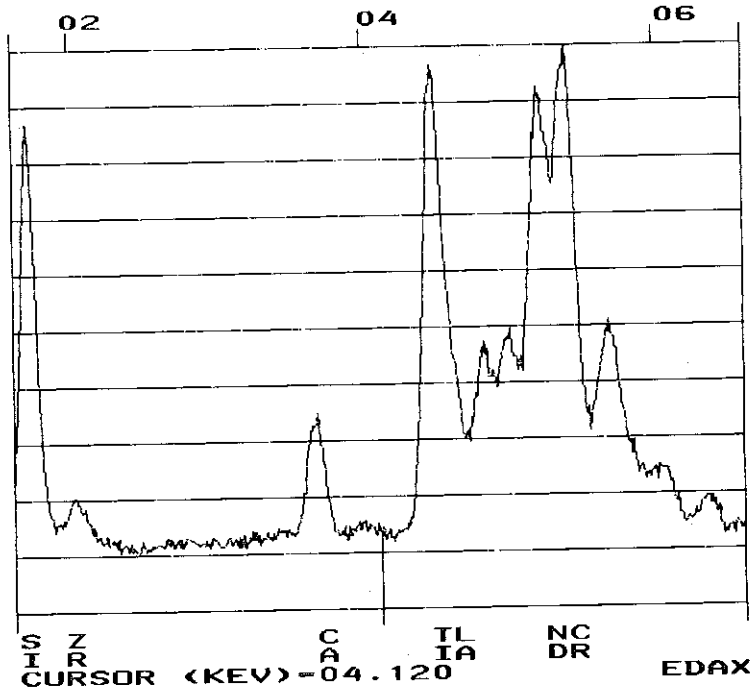


Abb.4: Verlauf der Versuchskampagne II und III am Laborschmelzer

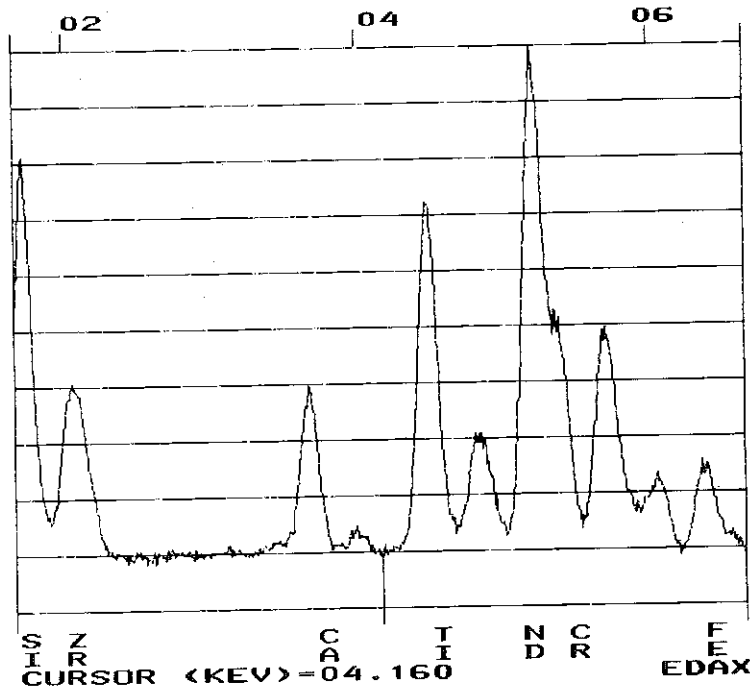
27-MAR-88 18:51:48
RATE: CPS TIME 223LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: OFF
A: B:
FS- 2823 MEM: A FS= 200



Labor-
schmelzer

PROBE OS-9
SELTENERD-SILICAT

27-MAR-88 16:58:47
RATE: CPS TIME 326LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: OFF
A: B:
FS- 3014 MEM: A FS= 200

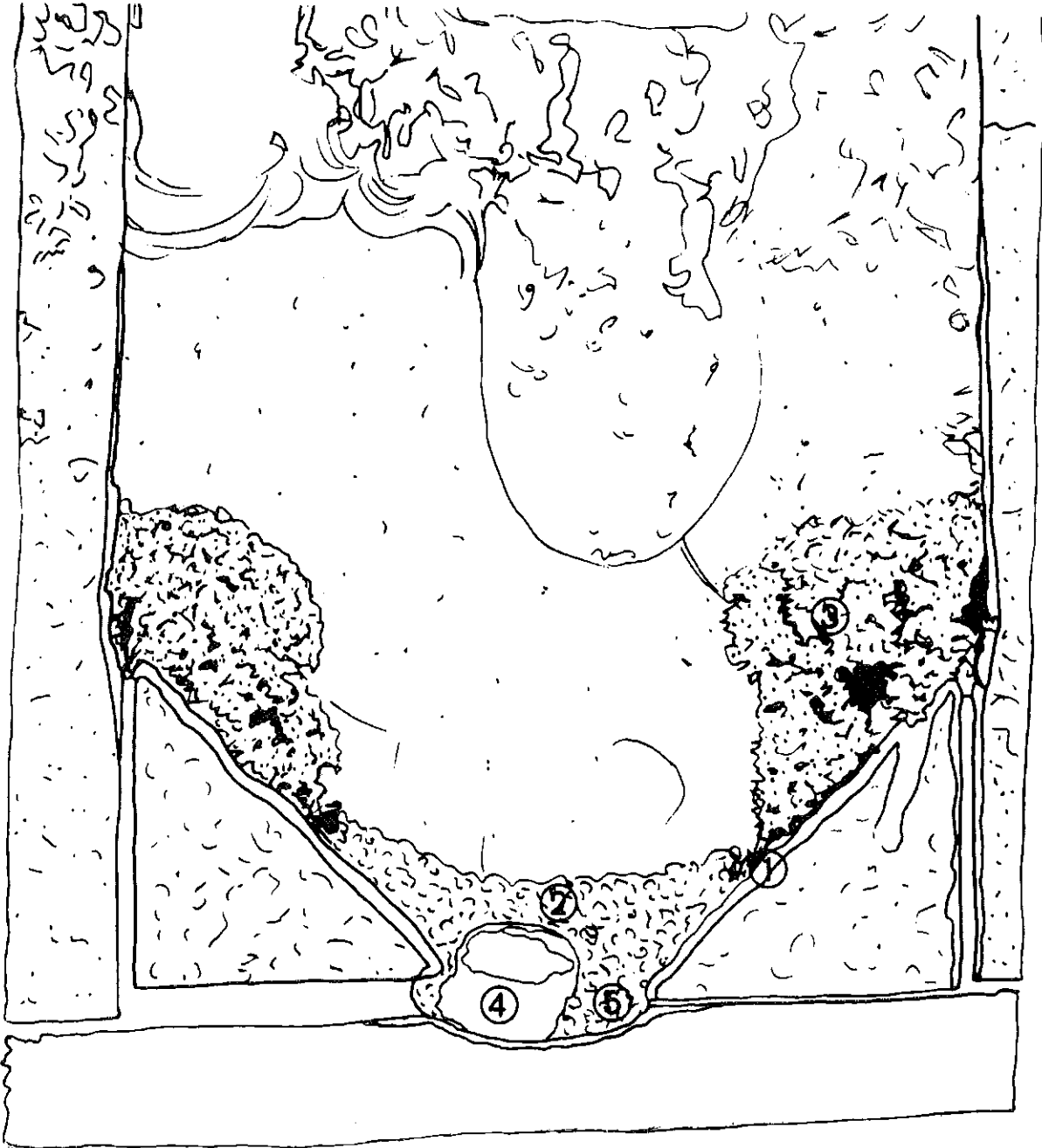


Techn.Schmelzer
Kampagne W2

PROBE INE 737
SELTENERD-SILICAT

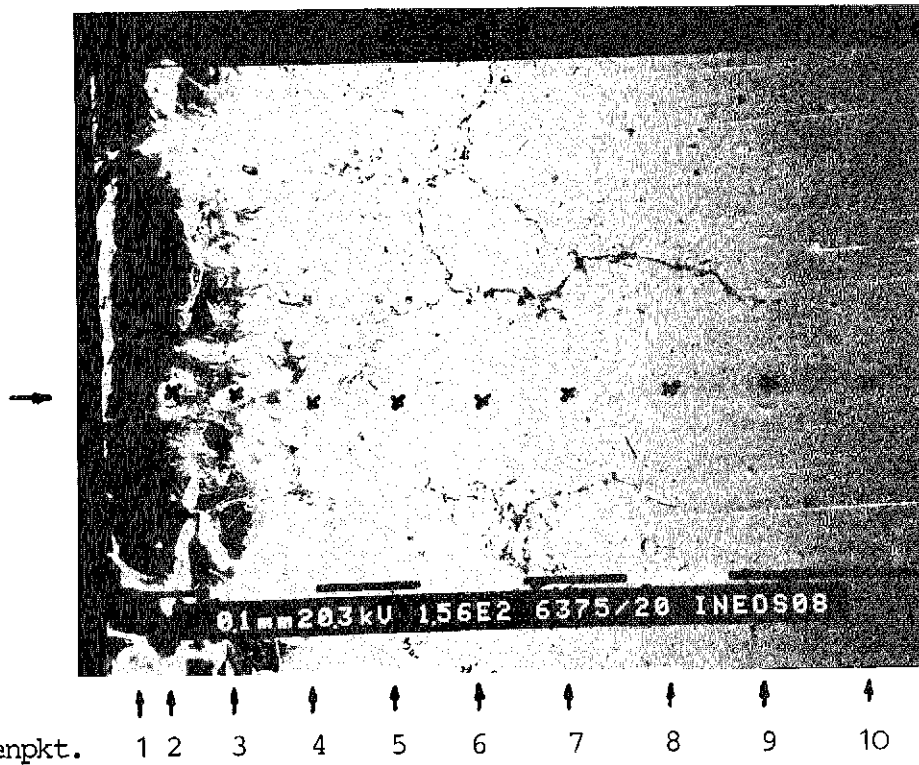
Abb.5: EDX-Spektren einer kristallisierten Phase aus Seltenerd-, Si-, Ti-, Cr-, Ca- und Zr- Oxid.

- ① Korrodierte Ofenkeramik, höherviskose Suspension von Cr_2O_3
- ② Lockere Suspension von EM (flüssig)
- ③ Gealterte Suspension von EM (steif)
- ④ Gelbe Phase
- ⑤ „Salztropfenbohren“



KfK

Abb.6 :
Schnitt durch Schmelztiegel T III



Analysepunkt	Relative Massenverteilung in % (Σ Cr,Fe,Ni,Ti = 100%)			
	Cr	Fe	Ni	Ti
1	100	-	-	-
2	13	9	78	-
3	15	9,8	75,2	-
4	15,9	9,4	74,7	-
5	17,1	9,4	73,5	-
6	18,2	9,4	72,4	-
7	20,8	9,8	69,3	0,1
8	23,4	10,4	66,2	-
9	26,5	10,1	63,4	-
10	29,3	10,1	60,4	0,2

Abb. 7: Schnitt durch eine korrodierte Inconel 690-Elektrode;
EDX-Messung: Meßort und zugehörige Zusammensetzung
(Pkt. 10: unverändertes Material
Pkt. 1 : auf der Oberfläche abgelagertes Cr_2O_3)

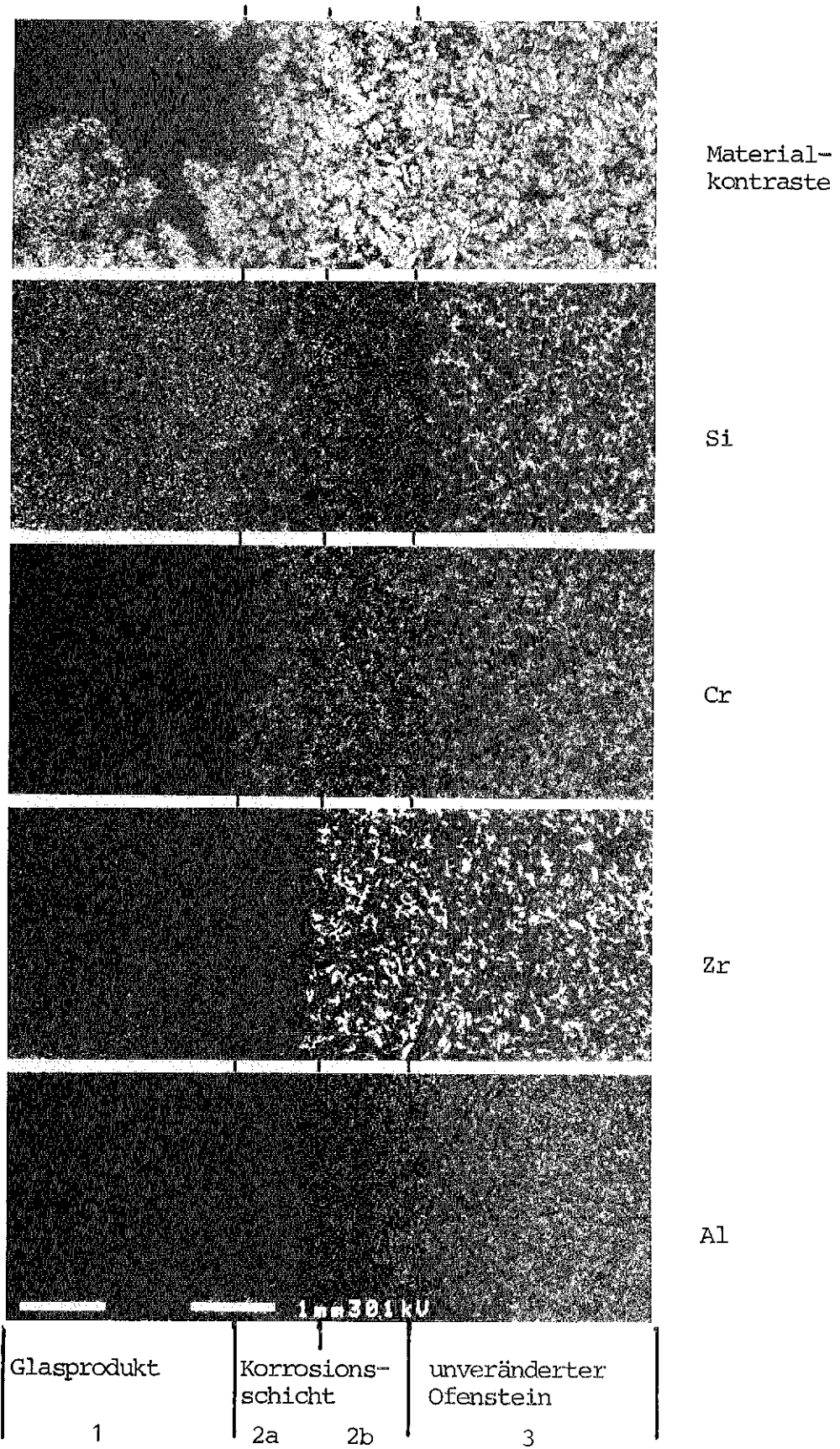


Abb.8 : Elementverteilung in der Grenzschrift Glas/Ofenstein

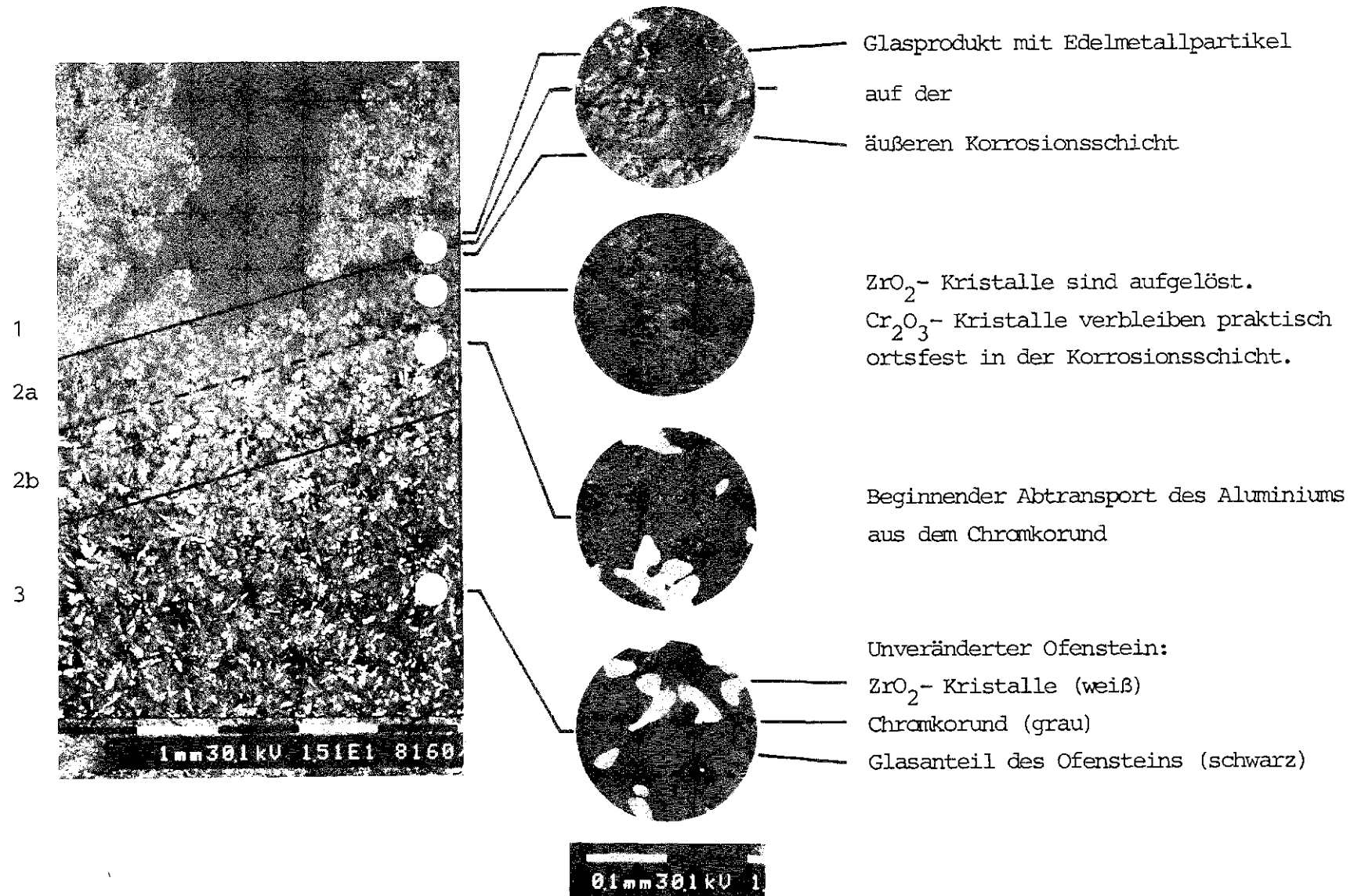


Abb.9 : Korrosion der Ofenkeramik ER 2161 (REM - Aufnahmen)
(Probenort und Schichtenbezeichnung wie in Abb.8)

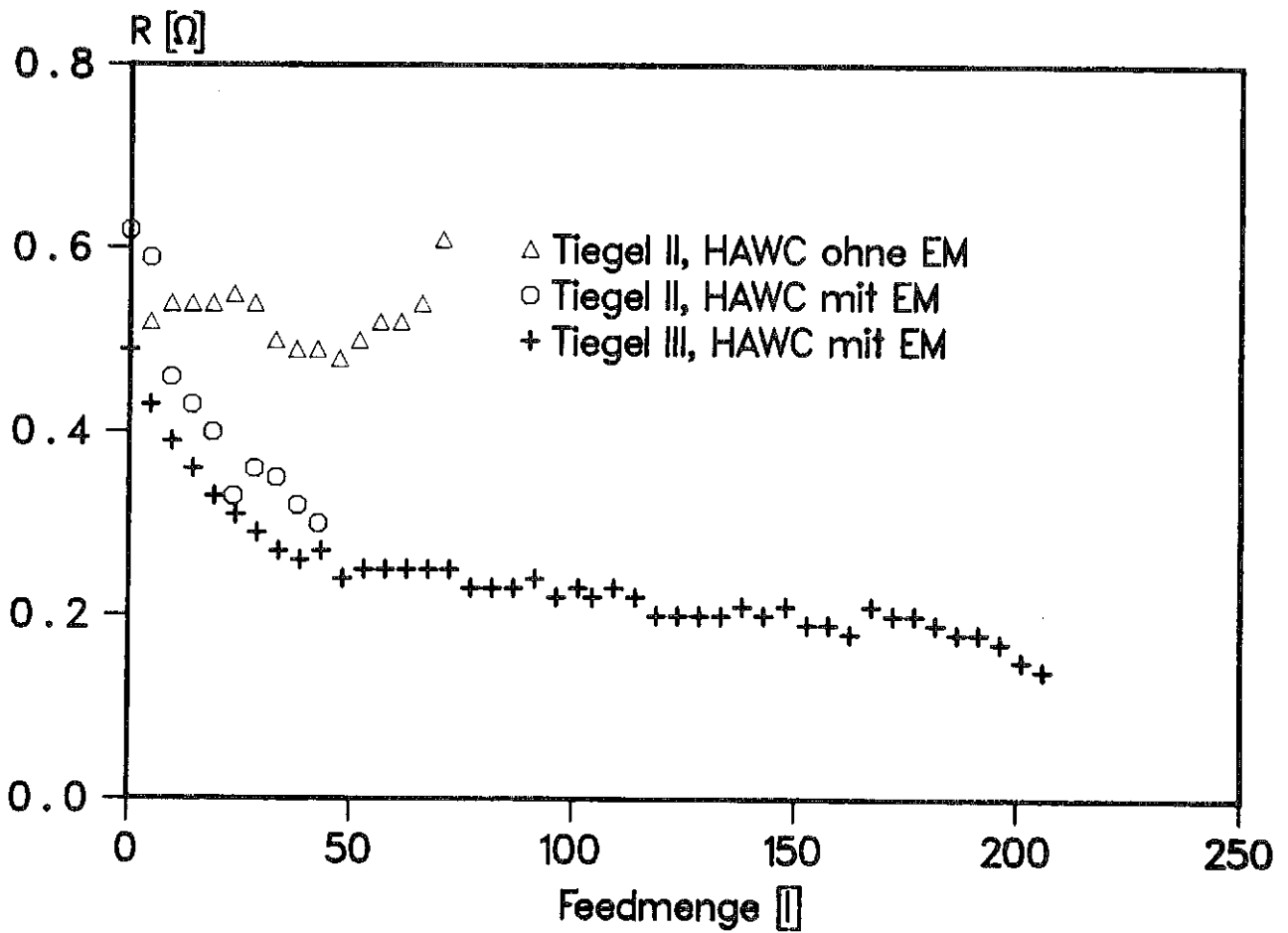
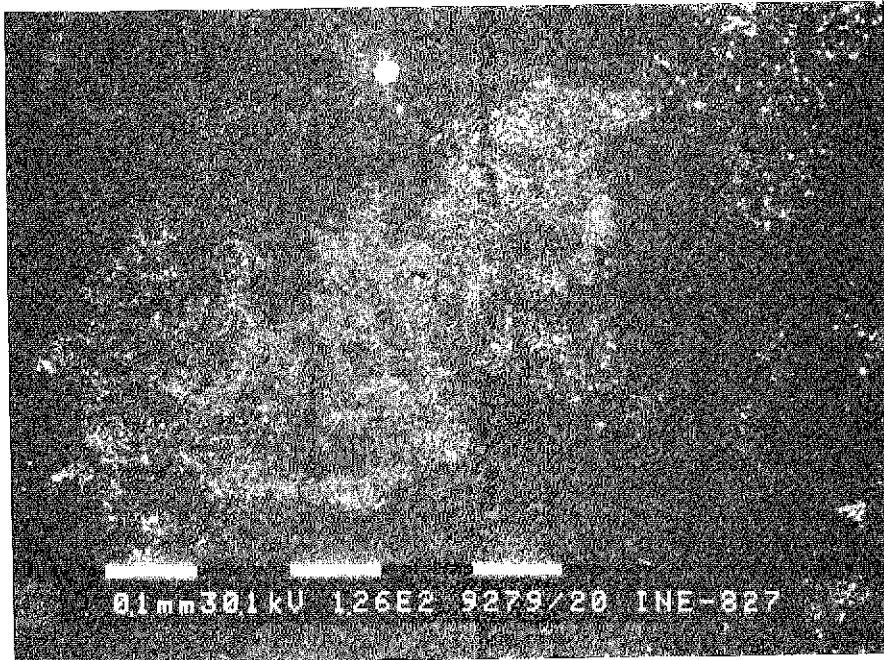
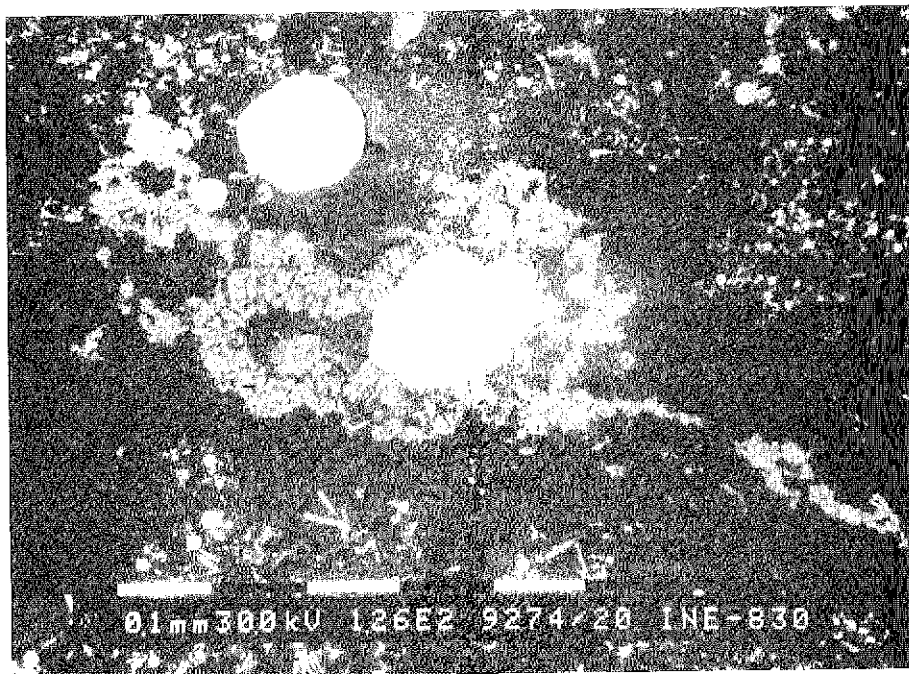


Abb.10: Badwiderstand im Schmelzer



Fließfähige Suspension (bei (2) , Abb.6)



Gealterte Suspension (bei (3) , Abb.6)

Abb.11 : Edelmetallpartikel in Glasprodukt

(Telluride: weiß , rund (Kugeln) ; RuO₂:grau , Nadeln)



Fällung als Schritt zur Konditionierung von mittelaktiven flüssigen Abfällen

K. Gompper, S. Kunze
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Einleitung und Problemstellung

Die radioaktiven Eigenschaften von Abfalllösungen aus kerntechnischen Anlagen werden durch Nuklide bestimmt, die oft nur in sehr geringen Konzentrationen, d.h. im ppb- bis ppm-Bereich vorliegen. So führen lediglich 1,8 ppm-Plutonium im zementierten MAWC (mittelaktive Abfallkonzentrate) aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen zu einer Alphaaktivität von rund 40.000 Bq/g (1,1 μ Ci/g). Die Isotope Cs-134 und Cs/Ba-137 verursachen bei 400 l-Fässern mit zementiertem MAWC eine Dosisleistung von zusammen rund 21 mSv/h (2,1 rem/h) in 1 m Abstand von der Oberfläche /1/, also mehr als 200 mal so viel wie für den Transport und für die Einlagerung zulässig ist. Dies obwohl sie nur in Konzentrationen von 0,01 bzw. 0,4 ppm im Produkt vorhanden sind. Andere Spaltprodukte, wie Eu-154, Sb-125 und Ru-106 folgen in zum Teil weitem Abstand (Abb. 1).

Die Auswirkungen sind beträchtlich, da wegen der Transport- und Einlagerungsbedingungen nun jedes Gebinde mit einer Abschirmung versehen werden muß, die etwa 10 mal mehr wiegt als das Faß mit dem zementierten Abfall. Dadurch steigen die Transportkosten zum und der Raumbedarf im Endlager beträchtlich.

Durch eine Abtrennung der für die Dosisleistung verantwortlichen Nuklide und der langlebigen Alphastrahler kann auf zusätzliche Abschirmung verzichtet und der Abfall in ein weitgehend alphafreies Produkt (α -Aktivität < 3700 Bq/g) überführt werden /2/. Die dabei erzielbare Kostenersparnis und der Gewinn an Sicherheit liegen auf der Hand.

Im INE wurden 1987 Arbeiten abgeschlossen, die die Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittelaktiven Abfalllösungen zum Inhalt hatten /3, 4/.

Abzutrennende Radionuklide

Das Ziel dieser Arbeiten war es, die Transuranelemente und die Spaltprodukte aus dem MAWC soweit abzutrennen, daß ein weitgehend alphafreier, leichtaktiver Abfall entsteht, der nach seiner Verfestigung keine Abschirmung mehr verlangt. Zunächst ging es darum, festzustellen, welche Radionuklide in welchem Umfang abgetrennt werden müssen. Dies läßt sich leicht von ihrem Beitrag zur Dosisleistung ableiten. Abb. 2 zeigt, daß die beiden Cs-Isotope 134 und 137, obwohl sie nur etwas mehr als 50% zur Gesamtaktivität beitragen, für mehr als 80% der Dosisleistung verantwortlich sind. Eu-154 folgt mit knapp 15% und Sb und Ru mit zusammen rund 3%. Es ist also klar, daß ein Abtrennverfahren hauptsächlich für diese Elemente ausgelegt sein muß.

Auswahl des geeigneten Verfahrens

Der nächste Schritt war nun die Auswahl eines geeigneten Abtrennverfahrens. Hier mußten einige Forderungen erfüllt werden:

- Der MAWC muß in eine kleine höher aktive und eine weitgehend alphafreie schwachaktive Fraktion aufgetrennt werden,
- die Fraktionen können ohne weitere Vorbehandlung mit HAWC (hochradioaktiver Abfall) bzw. LAWC (leichtradioaktiver Abfall) konditioniert werden,
- die Qualität der Endprodukte wird durch die zur Trennung eingesetzten Substanzen nicht beeinträchtigt,
- das Verfahren muß einfach und kostengünstig sein und sich in das Fließschema einer WA einfügen,

- das Verfahren muß weitgehend unempfindlich gegen Veränderungen in der Abfallzusammensetzung und gegen Verunreinigungen, wie z.B. Feststoffe oder organische Phasen sein.

Aufgrund dieser Anforderungen wurde die chemische Fällung als Abtrennverfahren ausgewählt. Als Fällreagenz für Cs dient Nickel-Hexacyanoferrat (0,006 Mol/l), Sb und Ru werden mit Eisenhydroxid mitgefällt /5/. Die Zugabe der Reagenzien geschieht im sauren Bereich, die MAWC-Lösung wird alkalisiert und die entstandenen Fällschlämme werden abgetrennt. Unter diesen Bedingungen werden die Lanthaniden, also z.B. Eu und Cer, und auch die Aktiniden (Pu, Am) durch Mitfällung an Hydroxiden von Eisen und anderen Korrosionsprodukten abgetrennt.

Verfahrensbeschreibung

Die Abtrennmethode soll sich, das war eine der Forderungen, in das Abfallbehandlungssystem einer WA einfügen. Zur Erinnerung sei dieses stark vereinfacht vorgestellt (Abb. 3a). In der Wiederaufarbeitungsanlage in Wackersdorf ist geplant, den MAW zu sammeln und durch Eindampfen bis zu einem Salzgehalt (hauptsächlich NaNO_3) von etwa 3,5 Mol/l zu konzentrieren. Dieser sog. MAWC kann denitriert werden und wird durch Zugabe von Natronlauge alkalisiert und schließlich zementiert. Die Fässer mit dem Zementprodukt müssen jetzt wegen ihrer hohen Dosisleistung in sog. Verlorenen Betonabschirmungen (VBA's) verpackt werden.

Bei unserem Verfahren (Abb. 3b) werden die Fällreagenzien nach dem Aufkonzentrieren des MAWC in die salpetersaure Abfalllösung dosiert. Dann wird wie bei dem herkömmlichen Verfahren alkalisiert, wobei die schwerlöslichen Hydroxide ausfallen. Aus der Suspension wird nun der Fällschlamm abgetrennt. Er gelangt zusammen mit dem MAWC zur Verglasung. Das Filtrat kann, wenn die geforderten Abtrennfaktoren erreicht werden, wie leicht aktiver Abfall ohne Betonabschirmung konditioniert werden.

Fällung

Nach einer Großzahl von Untersuchungen an inaktiven bzw. mit den relevanten Radionukliden dotierten Simulatrlösungen wurde die Fällmethode an echten mittelaktiven Abfalllösungen der WAK bzw. HDB erprobt. Die Versuche wurden im Labormaßstab in abgeschirmten Boxen durchgeführt. Dabei sind etwa 10 Liter MAW-Konzentrat aus verschiedenen Kampagnen der WAK behandelt worden.

Tab. 1 zeigt beispielhaft Ergebnisse von Versuchen mit einem MAWC, der aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen des Kernkraftwerks Obrigheim stammt. Ihr Abbrand betrug etwa 30 Gwd/t und die Kühlzeit war 7 a. Dieser Abfall entsprach in etwa dem MAWC einer großen Wiederaufarbeitungsanlage. Man sieht klar, daß für die am stärksten abzutrennenden Nuklide sehr hohe Dekontaminationsfaktoren erreicht werden konnten. Die Mitfällung von Lanthaniden und Aktiniden an Hydroxiden von Eisen und anderen Korrosionsprodukten gelang ebenfalls sehr gut. Die Abtrennung von Ru war ausreichend. Ein Abfallfaß mit dem zementierten Filtrat aus dieser Abtrennung könnte ohne Abschirmung transportiert und endgelagert werden. Dagegen hätte ein Abfallfaß mit dem unbehandelten zementierten MAWC eine Dosisleistung von rund 10 mSv/h, das sind etwa 1 rem/h.

Bei Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von kurzgekühlten Brennelementen reicht der niedrige Dekontaminationsfaktor für Ru nicht aus. Hier müssen entweder die Fässer mit dem zementierten Zentrifugat einige Zeit zwischengelagert werden (1 bis 2 a, bis zum Abklingen der Ru-Aktivität) oder die Fällbedingungen variiert bzw. spezifische Fällreagenzien für Ru verwendet werden. Dadurch lassen sich die Dekontaminationsfaktoren für Sb und Ru um den Faktor 5 - 10 vergrößern, ohne daß sich die Abtrennfaktoren der anderen Radionuklide verschlechtern. Für WAW-typische Abfälle reicht aber das auf Cs zugeschnittene Abtrennverfahren, das noch Mitfällungseffekte ausnutzt, aus.

Fest-flüssig-Trennung

Der nächste Schritt unseres Verfahrens ist die Abtrennung der Fällprodukte, die die Aktivitätsträger enthalten. Bei dieser fest-flüssig-Trennung ist im Gegensatz zur eigentlichen Fällung die Übertragung von Laborergebnissen auf den technischen Maßstab nur bedingt möglich. Deswegen wurde die Trennung in einem für die geplante Wiederaufarbeitungsanlage relevanten Maßstab inaktiv mit Durchsätzen bis zu 500 l/h getestet. Dabei wurden verschiedene Filtergeräte und Zentrifugen erprobt. Auf Grund von Versuchsergebnissen haben wir schließlich eine Dekanterzentrifuge ausgewählt, die kontinuierlich betrieben werden kann.

Diese Zentrifuge besteht aus einem waagrecht liegenden, sich schnell drehenden Zylinder, der sich an einem Ende konisch verjüngt (Abb. 4). In dem Zylinder befindet sich eine Art Schnecke, die sich geringfügig schneller dreht. Die Fällschlamm suspension wird zugegeben und der darin enthaltene Feststoff auf Grund der Zentrifugalkraft an die Innenwand des sich drehenden Zylinders gedrückt. Von dort wird er durch die Schnecke langsam zum verjüngten Ende gefördert und kontinuierlich ausgetragen. Das Zentrifugat läuft am anderen Ende über eine Wehrscheibe ab. Durch Variation verschiedener Parameter, wie z.B. der Drehzahl, der Differenzdrehzahl, der Höhe der Wehrscheibe, dem Durchsatz usw. lassen sich die Trennbedingungen in einem weiten Bereich ändern und der zu trennenden Suspension anpassen. Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt aus der Experimentieranlage. Im Vordergrund ist die Dekanterzentrifuge zu sehen, deren Antrieb hydraulisch erfolgt. Der eigentliche Antriebsmotor kann dadurch räumlich getrennt aufgestellt werden. Eine Zentrifuge dieser Größe würde für das aus der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf zu erwartende MAWC-Aufkommen ausreichen.

Die Trennwirkung der Zentrifuge war sehr gut. Der Feststoff konnte mit Dekontaminationsfaktoren von mehr als 2000 abgetrennt werden. Der anfällende Schlamm hatte einen Wassergehalt von rund 70% und war gut förderbar. Nach dem Trocknen verbleiben pro m³ MAWC etwa 16 kg Feststoff. Falls aus dem Schlamm die noch anhaftenden löslichen Bestandteile, wie z.B. Natriumnitrat ausgewaschen werden, verbleiben nur noch 8 kg/m³.

Verglasung der Fällschlämme

In Laborversuchen konnte gezeigt werden, daß der Fällschlamm sowohl alleine als auch, und das war das Ziel, gemeinsam mit dem hochaktiven Abfall (HAWC) in Borosilikatglas verglast werden kann /6/. Dabei konnten HAWC-Glasprodukte mit bis zu 30 Gew.-% Fällschlamm hergestellt werden. Eine gemeinsame Verglasung der Fällschlämme mit HAWC scheint nach diesen Ergebnissen möglich, wobei sich das Volumen des Glasproduktes hierdurch nicht erhöht.

Kostenabschätzung

Abschließend soll das im INE entwickelte Abtrennverfahren mit dem bis jetzt für die WA Wackersdorf geplanten Verfahren vor dem Hintergrund einer Abschätzung einzusparender Kosten verglichen werden /7/. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Abschreibungs- und Betriebskosten für beide Verfahren ähnlich sind. Bei den hier vorgestellten Verfahren ist zwar ein zusätzlicher Fäll- und Abtrennschritt notwendig (Tab 2), dafür wird aber auf eine in Wackersdorf vorgesehene Denitrifizierung des MAWC zur Reduzierung des HNO_3 -Gehaltes verzichtet. Bedeutend höhere Kosten sind für die Gebinde und den Transport von der Wiederaufarbeitungsanlage zum Endlager zu erwarten, wenn keine Abtrennung durchgeführt wird. Das liegt an den notwendigen Abschirmungen. Entsprechend groß ist auch der Unterschied bei den Einlagerungskosten, da die Fässer mit ihren Abschirmungen bedeutend mehr Hohlraum benötigen. So können bei Anwendung des Abtrennverfahrens jährlich etwa 14 Mio DM bzw. rund 70% der Entsorgungskosten für MAW eingespart werden.

Literatur

- /1/ W. Hauser
Beschreibung des Programmpakets PROMAX mit Anwendungsrechnungen
KfK 3825, 1985

- /2/ H. Krause
Die Behandlung von Transuranabfällen
Jahrestagung Kerntechnik, Frankfurt 1984
Deutsches Atomforum, Bonn (1984)

- /3/ K. Gompper
Mittelaktive Abfallösungen
Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten
atomwirtschaft-atomtechnik 30, 90 (1985)

- /4/ K. Gompper, S. Kunze, G. Eden, G. Lösch, C. Zemski
Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittel-
aktiven wäßrigen Abfallösungen
EUR 10893 DE (1986)

- /5/ Advanced Management Methods for Medium Active Liquid Wastes
edited by K.W. Carley-Macaulay et.al.
EUR 7037 (1981)

- /6/ N. Ghattas, K. Gompper
Vitrivication of Medium Level Liquid Waste Precipitates in VG 98/12
Borosilicate Glass
Nuclear an Chemical Waste Management, 6, 169, (1986)

- /7/ S. Kunze, K. Gompper, W. Hauser
unveröffentlichter Bericht, KfK, (1987)

Abb. 1: 400 l-Faß mit zementiertem MAWC
Beitrag einzelner Radionuklide zur Dosisleistung

Abb. 2: Zementierter MAWC
Prozentualer Anteil einzelner Radionuklide an der
Gesamtaktivität und der Dosisleistung

Abb. 3: Behandlung von MAW
a) Geplantes Verfahren für die WA-Wackersdorf
b) INE-Abtrennverfahren

Abb. 4: Dekanterzentrifuge Z1LL (Fa. Flottweg)

Abb. 5: Ausschnitt aus der Experimentieranlage zur Abtrennung
der Fällschlämme
- Im Vordergrund die Dekanterzentrifuge -

Tab. 1: Erzielte Dekontaminationsfaktoren bei der Fällbehandlung
von echtem MAWC

Tab. 2: Abschätzung der jährlichen Entsorgungskosten für
MAW der WA Wackersdorf

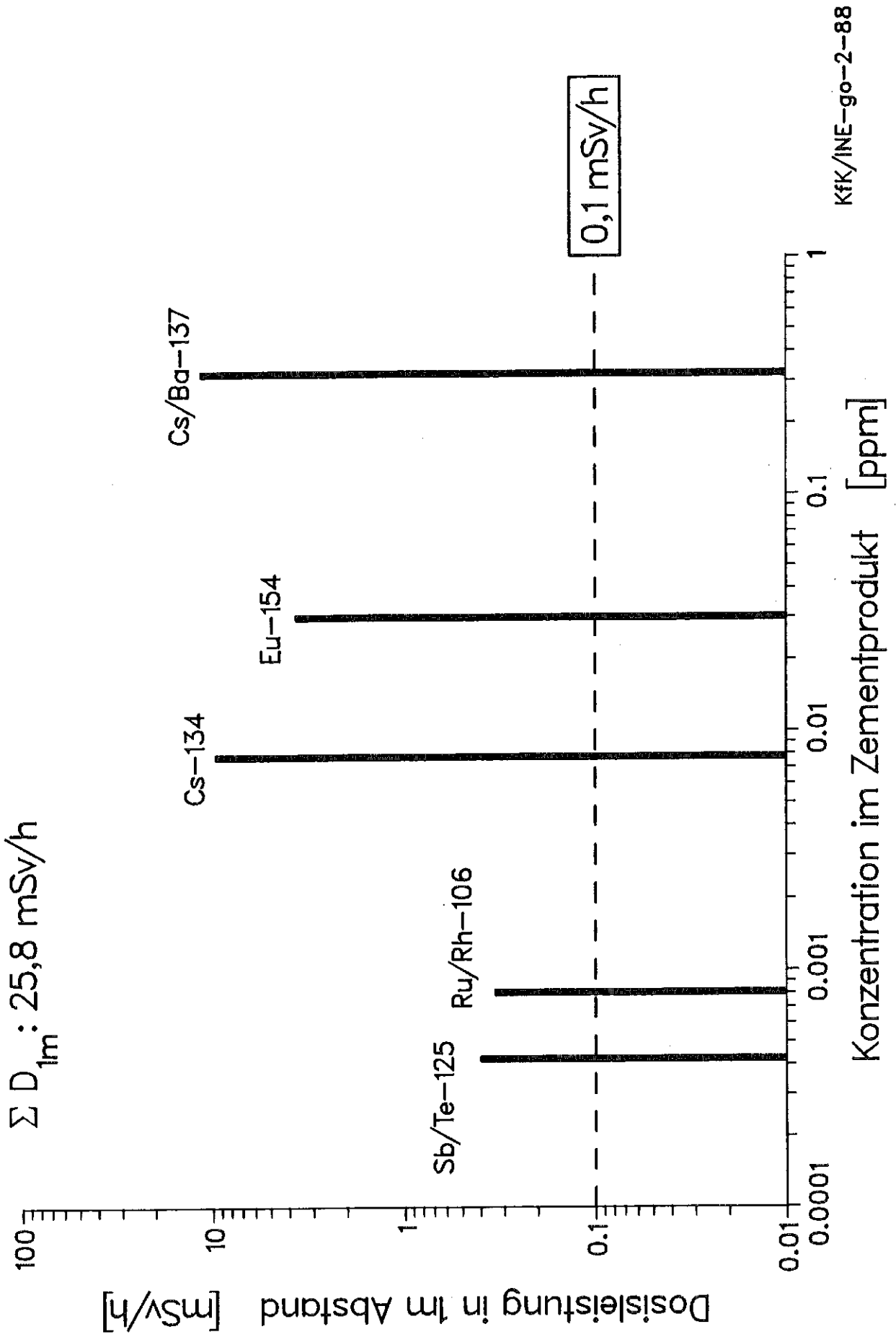
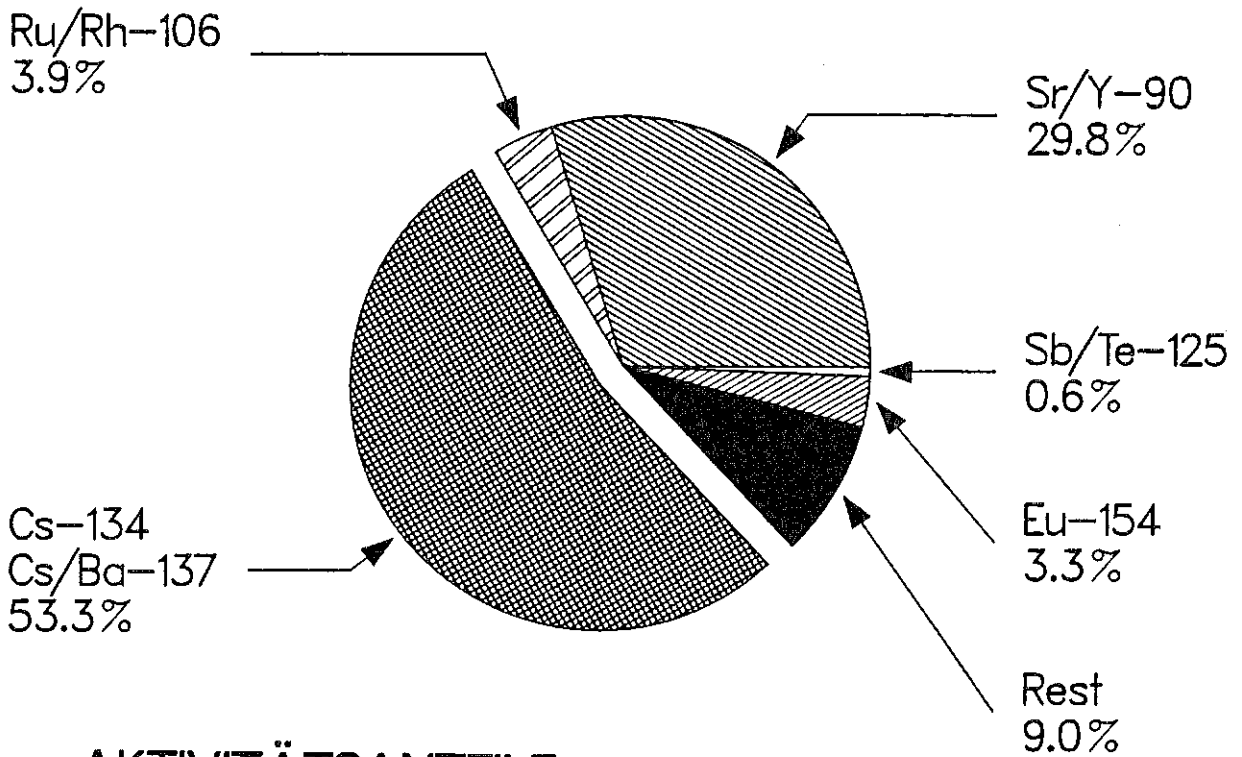
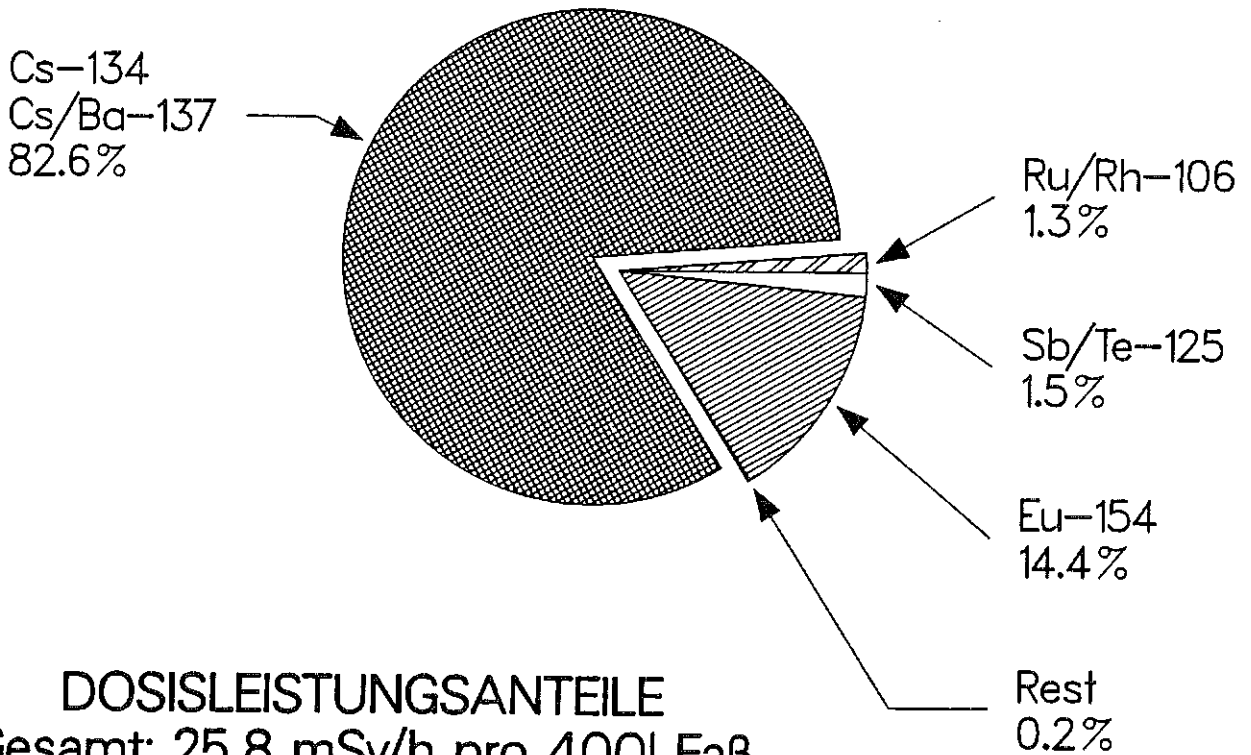


Abb. 1



AKTIVITÄTSANTEILE
Gesamt: 4,0 E12 Bq/400l Faß



DOSISLEISTUNGSANTEILE
Gesamt: 25,8 mSv/h pro 400l Faß

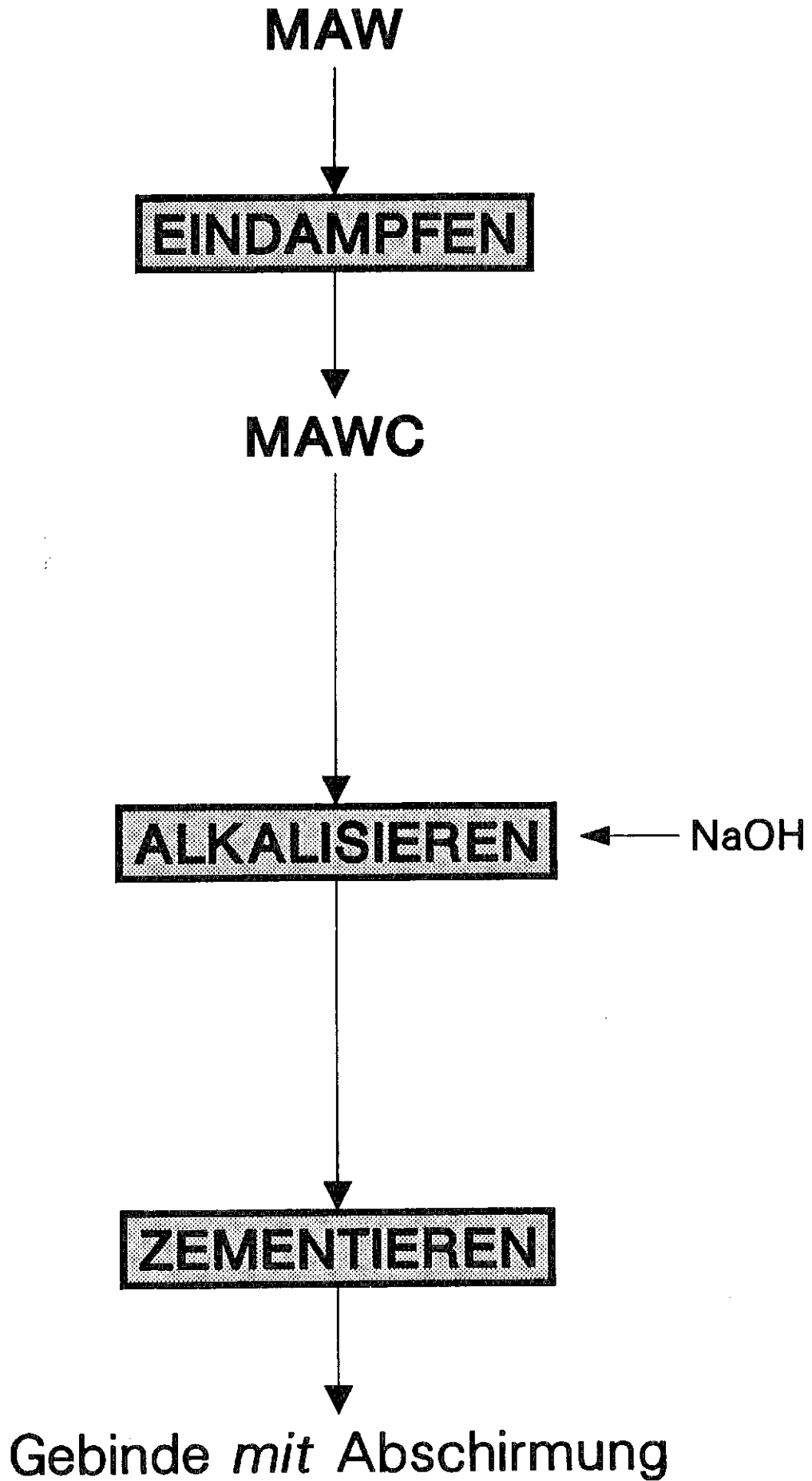


Abb. 3a

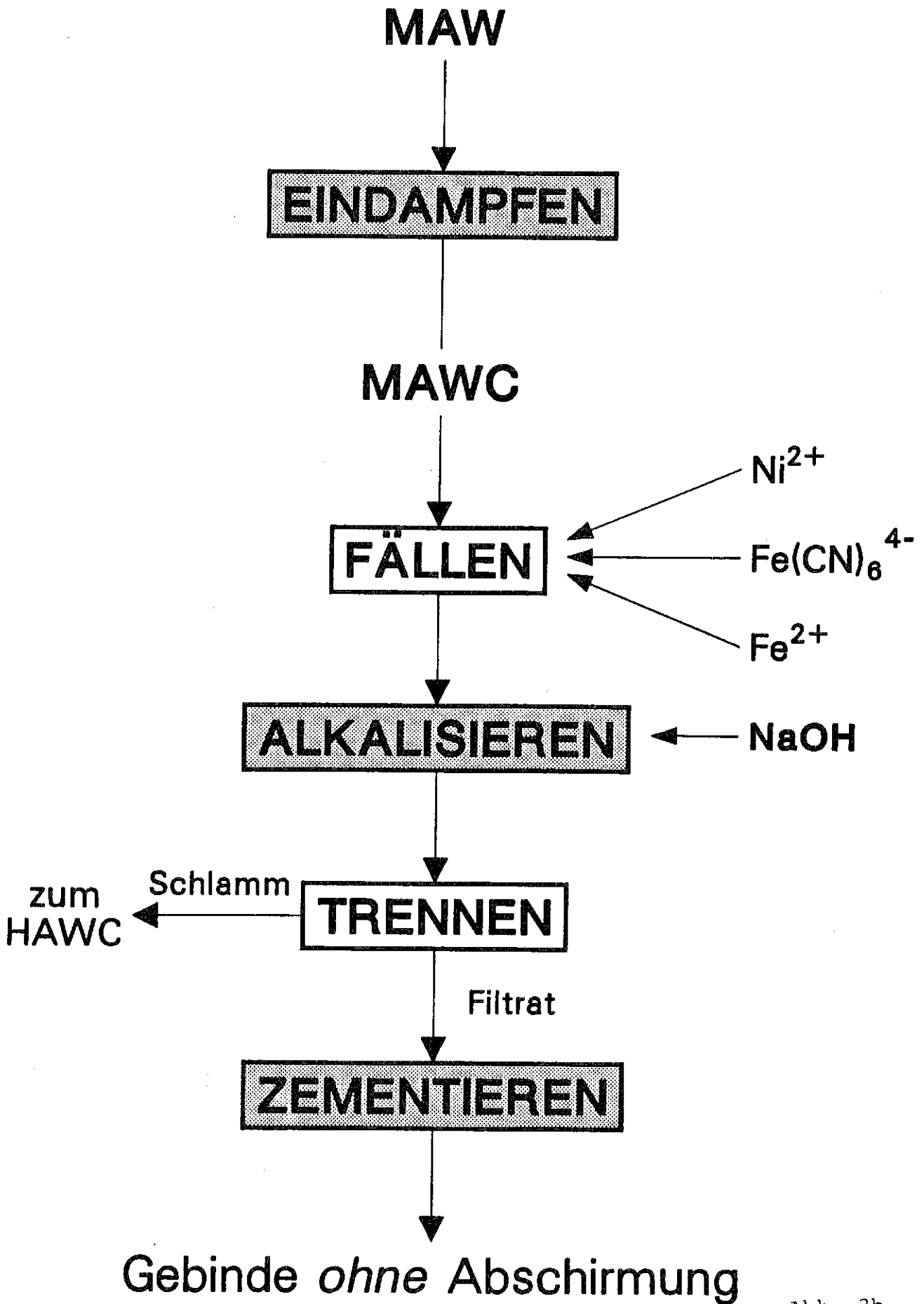


Abb. 3b

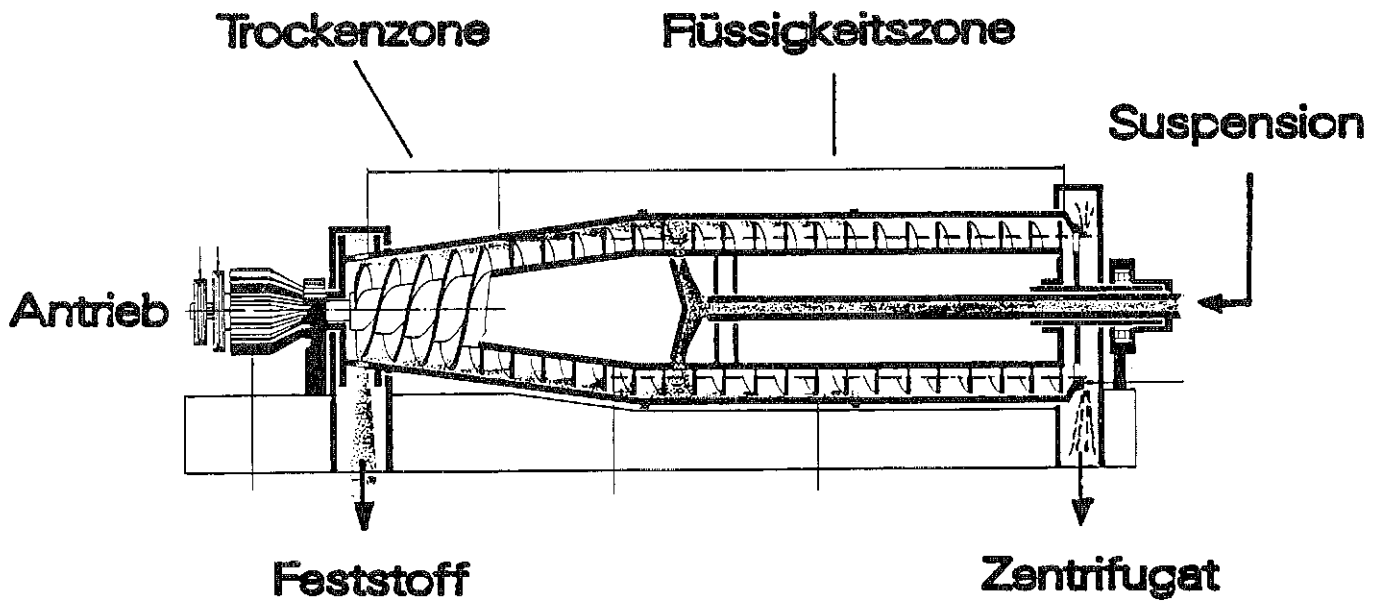


Abb. 4

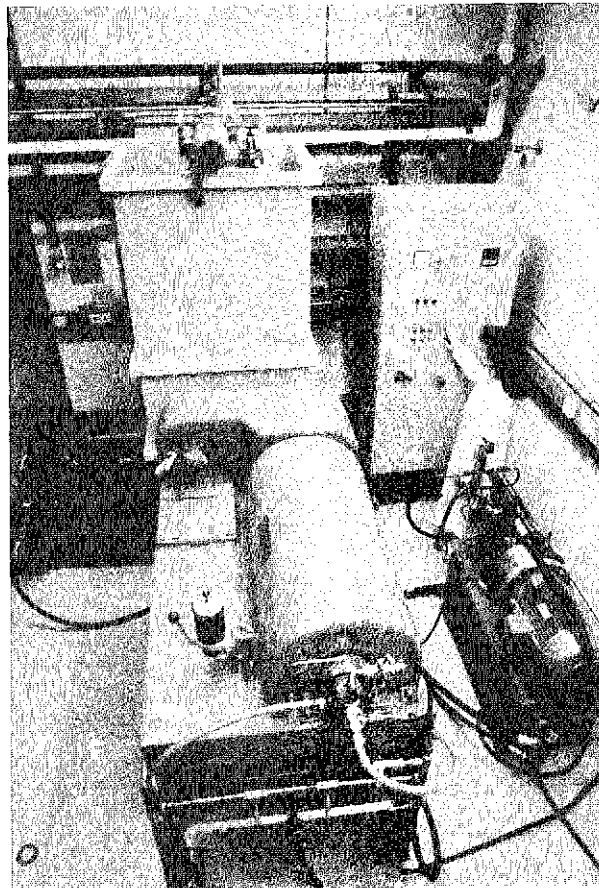


Abb. 5

Nuklid	Bq/l MAWC *	Deko-Faktoren
Gesamt- α	6,0 E7	140-200
Am-241	3,0 E7	>100
Ce-144	1,4 E8	>100
Co-60	2,0 E6	>100
Cs-134	2,1 E8	1000-2500
Cs-137	1,8 E9	1000-2500
Eu-154	4,1 E7	>100
Ru-106	4,0 E8	ca.7
Sb-125	2,3 E8	20-60

* Abbrand der BE 30 GWd/t; Kühlzeit vor WA 7a



Tab. 1

	WAW-Konzept MDM/a	Abtrennung INE-Verfahren MDM/a
Investitionen	2,6	2,1
Betrieb	2,6	2,2
Gebinde	5,4	0,4
Transport	1,4	0,1
Endlager	8,9	1,7
Summe	20,9	6,5

Tab. 2



Chromatographische Dekontamination mittelaktiver Abfallkonzentrate

W. Faubel, P.-M. Menzler und Sameh A. Ali

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

Postfach 36 40, D-7500 Karlsruhe 1

1. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente von Leichtwasserreaktoren nach dem PUREX-Verfahren werden, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure, die Wertstoffe Uran und Plutonium mittels Extraktion mit Tributylphosphat von den bei der Kernspaltung entstandenen Spaltprodukten abgetrennt und zur Schließung des Kernbrennstoffkreises wiederum der Brennelementfabrikation zugeführt /1/. Dabei entstehen, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, verschiedene Abfallströme, die entsprechend ihrer Dosisleistung als hoch-, mittel- und schwachaktiv charakterisiert werden. Während die Behandlung des hochaktiven Abfalls (HAW = High Active Waste) durch den Verglasungsprozeß recht gut etabliert ist, bietet der mittelaktive Abfall (MAW) immer noch Möglichkeiten einer Behandlung. In der bisher gültigen Konzeption sollen hierbei die jeweiligen Teilströme, das sind vor allem die basische Waschphase des Extraktionsmittels und andere salpetersaure Lösungen, vereinigt und durch Eindampfen aufkonzentriert werden. Die erzeugten sogenannten MAW-Konzentrate sind in der Regel ca. 1-2 M an HNO_3 und 3-4 M an NaNO_3 ; ihre Fixierung kann sowohl in einer Zement- als auch Bitumenmatrix erfolgen. Als äußere Umschließung dienen dicht verschließbare Stahlfässer. Aufgrund der erhöhten Dosisleistung an der Oberfläche dieser Gebinde werden sie zusätzlich in Betonabschirmungen eingelassen.

Neuere Überlegungen zur Reduzierung des somit verursachten zusätzlichen Kostenaufwandes in Form der notwendigen "verlorenen Abschirmungen" einerseits, und des größeren Raumbedarfs im Endlager andererseits, verfolgen das Ziel einer Aufspaltung des MAW-Konzentrates in eine kleine Menge an hoch- und eine große an leicht aktivem Abfall. Somit verringert sich die Anzahl der Betonabschirmungen signifikant oder es kann auf sie sogar völlig verzichtet werden. Neben Cäsium-134 und 137, das zu ca. 80 % zur Oberflächendosis eines Abfallgebundes beiträgt, spielen die Spaltprodukte Ruthenium-106, Antimon-125,

Europium-154 und 155, Cerium-144 und das Aktivierungsprodukt Kobalt-60 eine Rolle. Die Alpha-Strahler hingegen, wie Americium-241, oder die Beta-Strahler, wie Strontium-90, leisten zur Dosisleistung an der Oberfläche keinen nennenswerten Beitrag.

Die Dekontamination des mittelaktiven Abfalls kann nach zwei Konzepten erfolgen: entweder aus dem MAW-Konzentrat (1) oder aus den jeweiligen Zubringerströmen (2).

Der zweiten, moderneren Verfahrensweise liegt die Betrachtung zugrunde, daß in solchen Lösungen weitgehend ähnliche chemische Spezies der Aktivitätsträger vorliegen; ihre Abtrennung durch direkt angeschlossene Dekontaminationsschritte ist wesentlich einfacher und im allgemeinen wirksamer als bei der ersten, von der Prozeßführung unabhängigen Verfahrensweise, bei der alle anfallenden Abfallströme, wie oben beschrieben, vereinigt und konzentriert werden. Besonders nachteilig wirkt sich dabei das Entstehen einer sehr hohen Salzfracht von bis zu 300 g/l NaNO_3 aus, die bei einer getrennten Dekontamination der basischen Extraktionsmittelwäsche mit NaCO_3 sich erübrigt. Für die gezielte Dekontamination bieten sich chromatographische Methoden an, die im Vergleich zu Fällmethoden, wie sie zur MAW-Konzentratbehandlung angewendet werden, folgende grundsätzliche Vorteile aufweisen:

- Der Prozeßlösung werden keine zusätzlichen Reagenzien zugeführt.
- Zeitraubende und bei höheren Aktivitätspegeln umständliche pH-Einstellungsschritte entfallen.
- Die angestrebte Dekontamination der Prozeßlösung kann im Durchlauf vorgenommen werden.
- Die Bildung von Niederschlägen von den meist in großem Überschuß vorliegenden Korrosionsprodukten bei höheren pH-Werten, wie sie bei Fällungsverfahren im allgemeinen entstehen, wird vermieden; ein überaus großer Vorteil, da somit auf aufwendige Fest-/Flüssigtrennungen mittels Filtrations- oder Zentrifugationsverfahren verzichtet werden kann.

Im Institut für Radiochemie werden seit längerer Zeit im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung chromatographische Verfahren zur gezielten Dekontamination einzelner Prozeßströme entwickelt und unter relevanten Bedingungen erprobt. Insbesondere wurde ein Verfahren zur Dekontamination der beim PUREX-Prozeß anfallenden Carbonatwäsche des Extraktionsmittels (Tributyl-

phosphat gelöst in Kerosin) entwickelt. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, daß Aktinoidenelemente mit Carbonaten sehr stabile Komplexe bilden ($\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$), die an schwach basischen anionischen Austauschern mit einer Beladung bis zu 300 g Uran/kg Harz zurückgehalten werden /2,3/.

Nach einer erfolgreichen Dekontamination der einzelnen Teilströme stellt sich die Frage nach den Grenzen der Chromatographie, besonders im Hinblick auf sehr salzreiche Lösungen, wie sie in MAW-Konzentraten der KfK anfallen.

Es ist daher das Ziel dieser Arbeit, chromatographische Verfahren so weiterzuentwickeln, daß sie für eine Dekontamination dieser MAW-Konzentrate geeignet sind.

2. Experimentelles

Die chromatographische Dekontamination von MAW-Konzentrat wurde in einer Laboranlage (Abb. 2) in 1 l Chargen wie folgt durchgeführt.

Das salpetersaure MAW-Konzentrat wird zur Reinigung von seinen festen und organischen Kontaminationen durch einen Filter und einen Absorber (SM7) für organische Spezies geleitet. Anschließend durchläuft die gereinigte Lösung on-line alle nachfolgenden Kolonnen. Als erstes wird der Hauptaktivitätsträger Cäsium (^{137}Cs , ^{134}Cs) mittels eines neu entwickelten "Schwebebett-Verfahrens" an Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1) abgetrennt (Abb. 3). Im weiteren Verlauf erfolgt die Separation von ^{125}Sb an Metalloxiden (Sb_2O_5 , MnO_2) und der dreiwertigen Aktinoiden/Lanthanoiden an einer extraktionschromatographischen "CMPO-Kolonnen". Zuletzt werden die noch verbliebenen ^{106}Ru und ^{60}Co Aktivitäten an auf Aktivkohle aufgezo-genem Dimethylglyoxine (DMG) abgetrennt.

Die echte mittelaktive Abfalllösung (18,5 m³) fiel in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe mbH bei der Aufarbeitung eines MZFR Leichtwasserreaktor-Brennelements mit einem Abbrand von 13 000 MWD/t und einer Kühlzeit von 2,5 Jahren an. Anschließend erfolgte eine Volumenreduktion im MAW-Verdampfer der HDB (Karlsruhe) auf 2,2 m³. Die Analyse dieses MAW-Konzentrates ist in Tabelle I dargestellt; die relevanten γ -Emitter sind im Rahmen der Diskussion der Resultate in Tabelle IV aufgelistet. Die exakte chemische Zusammensetzung dieser oben genannten MAW-Konzentratlösung ist nicht bekannt; lediglich die Mittelwerte der bei KfK entstandenen MAW-Konzentrate über zwei Jahre (1984 - 1985) wurden bestimmt und sind in Tabelle II dargestellt /4/.

Tabelle I: Analyse des MAW-Konzentrates

Aktivität:	$\alpha = 2.1 \text{ E-11 Bq/m}^3$
	$\beta/\gamma = 1.1 \text{ E-13 Bq/m}^3$
Dichte:	1.196 g/cm ³
Freie Säure:	1460 mol/m ³
Kationen als H ⁺ :	4160 mol/m ³

Tabelle II: Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften der MAW-Konzentrate (1984 - 1985) /4/

Stoffe und Eigenschaften		min	max	Durchschnitt
Freie Säure	(mol/m ³)	810	4286	2050
Ges.-Kationen als H ⁺	"	2030	5525	4114
Spez. Gewicht	(kg/m ³)	1090	1244	1190
Cl ⁻	"	0,05	1,40	0,84
F ⁻	"	< 0,01	0,50	0,30
NO ₂ ⁻	"	< 0,001	-	-
NO ₃ ⁻	"	168	356	266
PO ₄ ⁻⁻⁻	"	< 0,01	-	-
SO ₄ ⁻⁻	"	0,1	10,9	3,15
Fe	"	0,13	1,94	0,47
Na	"	13,7	46,5	30,7
Tc	"	0,0028	0,014	0,009
Ca	"	0,07	0,45	0,33
U	"	2,56	7,60	5,13
Pu	"	8,3 E-4		1,9 E-2
Cr	"	0,02	0,65	0,34
Ni	"	0,013	0,05	0,027
TOC	"	0,2	3,6	2,2
Alkan	"	< 0,05	-	-
TBP	"	< 0,01	-	-
DBP	"	< 0,002	0,186	0,069
EDTA	"	< 0,1	-	-

< unter der Nachweisgrenze

Die chemischen Absorbermaterialien, die eingesetzt werden zur Dekontamination der salpetersauren MAW-Konzentrate, sind in Tabelle III gemäß ihres Handels-, chemischen Namens und ihrer chemischen Formel zusammengestellt.

Tabelle III: Absorbermaterialien

Handelsname	Formel	Chemischer Name
AMP-1 ¹⁾	$(\text{NH}_4)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$	Ammoniummolybdatophosphat
Bio-Beads SM 7 ¹⁾	-	
Polyan ²⁾ HAP ³⁾	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Antimonpentoxid
Manox ²⁾ HMD ³⁾	$\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Mangandioxid
CMPO ⁴⁾	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{P}$	n-Octyl(phenyl)N,N'-diisobutylcarbamoylmethylphosphinoxid
DMG	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Dimethylglyoxim

1) Bio Rad Laboratories, 32nd & Griffin Avenue, Richmond, CA 94804, USA

2) Recherche Appliquée du Nord (RAN), Institut de Développement, Rue de Louvroil, 59330 Hautmont, France

3) Farmitalia Carlo Erba, Via C. Imbonati 24, 20159 Milano, Italy

4) M & T Chemicals Inc., Rahway, N.J. 07065, USA

Die Experimente (Abb. 2) wurden in Plexiglassäulen von 2 cm Durchmesser und 15 - 30 cm Länge durchgeführt. Die Kolonnen wurden, mit Ausnahme von AMP-1, nach Füllen mit dem entsprechenden Absorbermaterial (Korngrößen 180 - 200 μ) beidseitig mit 30 μ Metallfritten verschlossen. Der Hauptgrund, weshalb Ammoniummolybdatophosphat trotz seiner hervorragenden Eigenschaften zur Cäsiumabtrennung noch nicht im großen Maßstab verwendet wird, ist in seiner

mikrokristallinen Struktur (Korngröße $\sim 7.5 \mu$) zu sehen, da er nicht, wie jeder andere Austauscher, ohne Verstopfungsgefahr der Kolonne betrieben werden kann. Zur Lösung dieser beträchtlichen Handhabungsschwierigkeiten versuchten bereits verschiedene Autoren das AMP-1 auf andere Matrices wie Asbest /5/, Silicagel /6/ oder Amberlite XAD7 /7/ aufzuziehen; oder es wurde versucht, größere AMP-1 Kristalle zu produzieren /5/. Aber keine dieser Methoden führte zum gewünschten Erfolg. Einerseits traten z.B. Ausblutungseffekte auf, die ebenso wie andererseits durch Verkleinerung der aktiven Oberfläche bei größeren Kristallen zu einer Verminderung der Kapazität des Absorbermaterials führen. Weiterhin führen hohe Cäsiumbeladungen des AMP-1 neben einer hohen Dosisleistung zur lokalen Erhitzung in der Kolonne, so daß eine Kühlung solcher Säulen erforderlich ist /8/.

Zur Lösung dieser Probleme wurde ein neues "Schwebebett-Verfahren" entwickelt, das vor allem den Vorteil der schnellen Kinetik von AMP-1 bei der Cäsiumaufnahme /9/ ausnutzt. Abbildung 3 zeigt ein detailliertes Fließschema dieser Kolonne.

Die salpetersaure MAW-Konzentratlösung wird in die Kolonne von unten durch eine poröse Unterlage, auf der das AMP-1 locker aufliegt oder über eine oberhalb der Unterlage schwebende Schicht vom AMP-1 hineingepumpt. Dabei muß eine homogene Fließgeschwindigkeit eingestellt werden, so daß sich ein Gradient in der Verteilung des AMP-1 in der Weise ergibt, daß das AMP-1 nicht durch die obere Öffnung ausgetragen werden kann. Die oben austretende, cäsiumfreie MAW-Konzentratlösung ($DF > 60\ 000$) wird direkt auf die Metalloxidkolonne geleitet.

Zur Entladung der Säule wird die Pumpe gestoppt, das AMP-1 setzt sich ab, so daß die überstehende Lösung abgetrennt werden kann. Das Cs-haltige AMP-1 wird in 1 - 10 M Natronlauge gelöst und als hochaktiver Abfall betrachtet.

Während AMP-1 und MnO_2 und Sb_2O_5 direkt, so wie sie kommerziell erhältlich sind, in die Säulen eingefüllt werden, müssen die beiden extraktionschromatographischen Harze "CMPO" und "DMG" erst vorbereitet werden. Das "CMPO-Harz" (Tab. III) wird in der Weise hergestellt, daß zu der bei $50^\circ C$ verflüssigten Verbindung eine adäquate Menge des organischen Absorbers Bio Beads SM7 unter kräftigem Rühren hinzugefügt wird, bis dieses gesättigt ist. Das "DMG-Harz" wurde durch leichtes Rühren von in Äthanol gelöstem Dimethylglyoxim mit Aktivkohle und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator hergestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Gesamtdedkontamination von 1 l MAW-Konzentrat nach Filtration, Absorption der organischen Spezies und Abtrennen aller dosisrelevanter Aktivitätsträger in den vier nachfolgenden Kolonnen ist in Tabelle IV vor und nach der Dekontamination des MAW-Konzentrates gemäß Abbildung 2 in Bq/l angegeben, ebenso die sich daraus ergebenden DF-Werte.

Tabelle IV: Aktivität des MAW-Konzentrates vor und nach der chromatographischen Behandlung

Nuklid	Aktivität in Bq/l		DF
	vor	nach	
Am-241	$1,3 \times 10^8$	$<1,0 \times 10^4$	$>1,3 \times 10^4$
Ce-144	$1,1 \times 10^8$	$<1,0 \times 10^4$	$>1,1 \times 10^4$
Co-60	$6,6 \times 10^7$	$3,2 \times 10^6$	$2,1 \times 10^1$
Cs-134	$1,3 \times 10^8$	$<1,9 \times 10^4$	$>6,8 \times 10^3$
Cs-137	$1,3 \times 10^9$	$<1,1 \times 10^4$	$>1,2 \times 10^5$
Eu-154	$1,9 \times 10^7$	$<1,0 \times 10^4$	$>1,9 \times 10^3$
Eu-155	$1,5 \times 10^7$	$<1,0 \times 10^4$	$>1,5 \times 10^3$
Ru-106	$5,2 \times 10^8$	$2,7 \times 10^7$	$1,9 \times 10^1$
Sb-125	$1,4 \times 10^8$	$3,5 \times 10^6$	$4,0 \times 10^1$

< unter der Nachweisgrenze

Die dreiwertigen Aktinoiden- und Lanthanoidenelemente und Cäsium werden mit DF's zwischen 10^3 und 10^5 abgetrennt. Für Kobalt, Ruthenium und Antimon werden DF's zwischen 20 und 40 erreicht. Diese Werte reichen bei weitem aus, um die Bedingungen für den Transport (Oberflächenaktivität $\leq 100 \mu\text{Sv/h}$ in 1 m Abstand) eines zementierten 400 l Fasses bei 10 %iger Verfüllung zu erfüllen /10/.

Nach der Lösung der Aufgabe, diese konzentrierte, salpetersaure MAW-Lösung in ein kleines Volumen HAW und ein großen an LAW aufzutrennen, stellt sich die Frage bezüglich der Minimierung des entstehenden "sekundären Abfalls", der hauptsächlich aus den Austauschermaterialien besteht.

Beginnend mit dem Filter (Abb. 2) hat es sich gezeigt, daß der Niederschlag zum überwiegenden Teil, sofern er die γ -Emitter betrifft, aus $^{106}\text{Ru/Rh}$ besteht, während die organische Absorberkolonne (SM7) frei von γ -Aktivitäten ist. In der "Schwebebettkolonne" wird das Cäsium, das zu ca. 80 % zur γ -Dosis beiträgt an Ammoniummolybdophosphat selektiv zurückgehalten. Das Cs-haltige AMP-1 wird innerhalb der Kolonne mit einer sehr geringen Menge Lauge (0,1 kg AMP-1 in 1 l) aufgelöst und kann dem Verglasungsprozeß des hochaktiven Abfalls zugeführt werden. Alle nachfolgenden Kolonnenfüllmaterialien sind zur Zementierung oder Bituminierung vorgesehen, ebenso die Glaswolle des Filtermaterials. Das organische Bio Beads SM7 Material kann als leicht aktiver Abfall behandelt werden.

Im folgenden Teil ist eine erste überschlägige Schätzung des entstehenden Sekundärabfalls, wie er aus den 1 l Experimenten für die Absorbermaterialien hervorgeht, für die geplante 350 Jahrestonnen Wiederaufarbeitungsanlage in Deutschland durchgeführt. Dabei werden als Basis 135 m³ MAW-Konzentrat zugrundegelegt. Weiterhin spielen zur Berechnung der benötigten Austauschermaterialien die inaktiven und aktiven Mengen aller Nuklide, die vom jeweiligen Material zurückgehalten werden, eine bedeutende Rolle.

Unter Berücksichtigung der einzelnen Kapazitäten für jedes Kolonnenmaterial (AMP-1 = 60 g Cs/kg AMP-1 und CMPO = 20 g Eu/kg CMPO) und der vorhandenen Elemente im MAW-Konzentrat /11/, kann die für eine 350 Jahrestonnen Anlage benötigte Menge an Säulenfüllmaterialien berechnet werden (Tabelle V).

In den Fällen, für die Beladungskapazitäten über Durchbruchkurven noch nicht ermittelt werden konnten, wie z.B. für Antimon und Ruthenium, werden diese Werte aus den 1 l Experimenten abgeschätzt. Ihre genaue Bestimmung muß in größeren Experimenten in 20 l Chargen erfolgen.

Insgesamt fallen nach diesen Abschätzungen ca. 300 kg Absorbermaterial an, die entsprechend konditioniert werden müssen, während der Durchlauf ohne Probleme als LAW zementiert oder bituminiert werden kann.

Tabelle V:

Absorbens		Menge der Elemente	Menge an Absorber
Material	Element, Verbindung	(g/350 t _{SM})	(kg)
Glaswolle	Niederschlag (Ru)	-	70*
SM 7	organisch	-	50*
AMP-1	Cäsium	105	2*
Sb ₂ O ₅ /MnO ₂	Antimon, Molybdän	1155	70*
CMPO	Am, Eu, Ce	552	30
DMG	Co, Ru	5600	70*
Summe			292

* abgeschätzte Werte

Literaturhinweise

- /1/ W.B. Lanham und T.C. Runion, ORNL-479, Oak Ridge National Laboratory (1949).
- /2/ Sameh A. Ali und H.J. Ache, Radiochim. Acta 36, 89 (1984).
- /3/ W. Faubel und Sameh A. Ali, Nucl. Techn. 69, 179 (1985).
- /4/ H. Wertenbach, S. Dobrnik, E. Mainka und M. Unger, Proc. Int. Conf. Nucl. Fuel Reproc. Waste Man., RECOD 87, Aug. 22-27 (1987) Paris.
- /5/ J. van R. Smit, J.J. Jacobs und W. Robb, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 381 (1959).
- /6/ J. Dolezal, J. Steiskal, M. Tympl und V. Kourim, J. Radioanal. Chem. 21, 381 (1974).
- /7/ A. Nakaoka, H. Yokoyama, M. Fukushima und S. Takagi, J. Radioanal. Chem. 56, 13 (1980).
- /8/ E. Eschrich, private Mitteilung (1985).
- /9/ W. Faubel und Sameh A. Ali, Radiochim. Acta 40, 49 (1986).
- /10/ W. Hauser, Report KfK-3825 (1985).
- /11/ R. Krämer, private Mitteilung (1986).

Abbildungen

- Abb. 1: Schematische Darstellung der Abfallströme der Wiederaufarbeitung und Brennelementherstellung
- Abb. 2: Fließschema der chromatographischen Dekontamination von MAW-Konzentrat
- Abb. 3: "Schwebebett-Verfahren" zur Abtrennung von Cäsium aus salpetersauren Lösungen

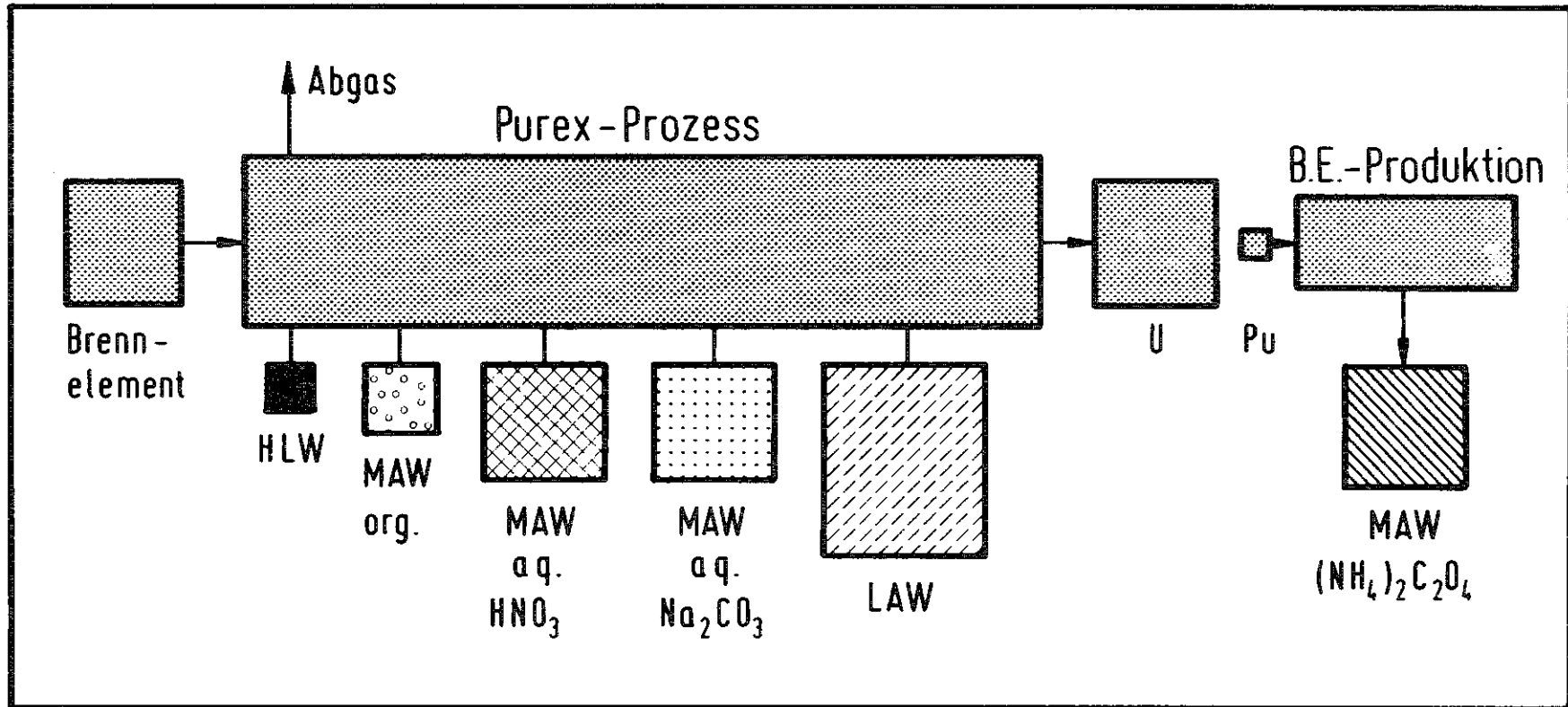


Abb. 1 Schematische Darstellung der Abfallströme der Wiederaufarbeitung und Brennelementherstellung

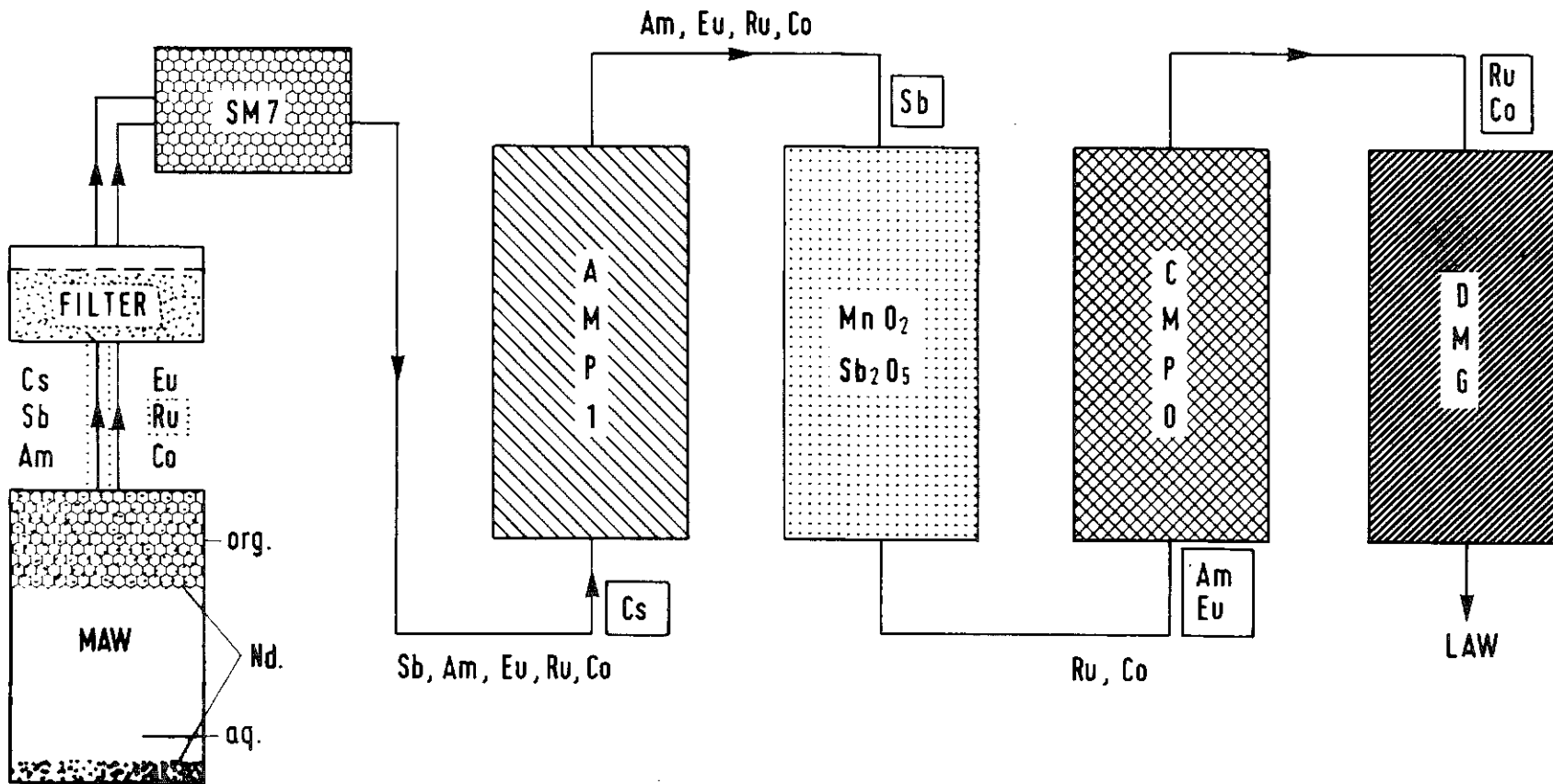


Abb. 2 Fließschema der chromatographischen Dekontamination von MAW-Konzentrat

Abtrennung von Cäsium

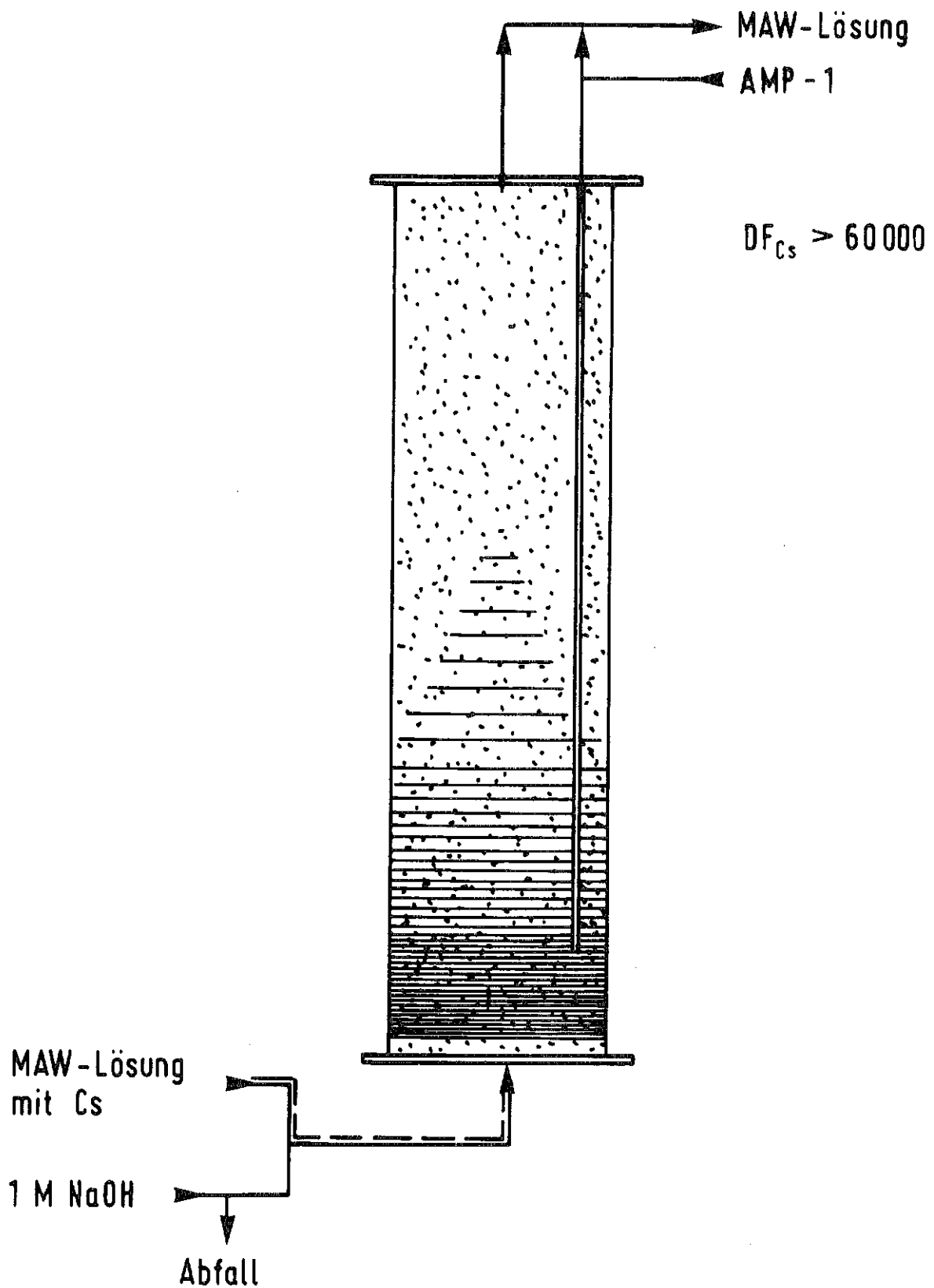


Abb. 3 "Schwebebett-Verfahren" zur Abtrennung von Cäsium aus salpetersauren Lösungen

Ergebnisse zur Tritiumanreicherung aus
wässrigen Abfallösungen nach dem CECE-Verfahren

U. Berndt, E. Kirste, Sameh A. Ali

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie
D-7500 Karlsruhe 1, F.R.G.

Einleitung

Die in abgebrannten Brennelementen eingeschlossene T-Aktivität wird, von dem im Hüllmaterial befindlichen Anteil abgesehen, bei der Brennstoffauflösung vollständig als HTO freigesetzt und gelangt über den Extraktionsprozeß (1), wenn auch stark verdünnt, in die Destillate der Anlagewässer. Nach der aktuellen Konzeption fallen pro Tonne aufgearbeitetem Brennstoff ca. 2 m³ Wasser mit einer Tritiumkonzentration von ca. $3.7 \cdot 10^9$ Bq/l (0.1 Ci/l) an. Fixierung und Lagerung dieser Lösungen verursacht einen erheblichen Kostenaufwand. Eine wirksame Reduzierung der entstehenden Kosten kann durch Aufsplittern der anfallenden Wässer in große, an Tritium weitgehend abgereicherte, und kleine, daran stark angereicherte Ströme erreicht werden. Die vom Tritium weitgehend befreiten Wässer können entweder abgeleitet oder in die Aufarbeitungsanlage zurückgeführt werden.

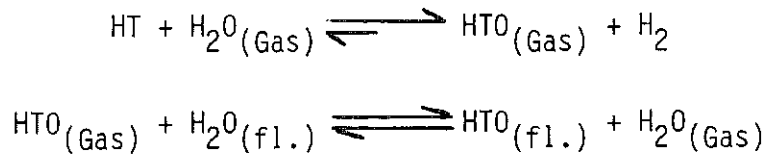
Die Realisierung der dargelegten Konzeption kann grundsätzlich durch verschiedene Verfahren wie Wasserdestillation (2), Wasserstofftieftemperaturdestillation (3), Wasserelektrolyse (4) sowie H₂/H₂O-Austausch (5,6) bzw. ihrer Kombination erreicht werden. Aufgrund von Sicherheits- und Wirtschaftlichkeitsüberlegungen kann die kombinierte Wasserelektrolyse und der daran anschließende Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasserdampf an einem geeigneten Festbettkatalysator als das zur Zeit aussichtsreichste Verfahren (7) angesehen werden. Dieser Prozeß wird häufig abgekürzt als CECE-Verfahren (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) bezeichnet.

Im Hinblick auf die dargelegten Aspekte der Tritiumbeseitigung wurde im Rahmen des Projektes für Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) basierend auf entsprechenden an der Universität Karlsruhe von U. Schindewolf und Mitarbeitern gemachten Erfahrungen bei der Deuteriumanreicherung, eine Pilotanlage zur Tritiumanreicherung nach dem CECE-Verfahren im Institut für Radiochemie aufgebaut (8) und betrieben. Die erzielten Ergebnisse sollten als Grundlage für eine fundierte Abschätzung des zu erwartenden Aufwands bei der Behandlung relevanter Prozeßströme dienen.

Grundlegendes zum CECE-Verfahren

In einer Elektrolysezelle wird tritiumhaltiges Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Dabei reichert sich Tritium im Wasserstoff ab. Die bei diesem Prozeß erzielbaren T-Dekontaminationsfaktoren bewegen sich je nach

Verfahrensführung zwischen 5 - 20 (9), wobei ein DF = 10 als praktikabel anzusehen ist. Der abgereicherte Wasserstoff wird durch eine mit Katalysator gefüllte Kolonne geleitet, in der ihm durch die Austauschprozesse



erneut Tritium entzogen wird.

Der Isotopentrenneffekt hängt von den Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen ab:

$$K = \frac{(\text{H}_2) (\text{HTO}_{\text{Gas}})}{(\text{HT}) (\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}})} \cdot \frac{(\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}}) (\text{HTO}_{\text{fl.}})}{(\text{HTO}_{\text{Gas}}) (\text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}})} = K' \cdot K''$$

Für K' gilt folgende experimentelle Gleichung:

$$\log K' = 0,292 \log T + \frac{336,5}{T} - 1,055$$

(T in Kelvin)

Die Konstante K'' ist gleich dem Verhältnis der Dampfdrücke von H₂O und HTO und entspricht dem Tritium/Protium-Trennfaktor bei der Wasserdestillation (10).

Der Tritium/Protiumaustausch am Katalysator verläuft nur in der Gasphase. Um die Blockade der Austauscheroberfläche durch das vorhandene Wasser zu minimieren, wird die Austauscheroberfläche hydrophobiert; als besonders geeignet erwiesen sich mit PTFE hydrophobierte, platinbeschichtete Aktivkohle-Katalysatoren.

Beschreibung der T-Anreicherungsanlage

Die Elektrolyse des Wassers erfolgt in einem Elektrolyseur der Firma Tele-dyne, Typ HS 200 mit einer maximalen Leistung von 11 Nm³ H₂/h. Als Elektrolyt dient eine 25 %ige Kaliumhydroxidlösung. Die molare Tritiumkonzentration im erzeugten Wasserstoffstrom ist um den Faktor 10 niedriger als

im ursprünglichen Wasser. Der produzierte Sauerstoff gelangt nach dem Passieren eines Pufferbehälters und eines Abscheiders für eventuell mitgeführte KOH-Tropfen in den Brenner. Der T-haltige Wasserstoffstrom wird nach Verlassen des entsprechenden KOH-Tropfenabscheiders in einen direkt unter der Austauscherkolonie befindlichen, mit Wasser gefüllten und auf ca. 80 °C thermostatisierten, als Vorerhitzer und Befeuchter fungierenden Edelstahlbehälter und anschließend in die Austauscherkolonie geleitet. Die von außen beheizte Kolonie ist mit einem bei der Firma Degussa hergestellten Katalysator gefüllt, der aus Teflon hydrophobierter, mit Platin beschichteter Aktivkohle besteht. Der Platinanteil im Katalysator ist 1 Gew.%. Der innere Durchmesser der Kolonie beträgt 8 cm, die aktive Höhe 170 cm. Der, wie beschrieben, vorbehandelte T-haltige Wasserstoff durchwandert die Kolonie im Gegenstrom zu einem am oberen Ende eingespeisten tritiumarmen Wasser aus dem Brenner. Dabei wird das entgegenrieselnde Wasser zunehmend mit Tritium angereichert. Der vom Tritium weitgehend dekontaminierte Wasserstoff wird nach Verlassen der aktiven Zone an einem darüber befindlichen Wärmeaustauscher gekühlt, von mitgeschleppter Feuchtigkeit befreit und anschließend mit dem bei der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff im Brenner zu Wasser rekombiniert. Die Abbildungen 1 und 2 sind zwei Fotografien der Anlage im Betriebszustand.

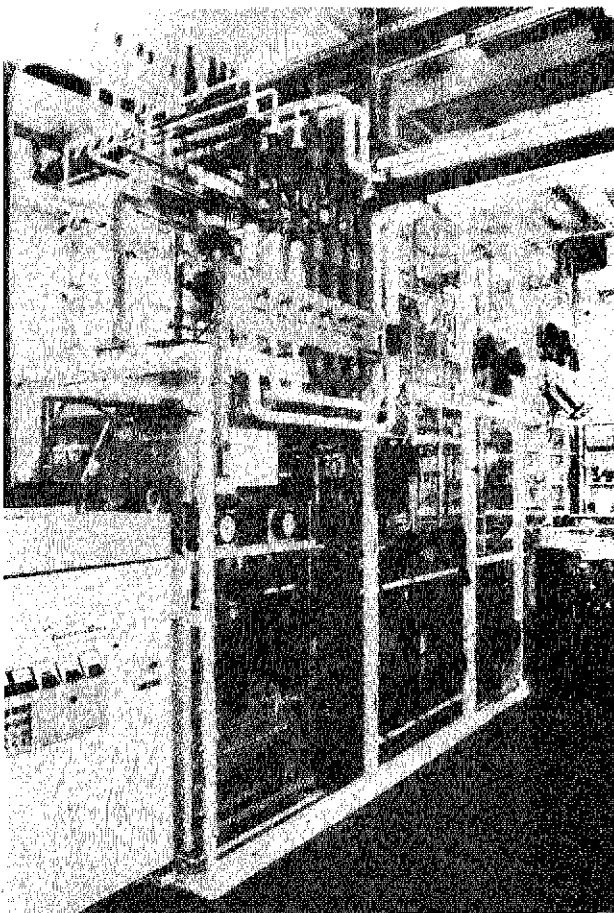


Abb. 1 Fotografie der im IRCH betriebenen CECE-Anlage

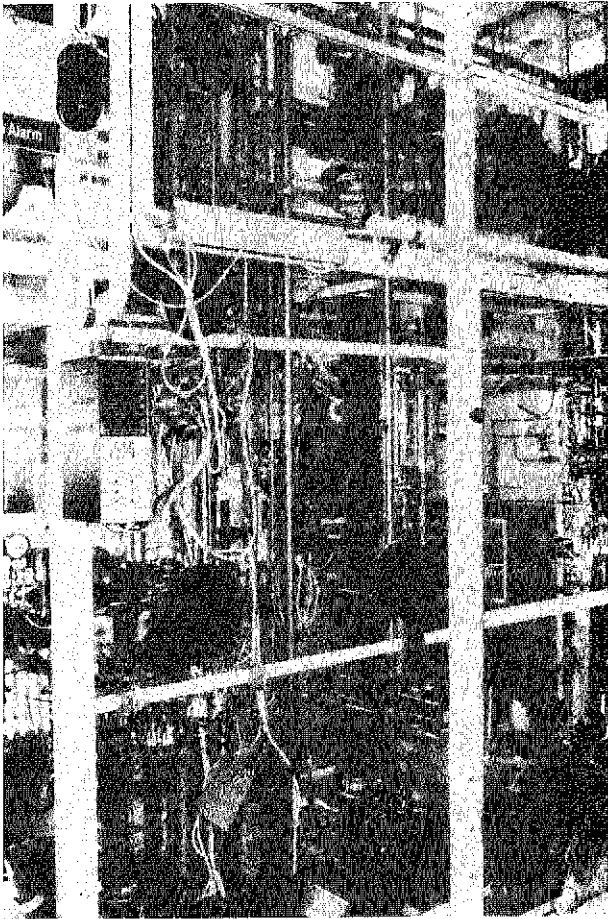


Abb. 2
Fotografie der T-Austauscherkolonne und der direkt angeschlossenen Komponenten am unteren Ende der Vorerhitzer; über der Austauschersäule der Wasserstoffkühler.

In dem vorgestellten Verfahren fallen drei Prozeßströme an. Ein an Tritium stark angereicherter im Sumpf des Elektrolyseurs, einer von mittlerer Tritiumkonzentration und ein tritiumarmer Strom im Kondensat des Brenners. Das nahezu tritiumfreie Wasser kann teilweise der Anlage entnommen werden. Der andere Teil wird für den wässrigen Gegenstrom in der Kolonne verwendet. Die am unteren Ende der Kolonne aufgefangene tritiumangereicherte Lösung wird dem Elektrolyseur zudosiert und dort wie beschrieben weiter mit Tritium angereichert. Das im Sumpf des Elektrolyseurs angesammelte T-Konzentrat wird dem System entnommen.

Abweichend von der vorgestellten Prozeßführung wird eine weitere Variante in Betracht gezogen. Sie beruht auf der direkten Benutzung des Speisewassers als zusätzlicher wässriger Gegenstrom, was zu einer Verbesserung der Kolonnenwirksamkeit führt. Der Nachteil dieser Konzeption ist die mögliche Gefahr einer Vergiftung des Katalysators durch Verunreinigungen im Speisewasser. Sämtliche nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurden nach der eingangs beschriebenen Prozeßführung, in der schematischen Darstellung (Abbildung 3) als Variante 1 bezeichnet, durchgeführt.

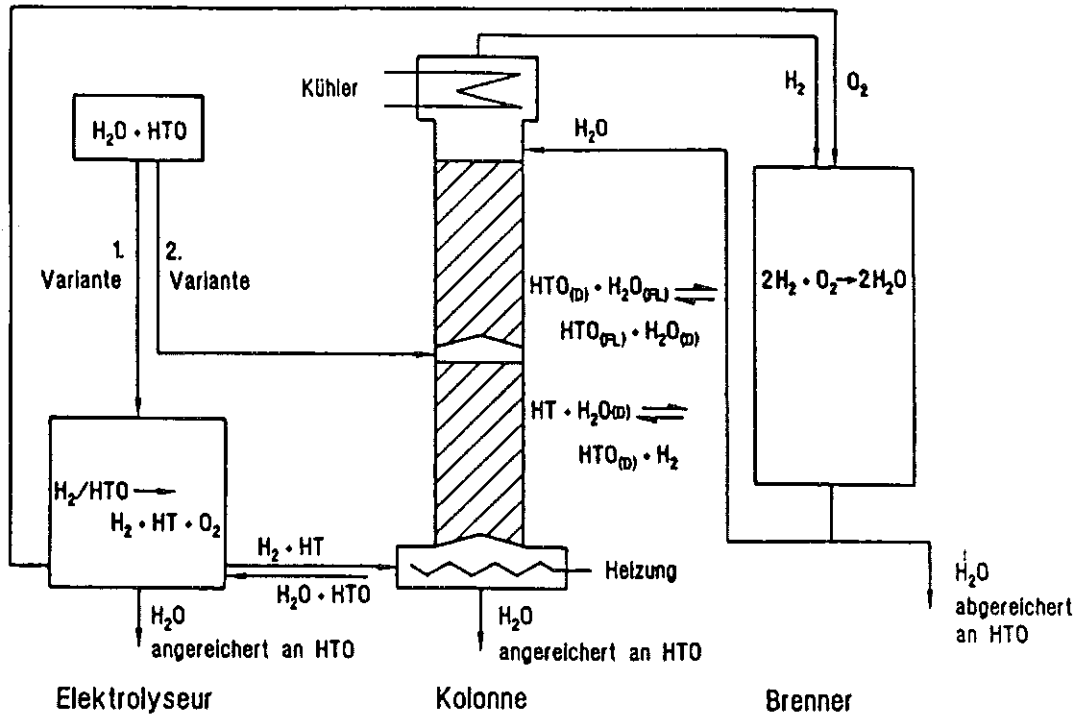


Abb. 3 Schematische Darstellung der Prozeßführungsvarianten 1 und 2

Ergebnisse von T-Anreicherungsexperimenten

Die aufgenommenen Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluß relevanter Parameter wie Austauschtemperatur, Kontaktzeit zwischen der dynamischen Gasphase und dem Katalysator, umgesetzte Wasserstoffmengen, Standzeit des Katalysators sowie Rückführung bzw. Entnahme der Brennerkondensate auf die jeweils erzielbaren Abreicherungsdaten zu ermitteln. Die vorliegenden Ergebnisse sollen die Grundlage zur Aufstellung erster Kostenabschätzungen für T-Anreicherungsanlagen im technischen Maßstab ermöglichen.

Die ersten aktiven Experimente dienten der Untersuchung des Temperatureinflusses auf den T-Abreicherungsfaktor bei vollständiger Rückführung des Brennerwassers in die Kolonne. In Abbildung 4 ist der Verlauf der T-Abreicherungsfaktoren in einem Temperaturbereich zwischen 43 °C und 83 °C dargestellt.

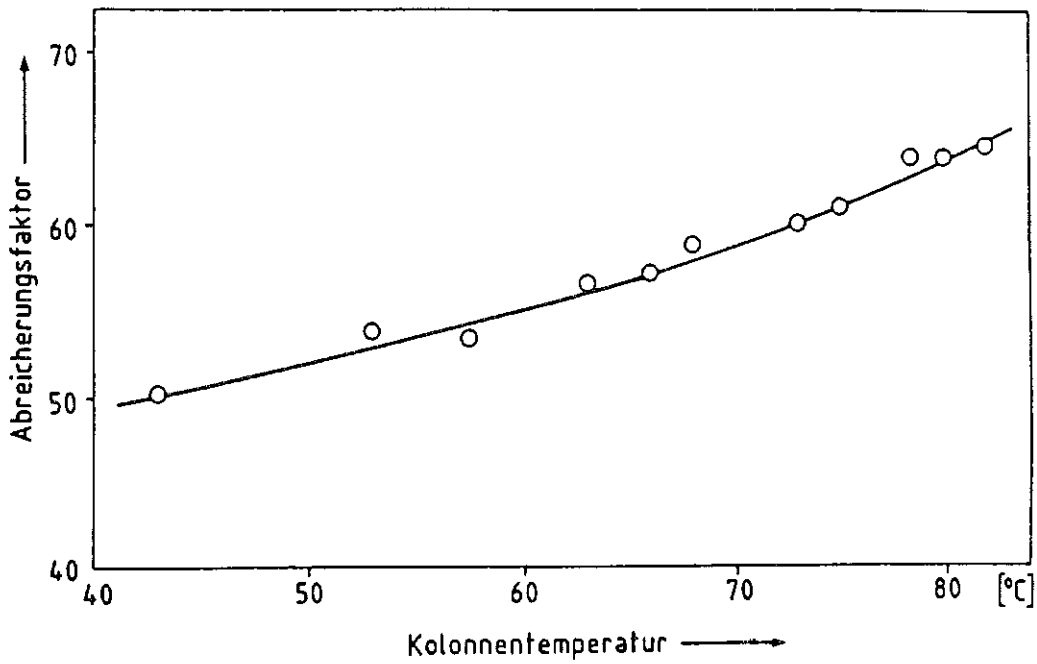


Fig. 4 T-Abreicherungs faktor in Abhängigkeit von der Kolonnentemperatur

Der erwartete Anstieg der Kurven ist sowohl auf die grundsätzlich schnellere Reaktionskinetik als auch auf die Zunahme des Dampfanteils bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Eine stets wiederkehrende Frage betrifft eventuell auftretende Verluste an der Wirksamkeit der stationären Phase bei längeren Betriebsphasen der Anlage. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse von zwei 150-tägigen Kampagnen bei verschiedenen Wasserstoffdurchsätzen aufgezeigt.

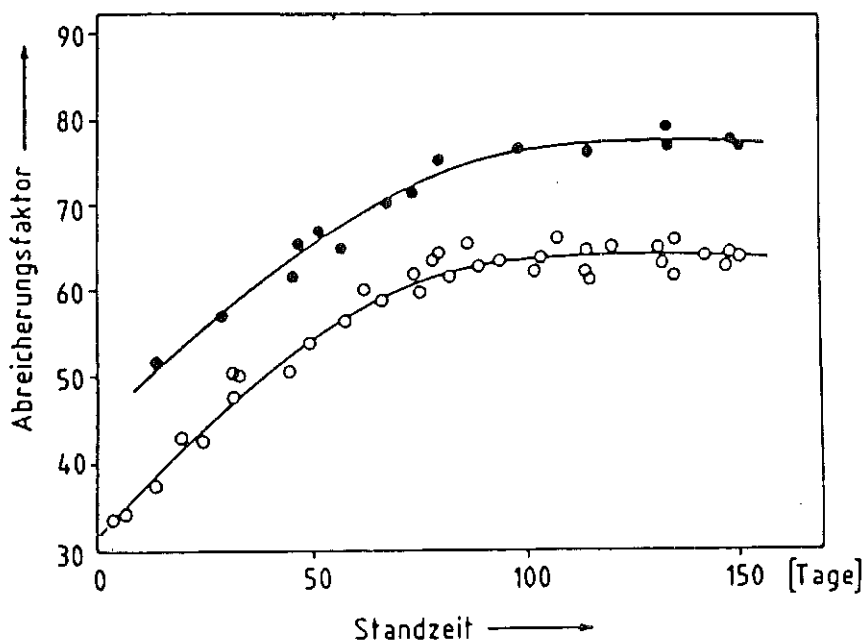


Abb. 5 T-Abreicherung in Abhängigkeit von der Standzeit des Katalysators

Der in beiden Kampagnen beobachtete Anstieg in den ermittelten Abreicherungsfaktoren ist wahrscheinlich auf das Wegspülen von an der Katalysatoroberfläche haftenden Verunreinigungen, wie z.B. Kohlestaub, während des Betriebes zurückzuführen. Ein Abfall der Katalysatorleistung konnte, wie aus der Abbildung hervorgeht, nicht beobachtet werden.

Die nachfolgenden Experimente wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Belastbarkeitsgrenzen der Anlage im Hinblick auf die maximal noch tolerierbaren Wasserstoffdurchsätze bzw. die einzuhaltenden Mindestkontaktzeiten festzustellen. Der Verlauf der Abreicherungsfaktoren bei Veränderung der H_2 /Katalysatorkontaktzeiten durch Variation der Wasserstoffbeaufschlagung ist in Abbildung 6 dargestellt; in Abbildung 7 sind die daraus errechneten Kontaktzeiten zwischen beiden Phasen aufgetragen.

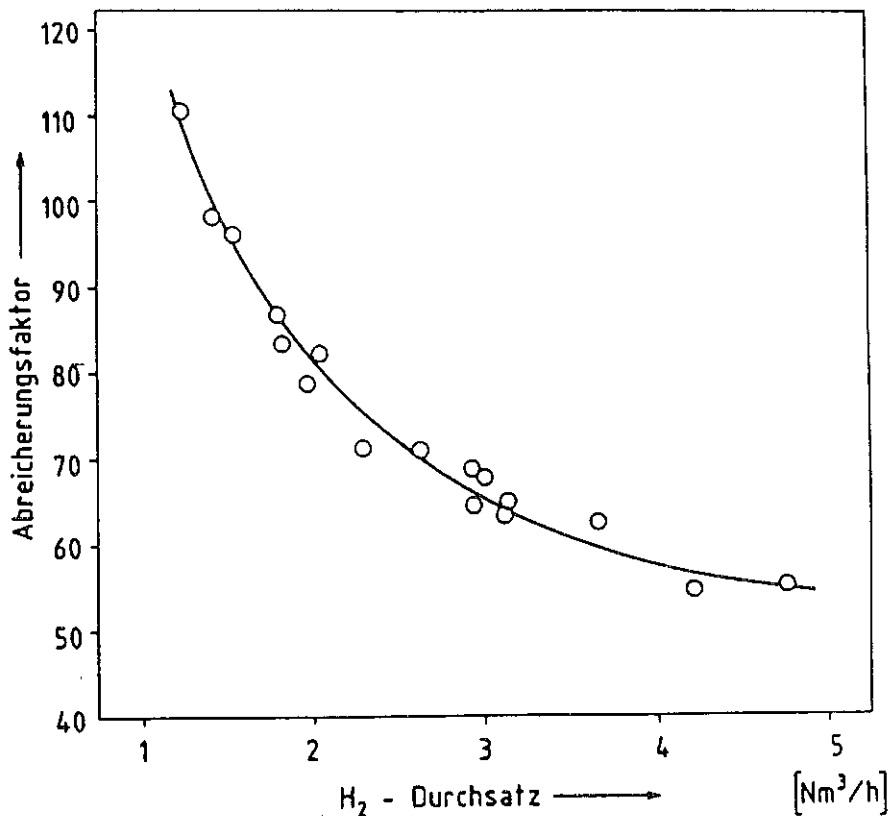


Fig. 6 T-Abreicherung in Abhängigkeit vom H_2 -Durchsatz

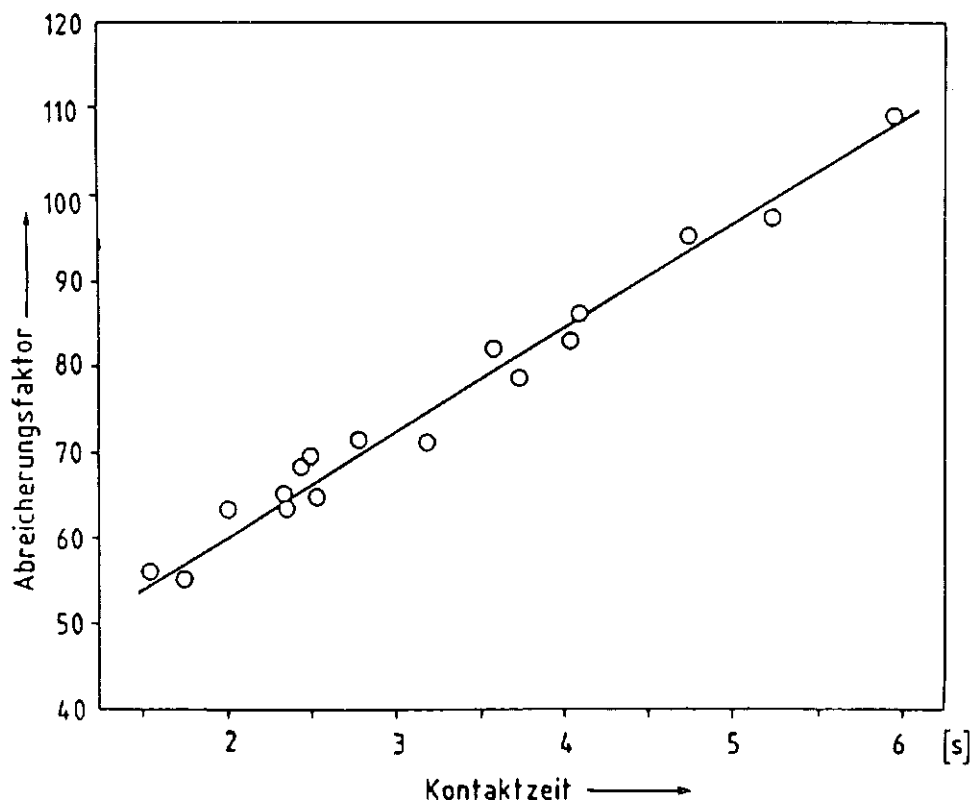


Fig. 7 Einfluß der Kontaktzeit auf die T-Abreicherung

Die beobachtete Abnahme der Tritiumabreicherungs-faktoren ist ein Hinweis auf die Blockade aktiver Zentren des Austauschers durch das Wasser in der Kolonne trotz der Hydrophobierung des Austauschers. Aus dieser Überlegung heraus soll in naher Zukunft eine Austauscherkolonne mit getrennten Reaktionsräumen installiert werden.

Eine weitere Frage, die es zu klären galt, bezog sich auf den beim $\text{HT}/\text{H}_2\text{O}_\text{D}$ -Austausch benötigten Wasseranteil aus dem Brennerkondensat. Dieser Anteil sollte so bemessen sein, daß einerseits ausreichende T-Abreicherungs-faktoren gewährleistet sind und andererseits ein möglichst hoher Ausstoß der Anlage an dekontaminiertem Wasser erreicht werden kann. In Abbildung 8 sind die erzielten T-Abreicherungs-faktoren in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil der zurückgeführten Brennerkondensate aufgetragen.

Aus der Abbildung ist die deutliche Abhängigkeit der Abreicherungs-faktoren von der angebotenen Wassermenge erkennbar. Die höchsten Abreicherungs-faktoren wurden durch zusätzliches Wasser über die vom Brennerkondensat

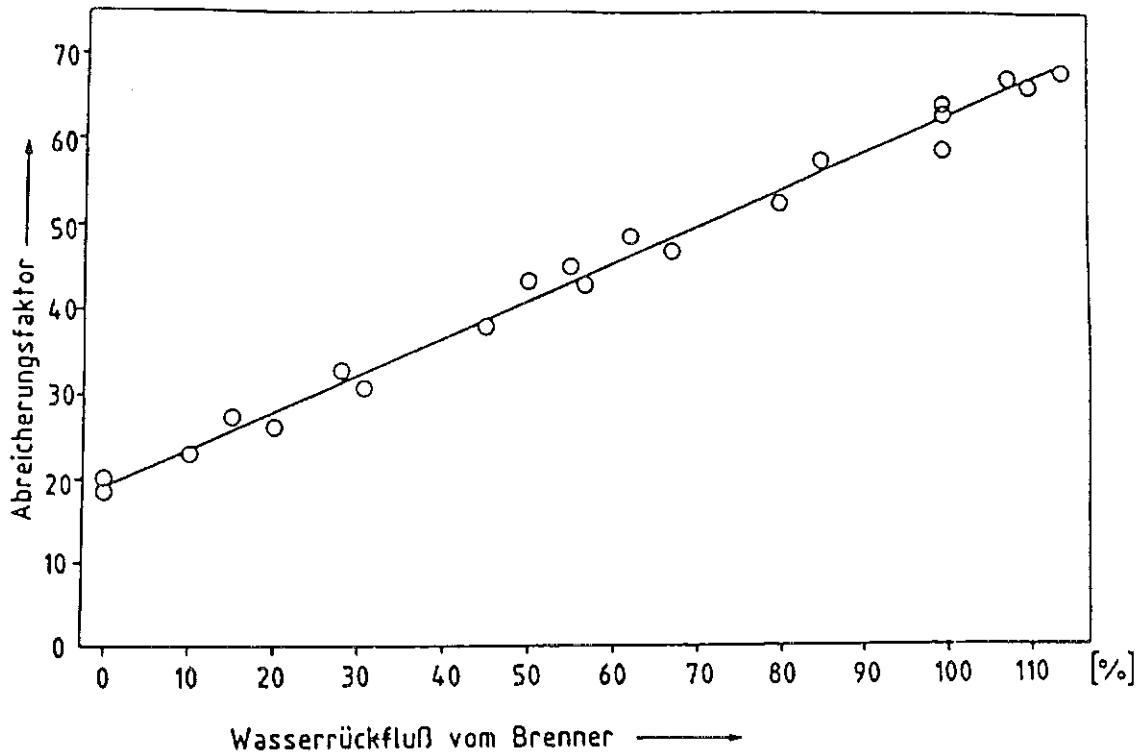


Abb. 8 Einfluß der Wasserrückführung auf die T-Abreicherung

gelieferten Mengen hinaus erreicht. Ein völliger Verzicht auf die Rückführung der Brennerkondensate verursacht eine drastische Reduzierung der Abreicherungs faktoren auf ein Drittel der erreichbaren Werte bei 100 %iger Wiederverwendung des erzeugten Wassers.

Auslegungsdaten einer CECE-Anlage im technologisch relevanten Maßstab

Die nachfolgenden Angaben wurden aus den bisher erzielten Ergebnissen errechnet; sie können aufgrund der relativ kurzen Betriebszeiten als Abschätzung bewertet werden. Der den Angaben zugrundegelegte Anlagendurchsatz beträgt 500 t/U; der zu erwartende Ausstoß an T-Wasser beträgt 2,0 m³/t aufgearbeitetes Material. In der nachfolgenden Zusammenstellung in Tabelle 1 sind die wichtigsten Randbedingungen aufgeführt. Davon ausgehend wurden zwei Schätzungen für die zur Erreichung der geforderten T-Abreicherungs faktoren notwendigen Kolonnen und ihre Betriebsbedingungen aufgestellt. Die erste Variante 1 basiert, wie zuvor beschrieben, auf der Beaufschlagung der Kolonnen mit nahezu tritiumfreien Brennerkondensaten. Die zweite Variante beruht auf der direkten Einspeisung der anfallenden

Tabelle 1 Einige Randbedingungen für die Tritiumanreicherungsanlage

Tritiumwasser einer Wiederaufarbeitungsanlage:	1000 m ³ /Jahr
Erzeugte Wasserstoffmenge:	1,2 x 10 ⁶ m ³ /Jahr
Bei 5000 Betriebsstunden (208 Tage):	249 m ³ H ₂ /Stunde
Benötigte Elektrolyseure Teledyne HS 200 (bei 10 % H ₂ O Rückführung): (Elektrolytwechsel alle 5000 Stunden; Leistung: 10 m ³ H ₂ /Stunde)	28 Stk.
Gesamtanschlußwert:	2,2 MW
Umsatz pro Elektrolyseur in 5000 Stunden:	36 m ³ Wasser
T-Konzentration des Ausgangswassers:	3,7 x 10 ⁹ Bq T/L H ₂ O
T-Konzentration des abgereicherten Wassers:	3,7 x 10 ³ Bq T/L H ₂ O
T-Konzentration des angereicherten Wassers im Elektrolyseur (nach 5000 Betriebsstunden; nach Variante 1):	4,14 x 10 ¹² Bq T/L H ₂ O
Erforderlicher Abreicherungsfaktor (Variante 1):	1,12 x 10 ⁹

T-Wässer in den unteren Regionen der Kolonne. Dadurch können gegenüber der ersten Variante Einsparungen an den notwendigen Kolonnenhöhen erzielt werden. Die nachfolgenden Tabellen erlauben einen überschlägigen Vergleich der jeweils notwendigen Kolonnenhöhen. In diese Betrachtung wurde der Einfluß eines weiteren Parameters, den des Betriebsdrucks auf notwendigen Höhen, berücksichtigt.

Tabelle 2 Höhe der Austauschkolonne für die Wiederaufarbeitungsanlage (m)

Betrieb nach Variante 1 (Einspeisung in den Elektrolyseur)
 Radius der Kolonne: 0,35 (m)₁
 Abreicherungsfaktor Elektrolyse: 1 x 10⁸
 Abreicherungsfaktor Kolonne: 1,12 x 10⁸

Überdruck (bar)	0,2	2	4
H ₂ O-Rückfluß in %			
0	49,1	19,6	11,8
5	41,1	16,4	9,9
10	36,0	14,4	8,6

Tabelle 3 Höhe der Austauschkolonne für die Wiederaufarbeitungsanlage (m)
 Betrieb nach Variante 2 (Einspeisung in die Kolonne)
 Radius der Kolonne: 0,35 (m)
 Abreicherungsfaktor Kolonne: 1×10^6 (x (m) für Abreich.teil)
 Abreicherungsfaktor Kolonne: $1,12 \times 10^3$ (y (m) für Abreich.teil)

Überdruck (bar)	0,2		2		4		Ab	
							An	
H ₂ O-Rückfluß in %								
0	43,1	36,7 6,4	17,3	13,70 2,56	10,4	8,81 1,54	x y	
5	37,1	30,8 6,3	14,8	12,32 2,52	8,9	7,39 1,51	x y	
10	33,1	26,9 6,2	13,2	10,76 2,48	8,0	6,46 1,49	x y	

Die Druckerhöhung in den Kolonnen erlaubt aufgrund der Gaskompression längere Verweilzeiten der umzusetzenden Wasserstoffmengen und somit kleinere Austauschhöhen. Ein weiterer positiver Effekt der Druckerhöhung ist die dadurch mögliche Steigerung der Porzeßtemperatur.

Literatur

- (1) Sameh A. Ali, U. Berndt, W. Leifeld, J. Knapp, KfK-Nachrichten 3/79.
- (2) H. Schnez, M. Laser, E. Merz, Wasserdestillation (1), Jul-1099-CT (1974).
- (3) K.H. Lin, Wasserstofftieftemperaturdestillation (2), ORNL-TM-3976 (1972).
- (4) D. Leger, D. Dirian, E. Roth, Wasserelektrolyse (3), Energ. Nucl. 12, 135 (1970).
- (5) W.D. Arnold, H₂/H₂O-Austausch, ORNL-TM-4024 (1974).
- (6) S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E.W. Becker, R.P. Hübener, U. Schindewolf, Chem. Ing. Tech. 34, 7 (1962).
- (7) H.J. Fiek, J. Romaker, U. Schindewolf, Chem. Ing. Tech. 52, 11 (1980).
- (8) F. Rückert, KfK 4239, S. 5 (1986).
- (9) H.A.C. McKay, Nucl. Sci. Technol. 1, 3 (1979).
- (10) A. Bruggeman et al., European Applied Research Reports 4, 1 (1982).

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

VORTRAG

zum PWA-Statusbericht 1988

*Entwicklung von Konditionierungsverfahren
für Hüll- und Strukturmaterialabfälle
aus der LWR-Brennstoffwiederaufarbeitung*

H. Frotscher

G. Böhme

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Hauptabteilung Ingenieurtechnik
Abteilung PB
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

1. Allgemeines

Hüll- und Strukturmaterialabfall (H + S - Abfall) ist metallischer, radioaktiver Festabfall, der bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen entsteht. Werden DWR-Brennelemente (BE) zerlegt, so entsteht je Tonne Brennstoff etwa 425 kg H + S-Abfall. Davon sind etwa 85% Hüllrohrabschnitte, Abstandshalter und BE-Kleinteile sowie ca. 15% BE-Kopf- und Fußstücke. 70% des Abfalls besteht aus Zircaloy-4, der Rest aus Edelstahl und Inconel. Folgende Eigenschaften charakterisieren ihn nach 7 a Kühlzeit:

- geringe Dichte der Schüttung: 1 t/m³
- große Auslaugangriffsfläche: 400 m²/t
- großes β/γ -Aktivitätsinventar: 7×10^{15} Bq/t
- hohe Oberflächen-Dosisleistung: 1×10^2 Gy/h
- geringe Freisetzung nuklearer Wärme: 100 W/t
- Gehalt an flüchtigen Aktivitäten: H-3: 2×10^{13} Bq/t
Kr-85: 1×10^{12} Bq/t

2. Entwicklung von Konditionierungsverfahren im Ausland

Konditionierungsverfahren für H + S-Abfälle wurden weltweit entwickelt oder untersucht. Ziel dabei war die Volumenreduzierung, Aktivitätsfixierung und teilweise auch die α -Dekontaminierung des Abfalls /4/.

In Frankreich und den USA wurden Konditionierungsverfahren auf der Basis von induktiv beheiztem Einschmelzen untersucht. Das hat jedoch den Nachteil, daß gasförmige Aktivitäten und Nuklide mit geringer Siedetemperatur aus dem Schmelzbad entweichen können und durch Rückhaltung in Filtern radioaktiver Sekundärabfall erzeugt wird. Sekundärabfall ist auch die durch Flußmittel-Zugabe entstehende Schlacke.

In Belgien wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Hülsen zunächst durch axiales Kaltpressen kompaktiert wurden. Die so hergestellten Abfalltabletten wurden anschließend in eine niedrig schmelzende PbSn-Legierung eingebettet. Das Benetzungsproblem zwischen der Hülsen-Oxidschicht und Blei-Zinnschmelze konnte nicht zufriedenstellend gelöst und damit die erforderliche spaltfreie Einbettung in die Matrix nicht realisiert werden.

Konversionsprozesse, bei denen das Zircaloy in eine oxidierte, nicht entflammbare Form umgewandelt wird, wurden in England untersucht. Viele Prozeßschritte und die Erzeugung von Sekundärwaste erwiesen sich als Hauptnachteile derartiger Konditionierungsprozesse.

3. Entwicklung von Konditionierungstechniken im KfK

In der Bundesrepublik Deutschland zählt der H + S-Abfall nach den heutigen Richtlinien zur Kategorie des wärmeproduzierenden Abfalls. Damit eignet er sich nicht für die Endlagerung in der Grube KONRAD. Ein Konditionierungsverfahren mit integriertem Dekontaminationsschritt bringt in dieser Hinsicht keinen Vorteil, weil das bei der Wärmefreisetzung dominierende Co-60 selbst aus einer Eisenschmelze nicht entfernbar ist.

Die Hauptabteilung Ingenieurtechnik des KfK befaßt sich im Rahmen des PWA und von EG-Forschungsvorhaben mit der Entwicklung geeigneter Konditionierungsverfahren und der Charakterisierung der H + S-Abfallprodukte. Ziel der Untersuchungen ist die Bereitstellung von Auslegungsdaten für eine bei Niedertemperatur arbeitende technische Konditionierungsanlage sowie die Ermittlung experimentell abgesicherter Produkteigenschaften.

3.1 Optimierung der WAK-Konditionierungstechnik

Die Optimierung des WAK-Konditionierungsprozesses zur Herstellung von Hülsen/Betonprodukten in 200 l-Gebinden stand zunächst im Vordergrund der Untersuchungen. Seine einfache und industriell erprobte Technik sowie die daraus resultierende Wirtschaftlichkeit sprachen für diese Weiterentwicklung.

Die Arbeit hatte die Entwicklung einer Konditionierungstechnik zum Ziel, bei der durch Flachwalzen der Hülsen eine Dichteerhöhung der Abfallschüttung erreicht werden sollte. An einer kalten Versuchsanlage mit einem Walzenpaardurchmesser von 650 mm konnte die technische Machbarkeit dieses Verfahrens demonstriert werden. Die Dichte der Hülsenschüttung konnte durch Walzen von ca. 14 auf 32% T.D. erhöht werden. Das entspricht einer Abfallvolumenreduzierung um den Faktor 2.3 (Bild 1).

Nachteilig bei einem derartigen Prozeß könnte die Erzeugung und Akkumulation pyrophorer Zirkaloy-Feinstteile in der heißen Zelle sein. Die geringen Duktilitätswerte von bestrahltem Zirkaloy und die hohe Umformgeschwindigkeit beim Walzen berechtigen zu dieser Befürchtung.

3.2 Gasfreisetzungen aus WAK-Hülsengebinden

In dieser Zeit begannen auch die Untersuchungen zum Auslaugverhalten betonierter und nackter Hülsenproben /1,2/ zur kalorimetrischen Leistungsbestimmung nuklearer Wärmequellen im 200 l-WAK-Hülsen-Abfallgebinde /3/ sowie zur Ermittlung der H-3-, Kr-85- und H₂-Konzentrationen im Gasraum der Abfallgebinde.

Die Gaskonzentrationen wurden zunächst bei einer Produkttemperatur von ca. 25°C ermittelt. Seit etwa einem halben Jahr erfolgt die Messung an auf 50°C elektrisch aufgeheizten Produkten.

Die Bilder 2, 3 und 4 zeigen die aktuellen Versuchsergebnisse von zwei Gebinden. Dargestellt sind die Konzentrationen über der Gebindestandzeit vom Zeitpunkt der Betonierung und des Gebindeverschlusses. Für H-3 läßt sich eine maximale Freisetzungsrates von ca. 100 kBq/Faß · a ($2,7 \times \text{Ci/Faß} \cdot \text{a}$) ermitteln, für Kr-85 etwa 100 MBq/Faß · a ($2,7 \times \text{mCi/Faß} \cdot \text{a}$). Die maximale H₂-Konzentration im Faßgasraum beträgt zum gegenwärtigen Zeitpunkt ca. 5,5%.

3.3 Konditionierung mit keramischem Zement

Wegen der H₂-Bildung in Hülsen-Abfallgebinden wurde von 1983 bis 1985 in Zusammenarbeit mit INE die Fixierung der Hülsen in wasserarmen, keramischen Zementen und insbesondere die Entwässerung der hergestellten Produkte untersucht. Bei Verwendung derartiger Matrix-Materialien anstelle des hydraulisch erhärtenden Portlandzements, ließe sich die radiolytische H₂-Erzeugung vermeiden.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Verarbeitung großer Mörtelchargen, da mit Rücksicht auf die Entwässerung nur mit max. 15% Wasser angesetzt werden konnte. Der Viskositätsanstieg erfolgte rasch über die Verfüllbarkeitsgrenze hinaus. Sollte diese erst nach ca. 60 Minuten, der erforderlichen Verfüllzeit für 400 l-Gebinde überschritten werden, mußte mit vorgekühltem Zement gearbeitet werden (Bild 5). Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch das thixotrope Verhalten des Mörtels, der in Ruhe zähflüssiger ist als unter Einwirkung von Kräften (z.B. beim Rühren, Pumpen, Rütteln). Daraus resultiert ein erhöhter Reinigungsaufwand für Mischtrommel, Pumpe und Rohrleitung, da

Wasserspülungen allein nicht ausreichen, den an den Wänden klebenden Restmörtel zu beseitigen.

Der entscheidende Nachteil war der Trocknungsprozeß für Großgebände. Er erforderte Trocknungstemperaturen bis 250°C und Trocknungszeiten über 10 Tage (Bild 6). 250°C begünstigen die Tritiumfreisetzung aus den Hülsen. Die langen Trocknungszeiten erfordern große Ofenkapazitäten.

3.4 Konditionierungen durch Kaltpressen

Seit 1985 wird ein alternatives Konditionierungsverfahren entwickelt. Durch axiales Kaltpressen werden H + S-Abfälle verdichtet und ohne Matrix in PAMELA- oder COGEMA-Kokillen verpackt. Dadurch werden einige endlagerrelevante Produkteigenschaften gegenüber 200/400 I-Hülsen/Betonabfallgebänden verbessert. Das Produkt ist wasserfrei, gasdicht verschleißbar und setzt somit keine flüchtigen Aktivitäten während des bestimmungsgemäßen Endlagerbetriebes frei. Es ist temperaturbelastbarer und kann gemeinsam mit HAW-Glaskokillen endgelagert werden.

Damit könnte ein ideales Einlagerungskonzept für wärmeproduzierende Abfälle realisiert werden, die Mischeinlagerung von verfestigtem HAW und konditionierten H + S-Abfällen im selben oder benachbarten Bohrloch. Vorteilhaft hierbei wäre auch die Nutzung einer gemeinsamen Einlagerungstechnik. Aufgrund der im Vergleich zu verfestigtem HAW (über 2500 W/Kokille) sehr geringen nuklearen Wärmefreisetzung bei H + S-Abfallprodukten (ca. 165 W/Kokille), könnte bei diesem Konzept die spezifische Wärmebelastung des Bohrlochs reduziert und ein eventuell vorgesehener Einsatz nicht wärmeerzeugender Füllstücke überflüssig werden. Gefordert wird die Temperaturbelastbarkeit des Produkts bis 200°C und die Identität der Verpackung mit der verwendeten HAW-Glaskokille. Bei ca 12 % Spaltproduktanteil im Glas und 75% T.D. der H + S-Abfälle würde auf etwa zwei HAW-Glaskokillen eine H + S-Abfallkokille bei der WAA-Entsorgung anfallen.

Das gegenwärtige Konzept für die Herstellung kaltgepreßter H + S-Abfallprodukte sieht vor, eingebüschte H + S-Schüttungen in einem aus Stempel und Matrize bestehendem Preßwerkzeug zu Pellets zu kompaktieren und anschließend in die Kokille einzustapeln (Bild 7). Durch Einbüchsen des Abfalls kann die Ausbreitung pyrophorer Zircaloy-Feinstteile während des Pressens

verhindert werden. Es gewährt auch die saubere Hantierung der Hülsen während des Transports zur Presse und der Matrizenbeladung sowie der Produkte während des Ausstoßens und Einstapelns.

Nach diesem Konzept wurden inaktive Versuche durchgeführt. Zur Verfügung stand eine hydraulische 30 MN-Pressen bei der UNI Karlsruhe, die mit einem bei KfK entwickelten Preßwerkzeug ausgerüstet wurde.

Das Versuchsmaterial, Hülsen aus Zircaloy-4 und St-55 sowie realistische H + S-Abfallmischungen, wurde vor dem Pressen in dünnen Blechbüchsen \varnothing 285 mm, 290 mm Höhe eingewogen und verschlossen.

Die Versuche dienten der Optimierung der Verdichtung des H + S-Abfalls. Dabei wurde der Einfluß variierbarer Preßparameter, wie Stempelgeschwindigkeit, Büchsenhöhe und Schmiermittel untersucht. Maßgebend für die Beurteilung der Verdichtungsgüte waren Porenbeschaffenheit und Oberflächengröße der kompaktierten Produkte. Die Untersuchungen dienten auch der Erfassung axialer und radialer Pressen- und Werkzeugbelastungen sowie des erforderlichen Energieaufwandes beim Kompaktieren.

Die Pelletherstellung erfolgte im Preßwerkzeug mit einem axialen Preßdruck bis 400 MPa. Bild 8 zeigt den für Porenuntersuchungen angefertigten Längsschnitt einiger Pellets.

Während des Pressens wurde das Kraft-Weg-Diagramm der Maschine aufgenommen, Bild 9. Der steile Kraftanstieg nach ca. 85% Arbeitshub und der gekrümmte Kraftverlauf während der Kolbenentlastung infolge Rückfederung des Pressengestells, Stempels und Produkts sind charakteristisch für alle aufgenommenen Kennlinien. Der spezifische Energieaufwand mit ca. 30 kJ/kg war vergleichsweise gering (beim Schmelzen von Zircaloyhülsen: 125 MJ/kg).

Für die Konzeption der Presse empfiehlt sich ein Presseneilgang mit kleinem Kolben für die Anfangskompaktierung. Das Pressengestell sollte verformungssteif und die Werkzeug-Druckplattenebenen zur Verringerung der Produktrückfederung konvex geformt sein. Dann geht Kompaktierungsarbeit höchstens durch die Preßstempel-Verformung verloren.

Bild 10 zeigt den Dichteanstieg einer Zircaloy-Hülsenschüttung als Funktion des axialen Preßdrucks. Während bei einem Druckanstieg von 100 auf 200 MPa noch ein beträchtlicher Dichteanstieg um ca. 13% T.D. erreicht wird, kann das Produkt bei einem Druckanstieg von 200 auf 300 MPa nur noch um ca. 4% verdichtet und

von 300 auf 400 MPa sogar nur noch um ca. 1% verdichtet werden. In diesem Bereich wird auch der Energieverlust durch nicht nutzbare Stempelrückfederung sichtbar.

Bei einem Dichtezuwachs auf 75% T.D., das entspricht einem Verdichtungsfaktor von 5,2, könnte H + S-Abfall von 2 t Kernbrennstoff in einer COGEMA-Kokille verpackt werden. Eine positive Beeinflussung der Transport- und Einlagerungskosten dieser Abfälle kann dadurch erwartet werden.

Die Entwicklung dieser Preßtechnik wird fortgesetzt. Die Arbeitsschwerpunkte sind als nächstes:

- Die Umladetechnik der hergestellten Produkte und kalte Versuche an Werkzeugattrappen.
- Die Konzipierung einer vollmaßstäblichen Konditionierungsanlage für eine 2 tato-WAA und Beschreibung des fernbedienten Betriebs- und Instandhaltungskonzepts.

Das Vorhaben wird auch in Kooperation mit dem belgischen SCK/CEN bearbeitet. Vorgesehen ist, in Mol aktive WAK-Hülsen zu kleineren Pellets zu kompaktieren und anschließend auszulaugen.

4. Referenzen

- /1/ EUR 7728 DE Frotscher, Gräbner, Kapulla:
Konditionierung von Hülsen bestrahlter Brennelemente durch Walzen und Einbetten in Beton
- /2/ EUR 10892 DE Frotscher, Gräbner, Kapulla, Vejmelka:
Untersuchungen zur Fixierung von BE-Hülsenabfällen mit wasserarmen keramischen Zementen
- /3/ KfK 3785 Kapulla:
Kalorimeter zur Bestimmung nuklearer Wärmequellen in MAW-Abfallfässern mit zementierten Hülsen- und Strukturteilen von LWR-Brennelementen aus der Wiederaufarbeitung
- /4/ EUR 8250 Böhme, Sombret, Spenk:
Study of methods for conditioning and storage of spent fuel element hulls

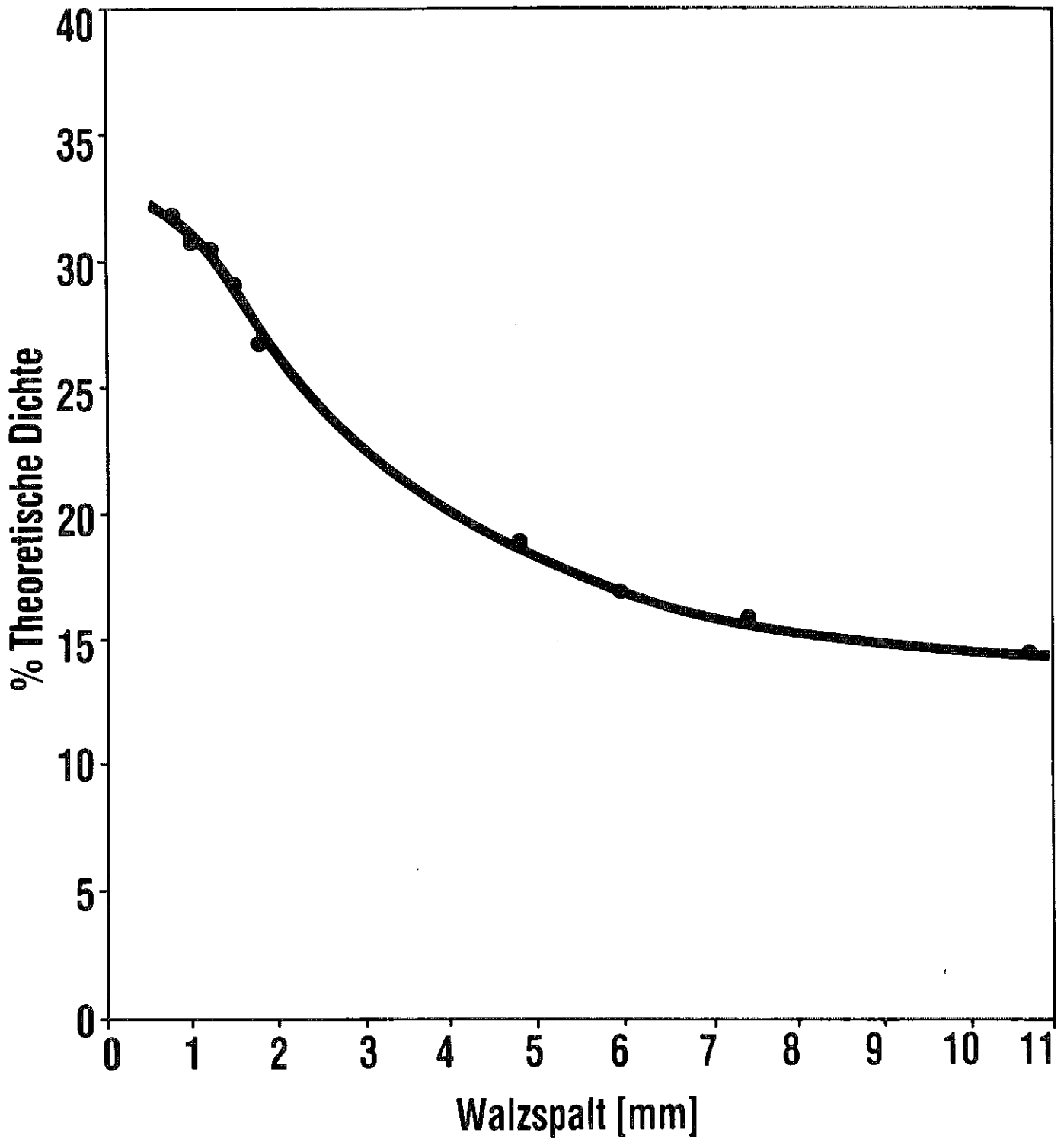
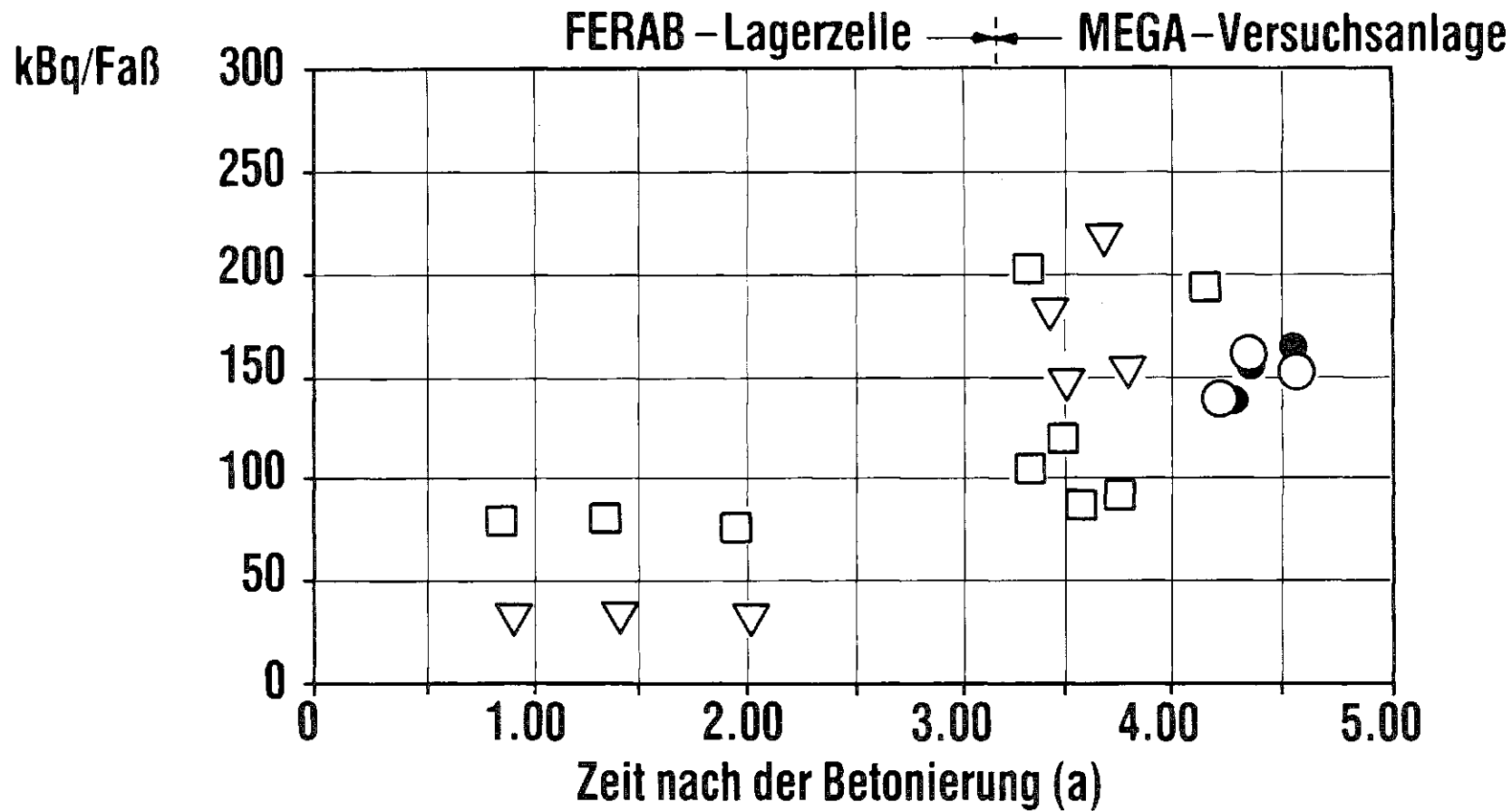


Bild 1



Schüttdichte gewalzter Stahl-Hülsen in Abhängigkeit vom Walzspalt



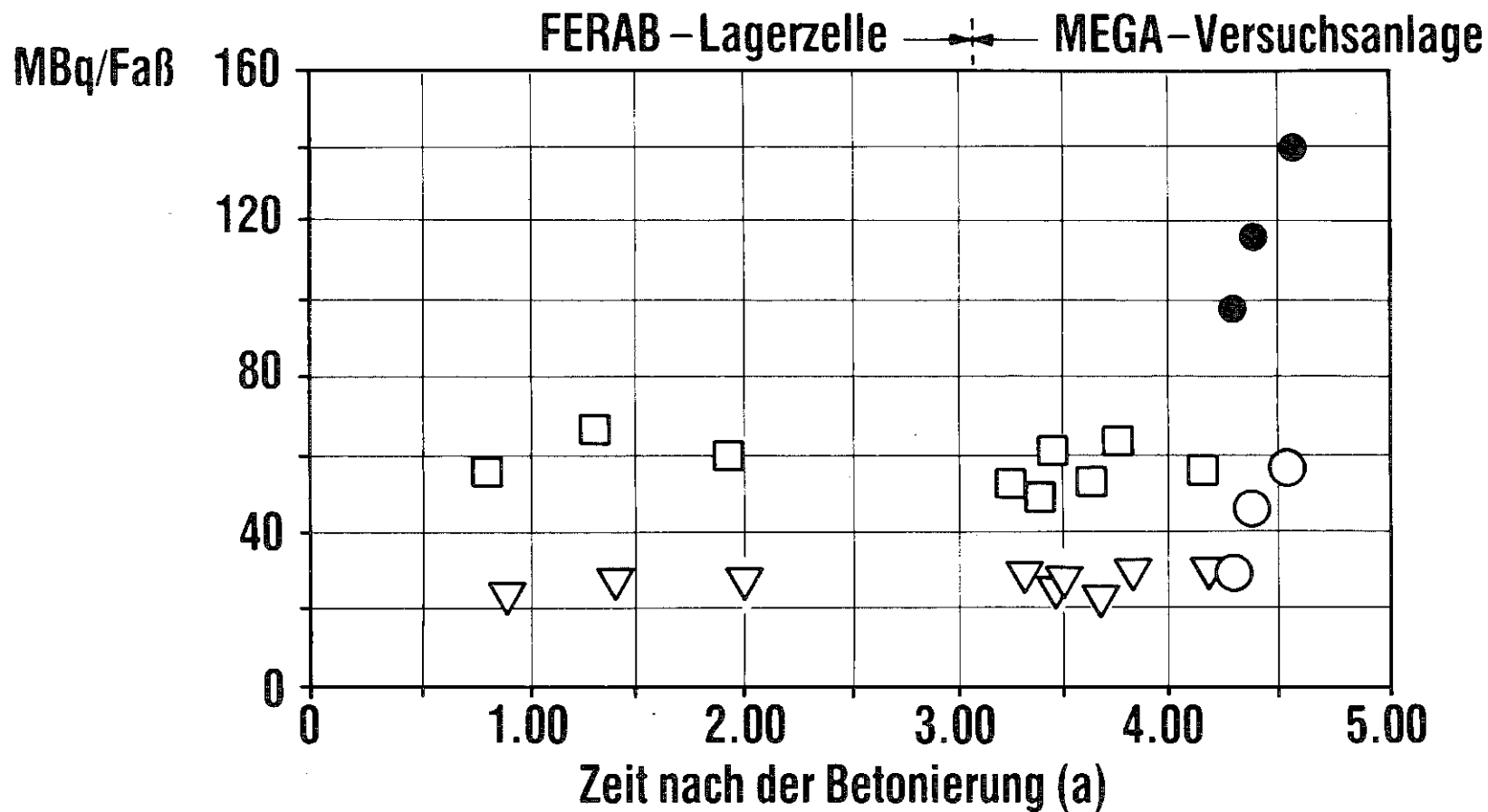
Produkttemperatur 23°C
 ▽ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 □ Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,
 jeweils Kühlzeit 7a bis zur Betonierung

Produkttemperatur 50°C
 ○ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 ● Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,

Bild 2



H-3-Konzentr. im Gasraum von WAK-Hülsen-Abfallgebinden



— 445 —

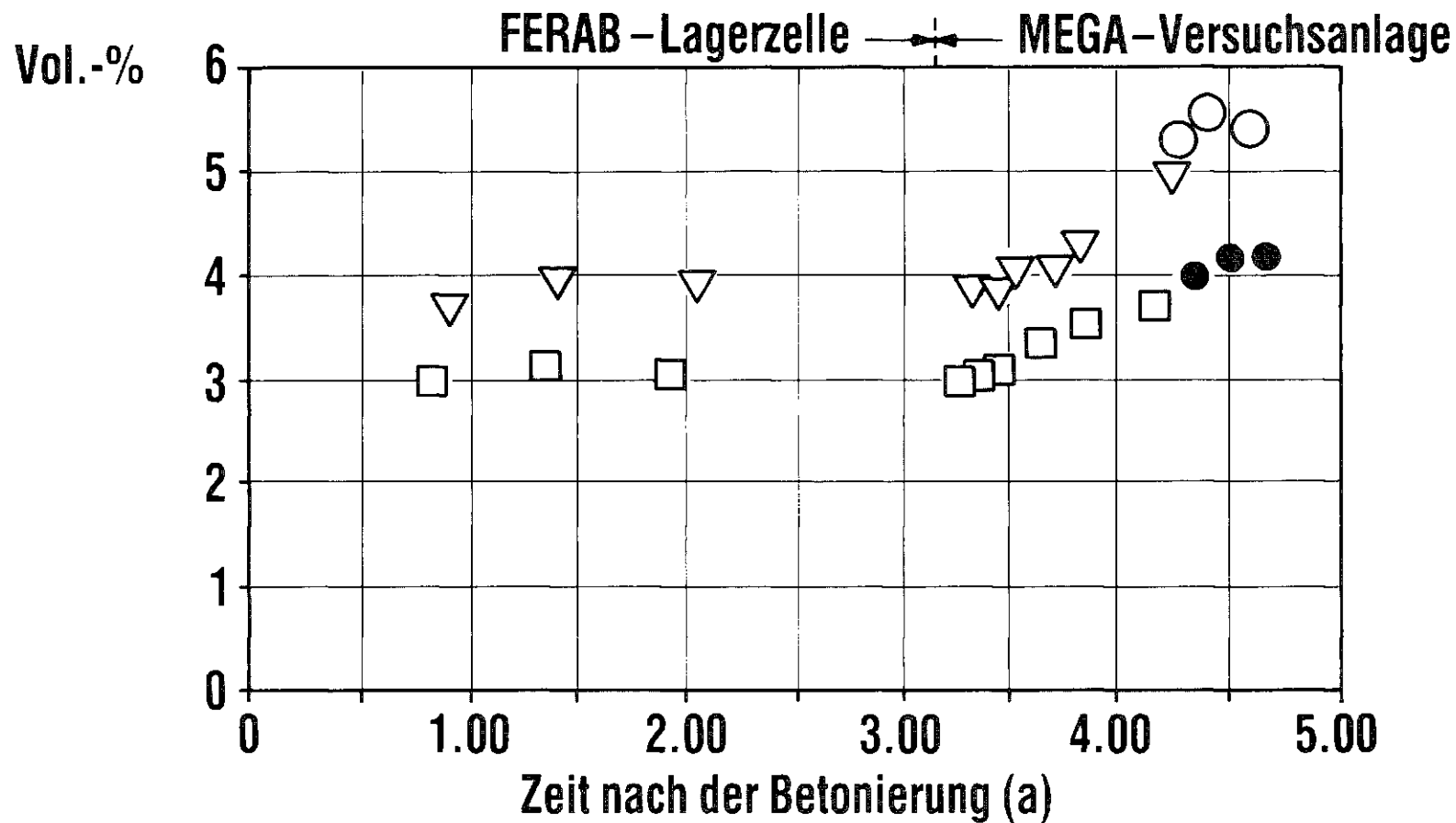
Produkttemperatur 23°C
 ▽ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 □ Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,
 jeweils Kühlzeit 7a bis zur Betonierung

Produkttemperatur 50°C
 ○ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 ● Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,

Bild 3



Kr-85-Konzentr. im Gasraum von WAK-Hülsen-Abfallgebinden



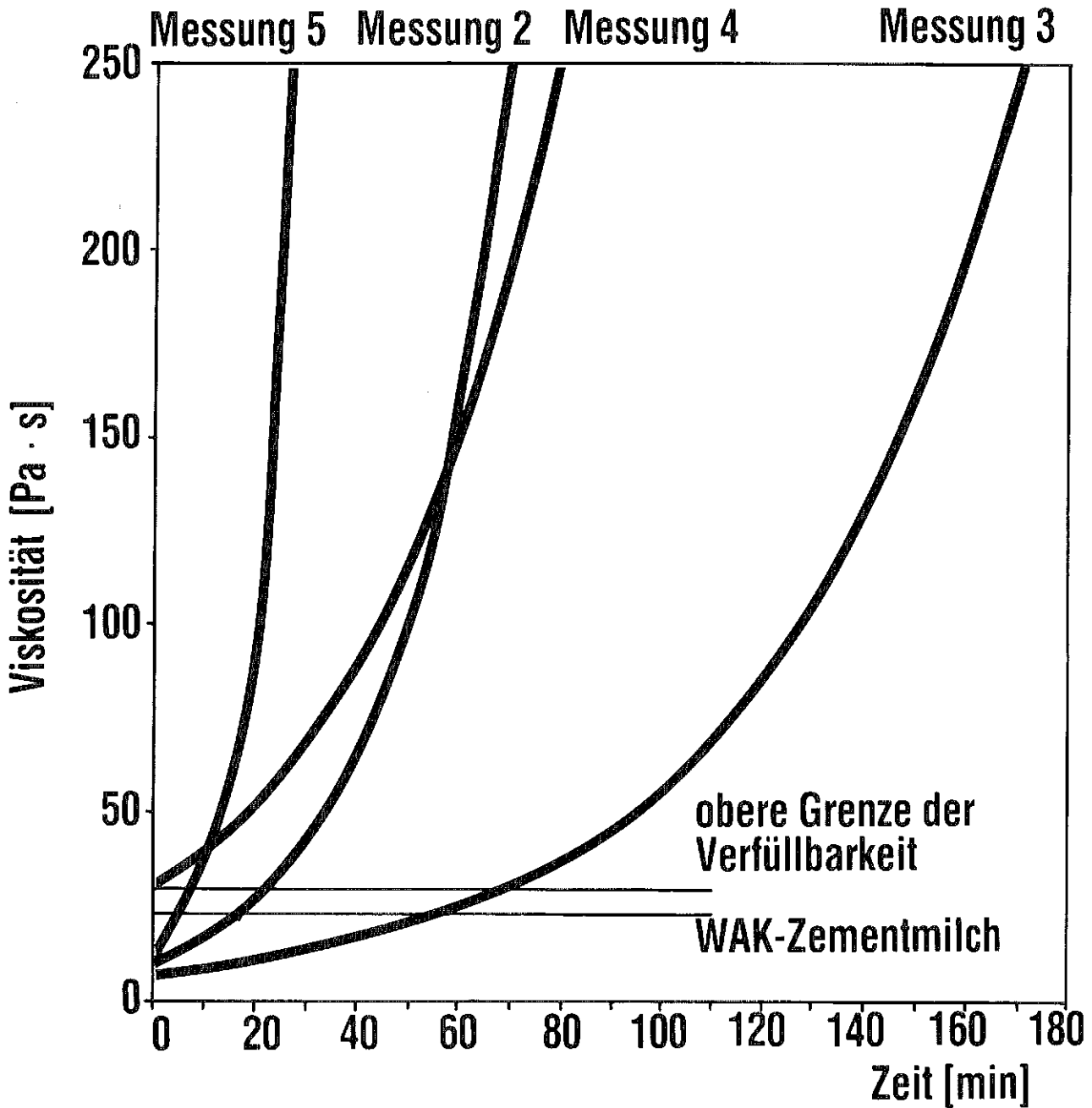
Produkttemperatur 23°C
 ▽ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 □ Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,
 jeweils Kühlzeit 7a bis zur Betonierung

Produkttemperatur 50°C
 ○ Faß-Nr. 40299 Abbrand 31.3 GWd/t,
 ● Faß-Nr. 65345 Abbrand 24.6 GWd/t,

Bild 4



H₂-Konzentr. im Gasraum von WAK-Hülsen-Abfallgebinden



Messung	W/Z	T _{Luft.}	T _{Zement}
Nr. 2	0,15	25,6°C	24,8°
Nr. 3	0,15	22,0°C	6,0°C
Nr. 4	0,13	23,0°C	22,0°C
Nr. 5	0,15	34,0°C	26,0°C

Bild 5



Viskositätsverlauf verschiedener Mörtelproben

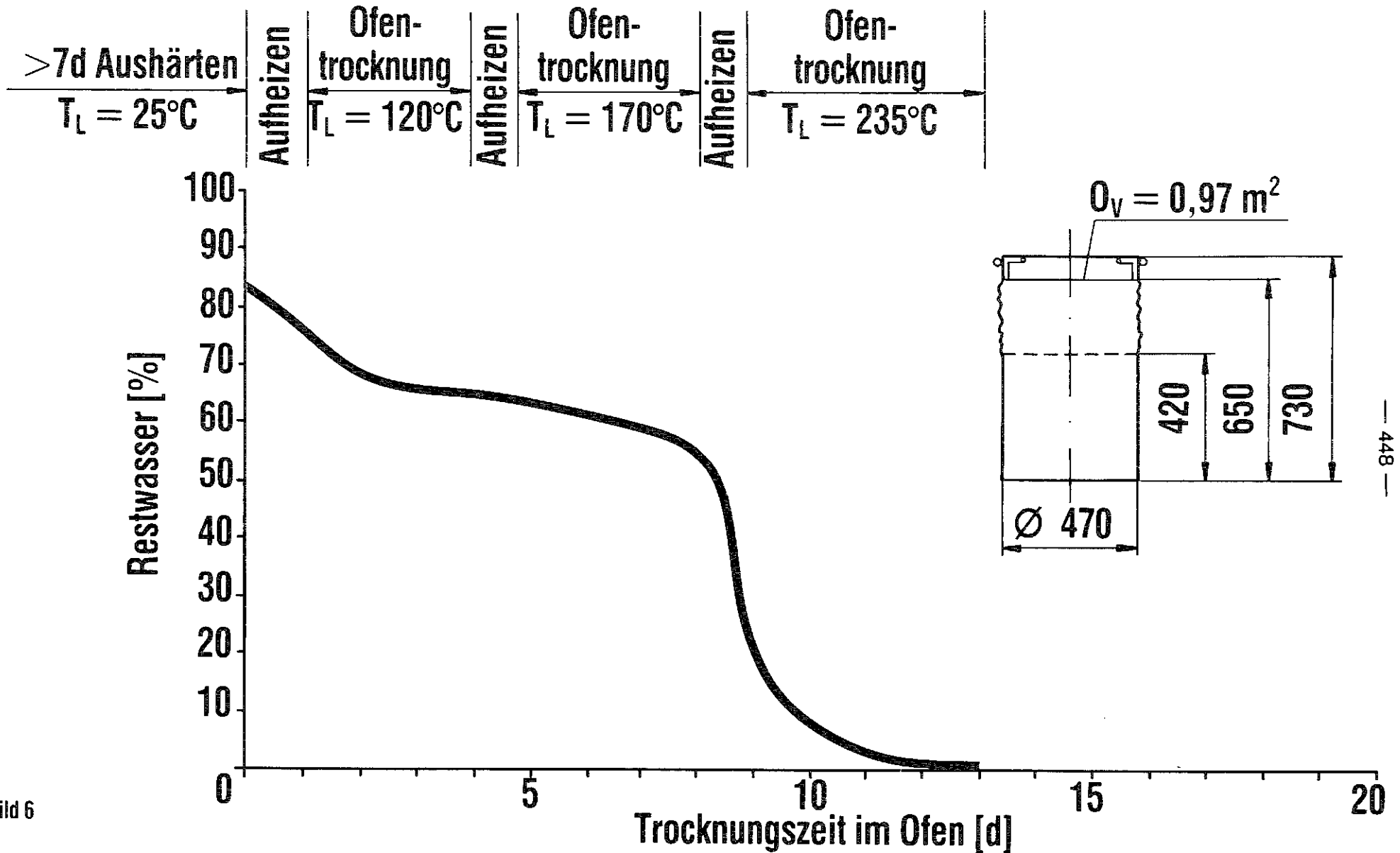


Bild 6

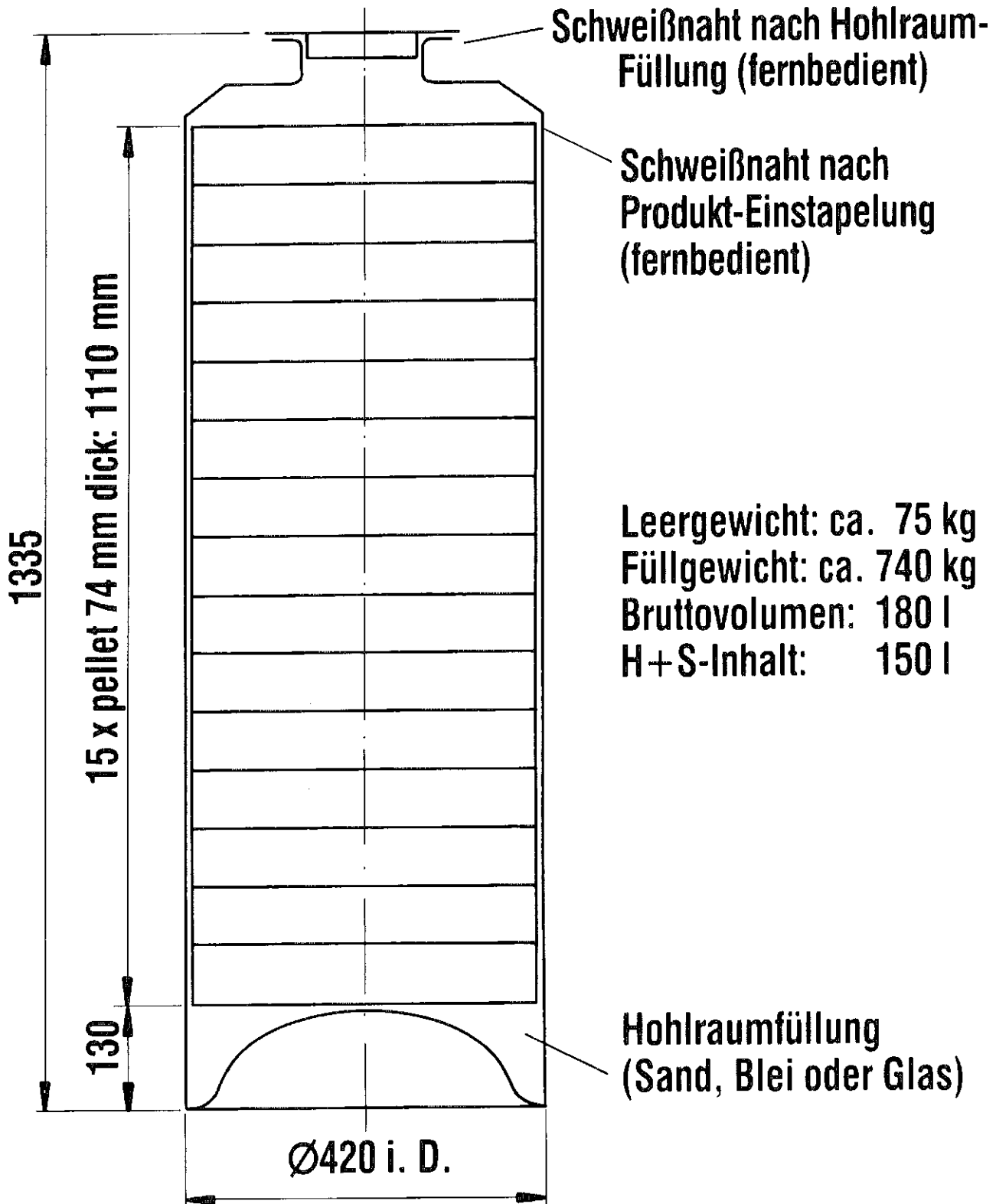
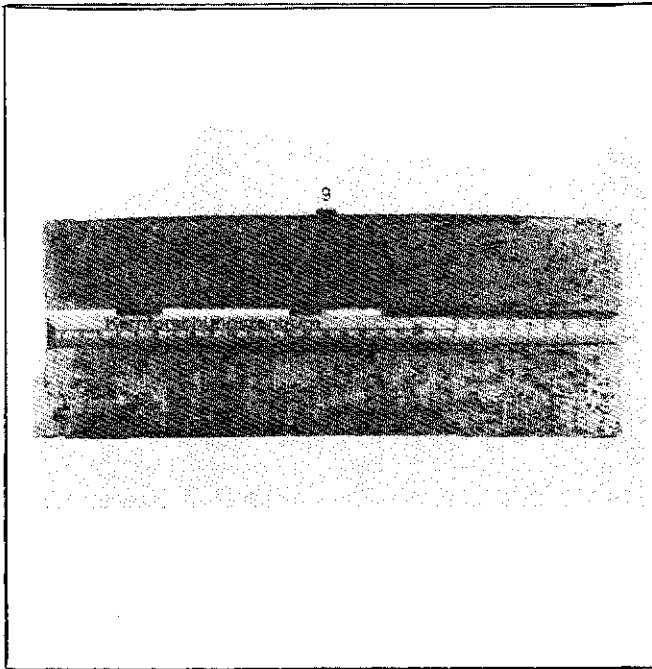


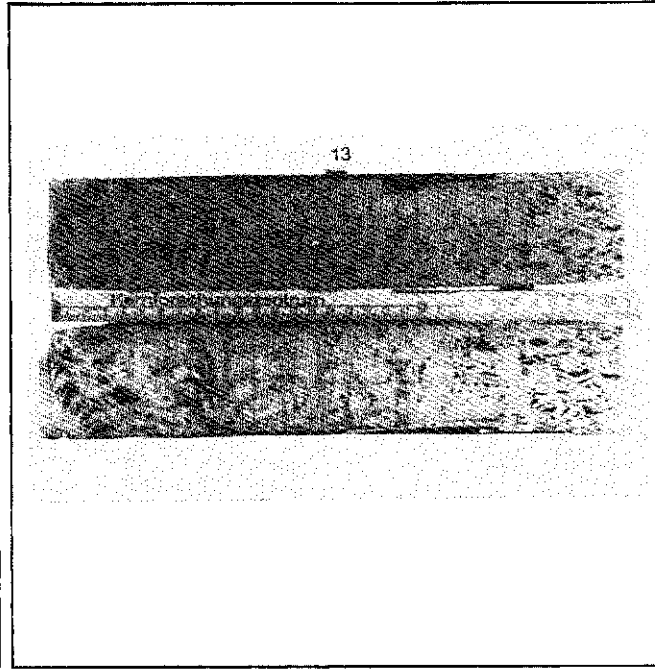
Bild 7



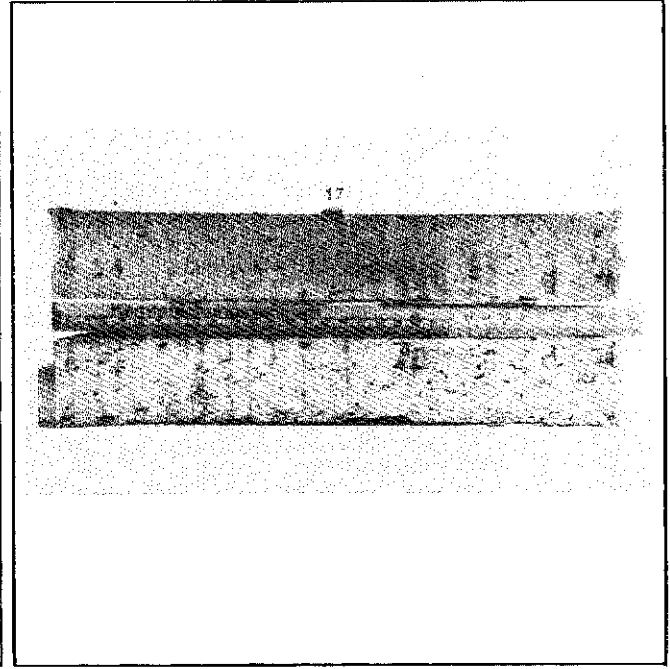
Konzept einer mit H+S-Abfall-Pellets gefüllten COGEMA-Kokille



**Pellet aus
kompaktierten
Zry-4-Hülsen**



**Pellet aus
kompaktiertem
H+S-Material**

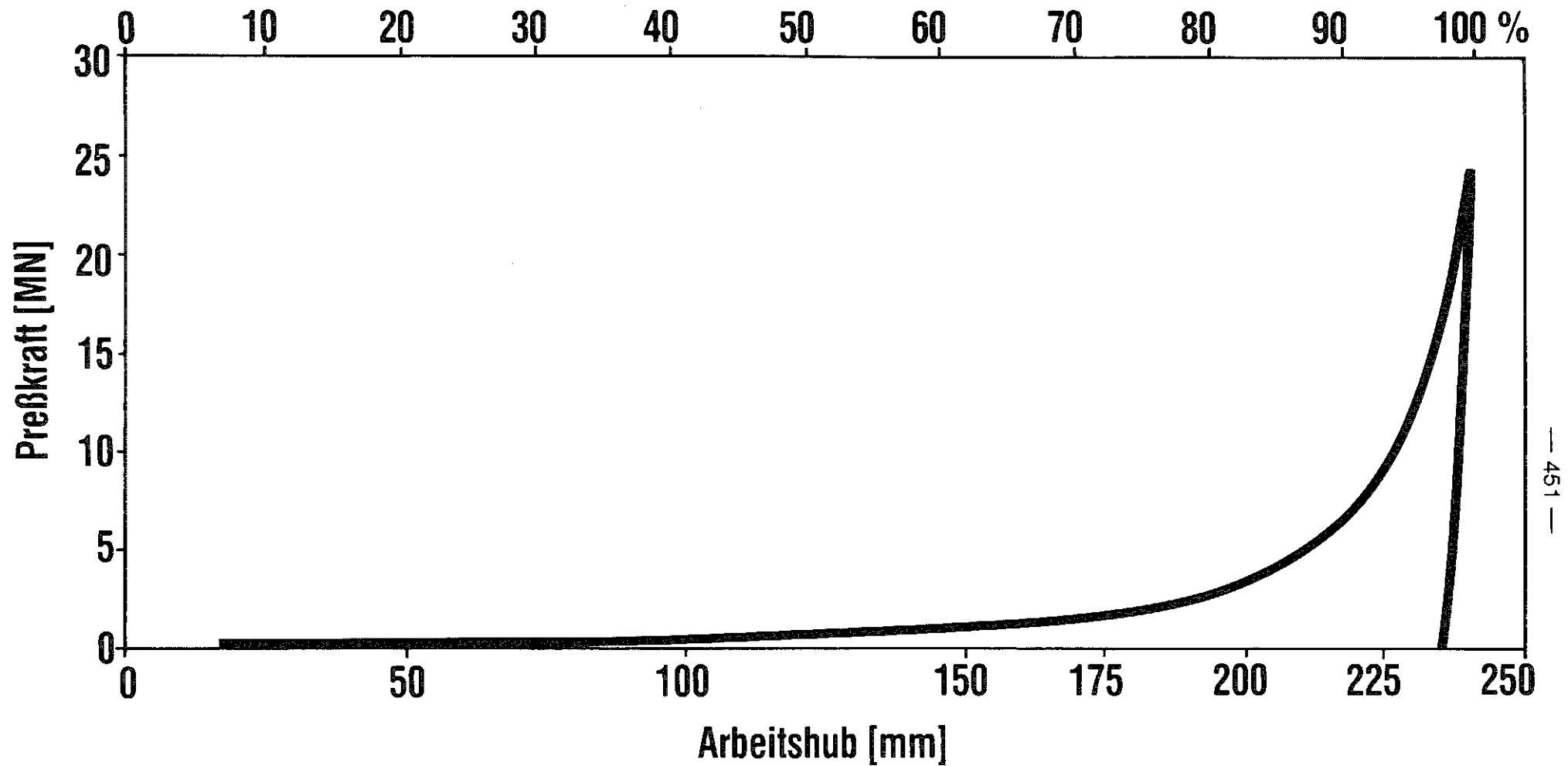


**Pellet aus
kompaktierten
St-55-Hülsen**

BILD 8



Pellet-Längsschnitte



— 451 —

Bild 9



Kraft-Weg-Diagramm beim Pressen von Hülseprodukten

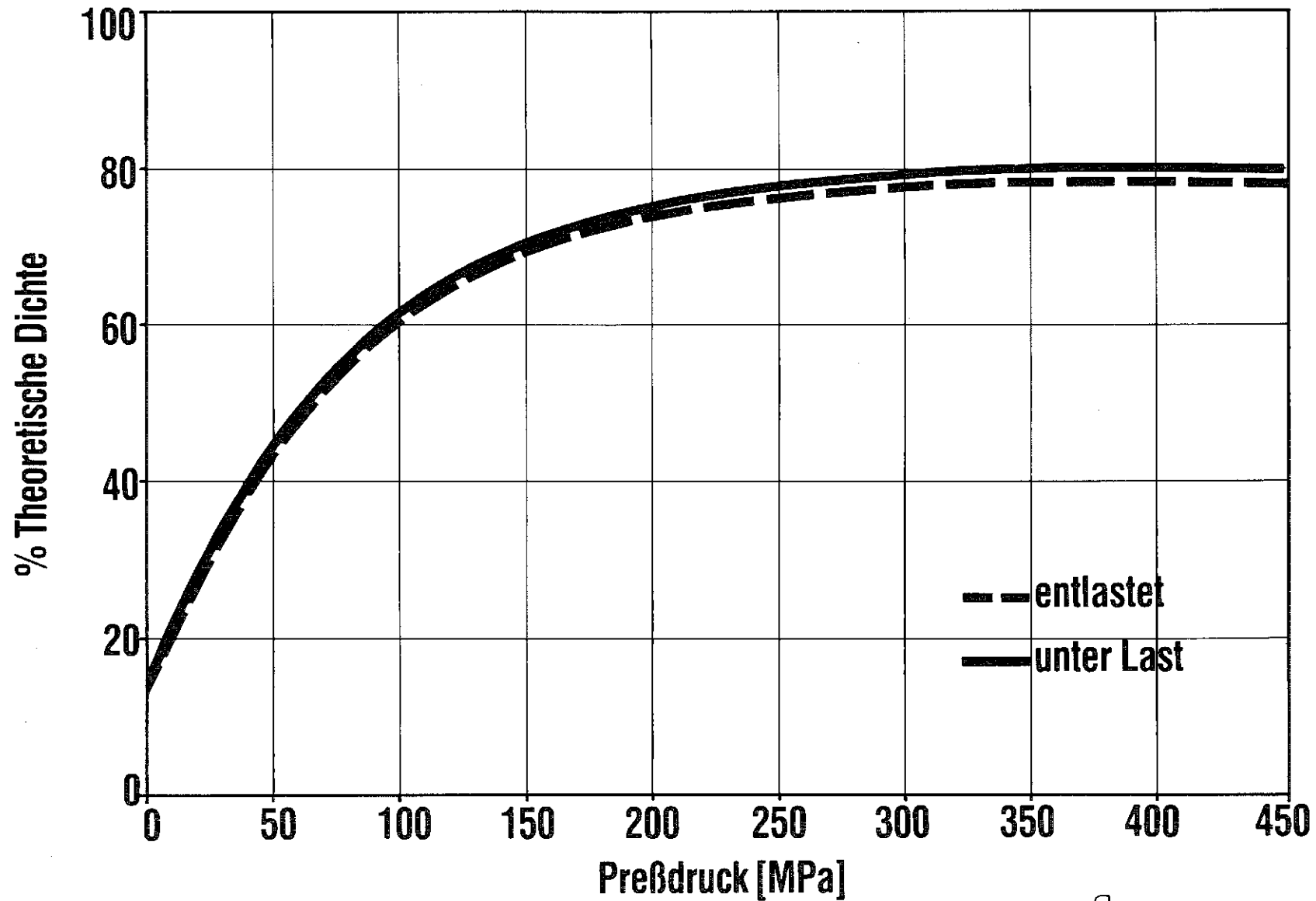


Bild 10

kfk

Dichtezunahme beim Pressen von Zircaloy-Hülsen-Schüttungen

Pulvertechnologischer Verglasung von hochradioaktivem Abfall aus der LWR- und SBR- Wiederaufarbeitung

S. Gahlert¹, G. Ondracek²

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Material- und Festkörperforschung

Sinterglas wurde als alternatives Abfallprodukt für hochradioaktiven Abfall (HLW) und mittelaktiven Abfall (FKS) aus der LWR- und SBR-Wiederaufarbeitung entwickelt. Zunächst wurde unter Verwendung der ursprünglich zum Schmelzen verwendeten Glasfritte VG 98/12 (Guber et al.) die Technologie zur Fixierung von LWR-Abfall (HLW und FKS, vgl. Ondracek und Toscano) inaktiv bis zu 30 cm \varnothing demonstriert. Anschließend wurde zur Fixierung von SBR-HLW eine Glasoptimierung bezüglich Sintereigenschaften und Auslaugbeständigkeit durchgeführt.

1. Einleitung

Bei der schmelztechnologischen Verglasung von hochradioaktivem Abfall sind Temperaturen zwischen 1400 und 1500 K erforderlich, wodurch hohe Abdampfverluste entstehen können. Gleichzeitig wird die Wahl der Glaszusammensetzung durch die Viskosität der Schmelze und durch Löslichkeitsgrenzen einzelner Abfallbestandteile, wie z.B. Mo, eingeschränkt. Um diese Probleme zu vermeiden, wurden simulierte LWR- und SBR-Abfälle in Sinterglas fixiert. Wegen der Vorteile bei der Handhabung wurde dabei das einaxiale Heißpressen (in-can) in stapelbaren Edelstahlkokillen, die gleichzeitig als Behälter für die Endlagerung dienen können, realisiert (vgl. Ondracek und Toscano).

2. Ausgangsstoffe

Die verwendeten inaktiven HLW-Simulate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹ c/o Patentanwälte Westphal, Mussnug und Buchner, VS-Villingen.

² c/o Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen.

Tab. 1: Simulatzusammensetzung und WA-Parameter von LWR- und SBR-Abfall (HLW-Konz. 428 l/t_{SM}; Elemente mit Anteilen <1 Gew.% vernachlässigt).

	LWR	SBR
	[g/l]	[g/l]
Ba	4,96	2,85
Ce ^{a,e}	11,86	11,82
Cr ^b	1,05	2,34 ^c
Cs	6,62	8,25
Fe ^b	4,03	4,67 ^c
La	3,55	2,45
Mo ^{d,e}	13,18	8,28
Nd	11,51	7,06
Pd ^{e,f}	5,71	6,45
Pr	3,32	2,38
Rb	0,91	0,45
Ru ^e	6,30	6,50
Sm	2,52	1,82
Sr	2,16	1,02
Te ^e	1,67	1,22
Y	1,23	0,54
Zr ^{e,g}	14,67	5,47
Brennelemente	70% DWR Typ Biblis, 30% SWR Typ 8x8, 10% MOX-Ant.	inneres Core 82 BE (Magnox) und 24 BE (LWR-Pu); äußeres Core 90 BE (LWR-Pu)
Anreicherung	3,5% ²³⁵ U (U-BE) 3,3% Pu _{fiss} (MOX-BE)	Magnox-Pu-Vektor (0,3/74,6/21,5/ 2,6/1,0 Gew.); LWR-Pu-Vektor (0,9/64,7/24,4/6,4/3,6 Gew.)
Abbrand	40 GWd/t _{SM}	Core 57,4; Ax. Blanket 1,95; ge- wicht. Durchschnitt ~30,4 GWd/t _{SM}
U/Pu-Verluste	0,5%	0,5%
Kühlzeit v. WA	7 a	1 a (+ 6 a nach WA)

^aDie Aktiniden werden durch Ce simuliert ^bKorrosionsprodukt ^cgeschätzt
^denthält auch Tc-Anteil ^eenthält auch FKS-Anteil ^fenthält auch Rh-
Anteil ^genthält auch Korrosionsproduktanteil.

In diesen HLW-Simulaten ist der FKS-Anteil enthalten, es handelt sich also um eine gemeinsame Fixierung von HLW/FKS. Das LWR-Simulat basiert auf den Planungsgrundlagen der DWK für die WA 350 und den Erfahrungen der WAK Karlsruhe (Stand 10/1982); das SBR-Simulat auf KORIGEN-Rechnungen für den SNR-300 (Wiese), wobei von einer gemeinsamen Wiederaufarbeitung von Core und axialem Blanket ausgegangen wurde. Die Simulate wurden durch Auflösen der Nitrate bzw. Oxide in Wasser bzw. Salpetersäure hergestellt. Die Simulatlösungen wurden auf den Feststoffgehalt gemäß Tab. 1 und auf eine Salpetersäurekonzentration von etwa 5 mol/l eingestellt.

Einige wichtige Daten der verwendeten Glasfritten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. SG7 weist einen gegenüber VG98/12 deutlich erhöhten SiO₂-Gehalt und Al₂O₃-Gehalt auf, dagegen wurde der Na₂O-Gehalt erheblich gesenkt.

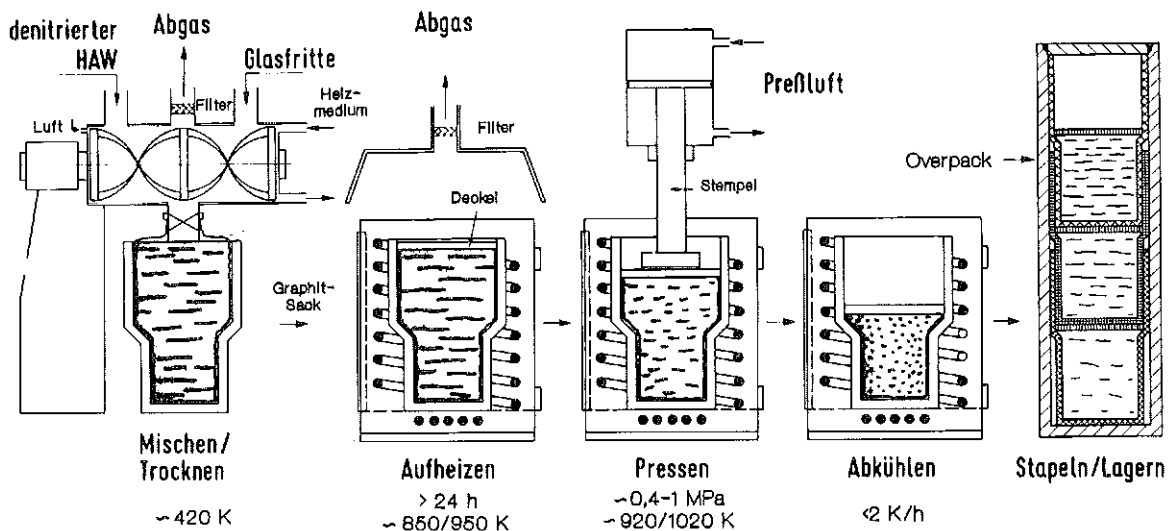
Tab. 2: Charakteristische Daten der Glasfritten VG98/12 und SG7.

	VG98/12		SG7	
Chemische Soll-Zusammensetzung	[Gew.%]	[Mol.%]	[Gew.%]	[Mol.%]
Al ₂ O ₃	2,6	1,6	8,6	5,3
B ₂ O ₃	12,4	10,8	8,3	7,5
CaO	4,1	4,5	2,7	3,0
MgO	2,1	3,2	1,0	1,5
Na ₂ O	17,5	17,3	7,4	7,5
SiO ₂	56,7	59,0	72,0	75,2
TiO ₂	4,6	3,6	-	-
Dichte [kgm ⁻³]	2554		2375	
Feinanteil (<1 µm) [%]	9,9		7,7	
Median der Partikelgröße [µm]	5,5		7,7	
Transformations-temperatur [K]	810		840	

3. Technologie

Nachdem die Prozeßparameter durch Laboruntersuchungen bestimmt waren, wurde eine inaktive Anlage aufgebaut, um die Herstellung von Produkten bis zu 30 cm \varnothing zu demonstrieren. Der Verfahrensablauf zur Herstellung von Produkten technischer Größe in dieser Anlage ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

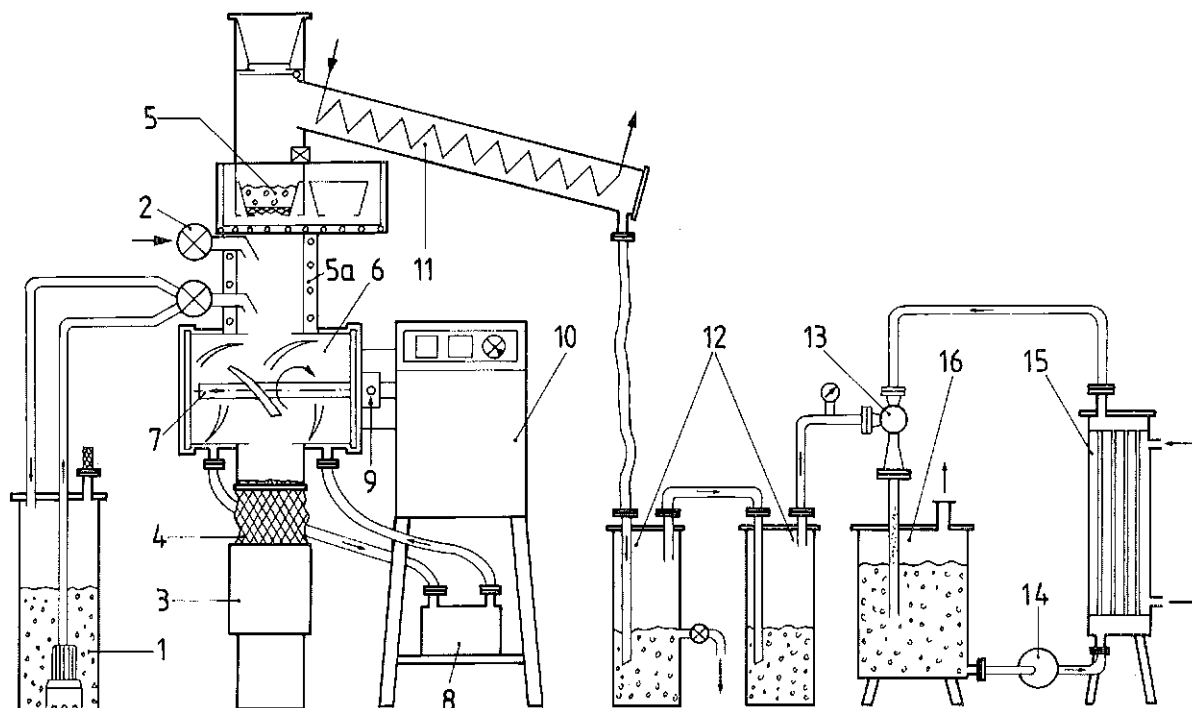
Abb. 1: Verfahrensschema zur Herstellung von HLW-Sinterglasprodukten durch einaxiales Drucksintern (in-can).



Nach der Denitrierung mit ~40 Vol.% Formaldehyd wird die HLW-Simulatlösung zusammen mit der gewünschten Menge an Glasfritte in einen heizbaren Mischer gefördert. Abb. 2 zeigt die Anlage zum Trocknen und Mischen von HLW und Glasfritte. Sie besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:

- Mischer mit Antrieb und Steuereinheit
- Filter und Kondensator
- Einheit zur Unterdruckerzeugung.

Abb. 2: Anlage zum Trocknen und Mischen von HLW und Glasfritte (nicht maßstabgerecht).



- | | |
|--|--|
| 1 HLLW-Vorlagebehälter mit Pumpe | 10 Mischerantrieb mit Getriebe und Steuerung |
| 2 Frittenezuführung | 11 Kondensator |
| 3 Edelstahlkokille | 12 Wäscher mit verdünnter HNO_3 bzw. H_2O |
| 4 Graphitfasersack | 13 Wasserstrahlpumpe |
| 5 Filter mit Glasperlen-schüttung, auswechselbar | 14 Kreislumpumpe |
| 5a Filterbeheizung | 15 Wärmetauscher |
| 6 Mischtrommel | 16 Auffangbehälter |
| 7 Mischwerkzeug, auswechselbar | |
| 8 Ölthermostat | |
| 9 Graphit-Labyrinth-Lager mit Druckluftzufuhr | |

Zur Vermeidung von Kontamination und zur Beschleunigung des Trocknungsprozesses, wird der Mischer durch eine im Kreislauf arbeitende Wasserstrahlpumpe auf einem Unterdruck von etwa 2000 Pa gehalten. Durch die Zufuhr von Luft mit ~ 200 l/h wird die gewünschte Oxidationsstufe der Mischung eingehalten. Zur Rückhaltung von Stäuben wurde ein einfaches Filter entwickelt. Die Glaskügelchen im Siebeinsatz des Filters gewährleisten eine gute Rückhaltewirkung durch Sieb- und Adsorptionseffekte. Bei Bedarf können die Glaskügelchen, die die gleiche Zusammensetzung wie die Glasfritte besitzen, direkt in den Mischer abgelassen werden, wodurch die

Entstehung von Sekundärabfall vermieden wird. Dem Filter sind zwei Wäscher mit verdünnter HNO_3 bzw. Wasser nachgeschaltet. Diese Anordnung begrenzt die Kontamination der Waschsäulen mit HLW-Bestandteilen auf wenige ppm. Die Mischung und Trocknung erfolgt batchweise mit maximal etwa 32 kg (Mischdauer ~12 bis 16 Stunden). Das Ölbad wird dabei auf ~420 K gehalten; die Temperatur des Mischguts steigt zum Ende der Mischzeit von ursprünglich 380 K auf ~410 K an. Die so hergestellten Pulvermischungen sind homogen, agglomeratfrei und lassen sich gut drucksintern.

Zum Ende der Mischzeit wird die Pulvermischung direkt in Edelstahlbehälter abgelassen. Diese Edelstahlbehälter können unmittelbar als Behälter zur Endlagerung verwendet werden. Sie sind stufenförmig ausgebildet, und sind somit unter Ausnutzung der bei der Verdichtung entstehenden Hohlräume zu beliebigen Höhen stapelbar. Eine Auskleidung der Behälter mit Graphitfasersäcken, die direkt an den Mischeraußlaß angekoppelt werden können, verhindert Staubbildung während des Füllvorganges. Gleichzeitig werden durch die Graphitfaserauskleidung die Wandreibung beim späteren Drucksintervorgang herabgesetzt und Unterschiede zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Edelstahl und Glas kompensiert. Im Anschluß an den Füllvorgang werden die Behälter in konventionelle elektrische Öfen überführt zur Kalzinierung und zum Drucksintern nach dem folgenden Programm:

- Aufheizung auf 850 K (VG98/12-LWR) bzw. 950 K (SG7-SBR) an Luft; Heizrate 5 K/min
- mindestens 24 h Kalzination bei 850 K (VG98/12-LWR) bzw. 950 K (SG7-SBR)
- Aufheizung auf 920 K (VG98/12-LWR) bzw. 1020 K (SG7-SBR); Heizrate 1 K/min
- Druckaufgabe (~0,4 bis 1,0 MPa); ~4 bis 6 h Drucksintern, bis die Verdichtung beendet ist
- langsame Abkühlung (<2 K/h zur Erzielung rißarmer Produkte).

Die während der Aufheiz- und Kalzinationsphase entweichenden Gase (überwiegend NO_x und Wasser) wurden wegen Platzmangels keiner Abgaswäsche unterzogen, sondern direkt der Laborabluft zugeleitet. Die Endprodukte sind praktisch nitratfrei, wie die chemische Analyse eines drucksinterten Produktes von 19 cm Durchmesser ergab (Nitratgehalt 0,05 Gew.%). Zur Erhöhung des Durchsatzes wurden 4 Öfen auf einem Drehteller

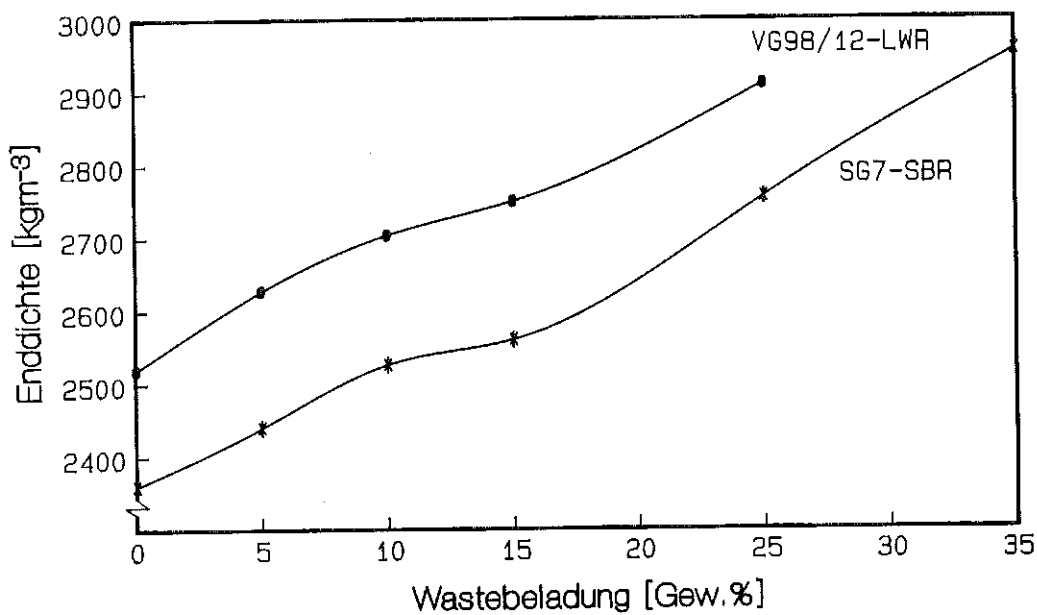
aufgebaut, die parallel betrieben werden können: Während die erste Kokille vorgeheizt wird, wird die zweite kalziniert, die dritte druckgesintert und die vierte abgekühlt. Bei der Verwendung von aktivem Abfall wird der Nitraterfall und die Wasserabgabe durch den Einfluß der Gammastrahlung vermutlich beschleunigt werden, die nötigen Kalzinationszeiten also möglicherweise verkürzt sein. Zur Erzeugung des Druckes wurde eine einfache pneumatische Presse verwendet, die eine maximale Preßkraft von etwa 5 t ermöglicht (dies entspricht $\sim 0,7$ MPa bei 30 cm Probendurchmesser). Beim Drucksintern von Proben mit 19 cm Durchmesser zeigte sich, daß Druckerhöhungen nicht zu höheren Enddichten führen, sondern lediglich zu geringen Verkürzungen der Drucksinterzeiten. Nach diesem Verfahren wurden hochdichte Produkte hergestellt, die weitgehend makroskopisch homogen sind (vgl. Abb. 3).

Abb. 3: Stapelbares Sinterglasprodukt VG98/12-10LWR (\varnothing 30 cm) in Edelstahlkokille (920 K, 0,7 MPa).



Der Einfluß der Abfallbeladung auf die Enddichte ist in Abb. 4 wiedergegeben; die gezeigten Dichten entsprechen Porositäten von weniger als 5 %. Nach dem Drucksintern können die Behälter ineinander gestapelt und verschweißt werden oder in ein zusätzliches Overpack eingebracht werden, wie es in Abb. 1 angedeutet ist.

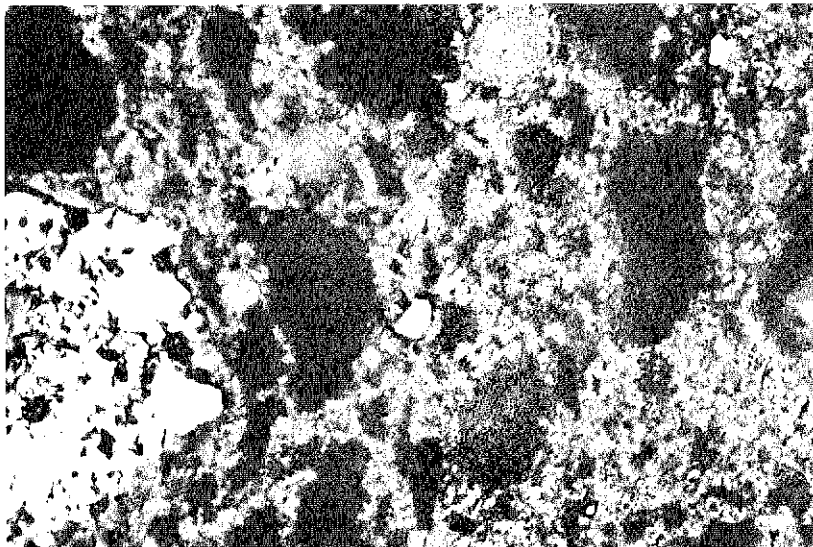
Abb. 4: Einfluß der Simulatbeladung auf die Enddichte von Sinterglasprodukten.



4. Gefügestruktur und Eigenschaften der Produkte

Im Gegensatz zu erschmolzenen Borosilikatgläsern sind bei druckgesinterten Mischungen aus HLW oder FKS und Glas die meisten Abfallelemente nicht in der Glasmatrix gelöst. Da der flüssige Zustand vermieden wird, werden die Abfallpartikel vielmehr heterogen in der Glasmatrix eingeschlossen. Allerdings diffundieren trotz der niedrigen Temperaturen auch einige Elemente in die Glasmatrix (z.B. Cäsium) oder reagieren mit anderen Elementen. Abb. 5 zeigt ein typisches Gefüge mit Edelmetalleinschlüssen und fein verteilten Abfallpartikeln zwischen größeren Glaspartikeln.

Abb. 5: Gefüge eines SG7-Sinterglasproduktes mit 25 Gew.% SBR-HLW-Beladung.



— 20 μm

Grundsätzlich hängen die Eigenschaften von Abfallgläsern kaum von der Herstelltechnologie (Schmelzen oder Sintern) ab. Wegen der Vermeidung des flüssigen Zustands wird jedoch beim Sintern die Verwendung von höherschmelzenden Gläsern ermöglicht, die eine höhere Auslaugbeständigkeit als übliche Borosilikatgläser besitzen. In Tab. 3 sind einige normierte Massenverluste für verschiedene Schmelz- und Sintergläser zusammengestellt, die durch MCC-Tests in Wasser (28 Tage, 363 K) bestimmt wurden. Bei dem Schmelzglas GP 98/12.2 und dem Sinterglas VG98/12-15LWR handelt es sich um Gläser mit sehr ähnlicher Zusammensetzung. Zusätzlich sind zum Vergleich aus der Literatur entnommene normierte Massenverluste für das amerikanische Referenzglas PNL 76-68 dargestellt. Während die Schmelzgläser und das Sinterglas VG98/12-15LWR (15 Gew.% LWR-HLW-Beladung) im gleichen Bereich liegen, besitzt das Sinterglas SG7-15SBR (15 Gew.% SBR-HLW-Beladung) eine wesentlich bessere Auslaugbeständigkeit.

Tab. 3: Normierte Massenverluste (MCC-1, H₂O, 363 K, 28 d) von Schmelzgläsern PNL 76-68 (Pederson et al.) bzw. GP 98/12.2 (Weisenburger) und Sintergläsern VG98/12-15LWR bzw. SG7-15SBR (n.e.: nicht erhältlich).

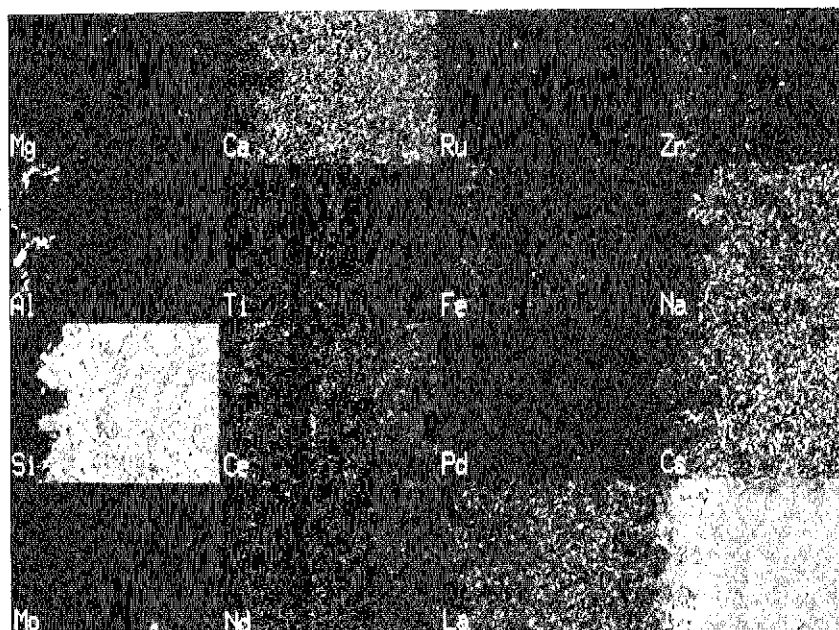
Normierter Massenverlust [gm ⁻²]				
Element	PNL 76-68	GP 98/12.2	VG98/12-15LWR	SG7-15SBR
Si	~17	17,8	19,7	1,3
Na	~25	24,3	28,0	4,5
B	~30	n.e.	26,9	1,9
Mo	~31	15,0	5,9	<2
Cs	~32	19,3	21,0	2,5
Sr	n.e.	8,8	6,6	<3

Dieses Verhalten wurde auch durch Soxhlet-Tests bei 373 K bis zu 84 Tagen, durch MCC-1-Tests bei 363 K in Wasser und quinärer Salzlauge bis zu 56 Tagen und in Autoklaven-Tests (473 K, 1 MPa, Wasser und quinäre Salzlauge) bestätigt.

Von einigen ausgelaugten Proben wurden Querschliffe mit EDAX auf die Verteilung der Elemente untersucht. In Abb. 6 sind zahlreiche Elementverteilungen zusammen mit dem Sekundärelektronenbild (rechte untere Ecke) dargestellt. Natrium, Silizium, und teilweise Calcium sind deutlich aus der Reaktionszone ausgelaugt. Die meisten anderen Elemente bleiben in der Glasmatrix eingeschlossen und werden kaum angegriffen, während einige Elemente in der Reaktionszone angereichert werden (z.B. Zirkon). Ein selektiver Angriff auf einzelne Abfallelemente bzw. -Phasen war auch bei keiner anderen Auslaugprobe feststellbar. Damit ist die Rückhaltewirkung der Glasmatrix für die Abfallelemente in Sintergläsern demonstriert. Die pulvertechnologische Verglasung führt somit zu qualitativ hochwertigen Produkten mit hoher Auslaugbeständigkeit.

Abb. 6:

Querschliff durch ein SG7-Produkt mit 15 Gew.% SBR-HLW-Beladung nach Autoklaventest (14 d; 473 K; H₂O). Elementverteilungen mit EDAX und Sekundärelektronenbild in rechter unterer Ecke.



5. Zusammenfassung

Während (simulierter) HLW zunächst denitriert wird, wird (simulierter) FKS direkt mit Glasfritte gemischt und in einem ölbeheizten Mischer getrocknet. Nach Kalzinierung innerhalb der Edelstahlkokille bei 850 bzw. 950 K (je nach Glas- und Abfallart), wird die Mischung mehrere Stunden bei 920 bzw. 1020 K und Drücken zwischen 0,4 und 1,0 MPa druckgesintert. Durch die niedrige Prozeßtemperatur und die Vermeidung des flüssigen Zustands werden (I) die Abdampfverluste gesenkt (II) Segregationen und Korrosionsprobleme vermieden (III) die Abhängigkeit der Produkteigenschaften von Veränderungen der Abfallzusammensetzung und -beladung reduziert (IV) die Verwendung von höherschmelzenden Gläsern mit höherer Auslaugbeständigkeit ermöglicht. Das Verfahren ist bisher inaktiv bis zu 30 cm ϕ demonstriert; zur Anwendung im heißen Betrieb sind ggf. noch Anpassungsmaßnahmen erforderlich.

6. Literatur

- W. Guber et al., 1979, KfK 2721.
 G. Ondracek, E.H. Toscano, 1984, J. Nucl. Mat. 124, 75.
 L.R. Pederson et al., 1983, Nucl. Technol. 62/2, 151.
 S. Weisenburger, 1985, in: KfK 3886, 11.
 H.W. Wiese, KfK, private Mitteilung.