



KfK 2519  
Dezember 1977

# Jahresbericht 1976

H. Krause  
Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

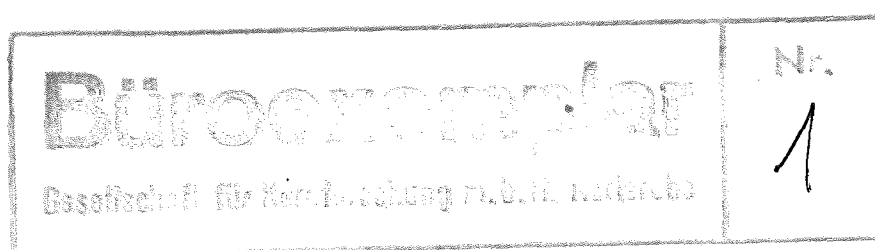
KFK - 2519

PWA - 43/77

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Jahresbericht 1976

H. Krause



Gesellschaft für Kernforschung mbH  
Karlsruhe



## Zusammenfassung

In dem vorliegenden Bericht wird ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA) im Jahr 1976 gegeben.

Wie in den beiden letzten Jahren bildeten die Laboruntersuchungen, verfahrenstechnische und fernbedienungstechnische Versuche zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Borosilikatgläsern einen Schwerpunkt der Arbeiten.

Weitere Arbeiten richteten sich auf die Behandlung und Verfestigung mittelaktiver Abfallösungen, auf kerntechnische Fragen der Endlagerung radioaktiver Rückstände in Salzformationen und auf die Migration von Aktiniden in Böden.

## Abstract

Annual Report 1976

This report is a review over the results of the R + D work of the Waste Management Research Department (ABRA) in 1976.

As in the two past years the main objectives were laboratory experiments, process development and remote handling experiments on the solidification of the high active waste liquids in a borosilicate glass.

Further work was aimed at the treatment and solidification of medium active waste solutions, the aspects of nuclear technology regarding the final disposal of solidified radioactive materials in salt formations and the migration of actinides in soils.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	<u>Seite</u>
Einleitung und Zusammenfassung H. Krause	1
Introduction and Summary H. Krause	5
Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in der Borosilikatglasmatrix J. Saidl, P. Daruschy, F. Pürstinger, M. Wichmann	9
Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in der Borosilikatmatrix - Hochaktive Laborunter- suchungen W. Guber, W. Müller, H. Kment, W. Hild	17
Spezielle Probleme der HAW-Verfestigung in einer Glasmatrix W. Guber, J. Saidl	31
Verflüchtigung von Spaltproduktelementen während des Verfestigungsprozesses der HAW - Lösungen W. Guber, N.K. Ghattas, J. Saidl	45
Verfestigung von Aktinidenkonzentraten K. Scheffler, W. Kuch, U. Riege	56
Fernbedienungstechniken zu VERA: Handhabungen am Endlagerbehälter (Kokillenhandling) D. Siemel, W. Krill, B. Schöffler	66
Fixierung von mittelaktiven Abfallösungen (MAW) in anorganischer Matrix L. Kahl, W. Bähr, G. Eden, K. Haselwander, M. Hussain, Ch. Lienert	80

	<u>Seite</u>
Denitrierung von simulierten, mittelaktiven Abfallösungen in einer halbtechnischen Anlage M. Kelm, W. Bähr, S. Drobnik, H. Hein, W. Kaupel, N. Kerner, F. Leingang	90
Behandlung von organischen Abfallösungen W. Ruth	97
Fixierung im Bitumen W. Kluger, W. Hild, H.E. John, S. Kowa	104
In-line Messung der Konvergenz eines beheizten Bohrlochs E. Korthaus, P. Donath	113
Bedingungen für die Versuchseinlagerung von mittelradioaktiven Abfällen in die Kammer 8a der 511 m - Sohle des Salzbergwerkes Asse W. Bechthold	120
Untersuchungen zur Wärmeentwicklung aus spalt- produktthaltigen mittelaktiven Zementprodukten bei der Einlagerung in einer Prototyp-Kaverne E. Smailos	125
Geo-Hydrologische Kriterien der Tiefenversenkung tritiumhaltiger Abwässer A.T. Jakubick	135

## Einleitung

H. Krause

In dem vorliegenden Bericht wird ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA) im Jahr 1976 gegeben.

Wie in den beiden letzten Jahren bildeten die Laboruntersuchungen, verfahrenstechnische und fernbedienungstechnische Versuche zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Borosilikatgläsern einen Schwerpunkt der Arbeiten.

Weitere Arbeiten richteten sich auf die Behandlung und Verfestigung mittelaktiver Abfalllösungen, auf kerntechnische Fragen der Endlagerung radioaktiver Rückstände in Salzformationen und auf die Migration von Aktiniden in Böden.

Im Jahr 1976 wurden weitere hochaktive Glasproben mit einer Gesamtaktivität an Spaltprodukten von 1000 Ci und einer max. Aktivitätskonzentration von 4600 Ci/Liter im Labormaßstab hergestellt. An den fertigen Produkten wurde eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen. Sie zeigten u.a. eine gute Glasqualität und eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Radionuklide.

Untersuchungen über die Aktivitätsverluste bei der Spaltproduktverglasung zeigten Werte in der Größenordnung von  $10^{-3}\%$  beim Denitrieren, die vermutlich durch Aerosolbildung verursacht sind. Die Werte beim Schmelzen liegen bei den nicht flüchtigen Radionuklidenum 1-2 Größenordnungen höher, für flüchtige Isotope wie Caesium oder Jod deutlich darüber.

Die bereits im Jahr 1975 hergestellten Gläser mit hohem Gehalten an  $^{242}\text{Cm}$  (2,5 Ci/g) haben inzwischen eine  $\alpha$ -Dosis von  $2 \cdot 10^{18}$  Zerfällen pro Gramm Glas akkumuliert. Die weiter fortgesetzten Untersuchungen zeigten keine nennenswerte Verminderung der Produktqualität.



Im Sommer 1976 wurde eine elektrodenbeheizte keramische Glasschmelzanlage mit einem separat beheizten Oberteil aufgebaut und in Betrieb genommen. In dieser Anlage wird die mit feingemahlener Glasfritte versetzte simulierte HAW-Lösung durch eine Düse versprüht. Die Strahlungswärme von der etwa 1000°C heißen Wand des Oberofens und der Glasschmelze trocknet die feinen Tropfen auf dem Weg zur Schmelzbadoberfläche, wo die Trockenrückstände eingeschmolzen werden. Die Anlage war 400 Stunden in Betrieb, wobei ca. 6.8 m<sup>3</sup> simulierter HAW zu 1.400 kg Glas (22 Kokillen) eingeschmolzen wurden. Insgesamt wurde die Schmelzanlage 2100 h ohne Feed-Dosierung auf abgesenkter Temperatur von 850°C gehalten.

Weiterhin wurde ein Versuchsstand zum fernbedienten Verschweißen der mit Glas gefüllten Edelstahlzylinder (Glaskokillen) konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Schweißversuche lieferten sehr gute Ergebnisse. Versuchsanlagen zur Prüfung der Dichtheit und Maßhaltigkeit der Glaskokillen wurden konzipiert und in Auftrag gegeben.

Die Versuche zur Abtrennung der Hauptmenge der Spaltprodukte und Aktiniden aus mittelaktiven Abfallösungen durch chemische Verfahren wurden fortgesetzt. An neuen simulierten Lösungen wurden Dekontaminationsfaktoren von einigen 100 bis >1000 erzielt. Unter den bisher untersuchten anorganischen Ionenaustauschern erwies sich Filtrolit zur Abtrennung von Caesium am besten geeignet.

Die früher im Labor und in einer Glasapparatur von 50 l durchgeführten Versuche zur Denitrierung salpetersaurer Lösungen wurden in einer Stahlapparatur mit Chargen von jeweils 200 l überprüft. Wesentliche Unterschiede in den Ergebnissen konnten dabei nicht festgestellt werden. Weitere Versuche zeigten, daß höhere Gehalte an NaNO<sub>3</sub> zu niedrigeren Restgehalten an HNO<sub>3</sub> (< 0,05 Mol · l<sup>-1</sup>), unterstöchiometrische Mengen an Ameisensäure zu erhöhten NO-Gehalten im Abgas führen. Wirtschaftlich-

keitsbetrachtungen zeigten, daß die Denitrierung bereits bei Salpetersäuregehalten  $> 0,5 \text{ Mol/l}$  wirtschaftlich ist und ein kontinuierlicher Prozess sich allerdings erst bei Durchsätzen  $> 2000 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  lohnt.

Die Versuche zur Trennung von Kerosin und Tributylphosphat (TBP) wurden in zwei hintereinander geschalteten, kontinuierlich arbeitenden Pot-Mischabsetzern fortgesetzt. Die Trennung beruht auf der Bildung einer Adduktverbindung von TBP und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , die nach der Abtrennung vom Kerosin durch Zugabe von Wasser wieder zerlegt wird. Die kontinuierlichen Versuche wurden unter verschiedenen Randbedingungen über längere Zeiträume durchgeführt.

Feuertests zeigten, daß in Bitumen fixierte Abfälle nach Einschluß in Betonbehältern auch durch heftige Feuer weder in Brand gesetzt noch geschädigt werden. Durch Wasserstoffexplosionen können Bitumenprodukte nicht in Brand gesetzt werden. Die Auslaugbeständigkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Bitumenprodukten konnte durch eine einfache chemische Vorbehandlung erheblich verbessert werden. Durch Umhüllung mit einer dünnen Schicht aus reinem Bitumen läßt sich die Auslaugbeständigkeit von Bitumenprodukten um mehrere Größenordnungen verbessern.

Im Zusammenhang mit Sicherheitsuntersuchungen zur Endlagerung r.a. Abfälle in einer Prototyp-Salzkaue wurden die Maximaltemperaturen berechnet, die bei der Einlagerung betonfixierter Abfälle entstehen können. Sie zeigten u.a., daß bei der vorgegebenen Geometrie Abfälle mit einem Gehalt von  $1 \text{ Ci/l}$  an  $2\alpha$  alten Spaltprodukten noch keine unzulässig hohen Temperaturen ergeben würden.

Es ist vorgesehen, hochaktive Abfälle in der ersten Versuchsphase in rückholbarer Form einzulagern. Hierfür ist die Kenntnis der Konvergenz der vertikalen Lagerbohrlöcher unter den zu erwartenden höheren Temperaturen erforderlich. Zu ihrer Messung wurde ein Verfahren entwickelt, das auf der Bestimmung

der elektrischen Kapazität zwischen zwei konzentrisch im Bohrloch angeordneten Elektroden beruht, wobei die äußere Elektrode an der Bohrlochwand anliegt und deren Konvergenz folgt. Das Verfahren lieferte bereits bei seinem ersten Einsatz gute Ergebnisse und erwies sich auch unter den vorliegenden erschwerten Arbeitsbedingungen als einsatzfähig.

Die Einlagerungsbedingungen für mittelaktive Abfälle im Salzbergwerk Asse II wurden überarbeitet. Als begrenzend für die maximal zulässige Aktivität von in Bitumen fixierten Abfällen erwies sich die Bildung von Radiolysegasen, während sie bei zementfixierten Abfällen in der Auslaugbeständigkeit liegt.

Im Zusammenhang mit der Einleitung von Tritium-Abwässern wurden die damit verbundenen geohydrologischen Fragen näher untersucht.

## Introduction

H. Krause

This report is a review over the results of the R + D work of the Waste Management Research Department (ABRA) in 1976.

As in the two past years the main objectives were laboratory experiments, process development and remote handling experiments on the solidification of the high active waste liquids in a borosilicate glass.

Further work was aimed at the treatment and solidification of medium active waste solutions, the aspects of nuclear technology regarding the final disposal of solidified radioactive materials in salt formations and the migration of actinides in soils.

In 1976 high active glass samples have been prepared in a lab scale equipment. The total activity solidified was about 1000 Ci and the maximum activity concentration in the glass was about 4600 Ci/l. Property tests with these samples showed a good glass quality and a largely even distribution of the radio nuclides.

Experiments on the loss of activity during vitrification showed values of  $10^{-3}\%$  on denitration most probably resulting from the formation of aerosols. The results on melting are higher by one or two orders of magnitude for non volatile nuclides, but even higher for cesium and iodine, which are highly volatile.

Glas samples with a high content of  $^{242}\text{Cm}$  (2,5 ci/g), prepared in 1975, up to now have accumulated an  $\alpha$ -dose mounting up to  $2 \cdot 10^{18}$  desintegration per gram glas. These glass samples show non alterations of their properties worthwhile mentioning.

In summer 1976 a direct heated ceramic melter was installed. Work with it was started using fine glasspowder and a simulated inactive HAW solution, which are both fed to the melter through a nozzle. The toplets are dried by the heat radiating from the molten glass surface and the surface of the upper part of the melter, which can be heated separately. The melter has been run up to now about 400 h at working temperature. In this time  $6.8 \text{ m}^3$  of simulated HAW were molten to 1.400 kg glass. Another 2100 h the melter was kept at standby temperature of  $850^\circ\text{C}$ .

A facility for remote welding of the stainless steel containers, after filling with glass, was designed, installed and tested. Welding results were very good. Leak test equipment and instruments for testing the dimensions of the glass containers was designed and ordered.

The experiments on the separation of the bulk of the fission products and actinides out of MAW solutions by chemical treatment were continued. Decontamination factors are gained between some 100 and  $> 1000$ . Within the inorganic ion exchange materials tested, the "Filtrolit" proved as the most effective with respect to the separation of cesium.

Earlier lab scale and 50 l-scale denitration tests in a glass equipment were continued in a stainless steel apparatus in batches of 200 l each. Essential differences could not be observed. The experiments showed, that higher contents in  $\text{NaNO}_3$  give lower residual concentrations of  $\text{HNO}_3$  ( $< 0,05 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), hypostoechiometric amounts of formic acid lead to somewhat higher contents of NO in the off-gas. A compilation shows, that the denitration process is economic up from acid concentrations of  $> 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  as a batch type process. A continuous working system asks for a throughput of  $> 2000 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  to be economic.

Experiments to separate kerosene and tributylphosphate (TBP) are continued in continuous working pot type mixer-settlers. This process is based on the formation of a compound between TBP and  $H_3PO_4$ , which is decomposed by addition of water after separation from the kerosene. These continuous experiments have been run under various conditions over longer periods.

Fire tests proved, that waste fixed in bitumen and enclosed in concrete containers cannot be damaged or ignited even by very strong fires. Explosions of hydrogen-air-mixtures are not capable of igniting the bitumen-waste-products. The resistance against leaching of  $Na_2SO_4$ -containing bitumen products could be improved by a simple chemical pretreatment. Coating of blocks of these materials with pure bitumen improves the leaching resistance by some orders of magnitude.

In the context of safety evaluations regarding the final disposal of radioactive wastes in a prototype salt cavern, maximum temperatures were calculated, which arise from the disposal of wastes fixed in a concrete matrix. Among others, the calculations show, that at a given geometry of the cavern wastes with an activity concentration up to 1 Ci/l of two years old fission products do not generate unacceptably high temperatures.

It is intended to dispose high active wastes in a retrievable form in the context of the first disposal experiments. This asks for the knowledge of the convergence of the vertical store wells at the temperatures expected. A measuring procedure was developed, based on the determination of the electrical capacity between two concentric electrodes installed in a store well. The outer electrode is fixed to the wall of the well and follows the convergence of it. The procedure gave good results even at the very first tests and proved to be applicable even under the conditions existing in a salt mine.

The conditions for final disposal of MAW in the Asse II salt mine have been reworked. As the limiting phenomenon turned out with respect to activity concentration the formation of radiolysis gas for bituminized wastes and the leaching resistance for wastes fixed in concrete.

For the disposal of tritium containing waters geohydrological problems have been investigated in detail.

## Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in einer Borosilikatglasmatrix

J. Saidl, P. Daruschy, F. Pürstinger, M. Wichmann

### 1. Inaktive Laboruntersuchungen

#### 1.1 Entwicklung und Untersuchung der Glasmatrix

Die zur Verfestigung der hochaktiven Abfälle entwickelten Grundglaszusammensetzungen werden weiter untersucht und nach den Ergebnissen zum Teil modifiziert. Als Bewertungskriterium wurde hauptsächlich die Beständigkeit gegen Phasenbildung und -trennung in den Gläsern bzw. Glasprodukten verfolgt. Ebenso wichtig ist die chemische bzw. hydrolytische Beständigkeit des Glasprodukts, deren Erhöhung allerdings mit Erhöhung der Schmelztemperatur und somit auch der Flüchtigkeit einiger Bestandteile zusammenhängt.

Seit längerer Zeit werden Borosilikatglassystem mit  $TiO_2$  verfolgt und zum Teil interessante Erkenntnisse gewonnen. Einige von uns entwickelte und untersuchte Grundgläser, sind in Tab. 1, Glasprodukte mit 20 Gew.% simulierter HAW-Oxide (LWR/1 bzw. LWR/2a) in der Tab. 2 angegeben. Es ist grundsätzlich nicht möglich, ein hoch aufnahmefähiges und dabei hydrolytisch hoch beständiges Glas herzustellen. Das bisher auch schon im Großmaßstab eingesetzte, verhältnismäßig hochalkalische Grundglas VG 98/1 ist ein Beispiel, daß neben der hohen Aufnahmefähigkeit (bis 22 Gew.% HAW-Oxide + 11 Gew.%  $Gd_2O_3$ ) sehr mittelmäßig hydrolytisch beständiges Grundglas vorliegt. Aus diesem Grund und der allzuhohen Alkalität wegen, die zu hohe elektrische Leitfähigkeit vorgewiesen und dadurch Schwierigkeiten im Elektroschmelzer verursacht hat, wurden Modifizierungen (Alkalitäts-senkung, MgO-Einführung) getroffen. Zur Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit haben Resultate und Erfahrungen aus der Verglasung der Fällschlämme beigetragen.



## 1.2 Grenzkonzentrationen der inkorporierten Substanzen, Phasentrennungen

Die Untersuchung der Grenzkonzentrationen von einigen, die Glasprodukteigenschaften stark beeinflussenden Komponenten schließt an die schon früher durchgeführten Arbeiten an. In den komplizierten Systemen Glas-HAW Oxide, die bis über 40-komponentig sein können, ist eine ganz genaue grundlageforschungsähnliche Untersuchung wegen der riesig großen Menge der Kombinationen im Glasprodukt nicht durchführbar.

Folgende Übersicht informiert über die bisherigen Resultate:

Maximale Aufnahmefähigkeit des VG 98/1 für verschiedene HAW-Oxide (Gew.%):

$U_3O_8$	$ZrO_2$	$CeO_2$	$Gd_2O_3$	$ThO_2$	$MoO_3$	$Cr_2O_3$
15-28	7-13	3,5-7,5	8,5-18	12-20	3,8	4,2
und für Anionen (Gew.%):						
		$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$F^-$		
		1,3	1,1	4,4		

Die maximale Aufnahmefähigkeit des VG 98/1 für verschiedene Kategorien der HAW-Lösungen sind aus der Tab. 3 zu entnehmen.

In den komplizierten Systemen Glas-HAW Oxide sind exakte Aussagen über die Aufnahmekapazität des Systems für eine Komponente zwar auf Grund der Versuchsergebnisse in genau definierte Bedingungen einzeln möglich, ihre Aussagekraft ist für die Praxis jedoch nur beschränkt. Das bedeutet, daß für einzelne Fälle von Änderungen der HAW-Zusammensetzungen jeweils begleitende Versuche zum Betrieb der Verglasungsanlage durchgeführt werden müssen.

## 2. Wärmebilanz der 1WW Verfestigung in Glas

Um eine Vorstellung über den Wärmeverbrauch in der Verfestigungsanlage zu erhalten, wurden einige überschlägige Berechnungen durchgeführt. Dazu wurden empirische Berechnungsformeln

aus der konventionellen Glasherstellung angewandt, die in der Literatur zitiert sind und gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen.

Es wurden folgende Werte berücksichtigt:

- die Wärmetönungen der physikalischen Vorgänge im Glasgemenge (Umwandlungs-, Schmelz-, Lösungs- und Mischwärme)
- die Wärmetönungen der chemischen Reaktionen bezogen auf Raumtemperatur
- der Wärmeinhalt der Reaktionsprodukte von Raumtemperatur bis zur Temperatur der Schmelze (d.h. 1100°C)
- die Verdampfungswärme des Wassers der 1WW Lösung, die spezifische Wärme des Wassers und des Wasserdampfes

Aus Literaturdaten ergibt sich für ein Geräteglas folgende Wärmebilanz (8,9):

- alle Gemengereaktionen inklusive Aufheizwärme (bis zu 1500°C<sup>+</sup>) ..... ~ 54000 Kcal/100 kg Glas
- mit einer mittleren spezifischen Wärme 0,29 Kcal/kg im Bereich 18 - 1500°C<sup>+</sup>) ergibt sich der Wärmeinhalt ..... ~ 43500 Kcal/100 kg Glas
- damit als Unterschied die Reaktionswärme ..... ~ 10500 Kcal/100 kg Glas

+ ) errechnet aus tabellierten Werten.

Überträgt man diesen Wert auf die Verfestigung von 100 kg Glasprodukt aus 80 kg Grundglas und 20 kg 1WW Oxiden in 457 l 1WW Lösung mit 388 l Wasser, so ergibt sich für ein auf 1100°C aufgeheiztes Glasprodukt und eine bei 450°C folgende Wasserverdampfung folgende Abschätzung:

<u>Glasprodukt</u>	-Aufheizwärme (0,29.100.100)	~ 32.000 Kcal/100 kg
	Reaktionswärme	~ 10.500 Kcal/100 kg
		<hr/>
		~ 42.500 Kcal/100 kg
<u>Wasser</u>	-Verdampfungswärme	
	(540 cal/g bei 100°C)	
	für 388 kg H <sub>2</sub> O	~ 210.000 Kcal/100 kg
	spezifische Wärme	
	(0-100°C... 100 cal/g	
	100-500°C.. 200 cal/g)	
	Aufheizwärme für 388 kg H <sub>2</sub> O	~ 116.000 Kcal/100 kg
		<hr/>
		~ 326.000 Kcal/100 kg
Glasprodukt + Wasser		~ 368.000 Kcal/100 kg
		=====

Die Schätzung zeigt, daß von der insgesamt benötigten Wärme nur etwa 12% zur Bildung und Schmelze des Glasproduktes verbraucht wird.

Thermoanalytische Untersuchungen zeigen im Prinzip übereinstimmende Ergebnisse, die im Detail nur von der Art der beteiligten Substanzen (Salzen, Oxide, Glasfritte) abhängig sind.

Literatur:

1. Schwiete, H.E., Ziegler, G.,  
Beitrag zur spezifischen Wärme der Gläser. Glastechnische  
Berichte, 28 (April 1955) S. 137 - 46
  
2. Kröger, C.,  
Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse.  
Glastechnische Berichte, 26 (Juli 1953) S. 202-14

Tabelle 1 :

Grundgläser mit TiO<sub>2</sub> auf Borosilikatbasis (G, M : Gew., Mol. %)  
 (im KFK entwickelt und untersucht)

	VG 38		VG 104		VG 105		VG 98/1		VG 98/2		VG 101		VG 100	
	G	M	G	M	G	M	G	M	G	M	G	M	G	M
SiO <sub>2</sub>	52,5	55,3	52,5	54,9	52,5	54,8	50,5	52,7	51,87	54,71	50,0	52,3	52,5	55,1
TiO <sub>2</sub>	10,0	7,9	10,0	7,9	10,0	7,8	4,2	3,3	8,82	6,96	4,0	3,1	4,0	3,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	1,6	-	-	-	-	1,4	0,9	1,31	0,82	2,0	1,2	1,0	0,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	9,1	12,5	11,3	10,0	9,0	13,6	12,2	14,02	12,71	15,0	13,5	14,0	12,7
CaO	5,0	5,6	5,0	5,6	5,0	5,6	2,8	3,1	2,62	2,97	4,0	4,5	5,0	5,6
Na <sub>2</sub> O	20,0	20,4	20,0	20,3	22,5	22,8	27,5	27,8	21,36	21,82	25,0	25,4	22,4	22,8
Sp.Gew.	2,55		2,64		2,64		2,56		2,61		2,60		2,60	
T <sub>p</sub> <sup>°C</sup>	609		611		596		550		595		565		576	
M <sub>g</sub> <sup>°C</sup>	600		600		587		534		583		552		569	
T <sub>g</sub> <sup>°C</sup>	560		552		529		500		542		516		524	
α(·10 <sup>-6</sup> ) bei 100-400°C	9,26		14,44		10,3		12,9		10,7		11,22		10,75	

Bedingung: Viskosität der Schmelze bei 1000°C < 100 P

Tabelle 2 :

Glasprodukte aus  $\text{TiO}_2$ -haltigen Borosilikatgläsern  
(im KFK entwickelt und untersucht)

	GP 38	GP 98/1	GP 98/2	GP 100	GP 101	GP 104	GP 105
$\text{SiO}_2$	42,0	40,4	41,5	42,0	40,0	42,0	42,0
$\text{TiO}_2$	8,0	3,4	7,1	3,2	3,2	8,0	8,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0	1,1	1,1	0,8	1,6	-	-
$\text{B}_2\text{O}_3$	8,0	10,9	11,2	12,0	12,0	10,0	8,0
CaO	4,0	2,2	2,1	3,0	3,2	4,0	4,0
$\text{Na}_2\text{O}$	16,0	22,0	17,1	18,0	20,0	16,0	18,0
LWR/1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Sp. Gew.	2,77	2,76	2,83	2,81	2,80	2,88	2,88
$T_p$ (°C)	572	529	559	579	551	609	580
$M_g$ (°C)	554	525	542	566	542	591	567
$T_g$ (°C)	521	487	506	526	527	527	493
$\alpha$ ( $\cdot 10^{-6}$ ) 100-400°C	10,86	13,15	9,9	11,2	9,97	11,28	11,83

Bedingung: Viskosität der Schmelze bei 1000°C  $\leq$  100 P

Tabelle 3:

Maximale Aufnahmefähigkeit des VG 98/1 für verschiedene HAW-Kategorien (Gew. %)

HAW (Purex)	HAW+Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Purex)	HAW+Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MAW-Fällschlamm (Purex)	HAW (Thorex)	HEWC	α-Konzentrat
30	25+ 10	20+ 10+ 5	6	20	5

Zeichenerklärung:

- HAW (Purex) : siehe Tab. 3
- HAW (Thorex) : " " 4, S. 28, KFK-2380
- HEWC : high enriched waste concentrate (Eurochemic)
- α-Konzentrate : (5)

Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in einer Borosilikatmatrix - Hochaktive Laboruntersuchungen

W. Guber, W. Müller, H. Kment, W. Hild

Erstes Ziel war die Herstellung von größeren Probenblöcken mit Borosilikatglas bzw. Glaskeramik als Matrix für Spaltprodukttoxide mit möglichst hoher spezifischer Aktivität.

Das zweite Ziel bestand in der Durchführung eines ausgedehnten Nachuntersuchungsprogramms an hochaktiven Borosilikatmatrixproben zur Bestimmung endlagerrelevanter, physikalisch-chemischer Eigenschaften (1).

1. Herstellung von hochaktiven Proben

Im Anschluß an die bereits vorhandenen Proben aus der SBR-HAW-Lösung entsprechend der WAK-Kondition (1) (d.h. ohne Gadoliniumzusatz) wurden Glas- und Glaskeramikprodukte mit einer HAW-Lösung, die bei der Aufarbeitung des LWR-Brennstoffs verschiedener Abbrände und Herkunft entstanden war und nach der Einstellung auf den KEWA-Standard erschmolzen. Dabei wurde der Ausgangslösung ein Gadoliniumsalzanteil zugefügt.

Die hochaktive Spaltproduktlösung stammte aus der IHCH MILLI-Versuchsanlage. Die Tabelle 1 enthält einige Daten dieser HAW-Charge.

Die angelieferte Lösung wurde zunächst im Verhältnis 20 : 1 in der Verdampferstufe der Anlage aufkonzentriert. Die Daten dieser Lösung sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Durch die Anwesenheit eines Bodensatzes in den HAW-Lösungen ist die Entnahme von repräsentativen Proben erschwert. Dadurch ist die Streuung der gewonnenen Meßwerte bedingt.



Tabelle 1 :

HAW - Charge II

1. Brennstoffcharakteristik

Form	Anreicherung (% <sup>235</sup> U)	Abbrand MWd/t	Reaktor	Kühlzeit (a)	Menge (kg)
UO <sub>2</sub>	2,5	18.000	VAK	3,2	5,0
UO <sub>2</sub>	3,1	31.000	KWO	2,7	5,6
UO <sub>2</sub>	3,1	37.000	KWO	2,7	4,9

2. HAW - Eingangsanalyse

Dichte (g/l)	1,13
Trockenrückstand (120°C)(g/l)	10,2
Glührückstand (900°C)(g/l)	5,9
HNO <sub>3</sub> -Gehalt (M/l)	3,7
Gesamt β-Aktivität (Ci/l)	32,5
Gesamt α-Aktivität (Ci/l)	0,422

Tabelle 2 :

Aufkonzentrierte HAW - Lösung

Dichte (g/ml)	1,46
Trockenrückstand (120°C) (g/l)	225,5
Glührückstand (900°C) (g/l)	116,0
Freie HNO <sub>3</sub> -Konzentration (M/l)	12,15
Gesamt β-Aktivität (Ci/l)	637
Gesamt α-Aktivität (Ci/l)	7,64

Tabelle 3 :

Zusammensetzung und Eigenschaften der hochaktiven Proben

	GP 98	VCP 15
Glasfritte ( Gew. % )	70,0	70,0
HAW-Oxide ( Gew. % )	20,0	20,0
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( Gew. % )	10,0	10,0
Dichte ( g/ml )	2,71	3,00
Gesamtaktivität ( Ci/l )	3708	4575
( Ci/kg )	1370	1530
α - Aktivität ( Ci/l )	42	52
β - Aktivität ( Ci/l )	3660	4523
Transformationspunkt (°C)	489	432
Deformationspunkt (°C)	509	471
Erweichungspunkt (°C)	548	479
Thermische Dehnung (1/°C) ( 20 bis 400°C )	18.10 <sup>-6</sup>	13.10 <sup>-6</sup>
Elektrische Leitfähigkeit ( Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	1,58	0,96
Thermische Leistung ( W/l )	16,5	20,3
Soxhlet-Auswaschrates ( dest.H <sub>2</sub> O, 80°C ) (g/cm <sup>2</sup> .d)	3,6.10 <sup>-5</sup>	7,2 . 10 <sup>-5</sup>

Um die Rutheniumverluste des Verfestigungsprozesses herabzusetzen, wurde die aufkonzentrierte HAW-Lösung mit Ameisensäure denitriert. Bei diesem Verfahrensschritt fiel ein Teil der Spaltprodukte (Edelmetalle Ru, Rh, Pd) sowie Eisen aus der Lösung aus. Durch Änderungen an der Denitrierstufe (Rundboden des Denitriergefäßes, große Verdampfungsoberfläche) konnte das Aufschäumen der Lösung und die unerwünschten Ablagerungen in toten Räumen der Anlage vermieden werden.

Die denitrierte Lösung wurde zur Herstellung von zwei Typen von hochaktiven Proben benutzt - Borosilikatglas (GP 98) und Borosilikatglaskeramik (VCP 15). Die genaue Zusammensetzung der Proben und weitere Daten sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

#### Nachuntersuchungen an hochaktiven Borosilikatblöcken

Neben den bereits beschriebenen Untersuchungen (1) sind insbesondere  $\alpha$ - und  $\beta/\gamma$ -autoradiographische Schliffaufnahmen sowie in Ergänzung zu den optischen Mikroskopuntersuchungen die Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen interessant. Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung der fertigen Blöcke ist die makroskopische Aktivitätsverteilung im Block. Diese kann gut mit Hilfe des sogenannten " $\gamma$ -scanning" bestimmt werden. Dabei kann die Messung entweder mit der gesamten  $\gamma$ -Energie oder spezifisch mit der  $\gamma$ -Energie eines Nuklids erfolgen. Es wurde bereits (3) darauf hingewiesen, daß bei der Herstellung der Glasblöcke eventuell eine Segregation des Ce in der Schmelze zu erwarten ist. Führt man eine Messung mit Cs-137 und Ce-144 durch und trägt das Verhältnis der beiden Meßraten als Funktion der Blocklänge auf, so bekommt man eine gute Aussage über die Gleichmäßigkeit der Aktivitätsverteilung im Block. Außerdem gibt das " $\gamma$ -scanning" Auskunft über eventuell im Prüfling vorhandene Inhomogenitäten (Lunker, Risse). Mes-

sungen solcher Art, durchgeführt an beiden Produkten (GP 98 und VCP15), ergaben keine Ansammlung von Ce, sondern eine homogene Aktivitätsverteilung im Block (Abb. 1 zeigt das Cs-137- $\gamma$ -scanning von GP 98 Glasblock). Das Fehlen einer merklichen Makroinhomogenität der Ce-Konzentration im Glasblock kann u.a. durch gutes Durchmischen der Glasschmelze beim Ablassen des Glases in die Kokille erklärt werden.

Die Abb. 2 und 3 zeigen die Autoradiographieaufnahmen der Glas- bzw. Glaskeramikproben. Dabei fällt auf, daß die Glaskeramikproben an manchen Stellen eine deutliche Anreicherung der  $\alpha$ -Strahler (d.h. Actiniden) aufweisen. Dies wird folgendermaßen interpretiert (1):

Die Glaskeramiken bestehen aus einer Anzahl von Mineralphasen, die als Wirtsphasen für bestimmte Elemente dienen. Perovskit ((Ca, Ce, ...) (Ti, Nb, Fe, ...) O<sub>3</sub>), das in der Grundmatrix vertreten ist, bildet bevorzugt eine Wirtsphase für seltene Erden und Actiniden.

Eine weitere Auskunft über die Verteilung einzelner Elemente im Mikrobereich der Glas bzw. Glaskeramikmatrix liefert die Röntgenfluoreszenz im Verbund mit Elektronenmikroskopie. Messungen dieser Art, durchgeführt an früher erstellten Proben (1) zeigen eine gewisse mikroinhomogene Verteilung von Ru und Ce (Abb. 4). Beides ist zu erwarten, da Ru zum Zeitpunkt der Verfestigung, also nach der erfolgten Denitrierung des HAW, in elementarer Form vorliegt und deshalb sich schlecht in das Glas einmischt und Ce, wie bereits erwähnt, eine Tendenz zum Auskristallisieren aufweist.

Die Abb. 5 und 6 zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des GP 98-Glases und die polykristalline Struktur der VCP15 - Glaskeramik. Neben den einzelnen Kristallphasen ist die restliche Glasphase zu erkennen. Interessant ist die ineinandergreifende Struktur der nadelförmigen Kristalle, die ein gewebeartiges Bild abgeben. Aufgrund dieser Art der Kris-

tallformation kann die bereits festgestellte Zunahme der Festigkeit und der Härte der Glaskeramik gegenüber dem Glas erklärt werden.

Eine wichtige Frage bei der HAW-Fixierung in einer Borosilikatmatrix ist die Ermittlung der Aktivitätsverluste während des Prozesses. Hierzu kann eine quantitative  $\gamma$ -Analyse der Glasproben gekoppelt mit der Bilanzierung des Prozesses brauchbare Werte liefern. Die  $\gamma$ -Analyse wurde an kleinen, einigen Milligramm schweren, festen Proben unter Berücksichtigung bestimmter Geometriekorrekturen der Meßanordnung durchgeführt. Tabelle 4 gibt den Sachverhalt wieder.

Tabelle 4 :

Bestimmung der spezifischen Aktivität des VC 15-Glaskeramikblocks, Block 2, ohne  $Gd_2O_3$ ). (1)

Methode	Spez. Aktivität (Ci/l Glas)
Berechnet aus Aufkonzentrierungsfaktoren	992,5
Berechnet aus $\gamma$ -Spektrometriewerten	986,4
Aktivitätsverlust	0,6%

Durch Messung der Aktivität in Kondensaten nach der Aufkonzentrierung bzw. Denitrierung der HAW-Lösung, sowie der Aktivität der Waschflüssigkeit der Abgasreinigungskolonnen kann eine Abschätzung der Aktivitätsverluste während der HAW-Verfestigung vorgenommen und in Relation zu den Werten der Tabelle 4 gebracht werden. Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die ermittelten Werte.

Die Aktivitätsverluste dieser Größenordnung sind nicht immer der Fall, sie steigen im Falle einer nicht genügenden Denitrierung oder mit veränderter Geometrie (z.B. bei der Zunahme der Oberfläche der Schmelze) an.

Abschließend möchten wir an dieser Stelle Herrn DI Enderlein (RBT-HZ), Herrn Dr. Kleykamp (IMF), Herrn Dr. Bleyl (IHCH), sowie Frau Dr. Mainka, Herrn Dr. Ganter und Dr. Wertenbach (IRCH) für die freundliche Unterstützung unserer Arbeiten besonderen Dank aussprechen.

Tabelle 5 :

Aktivitätsverluste während einzelner Prozeßstufen der HAW -  
Verfestigung (Daten nach Auswertung von 4 Versuchen)

Prozeßstufe	Aktivitätsverteilung ( % )		Aktivitätsverlust ( % )	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
<u>Aufkonzentrierung</u>				
aufkonzentrierte Lösung	90,50	98,00		
Niederschlag	9,29 <sup>+) )</sup>	1,70 <sup>+) )</sup>		
Destillat	0,20	0,24	0,205	0,28
Waschflüssigkeit	0,005	0,04		
<u>Denitrierung</u>				
Lösung	4,58	53,75		
Niederschlag	95,41 <sup>+) )</sup>	46,21 <sup>+) )</sup>		
Waschflüssigkeit	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,03	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
<u>Schmelzen</u>				
Glas	99,75	99,38		
Destillat	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,36
Waschflüssigkeit	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,35		
<b>Summe:</b>			0,258	0,67

Literatur

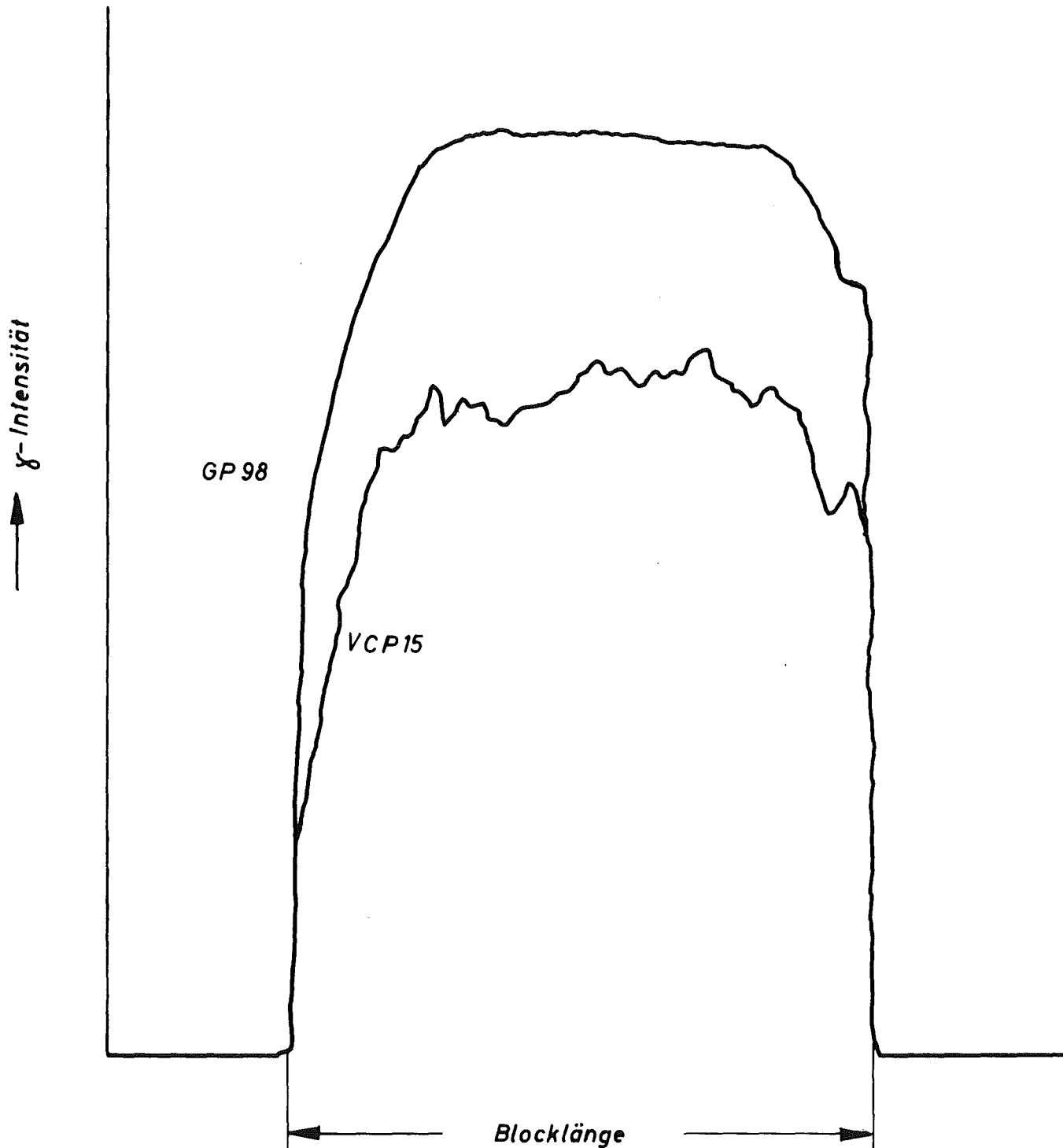
1. Guber, W., Müller, W., Kment, H., Hild, W.,  
Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen - Laborunter-  
suchungen, KFK-2380 (1976), S. 45-84
  
2. Guber, W.,  
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas,  
KFK-1030 (1970), S. 66-69  
Drobnik, S.,  
Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch  
Denitrifizierung, KFK-2000 (1974), S. 29-35
  
3. McElroy, J.L., Bonner, W.F., Blair, H.T. u.a.,  
Recent Calcination and Vitrification Process Accomplishments,  
In: Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel  
Cycle (Proc. Symp. Vienna, March 1976), IAEA, Wien, STI/PUB  
433 (1976) Vol. I, S. 283-302



Abb.1  $\gamma$ -Scanning der GP98 und VCP15 Proben

(20 Gew. % HAW-Oxyde + 10 Gew. %  $Gd_2O_3$ )

$\gamma$ -Energiebereich 401 - 1702 KeV





$\alpha$



$\beta\gamma$

VCP 15 Glaskeramik ohne  $Gd_2O_3$



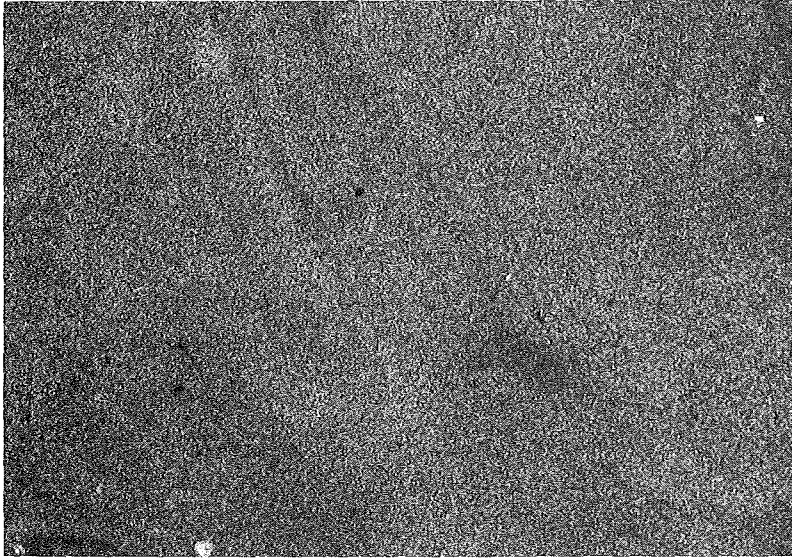
$\alpha$



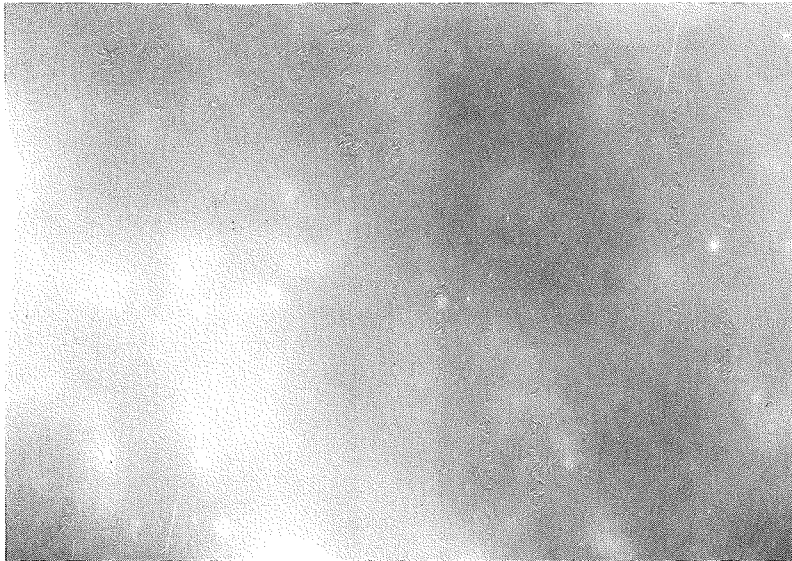
$\beta\gamma$

VCP 15 Glaskeramik mit  $Gd_2O_3$

Abb. 3  $\alpha$  und  $\beta\gamma$  Autoradiographieaufnahmen der hochaktiven VCP 15 - Glaskeramik ohne und mit  $Gd_2O_3$  Gehalt ( 10 Gew.% ) ( 10 x ).

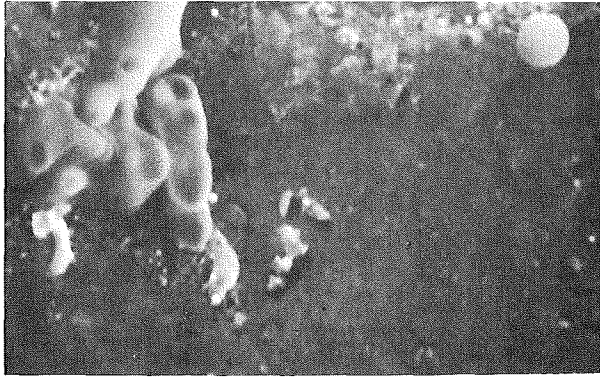


$\alpha$ -Autoradiographieaufnahme

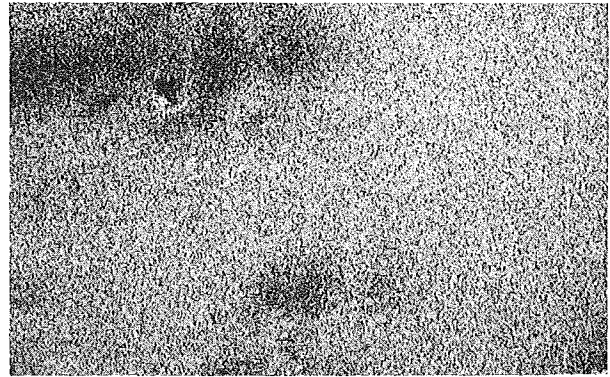


$\beta\gamma$  Autoradiographieaufnahme

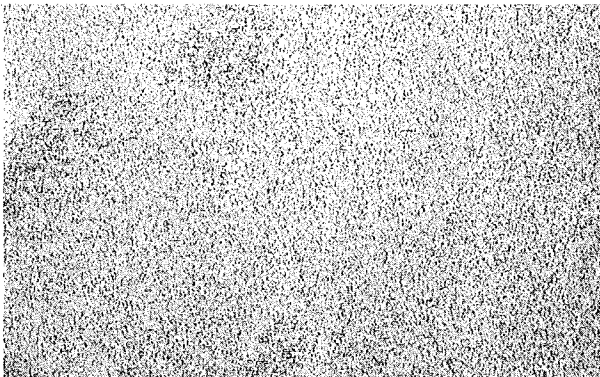
Abb. 2  $\alpha$  und  $\beta\gamma$  Autoradiographieaufnahmen des  $Gd_2O_3$ -haltigen (10 Gew.%) hochaktiven GP 98-Glases ( 10 x ).



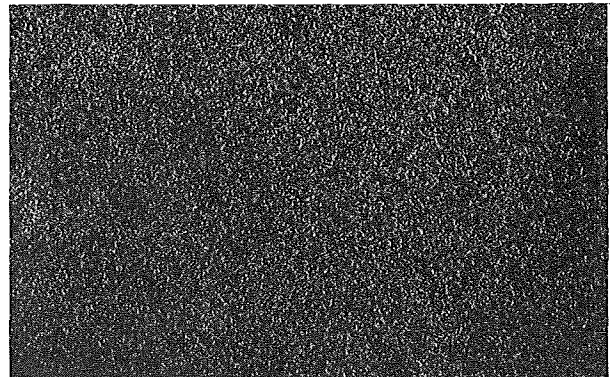
SE-Aufnahme



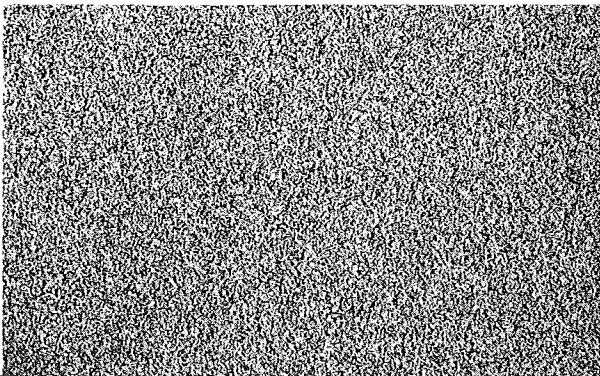
Sr



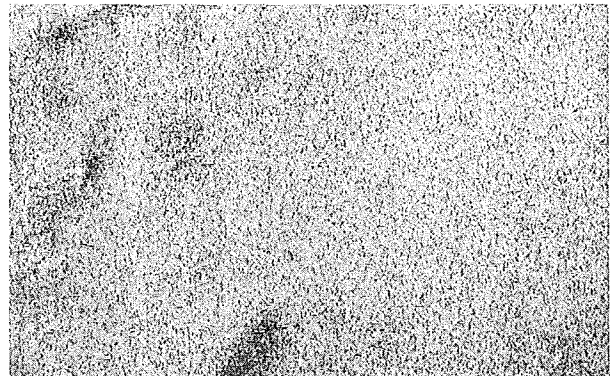
U



Ce



Pr



Nd

Abb. 4 Mikrosondenaufnahmen der Elementenverteilung in einer hochaktiven GP 98-Probe (2000 x).

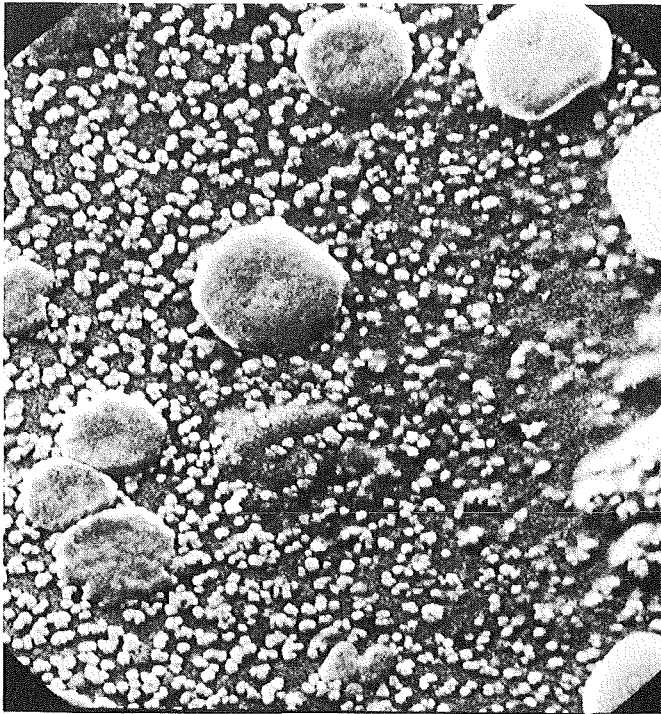


Abb. 5 REM - Strukturaufnahme der Oberfläche eines GP 98 hochaktiven Borosilikat-Glases. (20.000 x).

- Ru- und  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase
- ⊙ Alkali-reiche Phase
- $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ -reiche Glasphase



Abb. 6 REM-Strukturaufnahme der Oberfläche einer hochaktiven VCP 15 - Glaskeramik.

( 2500 x )

## Spezielle Untersuchungen zur HAW-Verfestigung in einer Glasmatrix

W. Guber, J. Saidl

### 1. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze verschiedener Zusammensetzungen

Die genaue Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze ist für die Verwendung der direkten Widerstandsheizung mit Eintauchelektroden in Wannenschmelzöfen unbedingt erforderlich. Dabei darf die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze bei Arbeitstemperatur (1100°C) keine zu hohen Werte aufweisen, da sonst bei gegebener Arbeitsspannung die zum Schmelzen erforderliche Leistung nicht erreicht werden kann.

Außerdem liefert die Kenntnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit sowie die Diffusionskoeffizienten von Ionen im Glas bei verschiedenen Temperaturen rechnerisch abzuschätzen (1.2). Die Knicke in den Leitfähigkeitskurven als Funktion der reziproken Temperatur können mit charakteristischen Temperaturen (z.B. Transformationspunkt) des Glases in Zusammenhang gebracht werden.

Die Ermittlung der charakteristischen Temperaturpunkte der Gläser erfolgt aus DTA- und dilatometrischen Messungen und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit gewonnenen Werten.

Die Anordnung für die Leitfähigkeitsmessungen war bereits früher (3) an Borosilikatschmelzen erprobt worden. Die Eichung der Apparatur erfolgte durch Messungen der bekannten elektrischen Leitfähigkeit an KCl- und NaNO<sub>3</sub>-Standards. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abb. 1,2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Spezifische elektrische Leitfähigkeit und daraus abgeleitete Werte für den mittleren Diffusionskoeffizienten von Na<sup>+</sup> für verschiedene Borosilikatschmelzen bei einer Arbeitstemperatur von 1100°C.

Schmelze	spezif. elektr. Leitfähigkeit ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	mittl. Diffusionskoeffiz. für Na <sup>+</sup> ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
VG 38	1,00	$1,36 \cdot 10^{-6}$
GP 38	0,68	$9,3 \cdot 10^{-7}$
VG 98/1	1,25	$1,75 \cdot 10^{-6}$
GP 98/1	1,58	$2,3 \cdot 10^{-6}$
VG 98/2	0,95	$1,30 \cdot 10^{-6}$
	(0,57 nach DESAG)	
GP 98/2	1,12	$1,54 \cdot 10^{-6}$
VC 15	1,20	$1,65 \cdot 10^{-6}$
VCP 15	0,96	$1,32 \cdot 10^{-6}$
Filtrolitglas 182/4	0,19	$2,2 \cdot 10^{-6}$
(3)		
Phosphatglas (Zusammensetzung nach (4)).	1,70	$2,33 \cdot 10^{-7}$
BNWL 73-109-Glas (5)	0,28	$3,84 \cdot 10^{-7}$

Die V-Produkte stellen die Grundmatrix dar, die P-Produkte sind ein Gemisch aus Grundmatrix mit 20 Gew.% simulierten Spaltproduktoxyden aus der LWR-HAW-Lösung.

Die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für  $\text{Na}^+$  erfolgte unter der bei den gegebenen Glaszusammensetzungen und Temperaturen realistischen Annahme, daß die Äquivalentleitfähigkeiten der Summe der Kationen und Anionen ( $\text{O}^{2-}$ ) klein ist gegen die von  $\text{Na}^+$ .

## 2. Untersuchung der Oberfläche von Borosilikatglas - bzw. Glaskeramik beim Auslaugprozess

Die Fragen der Auslaugung von spaltproduktthaltigen Borosilikatgläsern und Glaskeramiken wurde mehrmals untersucht (6,7,8). Dabei ging es vorwiegend um die Bestimmung der partiellen (d.h. nuklidbezogenen) bzw. der gesamten Auswaschraten, deren Kenntnis bei allen Sicherheitsbetrachtungen von Bedeutung ist.

Dem eigentlichen Mechanismus der Auslaugung wurde weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Zwar kann man aus dem Verlauf der Auslaugkurven zwischen reinen Diffusionsvorgängen während der Auslaugung und der Korrosion (Auflösung) des Glases unterscheiden. Auch Mischvorgänge können so erklärt werden (9). Aber neben der Ermittlung des Auswaschverlaufes können die Untersuchungen



der Oberfläche von ausgelaugten Proben wertvolle Hinweise auf den Ablauf der Auslaugung liefern. Bereits die optische Mikroskopie liefert Hinweise auf das Vorhandensein von Korrosion auf der Oberfläche der Borosilikatglases. Abb. 4 zeigt die Oberfläche einer Glasprobe nach 60 Std. Auslaugung mit destilliertem Wasser bei 80°C. Viel informativer sind die Ergebnisse, die mit einem Rasterelektronenmikroskop und mit der damit kombinierter Röntgenstrahlmikrosonde gewonnen wurden.

Die Tabelle 2 gibt zunächst einige Auslaugraten der untersuchten Glas- bzw. Glaskeramikproben. Die Auslaugversuche wurden mit der Soxhletmethode (80°C) durchgeführt. (Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte sind Mittelwerte).

Tabelle 2:

Gesamtauslaugrate der Borosilikatglas- und Glaskeramikproben im Soxhletversuch <sup>+</sup>)

Glastyp	Gesamtauswaschrates ( g/cm <sup>2</sup> · d )
GP 38 <sup>++</sup>	2,2 · 10 <sup>-4</sup>
GP 98/1	6,0 · 10 <sup>-5</sup>
VCP 15	8,4 · 10 <sup>-5</sup>

<sup>+</sup>) berechnet nach Hespe (10)

<sup>++</sup>) zur Bedeutung von P s. S. 33

Die Rasterelektronenmikroskop-Bilder (Abb. 5 a,b,c) zeigen die feuerpolierte Oberfläche der Proben vor der Auslaugung und die gleiche Oberfläche nach der Auslaugung.

Bei den GP 98 - Proben fällt zunächst die Bildung einer auf der Oberfläche leicht haftenden aufgerissenen Produktschicht auf (Abb.2b),

die abgelöst bzw. leicht mechanisch entfernt werden kann. (Abb.2c). Unter dieser Schicht ist die durch Auslaugung angegriffene Glasoberfläche gut zu erkennen.

Die Röntgenmikrosondenuntersuchungen der Oberschicht und der Tiefenschicht der ausgelaugten Glasoberfläche zeigen, daß die beiden Schichten verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Die Tabelle 3 verdeutlicht diese Tatsache.

Tabelle 3:

Relative Konzentration einiger Elemente in den Schichten der mit dest. H<sub>2</sub>O bis 100°C ausgewaschenen GP 98/2 Probe (Abb. 5)

Element	Konzentration in der Probe ( % )	
	Oberschicht	Tiefenschicht
Na	4,6	1,7
Si	43,7	65,7
Ca	23,6	19,9
Ti	28,1	12,8

Nach (11) wird bei dem Auswaschprozess an Me<sub>2</sub>O, Me O, Si O<sub>2</sub> - Systemen zunächst die Kieselsäure von Wasser angegriffen, was durch die vorliegenden Werten der Tabelle 3 bestätigt wird. Zugleich sieht man, daß Alkali- und Erdalkalielemente durch Diffusionsvorgänge aus den tieferen Schichten der Probe herausgelöst werden. Beides zusammen gibt einen Mischvorgang, der sich in entsprechender Zeit-Potenz der Auslauggleichung manifestiert. Die entstandene Gel-Schicht fällt, wie oben erwähnt, im Verlaufe der Zeit ab. Auf der freigewordenen Glasoberfläche entsteht dann eine neue Gel-Schicht, die wiederum abfällt u.s.w .

Bei der Untersuchung der Auslaugung von Glaskeramikproben sind die Verhältnisse komplizierter. Eine Glaskeramik besteht aus einem Konglomerat mehrerer kristalliner Produkte eingebettet in restliche Glasphase. Diese Produkte und Glasphase werden beim Auslaugprozess unterschiedlich stark angegriffen. Dieser Vorgang ist auf der Abb. 6a gut erkennbar.

Literatur :

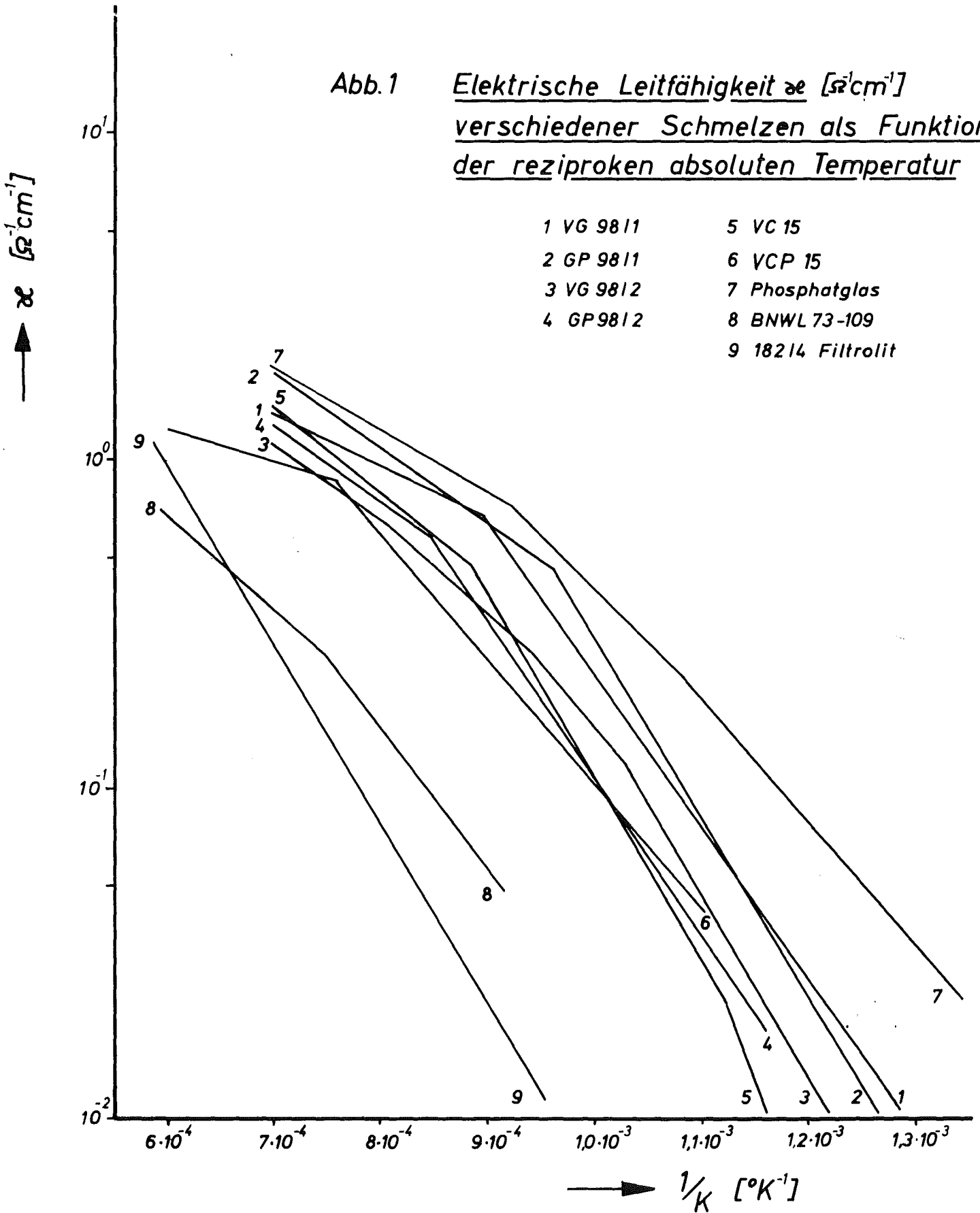
1. Frischat, G.H., Oel, H.J.,  
Transportvorgänge im glasigen und kristallinen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , Glastechnische Berichte, 39, (1966) Nr. 2, S. 50-61
2. Frischat, G.H.,  
 $^{22}\text{Na}$ - und  $^{45}\text{Ca}$ -Volumen- und Korngrenzdiffusion in polykristallinen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 44 (1967) Nr. 5, S. 232 ff
3. Guber, W.,  
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas.  
KFK-1346 (1971) S. 35-40
4. Drent, W. (ed.),  
Activity Report 1975, ETR-290 (1976) S. 58
5. Bates, J.L.,  
Electrical Conductivity of High Temperature Waste Glass (73-109), BNWL-1841 (1974), S. 33-38
6. Guber, W.,  
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas,  
KFK-1346 (1971), S. 40-41
7. Guber, W.,  
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas,  
KFK-1500, (1972), S. 45
8. Kelley, J.A.,  
Evaluation of Glass as a Matrix for Solidification of Savannah River Plant Waste. DP-1382 (1975)

Literatur :

9. Žagar, L., Schillmöller, A.,  
Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasser-  
auslaugung von Glasoberflächen, Glastechnische Berichte,  
33 (1960), Nr. 4, S. 109-16
  
10. Hespe, E.D.,  
Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids.  
Atomic Energy Review, 9 (1971), Nr. 1, S. 195-207
  
11. Gastev, Yu.A.,  
Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Säure-  
beständigkeit der Gläser (Orig. russ.), Steklo i Keramika,  
12 (1955), S. 4-6

Abb.1 Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]  
verschiedener Schmelzen als Funktion  
der reziproken absoluten Temperatur

- |           |                   |
|-----------|-------------------|
| 1 VG 9811 | 5 VC 15           |
| 2 GP 9811 | 6 VCP 15          |
| 3 VG 9812 | 7 Phosphatglas    |
| 4 GP9812  | 8 BNWL 73-109     |
|           | 9 18214 Filtrolit |



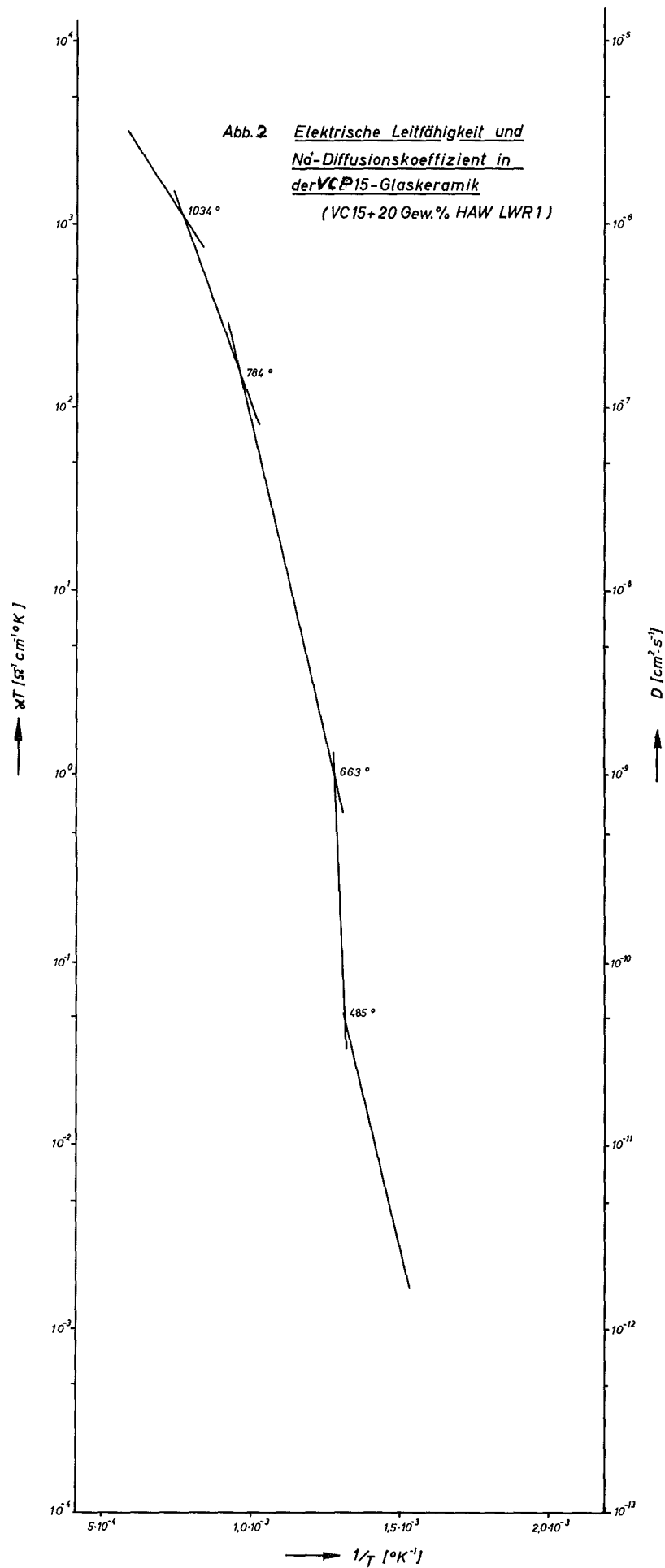
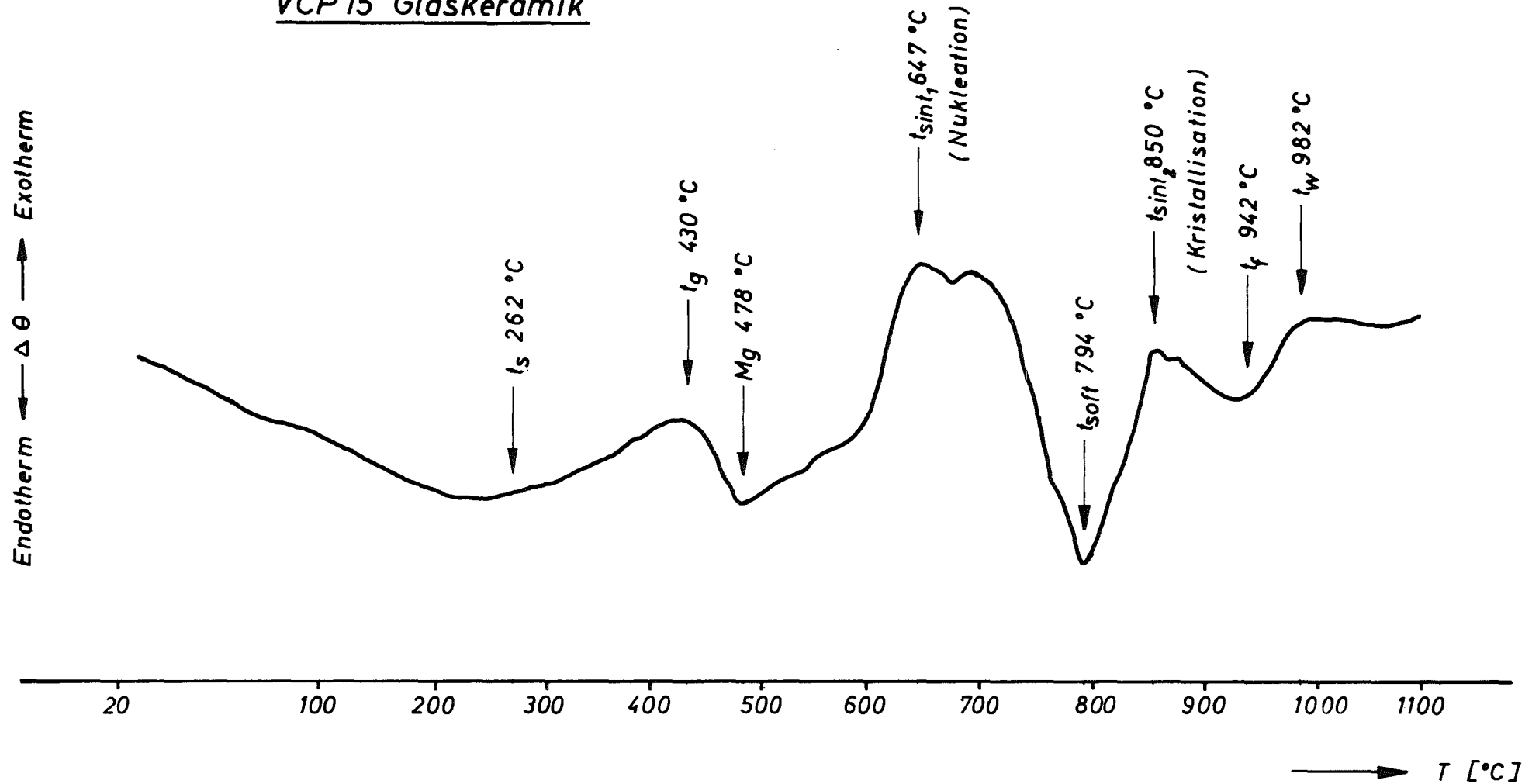


Abb.3 DTA-Diagramm der VCP15 Glaskeramik



Legende:

$t_s$  - unterer Kühlpunkt

$t_g$  - Transformationspunkt

$M_g$  - dilatometrischer Erweichungspunkt

$t_{soft}$  - Littleton's Erweichungspunkt

$t_{sint,1,2}$  - Sinterungs-(Kristallisations-)Punkt

$t_f$  - Fließpunkt

$t_w$  - Einsink-(Arbeits-) Punkt



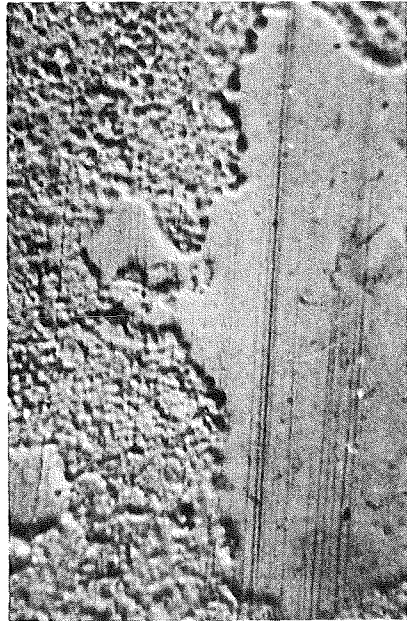
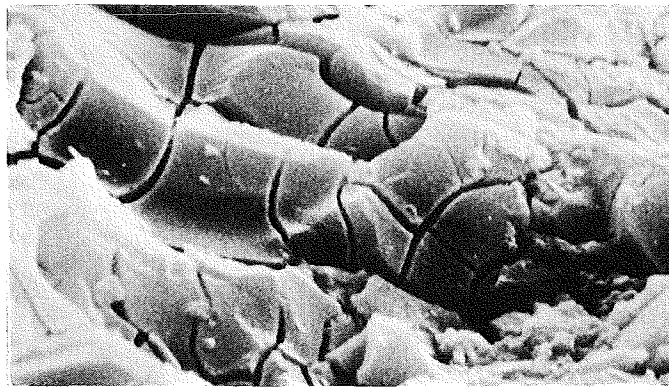


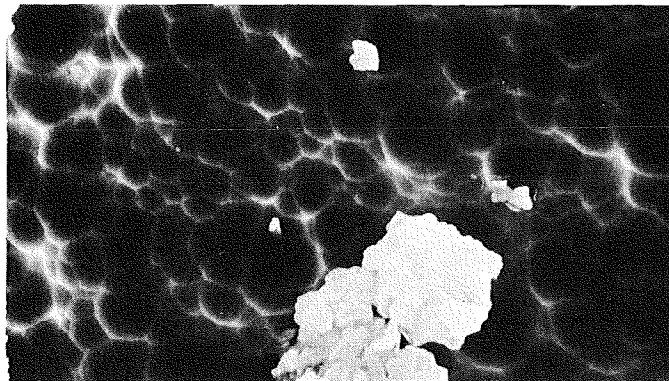
Abb. 4 Mikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines GP 98 Borosilikatglases nach einer Auslaugung mit dest. H<sub>2</sub>O bei 80°C. ( 312 x ).



Oberfläche vor der Auslaugung



Oberfläche nach der Auslaugung

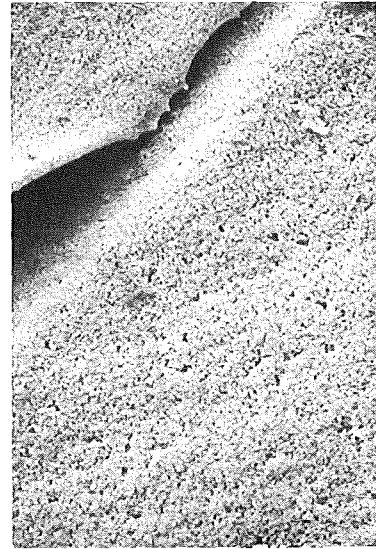


Oberfläche nach der Auslaugung und einer teilweisen Entfernung der oberen Schicht.

Abb. 5 REM-Aufnahme ( 4000 x ) der feuerpolierten Oberfläche eines GP 98-Glases vor und nach der Auslaugung mit dest. H<sub>2</sub>O bei 80°C.

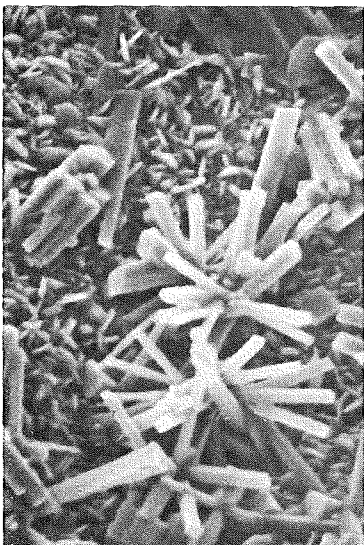


vor

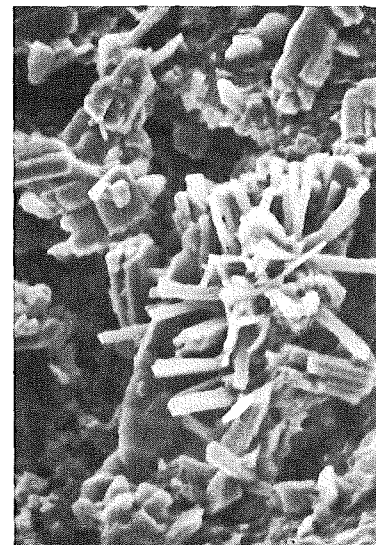


nach

der Auslaugung  
( 320 x )



vor



nach

der Auslaugung  
( 2500 x )

Abb. 6 Oberfläche einer VCP 15 Glaskeramik vor und nach der Auslaugung mit dest. H<sub>2</sub>O bei 80°C.

Verflüchtigung von Spaltproduktelementen während des Verfestigungsprozesses der HAW - Lösungen

W. Guber, N.K. Ghattas<sup>+</sup>), J. Saidl

Die Kenntnis der Aktivitätsverluste während der Verfestigung der HAW-Lösungen ist bei Sicherheitsbetrachtungen von Bedeutung. Dabei ist die Höhe der Aktivitätsverluste sowohl von den physikalisch-chemischen Zustandsbedingungen des Prozesses als auch von der Geometrie der Apparatur abhängig. Somit ist anzustreben solche charakteristischen Werte der Verlustmessungen zu ermitteln, die letztlich eine Abschätzung der Verlustraten in Anlagen beliebiger Konstruktion erlauben. Außerdem soll zugleich versucht werden, die Dekontaminationsfaktoren einzelner Verfahrensschritte und der Stufen der Abgasreinigung zu ermitteln.

Diese Versuche wurden mit einer für den Tracermaßstab ausgelegten Versuchseinrichtung durchgeführt. Das Schema der Anlage ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Untersucht wurde die Verflüchtigung während der Denitrierung, der Kalzinierung und des Schmelzvorgangs, wobei voll simulierte mit einem Radionuklid getracerte 1 WW-Lösungen eingesetzt wurden. Für die Versuche wurden  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{153}\text{Gd}$  (als Vertreter der seltenen Erden),  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{121}\text{Te}$  und  $^{85}\text{Sr}$ , sowie ihre Gemische verwendet.

Die ermittelten Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

---

<sup>+</sup>) Regional Radioisotope Centre for the Arabs Countries,  
Cairo/Ägypten

Tabelle 1 :

Nuklidverluste bei einzelnen Verfahrensschritten der Verfestigung (jeweils 4 Stunden Betriebszeit)

Verfahrensschritt	Nuklidverlust ( % )		
	$^{85}\text{Sr}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{121}\text{Te}$
Denitrieren ( $100^{\circ}\text{C}$ )	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Kalzinieren ( $450^{\circ}\text{C}$ )	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$
Schmelzen ( $1100^{\circ}\text{C}$ )	$6,2 \cdot 15^{-1}$	$1,6 \cdot 15^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$

Verfahrensschritt	Nuklidverlust ( % )		
	$^{131}\text{J}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{153}\text{Gd}$
Denitrieren ( $100^{\circ}\text{C}$ )	2,4	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Kalzinieren ( $450^{\circ}\text{C}$ )	1,2	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
Schmelzen ( $1100^{\circ}\text{C}$ )	5,2	7,4	$8,8 \cdot 10^{-2}$

Die gemessenen Nuklidverluste sind u.a. von der Geometrie der Versuchsanordnung, d.h. von dem Verhältnis  $\frac{F}{V} - (\text{Reaktionsoberfläche})$  abhängig. Diese Werte lauten für die benutzten Apparaturen bei den Verfahrensschritten:

Denitrierstufe	0,4	$\text{cm}^{-1}$
Kalzinierstufe	64,0	$\text{cm}^{-1}$ (durch große Granulatoberfläche gegeben)
Schmelzstufe	2,5	$\text{cm}^{-1}$

Aus den ersten Untersuchungen zur Demonstration der Eignung der Versuchsanordnung ergaben sich die in Tabelle 2 zusam-

mengestellten Werte für die Nuklidverluste aus der Schmelze eines GP 98 Glases bei 1100<sup>o</sup> C. Die Werte sind nach folgender Beziehung

$$\bar{u} = \frac{\frac{a}{A}}{t \cdot \frac{F}{V}} \quad (\text{cm/s})$$

in Form einer mittleren Verdampfungsgeschwindigkeit angegeben. Dabei sind

- a = Aktivitätsverlust der Schmelze
- A<sub>o</sub> = Anfangsaktivität der Schmelze
- t = Schmelzdauer (s)
- F = Oberfläche der Schmelze (cm<sup>2</sup>)
- V = Volumen der Schmelze (cm<sup>3</sup>)
- $\bar{u}$  = Verdampfungsgeschwindigkeit (cm/s)

Zum Vergleich werden in Tabelle 2 auch einige Werte, die ausgehend aus den BNWL-Messungen ermittelt wurden, aufgeführt.

Tabelle 2 :

Verdampfungsgeschwindigkeit der einzelnen Nuklide aus der GP98/1 - Borosilikatschmelze bei 1100<sup>o</sup>C Schmelztemperatur

Nuklid	Verdampfungsgeschwindigkeit (cm · s <sup>-1</sup> )	
	ABRA	BNWL <sup>+</sup> )
<sup>90</sup> Sr	1,97 · 10 <sup>-7</sup>	
<sup>106</sup> Ru	4,72 · 10 <sup>-8</sup>	5,55 · 10 <sup>-7</sup>
<sup>123</sup> Te	5,53 · 10 <sup>-6</sup>	6,57 · 10 <sup>-6</sup>
<sup>131</sup> J	1,80 · 10 <sup>-6</sup>	
<sup>137</sup> Cs	2,35 · 10 <sup>-6</sup>	7,65 · 10 <sup>-6</sup>
<sup>153</sup> Gd	3,06 · 10 <sup>-8</sup>	

<sup>+</sup>) Aus BNWL-Daten für 73-167 Glas errechnet (1)

Unter Verwendung des oben angeführten Ausdrucks für die Verdampfungsgeschwindigkeit und der in Tabelle 2 enthaltenen Werte ist man imstande Aktivitätsverluste für jede beliebige Geometrie der Schmelze (Ofen) zu berechnen.

Aus den Tabellen 1 und 2 sieht man, daß die Verluste beim Denitrieren für alle Nuklide (ausgenommen J) etwa gleicher Größenordnung sind und vermutlich hauptsächlich durch Aerosolbildung bedingt sind.

Beim Schmelzvorgang weisen Cs, J und Te die größte Verdampfungsgeschwindigkeit auf. Die Werte für Cs sind in der gleichen Größenordnung wie die aus den USA-Messungen (1) abgeleiteten Werte.

In Fortsetzung des Untersuchungsprogramms wurde die Verdampfungsrates der einzelnen Nuklide, sowie die Gesamtverdampfungsrates der Glasmatrix aus der Schmelze bestimmt. Diese wurde als Funktion der Schmelztemperatur und der Zeit gemessen. Diese Messungen haben große Bedeutung im Zusammenhang mit der Verwendung von Wannenöfen beim Glasschmelzen. Die Meßanordnung ist auf der Abb. 2 dargestellt. Die aus der Schmelze verdampften sublimierten Elemente werden entweder durch  $\gamma$ -Spektrometrie oder im Falle der Messung der Gesamtverluste gravimetrisch registriert. Als Unterstützung dieser Messungen wurden simultane DTA-DTG-Messungen herangezogen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 und 4 und Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 3 :

Verdampfungsgeschwindigkeit aus Glasschmelzen verschiedener  
Zusammensetzung (Gesamtrate bei Schmelztemperatur 1100° C)

Schmelze	Verdampfungsgeschwindigkeit (cm/s)
VG 98/2 Matrix	$3,5 \cdot 10^{-5}$
VG 98/3 Matrix	$2,6 \cdot 10^{-7}$
GP 98/1 mit 20 % HAWOx.	$2,4 \cdot 10^{-7}$
VC 15 Matrix	$6,4 \cdot 10^{-8}$
VCP 15 mit 20 % HAWOx.	$1,0 \cdot 10^{-7}$
DURAN 50	$3,6 \cdot 10^{-8}$
Phosphatglas	$8,3 \cdot 10^{-7}$



Tabelle 4 :

Dekontaminationsfaktoren der Abgasreinigungsstufen während verschiedener Stufen des Verfestigungsprozesses

Prozeßstufe	Abgasreinigungsstufe	DF - Werte einzelner Nuklide					
		$^{85}\text{Sr}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{123}\text{Te}$	$^{131}\text{J}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{153}\text{Gd}$
<u>Eindampfen und Kalzinieren</u> (100-400°C)	Kalzinatschicht	35,6	93 <sup>+</sup> )	3,2	1,9	11,8	22
	Kondensator	2,7	17	6,8	1,5	1,3	3,2
	Waschkolonnen	5,2	6,7	6,7	6,3	2,8	3,9
	Staubfilter	1,3	1,4	2,4	6,1	1,1	-
<u>Schmelzen</u> (1150°C)	Kalzinatschicht	28,7	21 <sup>+</sup> )	1,26·10 <sup>3</sup>	22	3,3·10 <sup>2</sup>	1,25·10 <sup>2</sup>
	Waschkolonnen	9,5	1,3	1,2	1,3	1,4	1,8
	Staubfilter	9,2	11,8	5,0	1,7	23,2	-

Literatur :

1. Gray, W.J.,  
Waste Vaporization Studies, BNWL-1826 (1974), S. 32-33,  
BNWL-1771 (1974) S. 34-38, BNWL-211 (1976), S. 4-6.  
Volatility of a Zinc Borosilicate Glass Containing  
Simulated High-Level Radioactive Waste, BNWL-2111 (1976)
  
2. Guber, W.,  
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas,  
KFK-1030 (1970) S. 66

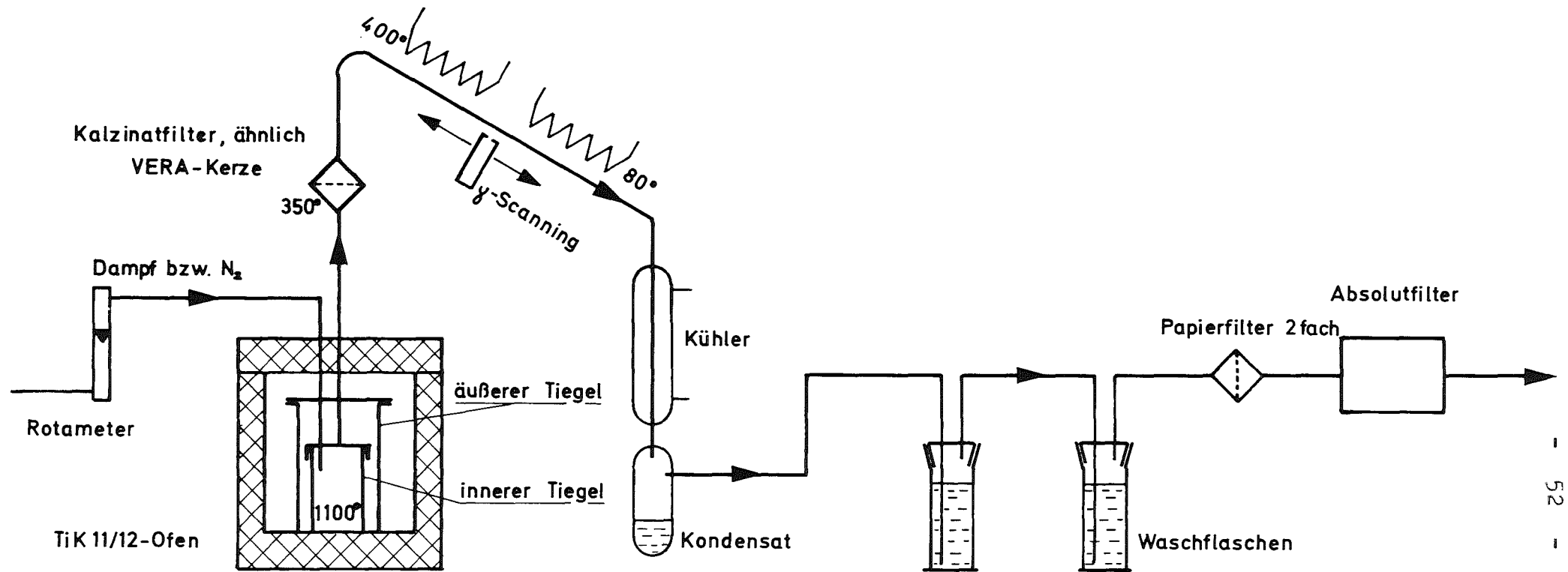
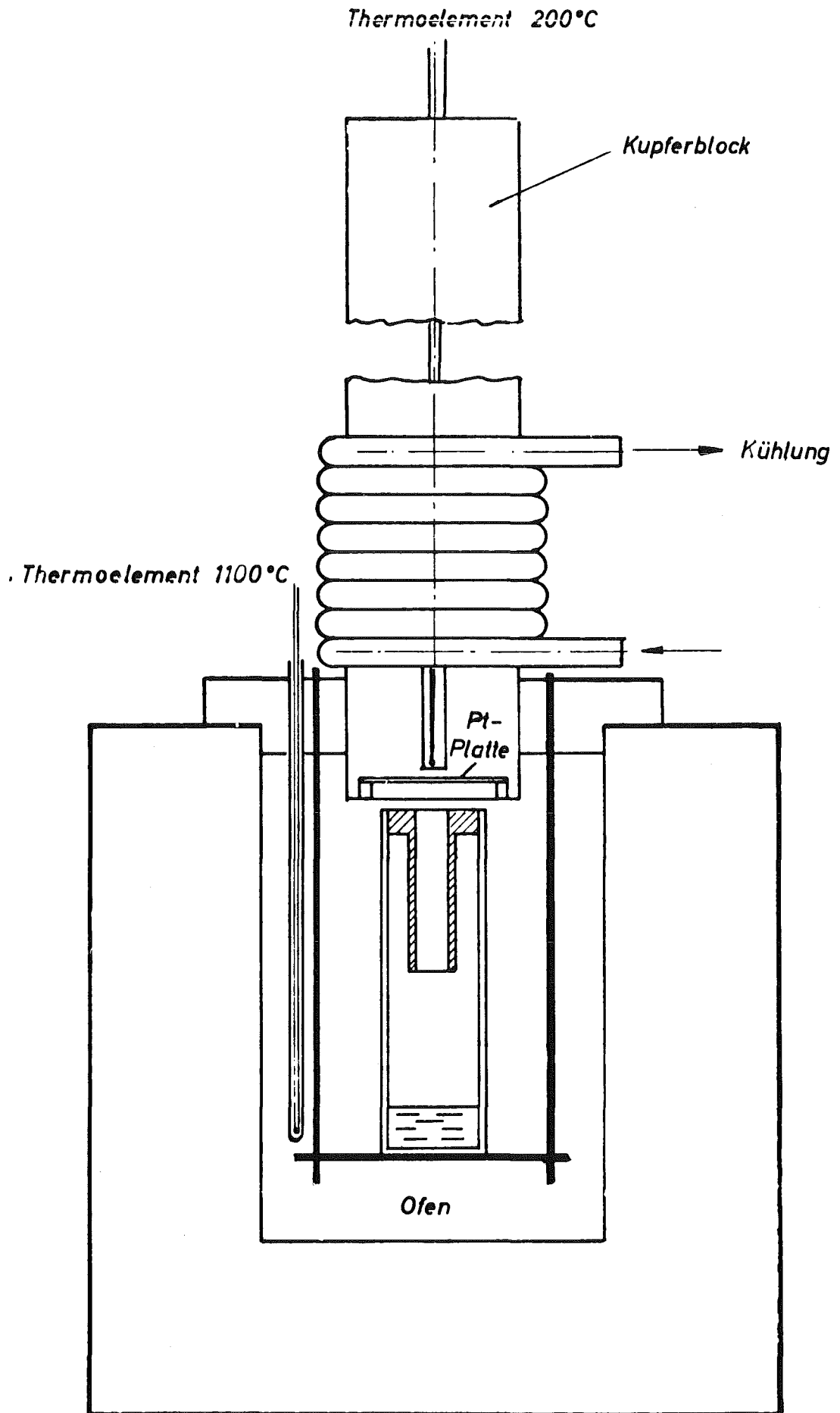


Abb.1 Schema der Versuchsanordnung zur Messung der Nuklidflüchtigkeit



**Abb.2 Anordnung zur Messung der Verluste aus der Glasschmelze**

Abb.3 VG 98 Borosilikatglas mit  
20 Gew.% HAW-Oxyden  
( Schmelzzeit 4 h )

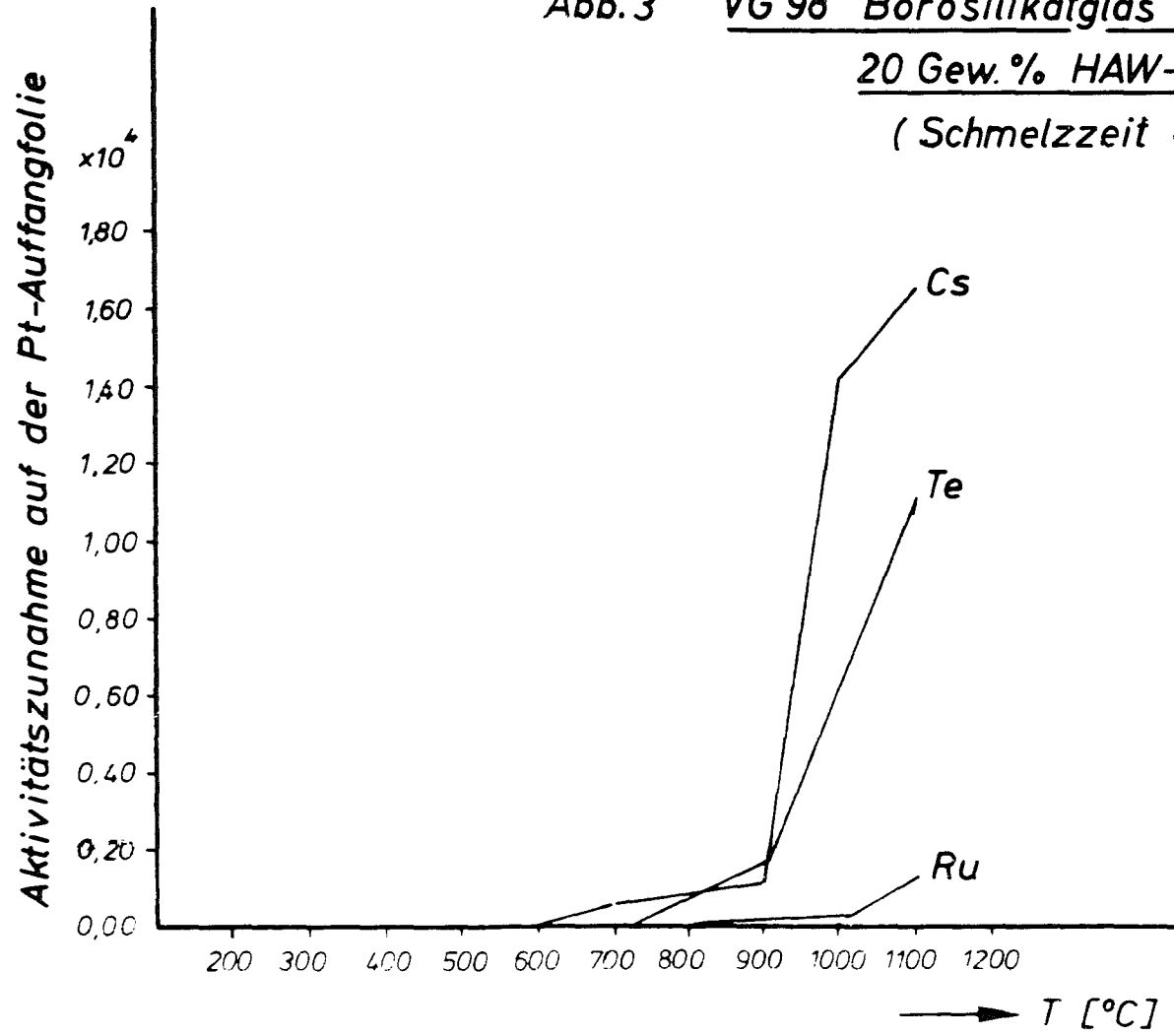
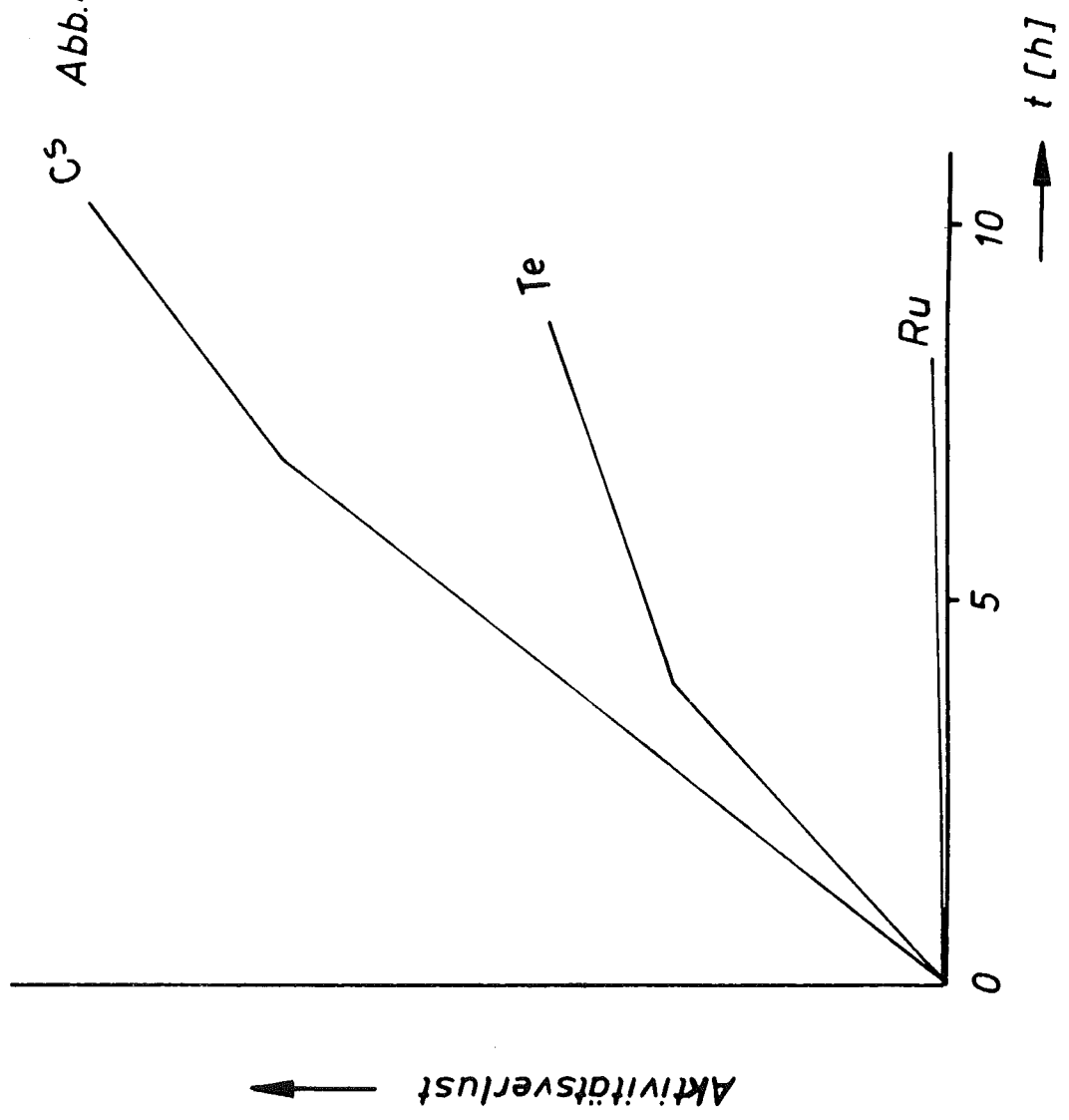


Abb.4 Aktivitätsverluste aus der Borosilikatschmelze als f [t] bei 1100 °C



## Verfestigung von Aktinidenkonzentraten

K. Scheffler, W. Kuch, U. Riege

### 1. Zur Strahlenbeständigkeit hochaktiver Borosilikatgläser

Nach einer Bestrahlungsdosis entsprechend  $2 \cdot 10^{18}$   $\alpha$  - Zerfällen / g Glas (jeweils Grundglas VG 98, VG98 + 20 Gew. % Spaltproduktoxide und VG 98 + 20 Gew. % Spaltproduktoxid + 10 % Gadoliniumoxid) haben sich bei keramographischen Untersuchungen keine Veränderungen in den Gläsern nachweisen lassen (1).

Für die oben genannten drei Gläser wurden Heliumaufbau und Diffusionskoeffizient bestimmt. Dazu wurde von den Gläsern jeweils ein Zylinder in eine Edelstahlkapsel eingeschweißt. Die Kapseln wurden 530 Tage gelagert, dann angestochen und das aus dem Glas herausdiffundierte Helium im Gaschromatographen bestimmt. Bei allen drei Proben konnte kein Helium festgestellt werden, wobei die Nachweisgrenze des Gerätes bei  $20 \text{ mm}^3$  Helium pro Probe lag. Der Diffusionskoeffizient (1) ergab sich zu

$$D < 2 \cdot 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec.})$$

Mit einer DTA - Apparatur wurde die Energiespeicherung bestimmt. Bei einer integralen Dosis von  $1,6 \cdot 10^{18}$   $\alpha$  - Zerfällen/g Glas wurden die in Tabelle 1 dargestellten Sättigungswerte (2) erreicht. (siehe Abb. 2).

Tabelle 1:

Energiesättigungswerte

Glas	gespeicherte Energie (cal/g)
Grundglas VG 98	67,5
VG 98 + 20 Gew. % Spaltproduktoxide	80,3
VG 98 + 20 % S.P. + 10 % $Gd_2O_3$	94,1

An den Cm/Am - Gläsern wurden die Auslaugraten von Am in  $H_2O$ , 0,01 M NaCl, 1 M NaCl, 1 M  $MgCl_2$  und gesättigter Carnallit-Lauge gemessen. In gesättigter Carnallit - Lauge werden Auslaugraten um  $10^{-5}$  [g/cm<sup>2</sup> · d] gemessen, während die Auslaugraten in den verschiedenen verdünnten Salzlösungen um etwa eine Größenordnung niedriger sind. Intensive Untersuchungen, die über den grundlegenden Mechanismus der Auslaugung Aufschluß geben sollen, sind in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Institut für Transurane begonnen worden. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine diversifizierte Interpretation von Auslaugraten in silikatischen Systemen für sicherheitstechnische Überlegungen erforderlich sein wird.

2. Beständigkeit von MAW - Zementprodukten gegenüber  $\alpha$  - Bestrahlung

Eine Serie von Zementprodukten mit bis zu 10 Gew. %  $NaNO_3$  wurde mit Plutonium in unterschiedlicher Konzentration hergestellt. An diesen Produkten wurden die Radio-lysegasentwicklung und die Auslaugraten von Plutonium und Ameri-



cium als Funktion der integralen Dosis und der Dosisleistung gemessen. Die Bestimmung der Auslaugraten in Wasser, 0,01 M NaCl, 1 M NaCl und gesättigter Carnallit - Lauge ist abgeschlossen und wird in nächster Zeit veröffentlicht. Die Auslaugraten der Aktiniden liegen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  [g/cm<sup>2</sup>d]. (siehe Abb. 3,4).

Es wurde die Radiolysegas - Entwicklung von Zement/NaNO<sub>3</sub> - Verfestigungsprodukten in Abhängigkeit von der Dosis bestimmt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2:

Radiolysegasbildung in Abhängigkeit von der Dosis

Probe	chemische Zusammensetzung (Gew.-%)			Dosisleistung	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> <sup>2)</sup> pro Mrad kg	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> <sup>2)</sup> pro Mrad kg
Nr.	NaNO <sub>3</sub>	PZ <sup>1)</sup>	H <sub>2</sub> O	(rad/h)		
1-3	8,3	66,7	25,0	2 x 10 <sup>4</sup>	14,25	1,75
4-6	1,7	71,5	26,8	2 x 10 <sup>4</sup>	5,34	2,47
7-9	8,3	66,7	25,0	4 x 10 <sup>4</sup>	14,90	0,75
10-12	3,45	70,25	26,3	4 x 10 <sup>4</sup>	8,28	1,67
13-15	8,3	66,8	24,9	8 x 10 <sup>4</sup>	14,2	0,89
16-18	6,9	67,8	25,3	8 x 10 <sup>4</sup>	11,95	1,82

1) PZ = Portlandzement 275

2) Die Tabellenwerte sind Mittelwerte aus jeweils 3 Meßwerten die nach einer Dosis von  $4 \cdot 10^7$  bis  $10^8$  rad bestimmt wurden; Standardabweichung:  $\pm 5\%$  bis  $\pm 20\%$

Folgende Berechnung der  $O_2$  - und  $H_2$  - Entwicklung als Funktion des  $NaNO_3$  - Gehaltes wurde aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitet:

$$O_2 \text{ - Entwicklung: } V_{O_2} = V_{O_2}^o + 1,31 c_{NaNO_3}$$

$$H_2 \text{ - Entwicklung } V_{H_2} = V_{H_2}^o \cdot e^{-c(NaNO_3)^{0,27}}$$

$$V_{O_2}, V_{H_2} \text{ in cm}^3/\text{Mrad}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$c_{NaNO_3}$  in Gew.%  $NaNO_3$  im Zement-Ansatz

$$V_{O_2}^o = 3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mrad}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V_{H_2}^o = 2V_{O_2}^o = 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mrad}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Aus den gemessenen Werten und den berechneten Werten ergeben sich die Funktionen für  $O_2$  - und  $H_2$  - Entwicklung aus Zement/ $NaNO_3$  - Verfestigungsprodukten in Abhängigkeit vom  $NaNO_3$  - Gehalt (siehe Abb. 5).

Literatur:

- 1) K. Scheffler, U. Riege,  
Investigations on the Long - Term Radiation Stability  
of Borosilicate Glasses against Alpha - Emitters  
KfK - 2422 (März 1977)
  
- 2) K. Scheffler, U. Riege, W. Hild,  
Energiespeicherung im Borosilikatgeläsern  
KfK - 2333 (August 1976)

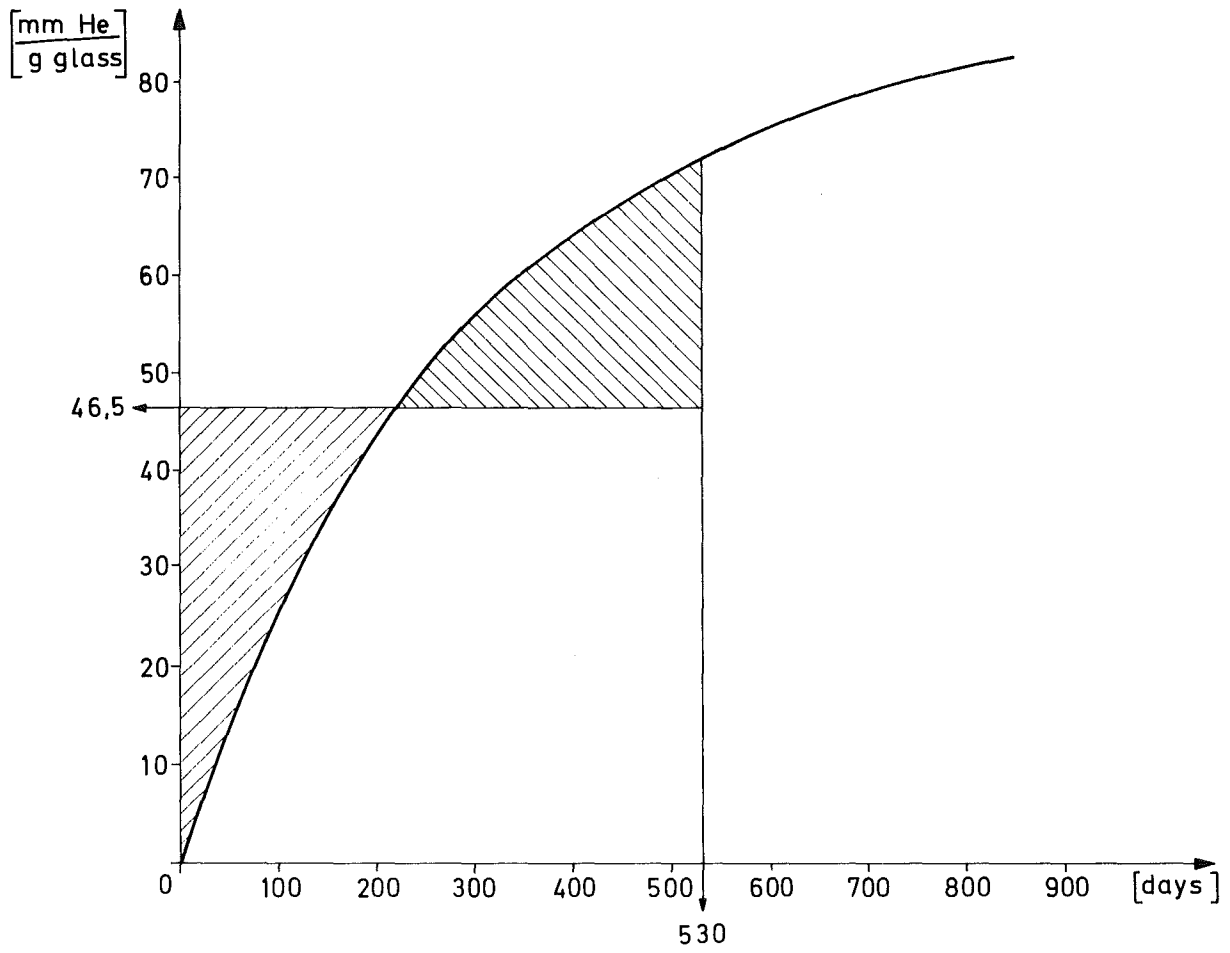


Abb.1 : Heliumerzeugung in curiumhaltigen Glasproben

Abb. 2 : ENERGIESPEICHERUNG IN BOROSILIKATGLÄSERN

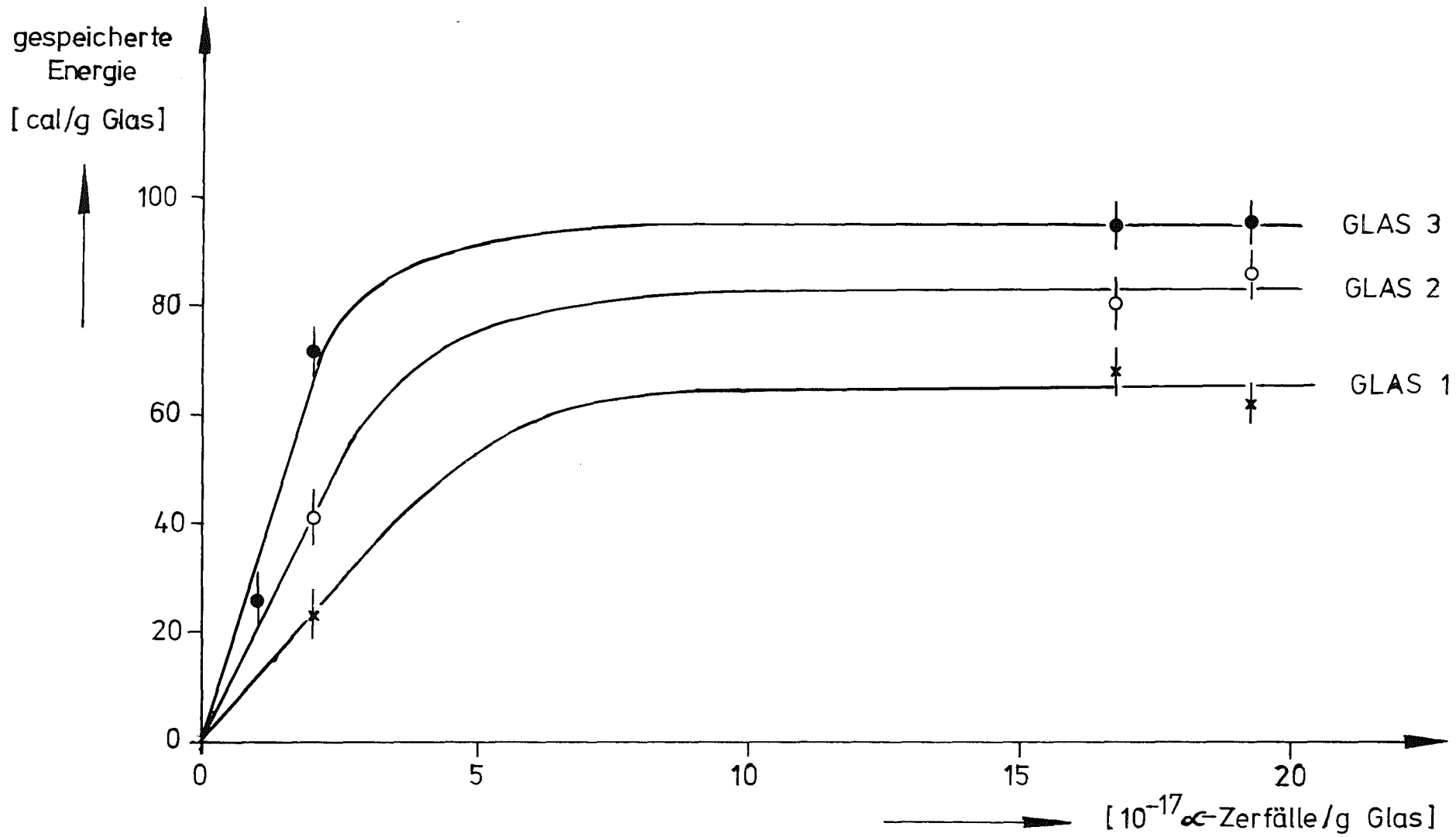


Abb. 3 :

Auslaugraten von Plutonium für Zement/ $\text{NaNO}_3$ -Verfestigungsprodukte

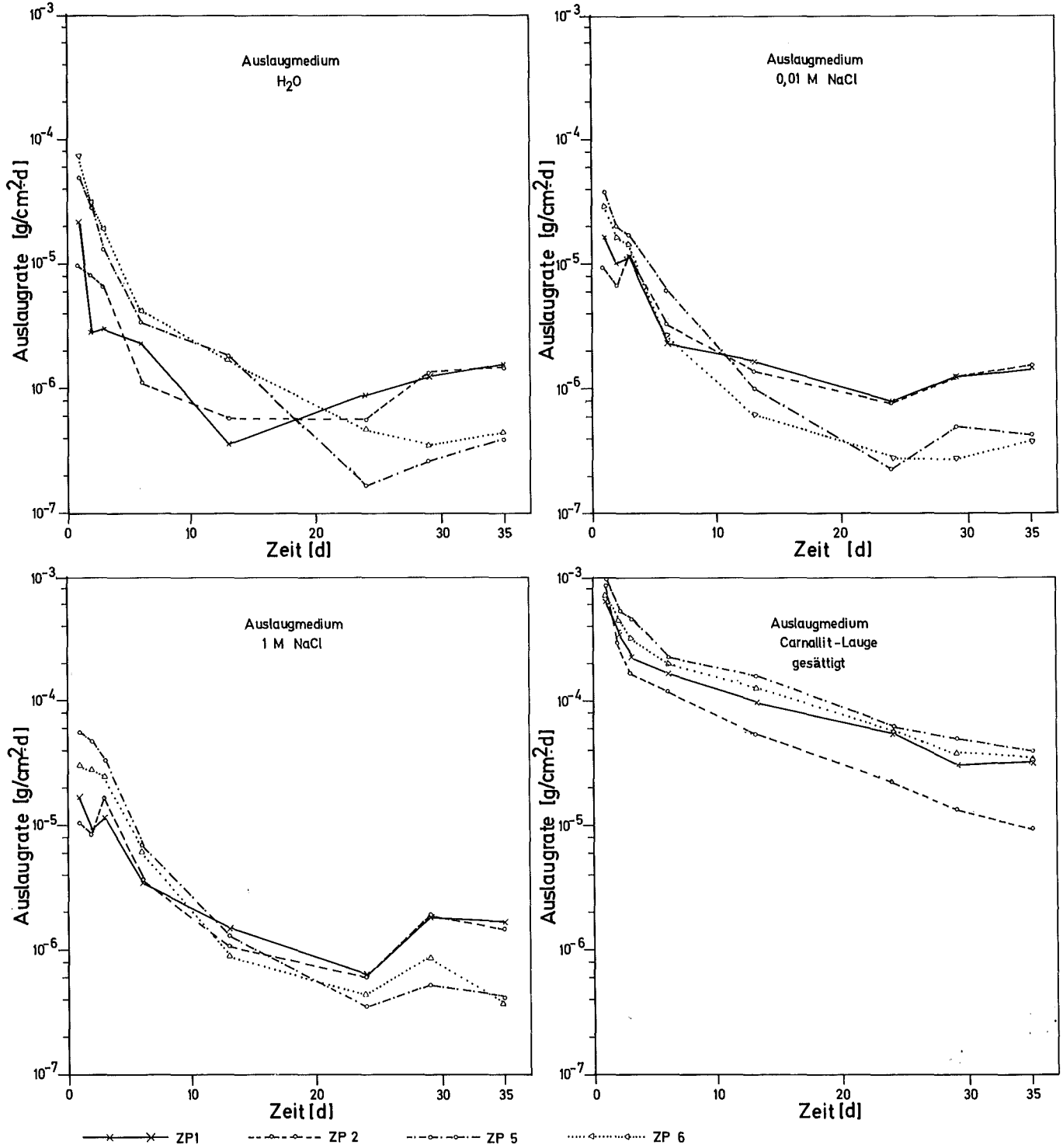
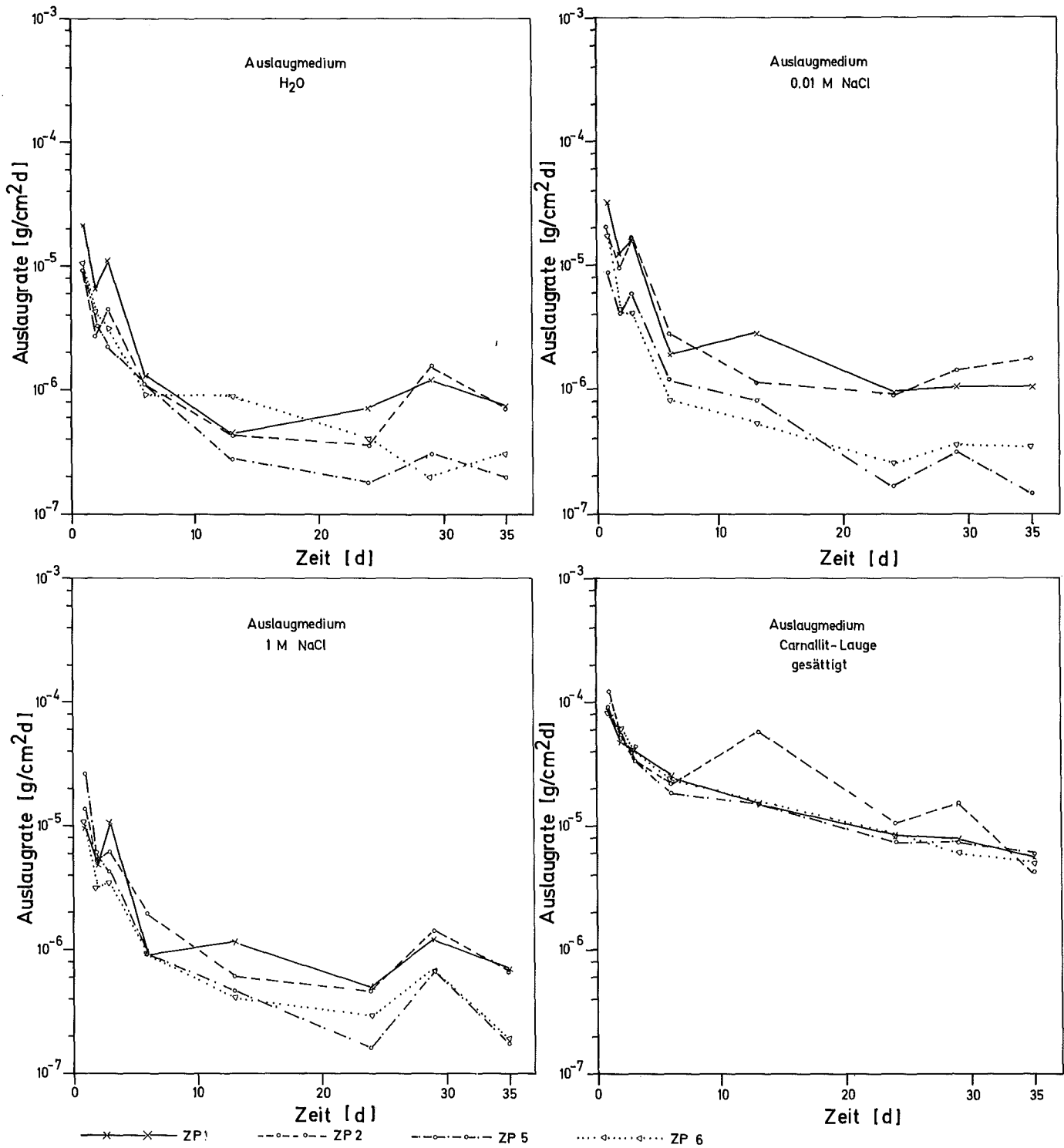


Abb. 4 :

Auslaugraten von Americium für Zement/ $\text{NaNO}_3$ -Verfestigungsprodukte



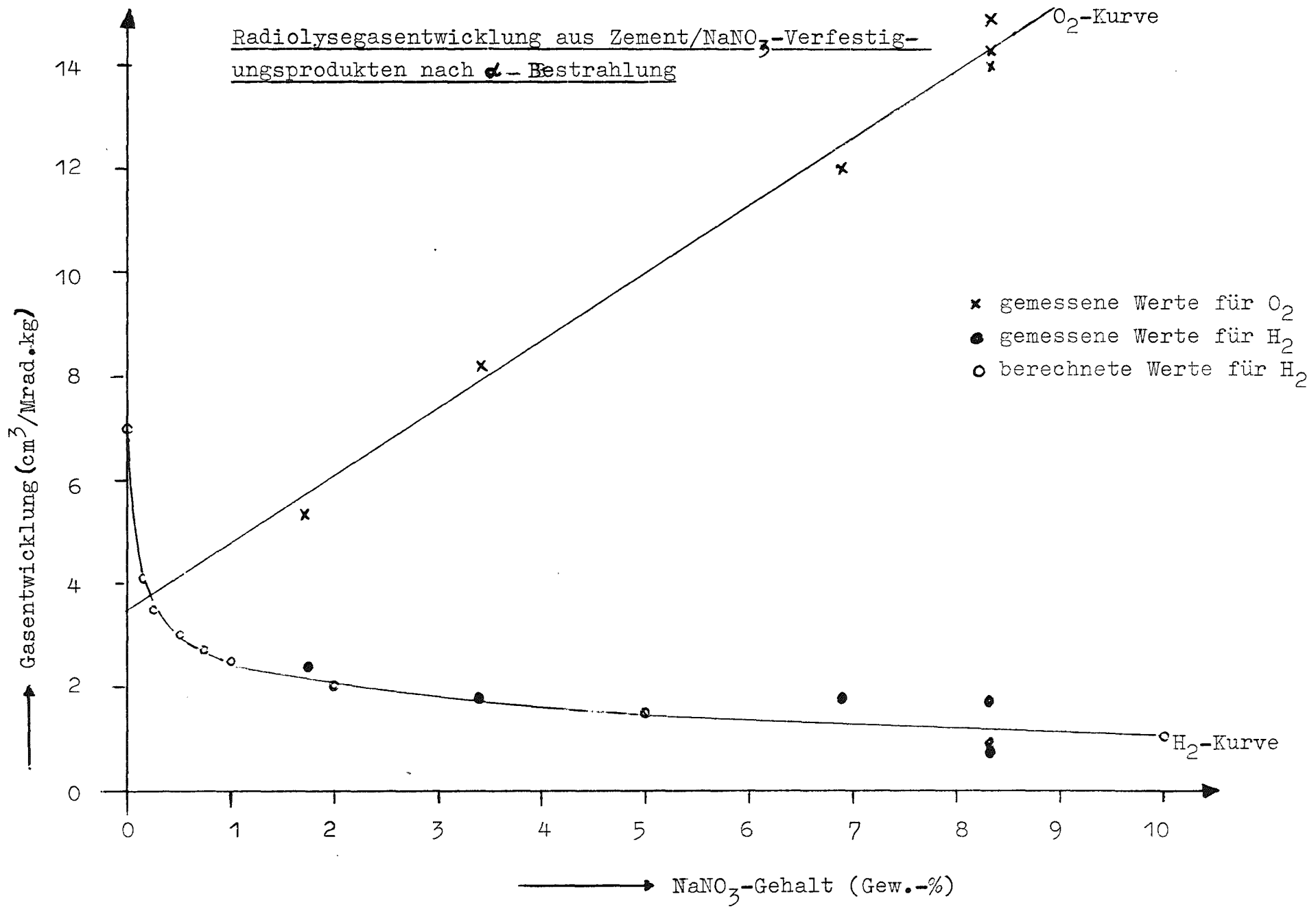


Abb. 5



## Fernbedienungstechniken zu VERA: Handhabungen am Endlagerbehälter (Kokillenhandling)

D. SieneI, W. Krill, B. Schöffler,

### 1. Einführung

Bei der Auslegung der Verglasungsanlage für hochaktive Spaltproduktlösungen müssen neben den verfahrenstechnischen auch die fernbedienungstechnischen Belange in gleicher Weise berücksichtigt werden. Die Komplexität der fernbedienungstechnischen Probleme erfordert vor Bau der aktiven Anlage die Erprobung (Funktion, Betriebssicherheit) der Hauptkomponenten in einer inaktiven Versuchsanlage unter den simulierten Bedingungen einer Heißen Zelle. Hier werden die notwendigen Fernbedienungsoperationen in der Weise demonstriert, daß sie direkt auf die spätere aktive Anlage übertragen werden können.

Die Entwicklungsarbeiten lassen sich in die Gruppen

- Fernbedienung an den Prozeßkomponenten
- Handhabungen am Endlagerbehälter (Kokillenhandling)

einteilen.

Während im Jahre 1976 für die Fernbedienung an den Prozeßkomponenten nur einige grundsätzliche Überlegungen angestellt worden sind, wurde das Kokillenhandling vorrangig behandelt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in diesem Bericht zusammengefaßt.

### 2. Handhabungen am Endlagerbehälter (Kokillenhandling)

#### 2.1 Endlagerbehälter (Kokille)

Form und wesentliche Daten des für die Versuche zugrundegelegten

Endlagerbehälters (Kokille) können der Abb. 1 entnommen werden. Dem Vorteil dieser Konstruktion (große Einfüllöffnung, Schweißnaht ist keine tragende Naht und liegt auf Grund des eingezogenen Rands im sicheren Bereich) steht eine relativ schlechte Schweißnahtbeobachtung während des Schweißvorgangs gegenüber.

## 2.2 Beschreibung des Konzepts Kokillenhandling

Unter dem Kokillenhandling versteht man sämtliche Operationen am Endlagerbehälter, angefangen vom Einbringen der leeren Kokille in die Heiße Zelle bis zur Ausschleusung der gefüllten Kokille aus der Heißen Zelle in einen Transportbehälter.

Das Konzept erfordert zahlreiche Einzelschritte, von denen im folgenden die wesentlichen aufgezählt werden sollen (siehe dazu auch Abb. 2) :

1. Einbringen der leeren Kokille vom Lager in die Heiße Zelle
2. Transport der leeren Kokille zum Kokillenofen
3. Einsetzen der leeren Kokille in den Kokillenofen und Vorheizen auf ca. 600°C
4. Verschieben des Kokillenofens unter den Schmelzofen
5. Befüllen der Kokille mit Glas
6. Wegfahren des Kokillenofens vom Schmelzofen und Entnahme der gefüllten Kokille aus dem Kokillenofen
7. Transport der gefüllten Kokille zum Schweißstand, Verschweißen der gefüllten Kokille
8. Entnahme der verschweißten Kokille aus dem Schweißstand und Transport zur Temperstation

9. Einsetzen der Kokille in die Temperstation,  
Temperung der Kokille nach vorgegebenem Programm
10. Entnahme der getemperten Kokille aus der Temperstation, Transport der Kokille zum Dichtigkeitsprüfstand, Durchführung der Dichtigkeitskontrolle
11. Entnahme der Kokille aus dem Dichtigkeitsprüfstand, Transport zum Verformungsprüfstand (Kalibrierstation), Durchführung der Verformungsprüfung
12. Entnahme der Kokille aus der Kalibrierstation, Dekontamination der Kokille, Transport zum Lagerbecken
13. Einsetzen der Kokille in das Lagerbecken und deren Lagerung
14. Entnahme der Kokille aus dem Lagerbecken
15. Durchführung eines Wischtests zur Prüfung auf äußere Kontamination; evtl. nochmalige Dekontamination der Kokille
16. Ausschleusen der Kokille in den Transportbehälter

### 2.3 Stand der Entwicklungsarbeiten

Von dem im Abschnitt 2.2 vorgestellten Konzept werden zur Zeit die

Entwicklungskomponenten

- Schweißanlage
- Dichtigkeitsprüfanlage
- Verformungsprüfstand (Kalibrierstation)

bearbeitet. Die bisherigen Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

### 2.3.1 Schweißanlage

Der prinzipielle Aufbau des Schweißstandes ist in Abb. 3 und 4 dargestellt. Die Schweißanlage besteht im Grundaufbau aus einem Hauptkörper mit einer runden Tragsäule. An dieser Säule befinden sich an einem Schlitten Schweißbrenner und Helium-Einblasröhrchen sowie der Schwenkarm zum Einsetzen des Kokillendeckels in die Kokillenöffnung.

Schlitten und Schwenkarm sind über einen stufenlos regelbaren Spindelantrieb in der Höhe verstellbar. Während Helium in die Öffnung der Kokille eingeblasen wird, wird die Öffnung mit einem Deckel verschlossen und dieser mit einem Stempel eingepresst. Mit einer Rollenabtastung wird die Lage der zu schweißenden Naht zu jedem Zeitpunkt genau erfaßt und gleichzeitig die zur Naht optimale Brennerstellung gewährleistet. Die Kokille selbst befindet sich in einer wärmeisolierten Aufnahme. Ist der Brenner genau justiert, wird dieser gezündet und die auf dem Drehteller stehende Kokille beginnt sich zu drehen. Nach Beendigung des Schweißvorganges werden Brenner, Helium-Einblasröhrchen und Deckel-Schwenkarm wieder in ihre Ausgangsposition zurückgebracht. Die Kokille wird anschließend mit einem Kran aus dem Schweißstand herausgehoben. Eine neue Kokille kann eingesetzt werden.

Erste Fernbedienungsexperimente bestätigten die prinzipielle Durchführbarkeit der Fernbedienungsoperationen. Dennoch müssen weitere Verbesserungen an der Anlage getätigt werden, um die notwendigen Arbeiten fernbedient leichter und/oder sicherer durchführen zu können. Für die Schweißversuche wurde aus Kostengründen eine Simulationskokille entworfen, die die exakten Verhältnisse der echten Kokille widerspiegelt (Abb. 1b).

Durch die Verwendung eines Behälters (Material 1. 4541, d= 164 mm), in dem ein Kokillendeckel eingesetzt und verschweißt wird, wird der Schweißvorgang simuliert. Die Dichtigkeit des Behälters kann geprüft werden.

Erste Schweißergebnisse bei Raumtemperatur ergaben, daß eine befriedigende Einbrandtiefe (von 2 bis 3 mm) bei einem Brennerstand von 2,5 bis 6 mm und einer Stromstärke zwischen 55 und 75 A erreicht werden kann. Niedere oder höhere Stromstärken und Brennerabstände lieferten schlechtere Ergebnisse. Abb. 5 zeigt ein typisches Beispiel für einen Querschliff der Schweißnaht.

### 2.3.2 Dichtigkeitsprüfanlage

Es ist eine Forderung der Genehmigungsbehörden, die Schweißnaht einer Qualitätskontrolle zu unterziehen. Da die Kokille später ein sehr großes Aktivitätsinventar besitzt, kann die Schweißnaht nicht geröntgt werden.

Als einzige Möglichkeit einer routinemäßigen Schweißnahtkontrolle bleibt daher nur die Prüfung mit dem Helium-Läcktest. Zur Auswahl stehen prinzipiell zwei Methoden:

- a) Helium-Eindringverfahren (hier wird das in die Kokille eingepreßte Helium gemessen)
- b) Füllen der Kokille mit Helium und Messen der im Falle eines Lecks ausströmenden Menge an Helium

Da in unserem Falle nur das Verfahren b) quantitative Messungen zuläßt, wurde dieses System ausgewählt. Den prinzipiellen Aufbau der Helium-Dichtigkeitsprüfanlage zeigt Abb. 6. Die Kokille wird zur Lecktestprüfung mit einem Kran in einen Rezipienten eingesetzt, welcher aus einer Grundplatte und

einer selbstabdichtenden Glocke besteht. Der Rezipient wird vorevakuiert. Nach Erreichen eines Vakuums von ca.  $10^{-2}$  Torr wird die abgepumpte Luft in das Massenspektrometer des Heliumlecksuchgerätes geleitet. Um ein Eindringen von radioaktiven Partikeln aus dem aktiven in den inaktiven Bereich und damit in das Massenspektrometer zu verhindern, ist eine Absolutfiltereinheit in die Saugleitung geschaltet. Befindet sich nun in der Schweißnaht eine undichte Stelle, so gas Helium aus der Kokille aus, wird zum Heliumlecksuchgerät gepumpt und gelangt in das Massenspektrometer. Das vorher mit einem Eichleck geeichte Heliumlecksuchgerät zeigt die Leckrate direkt an.

Entsprechend dieser Konzeption wurde ein Auftrag zur Erstellung einer solchen Dichtigkeitsprüfanlage an eine Firma vergeben. Bei der Konstruktion wurden wie bei der Schweißanlage die Belange der Fernbedienungstechnik berücksichtigt. Die Lieferung der Anlage wird im Frühjahr 1977 erfolgen.

### 2.3.3 Verformungsprüfstand

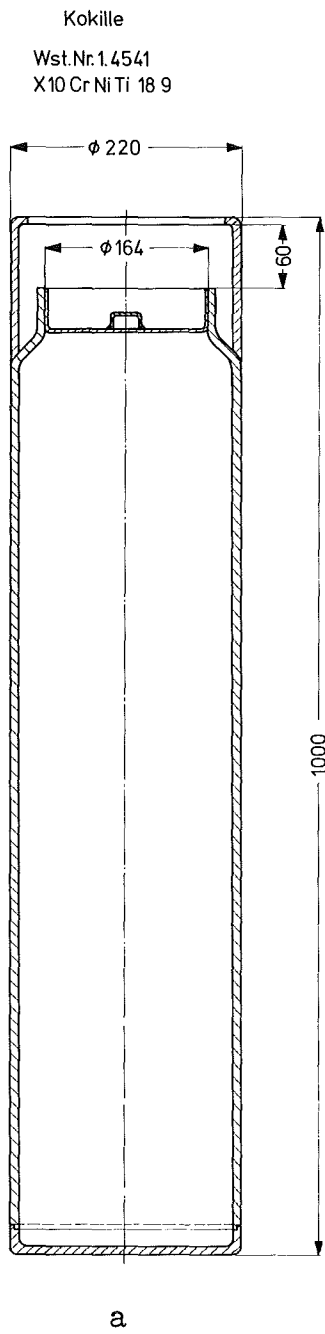
Zweck der Kalibrierung ist es festzustellen, ob sich die Abmessungen der mit Glas gefüllten Kokille innerhalb eines bestimmten, vom Transportbehälter vorgegebenen Toleranzbereichs bewegen.

Es wurden zwei Meßvorrichtungen als Alternative konstruktiv entwickelt. Im einfachsten Fall besteht die Kalibrierstation aus einem dickwandigen Rohr, dessen Innendurchmesser dem maximal zulässigen Kokillendurchmesser entspricht (Abb. 7a). Bei der aufwendigeren Variante (Abb. 7 b) wird ein Ring in der Vorrichtung verfahren. Damit ist im Gegensatz zu der ersten Anordnung eine mögliche Kokillenverformung örtlich und bei veränderbarem Ringdurchmesser auch größenmäßig zu bestimmen.

### 3. Ausblick auf weitere Arbeiten

Im Jahr 1977 werden die begonnenen Arbeiten fortgeführt. So sollen weiterhin die beschriebenen Entwicklungskomponenten des Kokillenhandling unter Fernbedienungsbedingungen auf ihre betriebssichere Funktion erprobt und gegebenenfalls weiterentwickelt werden.

Daneben werden die Arbeiten zur Fernbedienung an den Prozeßkomponenten intensiviert, wobei der Schwerpunkt auf die fernbedienungstechnische Entwicklung der Keramikschmelzstufe gelegt wird.



M 1:2

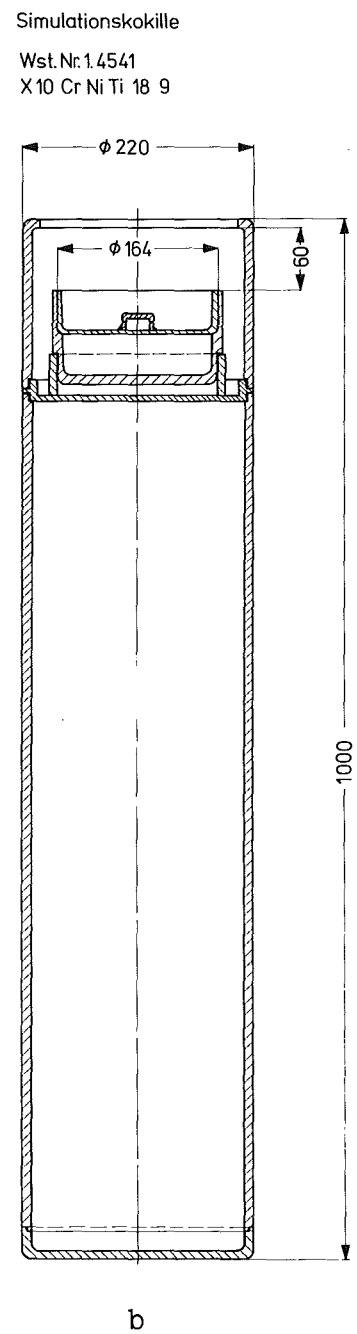


Abb. 1: Kokille und Simulationskokille



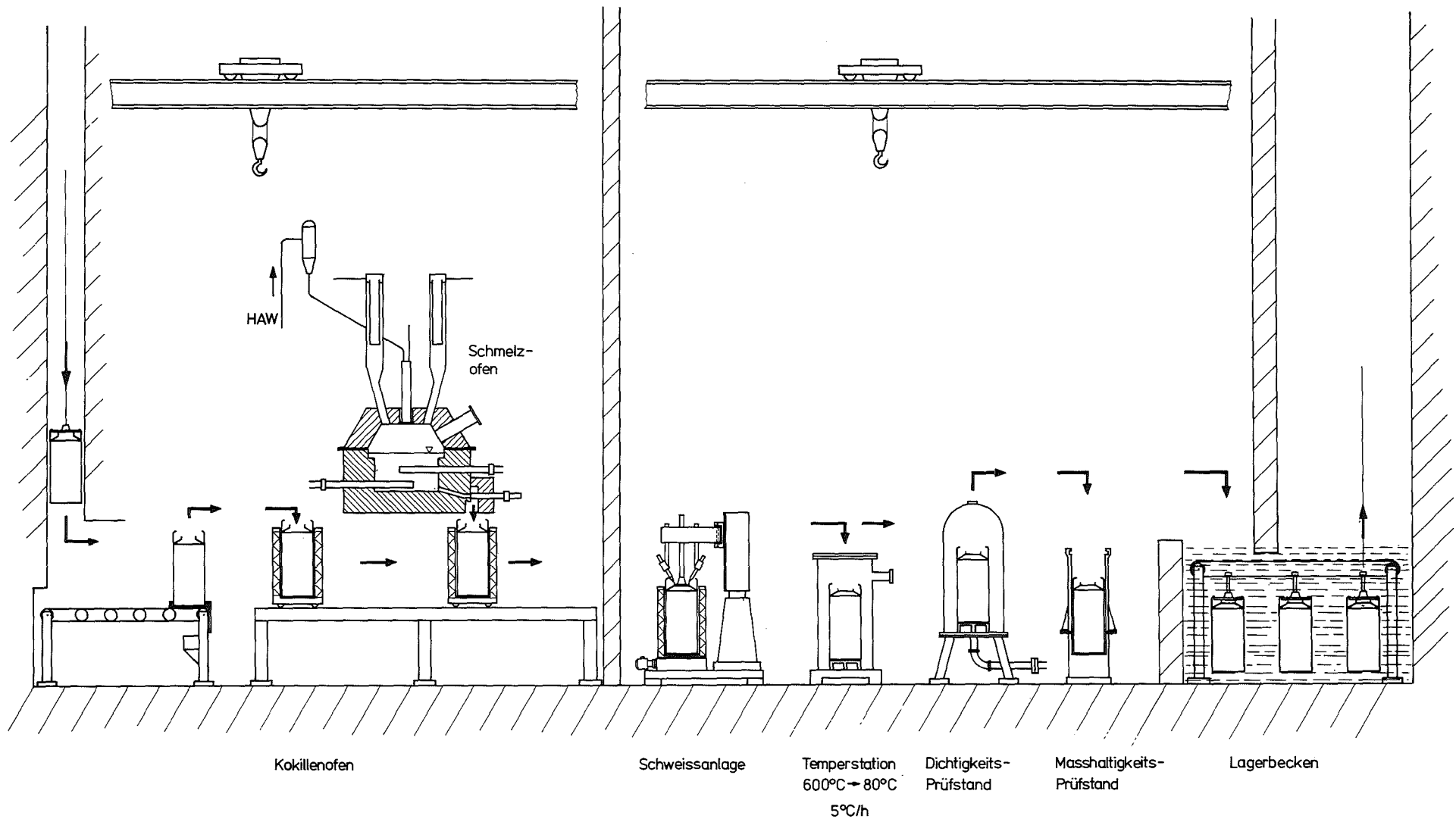


Abb. 2: Handhabungen am Endlagerbehälter (Kokillenhandling); schematisch

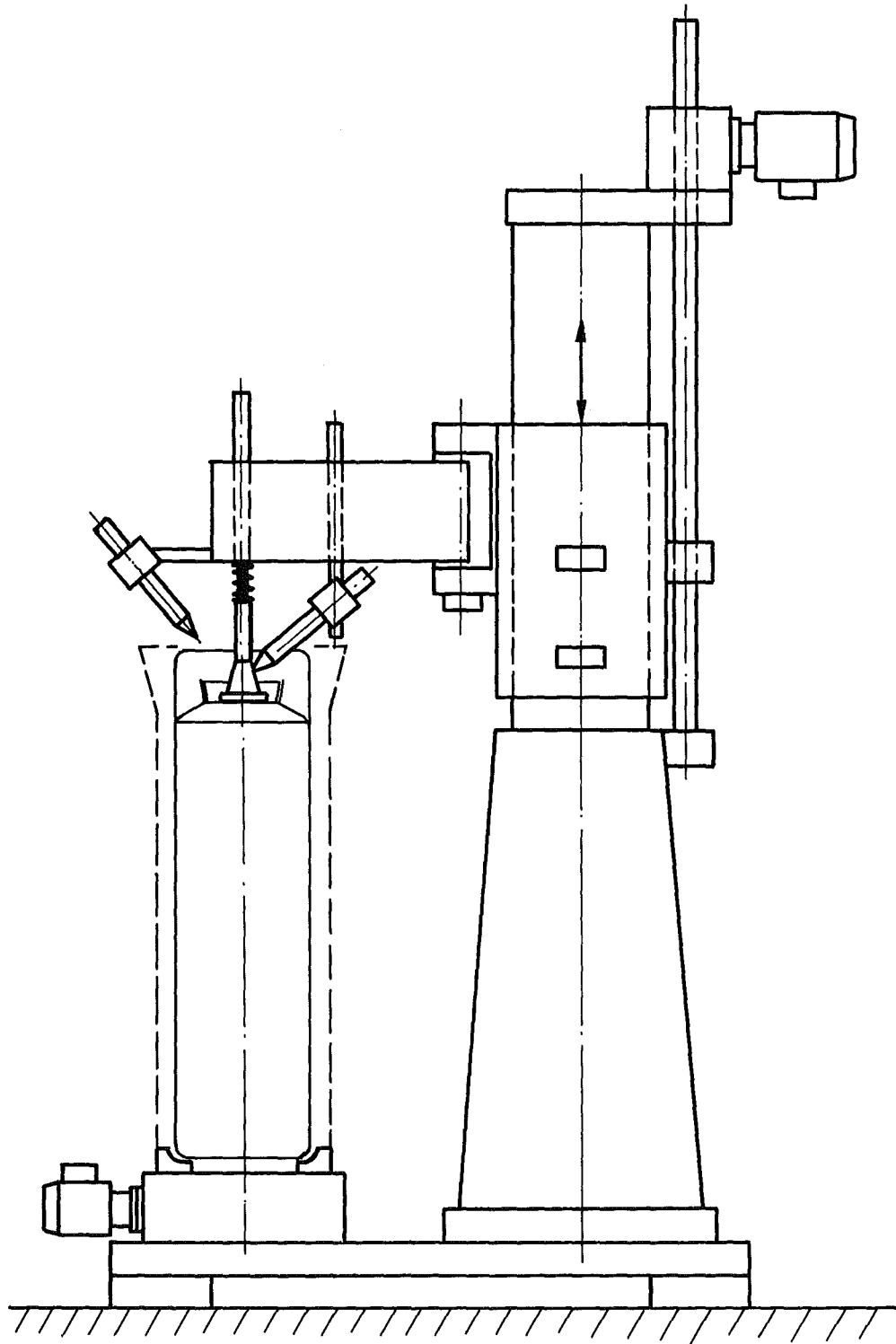


Abb. 3: Prinzipieller Schweißstandaufbau

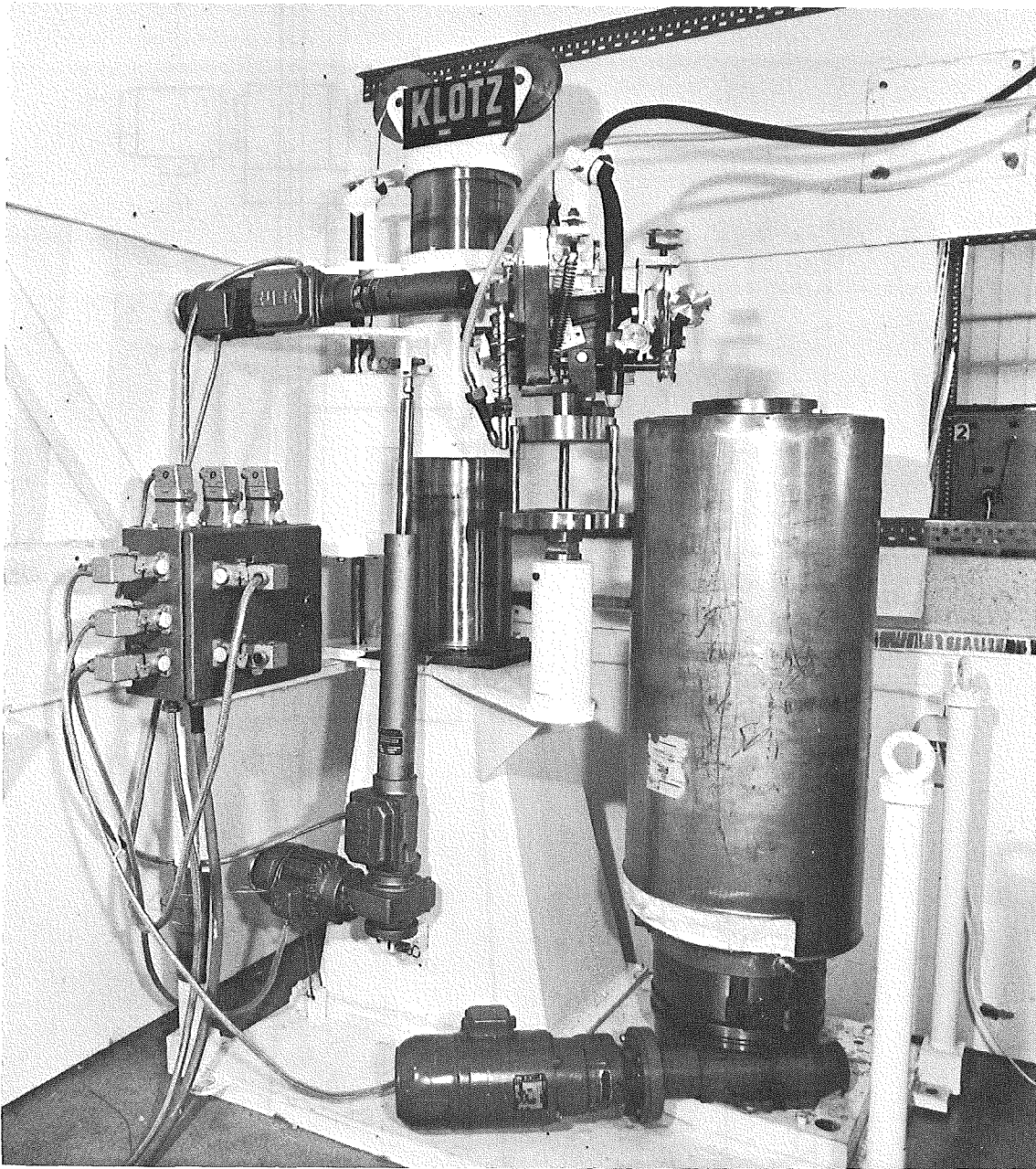


Abb. 4: Foto Plasma-Schweißanlage



— 1 mm

Plasma-Schweißnaht

Mat.Nr 1.4541

Stromstärke: 65 A

Brennerabstand: 4,5 mm

Einbrandtiefe: 2,2 mm

Abb. 5: Schliffbild einer typischen Schweißnaht

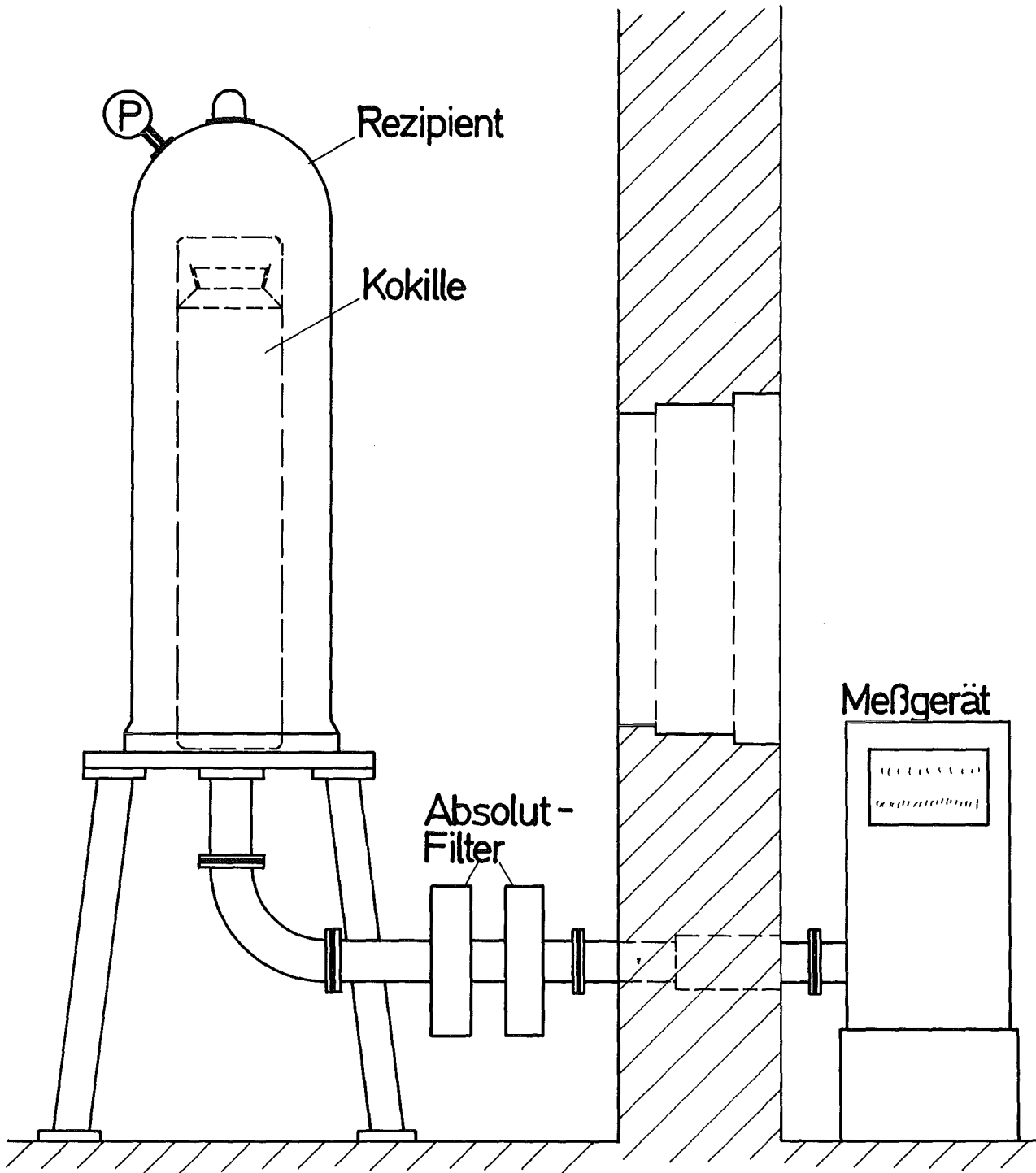


Abb. 6: Prinzipieller Aufbau der Dichtigkeitsprüfanlage

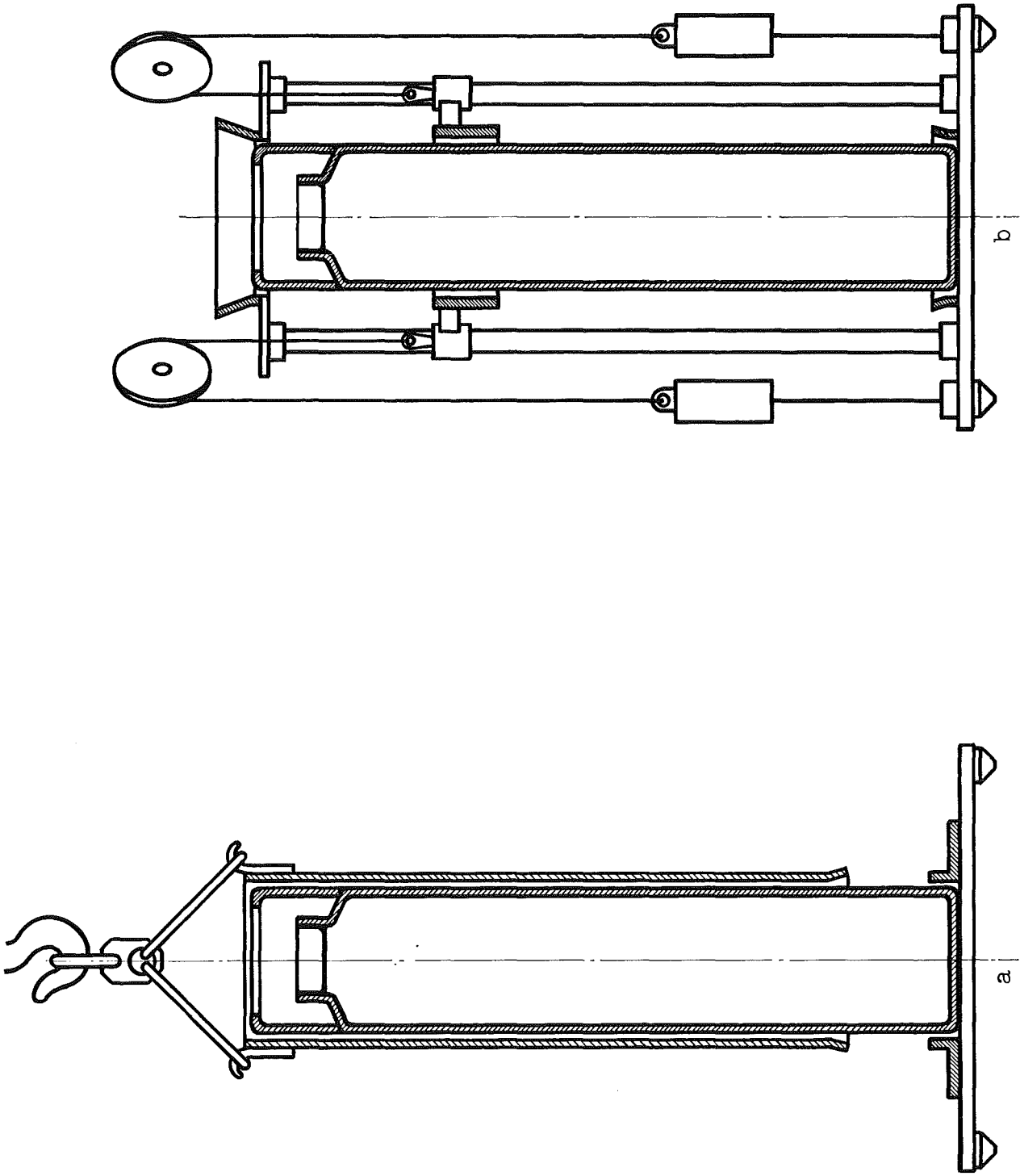


Abb. 7: Alternative Verformungsprüfstände

Fixierung von mittelaktiven Abfallösungen (MAW)  
in einer anorganischen Matrix

L. Kahl, W. Bähr, G. Eden, K. Haselwander, M. Hussain, Ch. Lienert

1. Einleitung

Im Jahr 1975 wurde ein Untersuchungsprogramm begonnen, das die Entwicklung eines Verfahrens zur Fixierung von MAW in einer anorganischen Matrix zum Ziel hat (1). MAW entsteht im Purex-Prozeß bei der Lösungsmittelwäsche, bei Dekontaminationskampagnen in Wiederaufarbeitungsanlagen und bei der Regeneration der Ionenaustauscher von Brennelementlagerbecken. Das Konzept sieht die möglichst 99%ige Abtrennung der Gesamtaktivität durch Fällung und die Überführung des Fällschlammes zum flüssigen, hochaktiven Abfall (HAW) vor. Zusammen mit dem HAW werden sie verglast. Das verbleibende, schwachaktive Filtrat soll wie bisher bituminisiert oder zementiert werden.

1975 konzentrierte sich die Arbeit auf die Erprobung spezifischer Fällchemikalien, die die Hauptaktivitätsträger des MAW Ce-144, Ru-106, Sr-90, Cs-137, Cs-134, Zr-95, Nb-95, Sb-125 sowie Actiniden Pu, U und Am hinreichend in ihren Niederschlägen binden. 1976 wurden die Fällbedingungen optimiert und der Einsatz von Ionenaustauschern für die Cs-Abtrennung untersucht. Mit der Anpassung des für die HAW-Verfestigung entwickelten Karlsruher Borosilikatglases VG 98 an die Fällschlämme wurde begonnen.

2. Fällung

Die Untersuchungen wurden 1975 und 1976 an Modellösungen vorgenommen. Modellösung I (1) stützte sich wegen des Fehlens einer MAW-Vollanalyse auf Einzelangaben, die in der GFK und WAK bekannt waren.

Erst 1976 stand eine in der WAK durchgeführte MAW-Analyse zur Verfügung (Tab.1) (2). Nach dieser wurde die repräsentative Modellösung II aufgestellt (Tab.2). Ab Mitte des Jahres erfolgten die Untersuchungen mit der Modellösung II.

Ermittelt wurden die zur Erreichung von mehr als 99 % Abtrennung der Gesamtaktivität notwendigen Mengen der Fällchemikalien  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ , Kaliumhexacyanoferrat und Wasserglas. Weiterhin die optimalen pH-Werte für die Chemikaliengabe, die Rührzeit des Systems Niederschlag/Filtrat (Fig 1) und der Einfluß des  $\text{NaNO}_3$ -Gehaltes auf die Dekontaminationsfaktoren (DF) für Spaltprodukte. Der Endwert des pH war bei allen Versuchen etwa 10, die Einstellung erfolgte mit konzentrierter NaOH.

Mit den Modellösungen wurden folgende DF ermittelt:

Ce	-	1000
Sr	-	500-600
Ru	-	200-300
Cs	-	900-1000
Zv	-	1000
Nb	-	1000
Sb	-	400-500
U	-	1000

Eine höhere  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration als in den Modellösungen vorhanden (0,5 m) macht sich in einer Verschlechterung der DF's bemerkbar.

5 Mol  $\text{NaNO}_3$  bewirken eine Abnahme der DF auf die Hälfte bis ein Drittel. Besonders die Sr-Mitfällung wird erschwert.

Die im Fällschlamm sich bildenden Hydroxide und Oxidhydrate der Elemente Al, Fe, Ti, Sn und Si stören die Verglasung des Schlammes nicht. Sn und Ti werden als reduzierende Ionen zur Lösung gegeben um das wahrscheinlich an organischen Bestandteilen komplex gebundene Ru aus seinen Komplexen zu verdrängen. Die Verwendung von  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$  statt der vierwertigen Ionen verbessert den DF von Ru um den Faktor 10-20.



### 3. Ionenaustausch

Es ist noch nicht geklärt, ob bei der Verglasung des Fällschlammes aus den Hexacyanoferraten schädliche Abgase entstehen. Es wurden daher Versuche mit organischen Ionenaustauschern, Molekularsieben und natürlichen Mineralien mit Austauscherwirkung unternommen, um ihre Wirksamkeit für die Cs-Abtrennung aus dem MAW zu ermitteln.

Modellösung I wurde bis auf das Cs-selektiv wirkende  $K_4 [Fe(CN)_6]$  normal gefällt, die überstehende Lösung abgetrennt und mit CS-137-Tracer aktiv gemacht. Nach längerem Schütteln von jeweils 100 ml aktivem Filtrat mit 10 ml verschiedener Austauschermaterialien erfolgte Messung der CS-Aktivität in der Lösung. Mittels der Aktivitätsabnahme wurde von jeder der drei vorher genannten Kategorien der beste Austauscher festgestellt:

Duolitt ARG 359  
Linde Molekularsieb 500  
Filtrolit

Kolonnenversuche, bei denen analog den Batch-Versuchen behandelte Modellösungen I mit einer Geschwindigkeit von 150 ml/h über 50 ml Austauscher geleitet wurden, ergaben mit diesen drei Materialien und mit Permutit G die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse. Danach ist Filtrolit in seiner Kapazität für Cäsium allen anderen Austauschern weit überlegen.

Die Bettvolumina (BV) nach Durchtritt von 5 % der Cs-Aktivität sind:

Filtrolit	:	220
Permutit G	:	100
Linde AW 500	:	24
Duolit	:	4

Bei Filtrolit erscheint das erste Cäsium im Auslauf bei 170 BV. 7 kg würden zur Abtrennung des Cs aus einem Kubikmeter Modellösung ausreichen.

#### 4. Verglasung

Die Fällchemikalien sind so gewählt, daß die Menge an HAW-Glas in einer großen Wiederaufbereitungsanlage (300 t/a) nicht vergrößert wird. Lediglich  $\text{SnO}_2$  ist im VG 98 und im HAW nicht vorhanden. Durch den Fällschlamm wird das Glas aber nur mit 0,5 Molprozent an  $\text{SnO}_2$  belastet, was keine Auswirkung auf die Glaseigenschaften hat. Tab. 4 gibt die Zusammensetzung von VG 98 mit HAW und Fällschlamm an.

100 g Glas können den Schlamm von einem Liter MAW aufnehmen. Die Aktivität eines HAW-Glasblockes erhöht sich um 1 %.

Die Untersuchung der HAW-MAW-Gläser erfolgt im Jahr 1977. Erste Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich die Eigenschaften des VG 98 durch die Fällschlammzugabe nicht verschlechtern. Messungen der "gelben Phase" zeigten niedrigere Werte als bei dem reinen HAW-Glas VG 98P.

Die beschriebenen Untersuchungen werden im Jahr 1977 mit authentischem MAW aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe fortgesetzt.

#### Literaturverzeichnis

- (1) Krause, H.: Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle. Jahresbericht 1975. KFK-2380 (1976)
- (2) Persönliche Mitteilung von Herrn Henn, GWK

Tabelle 1:

Vorläufiges Ergebnis einer Analyse von Prozeß-MAW aus der Wieder-  
aufarbeitung von KWO-Brennelementen

Abbrand : 25000 MWd/t

Kühlzeit: 1400 d

Einengungsfaktor bei Konzentrat : 10-20

Element	mg/l	Element	mg/l
Ag	< 0,04	Sb	< 0,1
Al	2,5	Si	10,0
Ba	< 0,2	Sn	< 0,1
Be	< 0,02	Sr	< 0,1
Bi	< 0,1	Te	< 0,2
Ca	10,0	Ti	< 0,4
Cd	0,07	V	< 0,2
Co	0,1	Zn	2,5
Cr	0,8	Cs	
Cu	2,0	Ce	
Dy	< 0,2	Rh	
Eu	< 0,1		
Fe	7,5		
K	2,5		
Li	< 0,1		
Mg	10,0		
Mn	1,0		
Mo	< 0,04		
Na	400,0		
Ni	0,5		
Pb	4,0		
Ru	3,0		

Die Analysenergebnisse hat uns Herr Henn (WAK) zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2:

MAW-Modellösung (Konzentrat) II:

Verändert aufgrund der MAW-Analyse

HNO <sub>3</sub>	:	1,0	m		
NaNO <sub>3</sub>	:	0,5	m	=	42,5 g/l
Fe <sup>+)3</sup>	:	0,003	m	=	0,15 g/l
Cr <sup>+)3</sup>	:	0,0004	m	=	0,02 g/l
Ni <sup>+)3</sup>	:	0,0002	m	=	0,01 g/l
Ca	:				0,2 g/l
Cu	:				0,04 g/l
K	:				0,05 g/l
Mg	:				0,2 g/l
Mn	:				0,02 g/l
Pb	:				0,08 g/l
Zn	:				0,05 g/l
Ru	:				0,07 g/l
Sr	:				0,002 g/l
Sb	:				0,002 g/l
Cs <sup>++)</sup>	:				0,004 g/l
Ce <sup>++)</sup>	:				0,004 g/l
Zr <sup>++)</sup>	:				0,005 g/l
Nb	:				0,0001 g/l
U	:				1,0 g/l
TBP					gesättigt
DBP					200 mg/l

+ ) Korrosionsprodukte

++) Bis weitere Meßergebnisse bekannt sind

Tabelle 3:

Dekontamination von Konzentraten

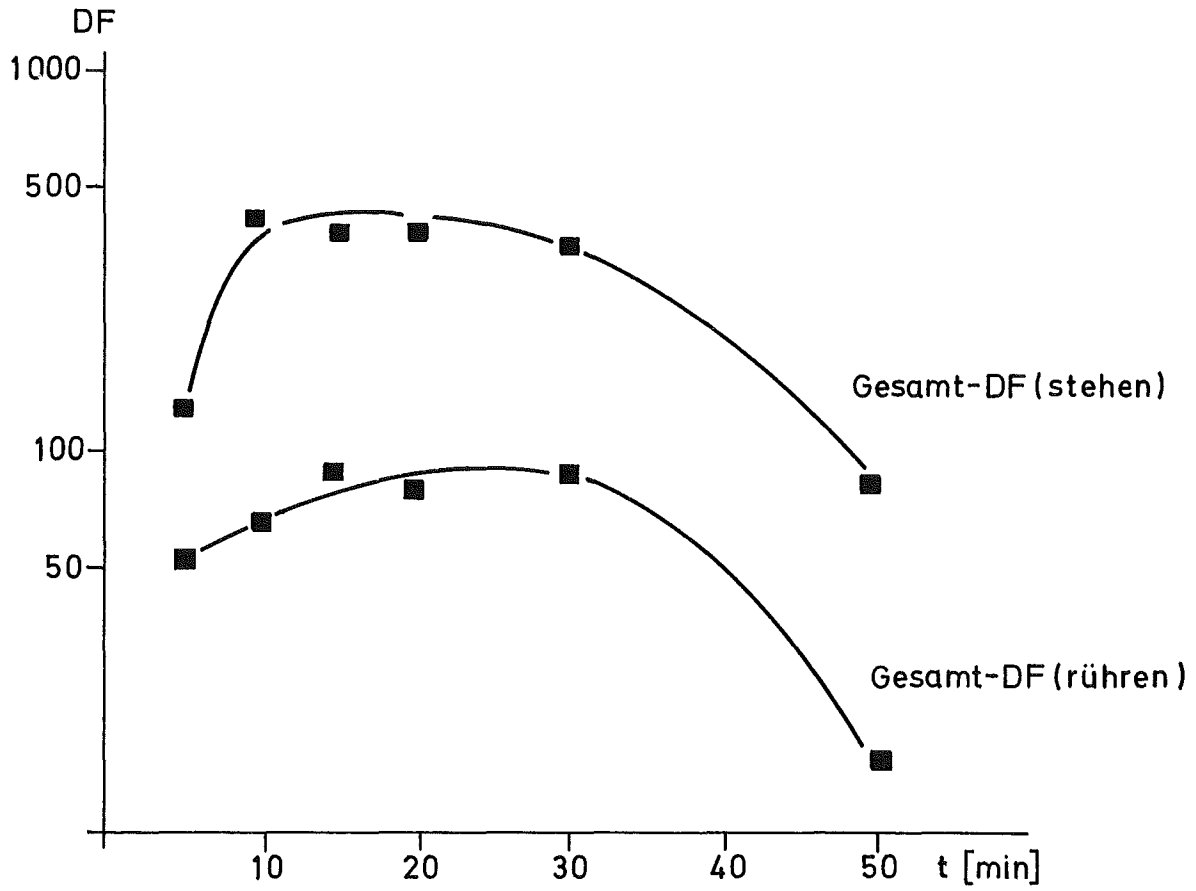
NaNO <sub>3</sub> (Mol/l)	Ce	Sr	Ru	Cs	Zr	Nb	Gesamt
1	1000	150	60	430	600	1000	220
3	800	140	220	170	500	600	300
5	700	70	90	150	430	510	190

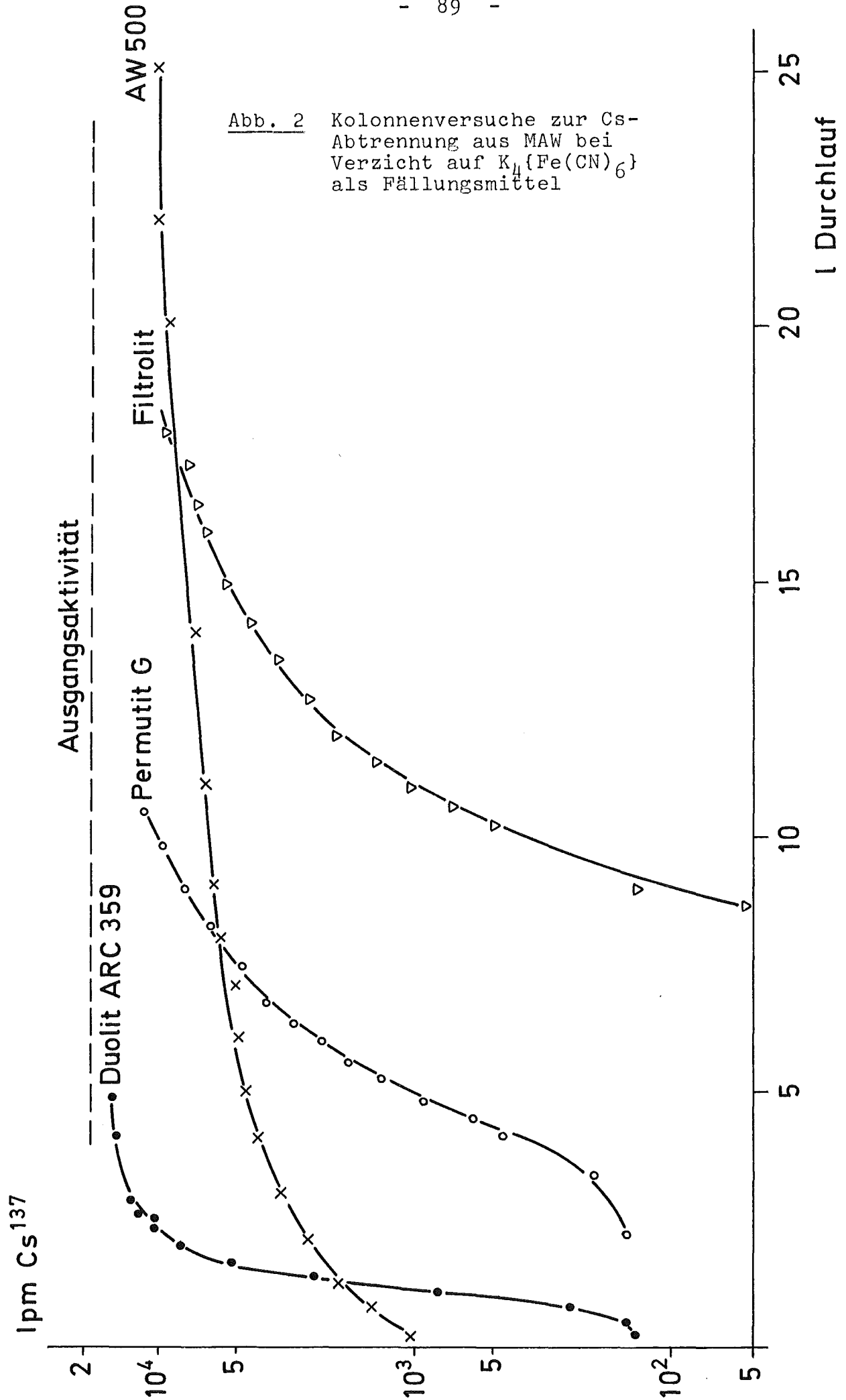
Tabelle 4:

VG 98 + HAW + Fällschlamme (F)

	Gew. %	Mol %		Gew. %	Mol %
SiO <sub>2</sub>	36,0	48,19	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,25 (HAW+F)	0,21
TiO <sub>2</sub>	3,0	3,02	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,60 (HSW+F)	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,79	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29 (HAW+F)	0,15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	10,40	NiO	0,40 (HAW+F)	0,43
CaO	2,0	2,87	CuO	0,05 (F)	0,05
Na <sub>2</sub> O	17,4	22,58	MgO	0,33 (F)	0,66
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2 (HAW)	2,26	PbO	0,08 (F)	0,03
Rb <sub>2</sub> O	0,17 (HAW)	0,07	ZnO	0,07 (F)	0,07
Cs <sub>2</sub> O	1,28 (HAW)	0,37	MnO	0,02 (F)	0,02
SrO	0,48 (HAW)	0,37	K <sub>2</sub> O	0,08 (F)	0,07
BaO	0,80 (HAW+F)	0,42	SnO <sub>2</sub>	1,02 (F)	0,54
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28 (HAW)	0,10			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65 (HAW)	0,16			
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38 (HAW)	0,34			
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62 (HAW)	0,15			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02 (HAW)	0,48			
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47 (HAW)	0,11			
ZrO <sub>2</sub>	2,18 (HAW)	1,42			
MoO <sub>3</sub>	2,28 (HAW)	1,27			
TcO <sub>2</sub>	0,49 (HAW)	0,30			
Ru	0,99 (HAW)	0,79			
Rh	0,19 (HAW)	0,15			
Pd	0,59 (HAW)	0,45			
TeO <sub>2</sub>	0,31 (HAW)	0,16			

Abb. 1 Einfluß der Kontaktzeit Fällschlamm/Lösung auf den Gesamt-DF in ruhendem und gerührtem System







Denitrierung von simulierten, mittelaktiven Abfalllösungen  
in einer halbtechnischen Anlage

M.Kelm, W.Bähr, St.Drobnik, H. Hein, W. Kaupel, N.Kerner, F.Leingang

Seit 1967 werden Versuche mit dem Ziel durchgeführt, die Salzfracht von salpetersauren Abfalllösungen durch Denitrierung zu verringern, um dadurch das Abfallvolumen zu vermindern. Die anfangs mit simulierten hochaktiven Abfalllösungen durchgeführten Experimente wurden jetzt auf simulierte MAW-Lösungen ausgedehnt. Es wurden Chargen von 1 l bzw. 50 l in Glasgeräten und 200 l Chargen in einer Stahlapparatur verarbeitet.

Bei den Versuchen wurde eine nach



äquivalente Menge konzentrierter Ameisensäure im Reaktionsgefäß vorgelegt, zum Sieden erhitzt und die salpetersaure Feedlösung innerhalb von 70 bis 120 Min. zugespeist. In einem Abgaskühler wurden die Dämpfe auskondensiert und dann in den Reaktionsbehälter zurückgeführt und die Reaktionsgase auf ca. 30°C abgekühlt. Das Apparateschema mit Instrumentierung für eine 200 l Anlage zeigt Abb. 1. Nach Beendigung der Dosierung wurde noch ca. 5 Std. gekocht. Die nicht umgesetzte Ameisensäure wurde dann durch Eindosieren von ca. 30%igem Wasserstoffperoxid zerstört, ein geringer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Überschuß durch Kochen thermisch zersetzt.

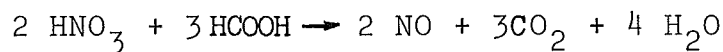
Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf Versuche mit 200 l Chargen. Sie stellen eine Zusammenfassung von ca. 60 Einzelversuchen dar. Dies entspricht einer Gesamtbetriebszeit von 500 Stunden. Während dieser Zeit wurden insgesamt 12 m<sup>3</sup> simulierte Abfalllösung denitriert.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse unterscheiden sich nicht grundlegend von denen aus Laborexperimenten.

a) Einfluß der Salpetersäurekonzentration (0,6 bis 4,0 Mol l<sup>-1</sup>)  
in der Feedlösung

Die Säurekonzentration in der Feedlösung hat praktisch keinen Einfluß auf die Säurekonzentration in der denitrierten Lösung, die nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxydation  $\leq 0,25 \text{ Mol l}^{-1}$  ist.

Die Nebenreaktion nach



macht sich bei höher molarer Lösung wegen der heftigeren Reaktion durch einen höheren NO-Gehalt im Abgas bemerkbar.

b) Einfluß der Natriumnitratkonzentration (1 bis 2,5 Mol l<sup>-1</sup>)  
in der Feedlösung

Natriumnitrat wird bei der Denitrierung mit Ameisensäure nicht reduziert. Es erhöht aber den Säureumsatz und führt zu Salpetersäurekonzentrationen in der denitrierten Lösung von  $\leq 0,05 \text{ Mol l}^{-1}$ . Auf die Abgaszusammensetzung konnte kein Einfluß festgestellt werden.

c) Einfluß nicht stöchiometrischer Mengen Ameisensäure

Die Versuche mit um  $\pm 7 \%$  von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichenden Mengen Ameisensäure führte bei einem Unterschub zu deutlich geringeren Umsätzen und erhöhtem NO-Gehalt im Abgas. Ein Ameisensäureüberschuß wirkte sich dagegen günstig auf die Abgaszusammensetzung (geringer NO-Gehalt) aus.

d) Einfluß der Eisen (III) - Nitratkonzentration  
(0,01 bis 0,3 Mol · l<sup>-1</sup>) in der Feedlösung)

Schwermetallnitratre werden bei dem Prozeß wie Salpetersäure selbst denitriert. Ein höherer Eisengehalt hatte jedoch einen höheren Stickoxidgehalt im Abgas zur Folge.

e) Einfluß von Komplexbildnern und Tensiden in der Feedlösung

Bei Konzentrationen von 0,2g · l<sup>-1</sup> an Citronensäure, Oxalsäure und Tensiden konnte kein Einfluß auf den Umsatz, die Abgaszusammensetzung sowie auf das Reaktionsverhalten (z.B. Schäumen) festgestellt werden.

Die quantitativen Zusammenhänge von Feedzusammensetzung und Umsatz bzw. Abgaszusammensetzung zeigt Abb. 2; einen typischen zeitlichen Verlauf von Gasentwicklung, NO-Entwicklung und NO-Gehalt im Abgas zeigt Abb. 3

Seit 1975 wurde auch die Möglichkeit untersucht, durch einen kontinuierlichen Prozeß die Apparatedimensionen zu verringern. Erste Laborexperimente zeigten, daß beim kontinuierlichen Verfahren sowohl der Umsatz als auch die Abgaszusammensetzung in derselben Größenordnung liegt wie beim diskontinuierlichen Prozeß. Zur endgültigen Beurteilung, welche Realisierungsaussichten ein kontinuierliches Verfahren hat, wurde ein Wirtschaftlichkeitsvergleich für eine aktive Anlage mit 400 m<sup>3</sup> · a<sup>-1</sup> und mit 2000 m<sup>3</sup> · a<sup>-1</sup> Durchsatz durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß erst bei der großen Anlage (2000 m<sup>3</sup> · a<sup>-1</sup>) eine spürbare Verringerung der Kosten möglich ist. Durch den erhöhten Personalbedarf ergibt sich hieraus aber praktisch kein wirtschaftlicher Vorteil. Da darüber hinaus auch noch die Meß- und Regeltechnik einer kontinuierlichen Anlage erheblich aufwendiger ist, wurde die Weiterentwicklung des kontinuierlichen Verfahrens eingestellt.

Ein Kostenvergleich zwischen Denitrierung (diskontinuierlich) und dem augenblicklich praktizierten Verfahren der Neutralisierung zeigte, daß die Denitrierung bei einer Säurekonzentration von  $> 0,5 \text{ Mol l}^{-1}$  im Feed wirtschaftlich vorteilhaft ist.

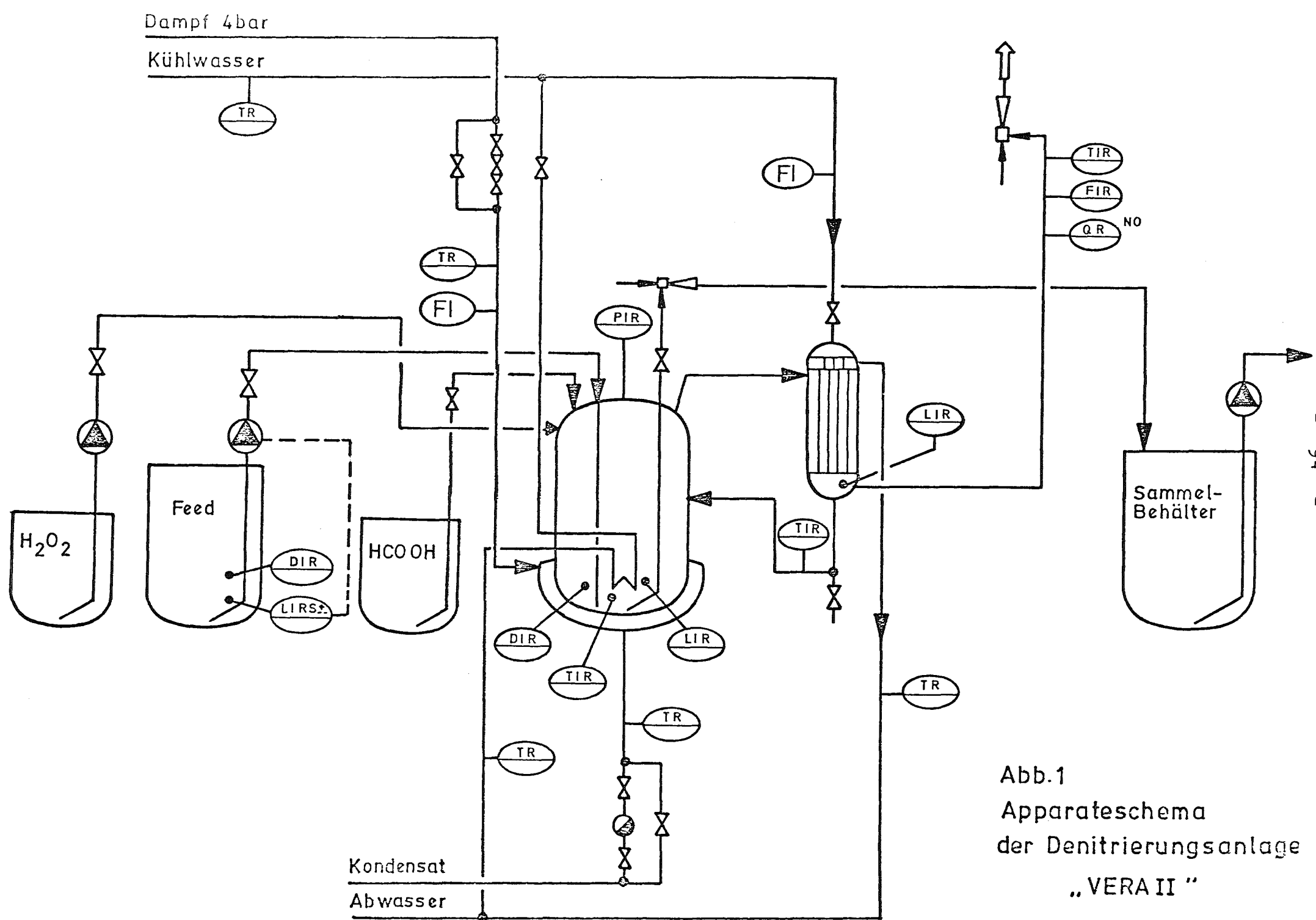


Abb.1  
 Apparatenschema  
 der Denitrierungsanlage  
 „VERA II“

			Überschuß HCOOH		Unterschluß HCOOH			Citronensäure Oxalsäure		Tenside				Bemerkungen
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,06	0,06	0,01	0,01	0,3	0,01	0,06	0,06	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Mol l <sup>-1</sup>
0	0,25	-	-	-	1,0	2,5	4,0	-	-	-	-	1,0	2,5	NaNO <sub>3</sub> Mol l <sup>-1</sup>
0,6	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	4,0	4,0	4,0	HNO <sub>3</sub> Mol l <sup>-1</sup>

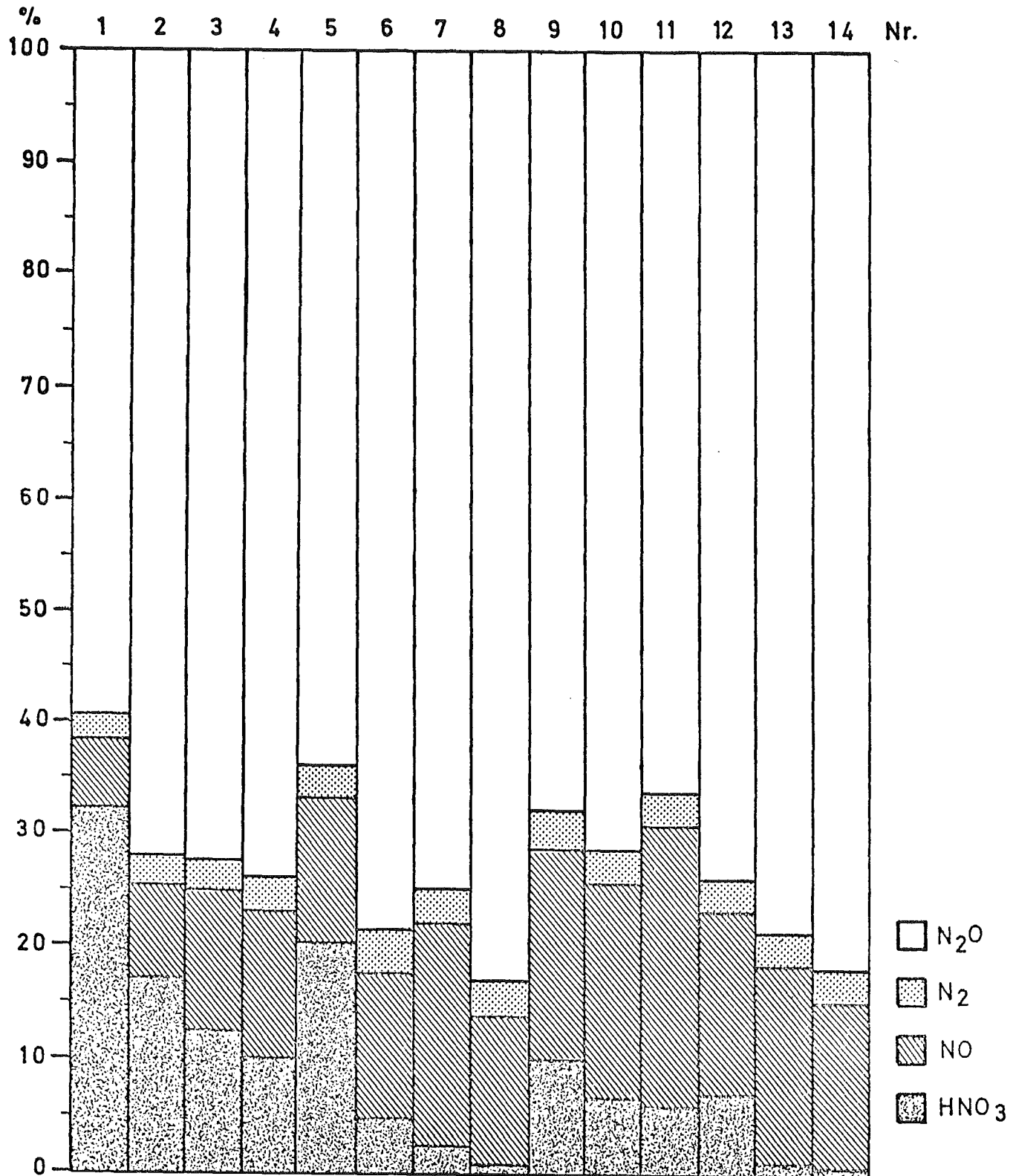


Abb. 2 Stickstoffbilanz

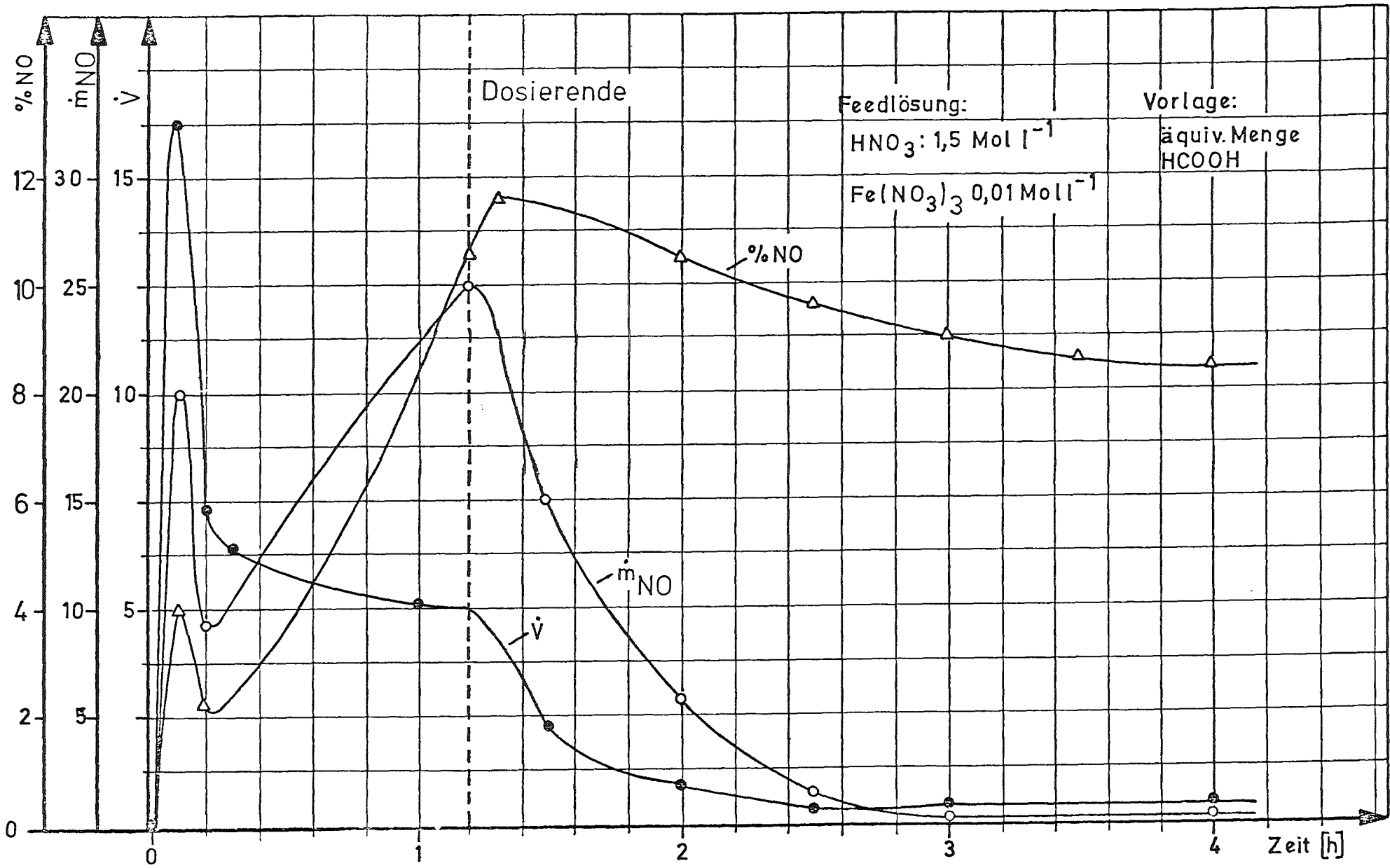


Abb. 3 Typischer zeitlicher Verlauf für die Gasentwicklungsrate  $\dot{V}$  [m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>]  
 NO-Entwicklungsrate  $\dot{m}_{\text{NO}}$  [Mol h<sup>-1</sup>] und NO-Gehalt im Abgas [%]

## Behandlung von organischen Abfalllösungen

W. Ruth, A. Seither

### Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen nach dem Purex-Prozeß entstehen verschiedene Ströme organischer Abfalllösungen. Die Hauptmenge entsteht bei den sogenannten Kerosinwäschen, geringere Mengen fallen bei einem kompletten Extraktionsmittelaustausch an, sowie gegebenenfalls bei Dekontaminationsarbeiten. Zur Behandlung dieser Abfallmengen wurden verschiedene Verfahren im Labor untersucht (1) und im halbtechnischen Maßstab getestet (2). Weitere Laborversuche (3) führten dann zum Aufbau einer Anlage zur Behandlung organischer Abfalllösungen nach dem sogenannten Adduktverfahren (4).

Die nachfolgenden beschriebenen Arbeiten dienten im wesentlichen

a) der Entwicklung eines kontinuierlichen

Phosphorsäure-Adduktverfahrens und

b) der Erprobung von Verfahren zur Verminderung des Sekundärabfalls bei der Behandlung organischer Abfalllösungen.

### 1. Technikumsversuche

#### Kontinuierliche Adduktbildung in einem Mischabsetzer

Nachdem die Entscheidung zur Verwendung eines Mischabsetzers für die kontinuierliche Adduktbildung getroffen worden war, wurden im zweiten Halbjahr 1975 erste Vorversuche durchgeführt (5), gefolgt von systematischen Versuchen.

Dabei wurden 850 l 30 % TBP, 600 l 2,2 % TBP und 630 l einer stark verschmutzten 27%igen TBP-Lösung aus Institutsabfällen durchgesetzt (8,9). Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen nochmals die Eignung von Pot-Mischabsetzern für die kontinuierliche Adduktbildung. Auf Grund dieser Versuche wurde ein zweiter Mischabsetzer für die Adduktbildung im Gegenstrom bestellt und ein erstes Fließschema für eine kontinuierliche Adduktanlage entworfen.



### Kontinuierliche Adduktbildung in zwei Mischabsetzern

Nach Anlieferung des zweiten Mischabsetzers wurde dieser in die mittlerweile bestehende Anlage integriert. Diese Anlage besteht aus zwei Mischabsetzern, einer gepulsten Siebbodenkolonne einem Verdampfer und mehreren Behältern.

Aus einem 1 m<sup>3</sup> - Vorratsbehälter wird die simulierte organische Abfalllösung mittels einer Spaltrohrmotorpumpe in einen 200 l Vorratsbehälter gefördert, aus dem sie dann frei über ein Rotameter in den ersten Mischabsetzer läuft. In diesem wird ein großer Teil des TBP aus dem Kerosin entfernt; Addukt und Phosphorsäure werden über einen Airlift ausgetragen und in einen Zwischenbehälter geleitet. Das TBP-arme Kerosin läuft in den zweiten Mischabsetzer, wo es mit der frisch eingespeisten Phosphorsäure kontaktiert wird. Dabei wird das restliche TBP fast vollständig entfernt. Die überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und das gebildete Addukt werden über Airlifts in den ersten Mischabsetzer geleitet. Das nahezu TBP freie Kerosin läuft in einen Sammelbehälter.

Addukt und Phosphorsäure werden aus dem Zwischenbehälter in eine gepulste Siebbodenkolonne eingespeist und zur Adduktzerlegung mit Wasser kontaktiert. Dies kann im Verbund mit der Adduktbildung geschehen. Die Phosphorsäure wird in einem Glasverdampfer aufkonzentriert und wieder verwendet, das TBP kann chargenweise gereinigt werden (Karbonatwäsche).

Bei den Versuchen wurden TBP-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen behandelt und dabei versucht, die Belastungsgrenzen (Durchsatzmaxima) zu ermitteln. Diese liegen für 2%ige TBP-Lösung bei ca. 450 l/h und für 30%ige TBP-Lösung bei ca. 300 l/h. Das ablaufende Kerosin enthielt im Mittel 0,2 % TBP und 0,02 % mitgeführtes Addukt, das ablaufende Addukt enthielt nur in wenigen Fällen mitgeschlepptes Kerosin. Dies trat immer dann auf, wenn das Addukt zu hochmolekular an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und damit zu hochviskos war.

## Meß- und Regeltechnik

Zur Erfassung der Phasengrenze in den Mischabsetzern wurden verschiedene Sonden getestet. In die Mischabsetzer wurden kapazitive Sonden eingebaut, die einen analogen Ausgangswert liefern.

Die kontinuierliche Adduktzerlegung und die Phosphorsäurekonzentrierung werden hauptsächlich von der GWK betrieben. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurde ein neues R+J-Fließschema für ein kontinuierliches Adduktverfahren entworfen (siehe Abbildung).

## 2. Laborversuche

### Waschversuche

Im Rahmen der Entwicklung von neuen Verfahren zur Feinreinigung der getrennten Komponenten Kerosin und TBP wurden im Hinblick auf die in der TEKO täglich anfallenden ca. 2 m<sup>3</sup> organischer Abfalllösung mit ca. 5 % TBP und 5 g/l U, einige Waschversuche durchgeführt. Diese können nach dem Adduktverfahren aufgearbeitet werden. Vor der Adduktbildung muß die organische Abfalllösung mit Wasser oder Sodalösung gewaschen werden, um gelöste Salpetersäure zu entfernen. Speziell in der TEKO könnte dies auch mit der verdünnten Phosphorsäure aus der Adduktzerlegung geschehen. Durch diese Untersuchungen wurde die prinzipielle Durchführbarkeit nachgewiesen.

### Destillation und Rektifikation

Eine Möglichkeit der Kerosinrezyklierung besteht darin, die organischen Abfalllösungen mit geringem TBP-Gehalt so zu destillieren, daß man ein nahezu TBP-freies Destillat und einen Sumpf mit 30 % TBP erhält. Das Kerosin könnte wieder zur Kerosinwäsche verwendet werden, während der Sumpf über eine Lösungsmittelwäsche zur Extraktion zurückgeführt wird.

Bei einigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß sich die Vakuum-Rektifikation für diesen Zweck am ehesten eignet.

Dies wurde auch bei weiteren Versuchen bestätigt, bei denen die Möglichkeit der Feinreinigung des Kerosins nach der Adduktbildung durch Destillation untersucht wurde.

#### Verwendung von höher konzentrierter Phosphorsäure

Zur Reduzierung der Phosphorsäuremengen beim Adduktverfahren wurde der Einfluß der Konzentration der Phosphorsäure auf die Adduktbildung und TBP-Entfernung untersucht.

Prinzipiell erscheint es möglich, durch den Einsatz höher konzentrierter Phosphorsäure eine Einsparung an Phosphorsäure zu erzielen. Es sprechen aber auch einige Argumente gegen den Einsatz hochkonzentrierter Phosphorsäure, wie z.B. die Tatsache, daß Phosphorsäure über 85 Gew. % nicht handelsüblich ist (Abb. 1 und 2).

Literatur

1. Krause, H.,  
Jahresbericht 1967 der ASD-Dekontamination,  
KFK-888 (1968)
2. Krause, H.,  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe, Jahresbericht 1970  
KFK-1500 (1972)
3. Krause, H., Rudolph, G.,  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe, Jahresbericht 1973  
KFK-2126 (1975)
4. Krause, H., Rudolph, G.,  
Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht 1974,  
KFK-2212 (1975)
5. Krause, H.,  
Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht 1975,  
KFK-2380 (1976)

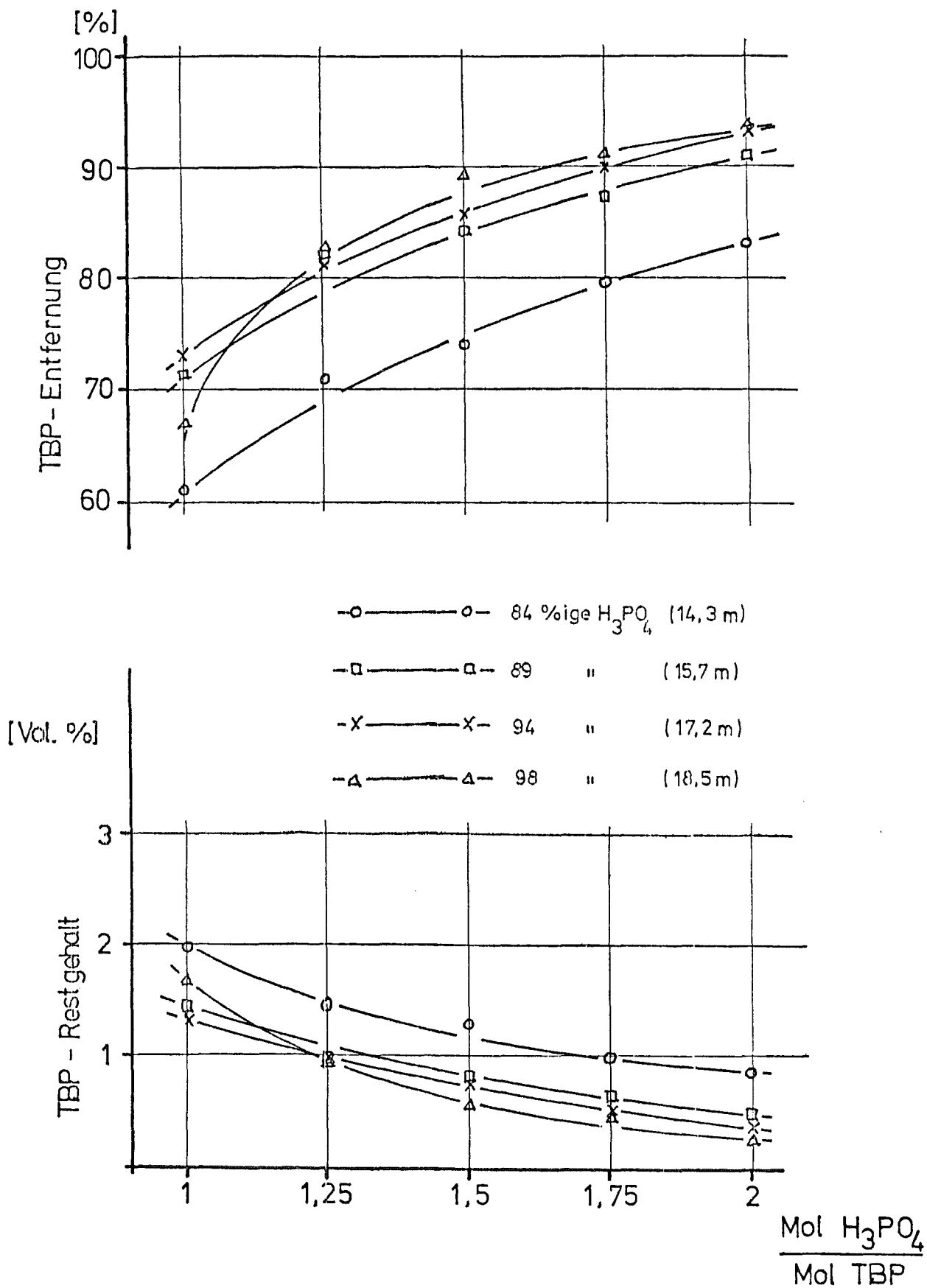


Abb.1: TBP-Entfernung durch Adduktbildung bei einer Lösung von 5 Vol. % TBP in Dodecan

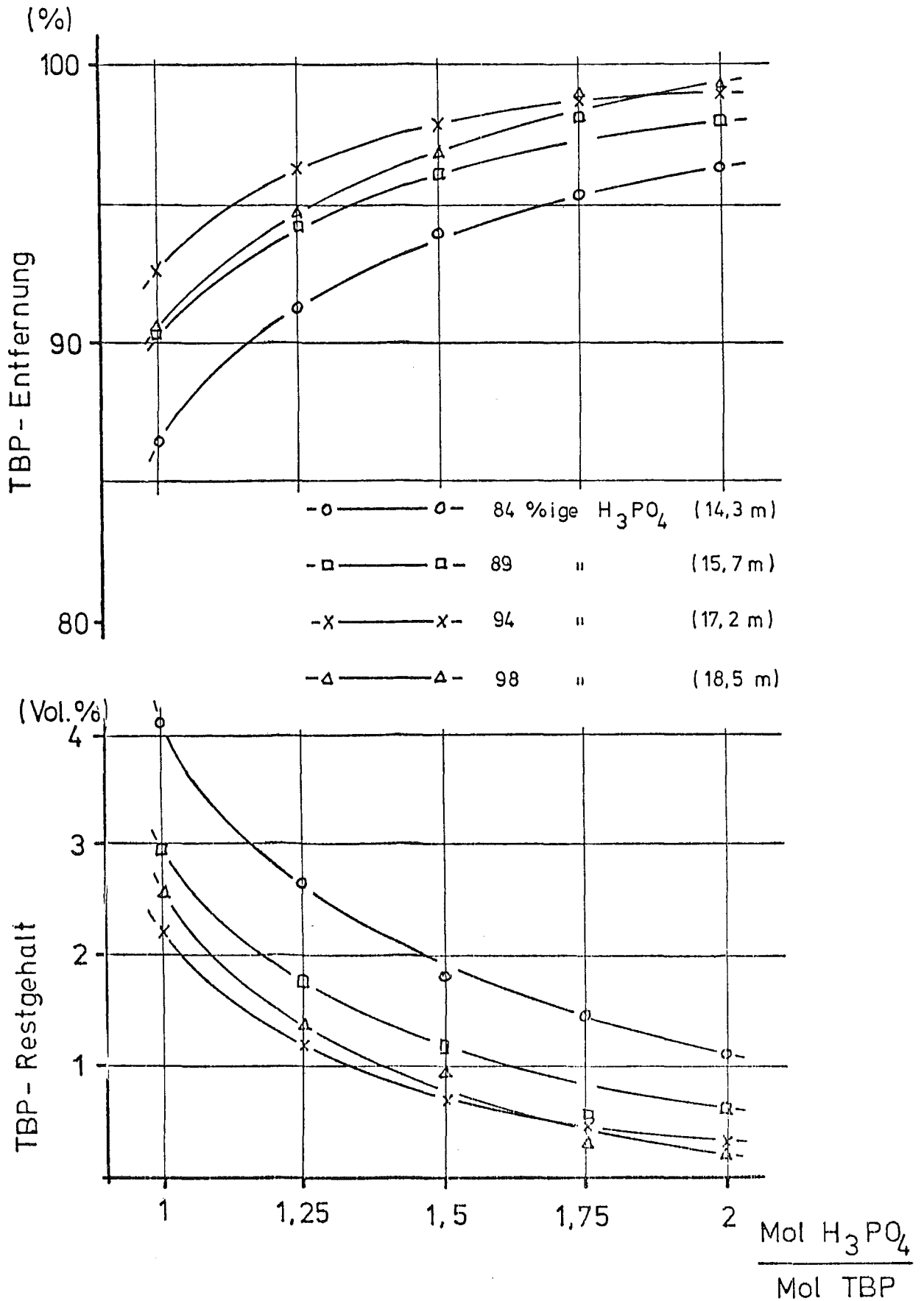


Abb. 2: TBP-Entfernung durch Adduktbildung bei einer Lösung von 30 Vol. % TBP in Dodecan

## Fixierung im Bitumen

W.Kluger, W. Hild, H.E. John, S. Kowa

Im Vordergrund der Versuche standen 1976 sicherheitstechnische Untersuchungen von Bitumenprodukten.

Neben diesen Arbeiten wurden Untersuchungen über das Auslaageverhalten von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  haltigen Bitumenprodukten durchgeführt. Außerdem wurde die Radiolysegasbildung eines mit  $\gamma$ -Strahlen im Brennelementlagerbecken des FR 2 - bestrahlten Mischbettionenaustauschers untersucht.

In Zusammenarbeit mit anderen Mitarbeitern der ABRA wurden im Auftrag der KWU Polyäthylen/Salz - Gemische mit einer für DWR - typischen Zusammensetzung auf Auslaugbeständigkeit in destilliertem Wasser sowie auf  $\gamma$ -Strahlenbeständigkeit untersucht.

### 1. Sicherheitstechnische Untersuchungen von Bitumenprodukten.

#### Feuertests mit in Betonbehältern eingeschlossenen 175 l - Trommeln

Der überwiegende Teil der bei GfK hergestellten und in 175 l Einsatztrommeln abgefüllten, radioaktiven Bitumenprodukte, kommt unter Einschluß in Betonbehältern zur Endlagerung. Durch die Versuche sollten die Einwirkungen von äußeren Feuern auf diese Einheiten untersucht werden. Dazu wurden drei verschiedene, auf dem Vierwellenextruder in Mol hergestellte und in 175 l abgefüllte Bitumenprodukte in Abschirmbehälter aus Normalbeton (Wandstärke ca. 20 cm) einbetoniert. Auf halber Höhe der einbetonierten Einsatztrommeln waren 2 Temperaturmeßfühler angebracht. Diese Einheiten wurden in Stahlwannen gestellt und heftig brennenden Ölfeuern (Brenndauer 45-50 Min.) ausgesetzt. Im Innern des Abschirmbehälters wurden nach 4 bis 5 Stunden Temperaturen von maximal  $73^{\circ}\text{C}$  gemessen. 24 Stunden nach Versuchsbeginn waren diese Temperaturen wieder auf die Umgebungstemperatur abgefallen. Die Versuche haben den wirksamen Schutz der eingeschlossenen Produkte gegen die Einwirkung von äußeren Feuern durch die Betonabschirmungen demonstriert.

## Zündversuche mit Wasserstoff/Luft - Explosionen

Bei der Lagerung von Abfällen der oberen Klasse der mittelaktiven Kategorie können durch Radiolyse Gase, insbesondere Wasserstoff entstehen. Obwohl die Bildung zündfähiger Gas/Luft - Gemische durch geeignete Maßnahmen vermieden werden kann, wurden Bitumenprodukte den beschriebenen Tests unterzogen.

In 175 l - Einsatztrommeln abgefüllte Bitumen/Salz - Gemische mit etwa 48 %  $\text{NaNO}_3$  wurden vor dem Zündversuch zunächst durch einen 15m hohen Fall deformiert, aber nicht zerstört. Diese Fässer wurden im Sprengbunker des ICT zentral aufgestellt, der Inhalt eines weiteren Fasses über den Boden zerstreut und ein Bruchstück frei im Raum aufgehängt.

Die Probetemperatur lag bei allen Proben bei 30 - 35°C. Die Zündversuche wurden mit ca. 6, 7, 8 und 10 Vol. % Wasserstoff in Luft durchgeführt. In keinem Fall wurden die Bitumenprodukte in Brand gesetzt. Die Feuertests und die Zündversuche wurden gemeinsam mit dem Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, (ICT) Berghausen ausgeführt.

## 2. Auslaugversuche

### Auslaugeverhalten von Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - Gemischen.

Bitumen Salz - Gemische weisen im Vergleich zu den entsprechenden Zement/Salz - Gemischen im Kontakt mit Wasser Auslaugraten auf, die im allgemeinen um 1 - 2 Größenordnungen niedriger sind als die Zementprodukte (1,2). Bei von uns früher durchgeführten Versuchen wurde eine schlechte Auslaugbeständigkeit bei Bitumenprodukten mit hohem Anteil an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  festgestellt. Diese Produkte zeigten auch eine starke Quellung bei Lagerung in Wasser (1).

Bei in Brookhaven Ende 1975 durchgeführten Auslaugversuchen mit einigen in Karlsruhe im Laborextruder hergestellten Bitumen/Salz-Gemischen (50/50) wurde bei einem Bitumenprodukt mit hohem



Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50 %) ebenfalls eine schlechte Auslaugbeständigkeit festgestellt. Natriumsulfat kann als Hauptbestandteil der Inhaltsstoffe von radioaktiven Abwässern aus Siedewasserreaktoren vorkommen.

Das Auslaugverhalten von Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gemischen mit hohem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gehalten wurde daher in eigenen Messungen eingehend untersucht. Es wurden einige Versuche zur Verbesserung der Auslaugbeständigkeit dieser Produkte durchgeführt.

In den Abbildungen 2 - 1 und 2 - 2 ist das Auslaugverhalten der im Laborextruder hergestellten Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gemische mit 50 %, 39 % und 30 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Im Gegensatz zum normalen Auslaugverhalten von Bitumen/Salz - Gemischen mit guter Auslaugresistenz ist hier zu Beginn sogar eine Zunahme der differentiellen Auslaugraten zu erkennen (Abb. 2-1).

Die schlechte Auslaugbeständigkeit dieser Produkte kommt auch in der Darstellung der kumulierten Auslaugung gegen die Auslaugzeit in der Abbildung 2 - 2 zum Ausdruck. Das Diagramm zeigt, daß die Auslaugung dieser Produkte in Abhängigkeit von der Zeit ( $t$ ) nicht durch reine Diffusionsvorgänge bestimmt wird. (keine  $\sqrt{t}$  - Abhängigkeit). Die Zahlen 1,47; 1,73; 1,89 auf den Geraden der Abb. 2 - 2 geben die Steigungen zu Beginn der Auslaugversuche an. Sie sind identisch mit den Exponenten für  $t$ .

Bei den von uns untersuchten Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gemischen wurde außerdem eine starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser beobachtet. (s. Abb. 2. 3. )

Ein ähnliches Verhalten wurde, wie schon erwähnt früher bei Auslaugversuchen mit einem Bitumen/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - Gemisch (38,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) festgestellt. Eine Erklärung für das von der Norm abweichende Auslaugverhalten der Bitumenprodukte mit hohem Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dürfte auf die Tatsache zurückführen sein, daß sowohl  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beträchtliche Mengen an

Wasser als Kristallwasser zu binden vermögen, was zugleich mit einer starken Volumenvergrößerung der Kristalle verbunden ist. Beim Kontakt mit Wasser mit den im Oberflächenbereich fixierten Salzen dieser Produkte kann es so zu einer Rißbildung kommen, wodurch der Zutritt von weiterem Wasser in die Bitumenmatrix erleichtert wird.

Verbesserung der Auslaugbeständigkeit von Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gemischen durch Ausfällung der Sulfate vor der Einbindung in Bitumen

a) Durch Zugabe von festem  $\text{CaCl}_2$  (sicc) wurden 50 % des Sulfates einer 20%igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Lösung gefällt. Nach Zugabe des Fällungsmittels wurde in der Lösung durch Zugabe von festem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ein pH = 10 eingestellt.

b) Durch Zugabe von festem  $\text{CaCl}_2$  (sicc) wurden 90 % des Sulfates einer 20%igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Lösung bei pH = 10 gefällt. Die pH - Einstellung erfolgte wieder mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Die nach a) und b) vorbehandelten Lösungen wurden unter den üblichen Arbeitstemperaturen (bis  $180^\circ$ ) im Laborextruder in Bitumen eingerührt. Dabei wurden Bitumen/Salz - Gemische (ca. 50/50) hergestellt. Die mit diesen Proben durchgeführten Auslaugversuche zeigten wieder gute Auslaugbeständigkeiten der Produkte.

Für das Produkt der Zusammensetzung: 52 % Ebanon 15, 17,3 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  16,6 %  $\text{CaSO}_4$ , 14,2 %  $\text{NaCl}$  (Vorbehandlungsversuch a) wurde nach 66 Tagen Lagerung in destilliertem Wasser eine mittlere Auslaugrate von  $1,7 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  gemessen. ( $\text{SO}_4^{2-}$  als Indikator).

Verbesserung der Auslaugbeständigkeit der Bitumenprodukte durch eine Umhüllung der Produkte mit einer Schutzschicht (coating).

Durch eine Umhüllung von Bitumen/Salz - Gemischen mit einer Schicht aus reinem Bitumen, läßt sich die Auslaugbeständigkeit außerordentlich verbessern (3).

Auslaugversuche mit Bitumen/ $\text{NaNO}_3$  - Gemischen mit ca. 40 %  $\text{NaNO}_3$ , die mit einer 5 mm starken Schutzschicht aus reinem Bitumen umhüllt waren, ergaben nach einer Zeitspanne 5a in destilliertem Wasser mittlere Na - Auslaugraten von  $3 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

### 3. $\gamma$ -Bestrahlung von einem vorgetrockneten, beladenen Mischbettionenaustauscher

Ein auf einen Restwassergehalt von 24 % an der Luft vorgetrockneter Li - und borathaltiger Lewatit - Mischbettionenaustauscher (S 100, M 500 1:1) wurde unter Einschluß in Glasampullen (4 Proben a 10 g ) mit  $\gamma$ - Strahlen im BE - Lagerbecken des FR 2 bis auf 80 Mrad bestrahlt. Die mittlere  $\gamma$ - Dosisleistung betrug  $9 \times 10^4 \text{ R/h}$ . Die Bestrahlungsatmosphäre in den Ampullen bestand aus Argon (300 Torr).

Nach der Bestrahlung wurden die gebildeten Radiolysegase gemessen. Das Ergebnis der Gasanalyse ist in der Tabelle 3.1 zusammengefasst:

Tabelle 3.1

#### Radiolysegasbildung von einem $\gamma$ -bestrahlten, vorgetrockneten und beladenen Mischbettionenaustauscher (76 % Austauscher, 24 % $\text{H}_2\text{O}$ )

Radiolysegase	$\text{H}_2$	=	0,11
$\text{cm}^3/\text{g}$ und 80 Mrad	$\text{CH}_4$	=	0,028
(Mittelwerte)	NO	=	0,017
	$\text{C}_2\text{H}_6$	=	0,008

Monomethylamin wurde in der Gasphase bei allen Proben (bestrahlte und nicht bestrahlte) in gleichen Konzentrationen in Spuren festgestellt.

Literatur:

- 1) Kluger, W., Krause, H., Nentwich, O.,  
Fixing of Radioactive Residues in Bitumen, KFK-1037 (1969)
- 2) Krause H.,  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe, Jahresbericht 1969,  
KFK-1346 (1971)
- 3) Krause, H.,  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe, Jahresbericht 1970,  
KFK-1500 (1972)

Abb. 2.1:

Auslaugung von Bitumen/  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Gemischen

Bitumen: Ebano 15

Indikator:  $\text{SO}_4^{2-}$

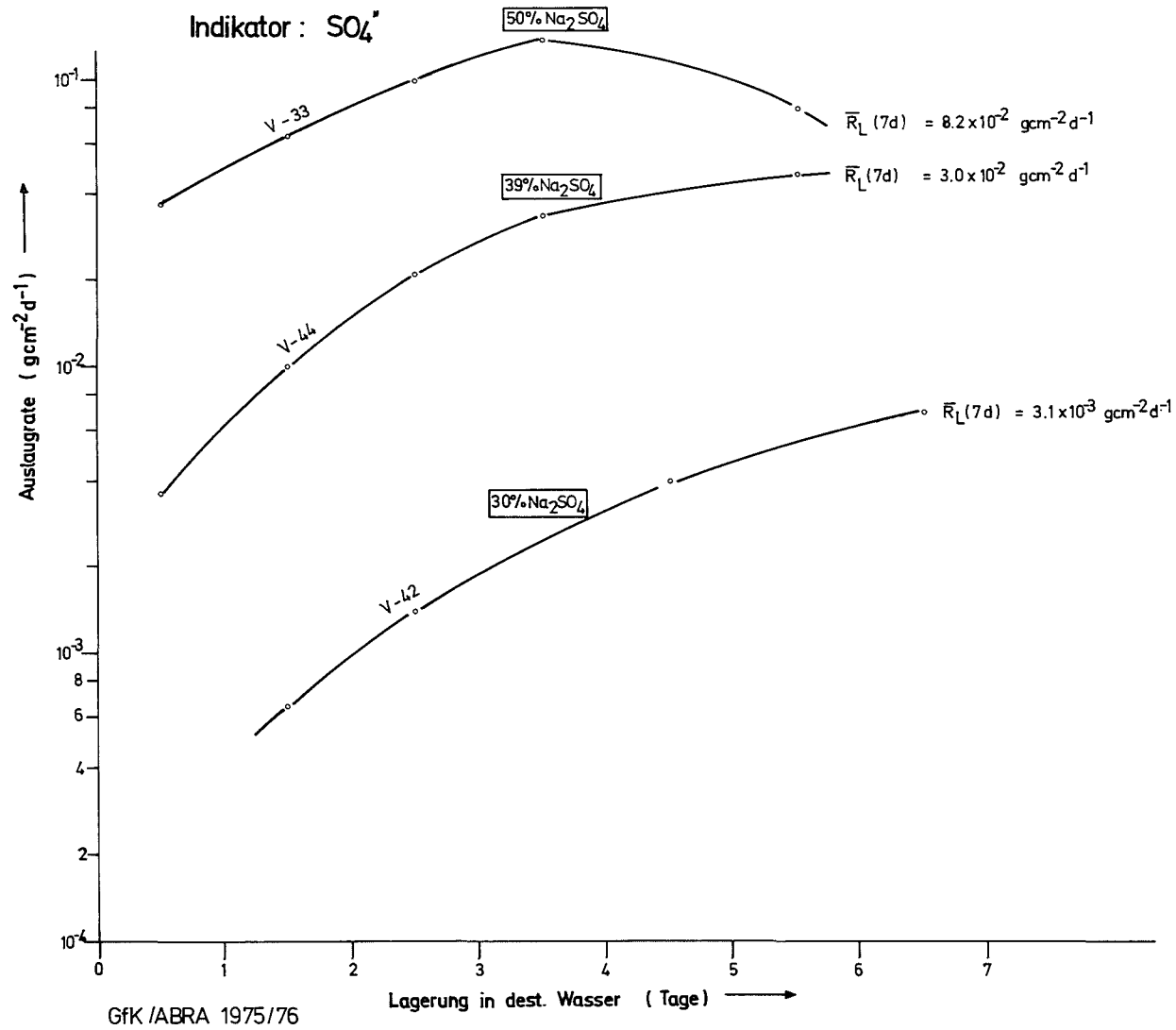
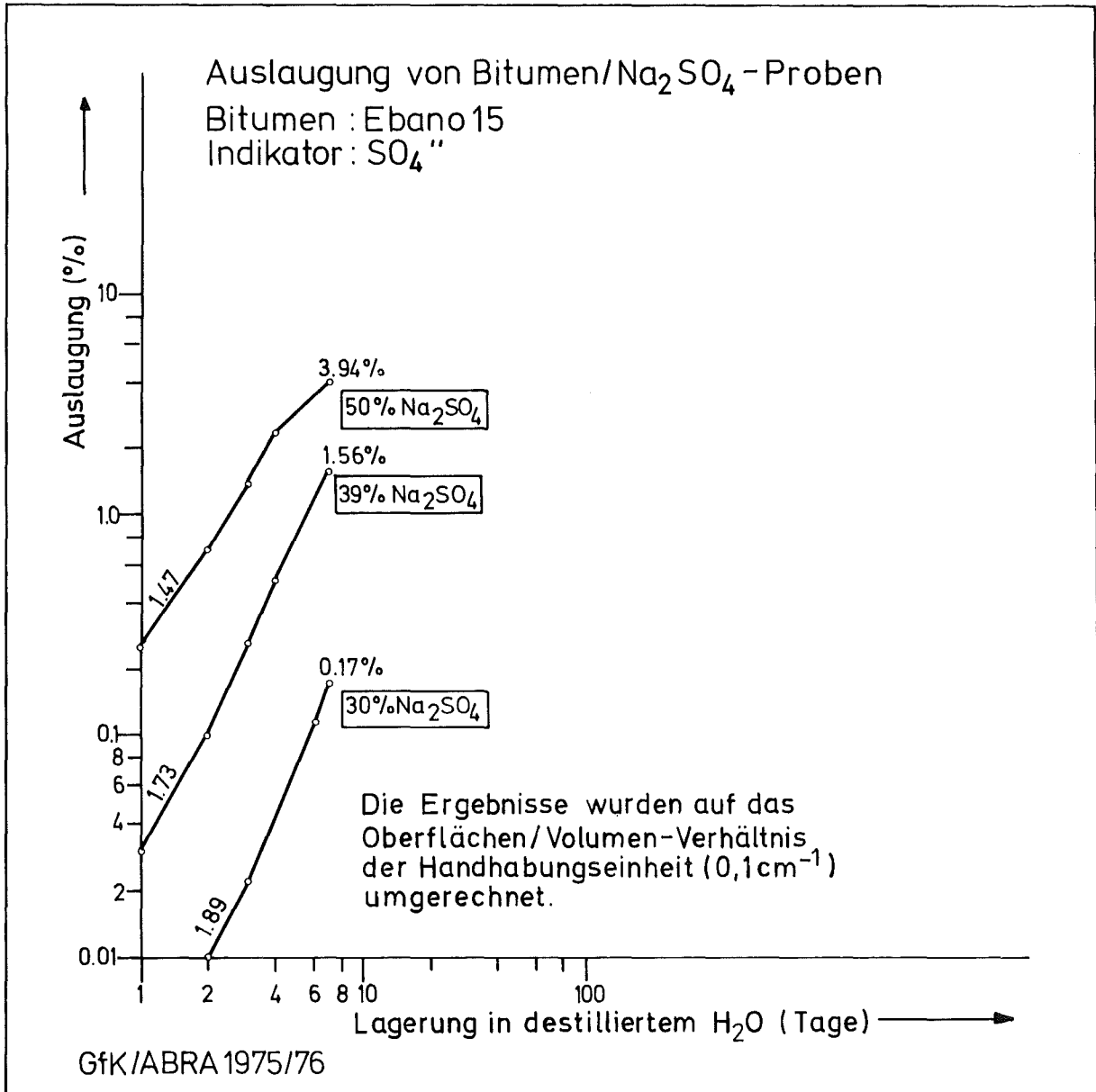


Abb. 2.2:



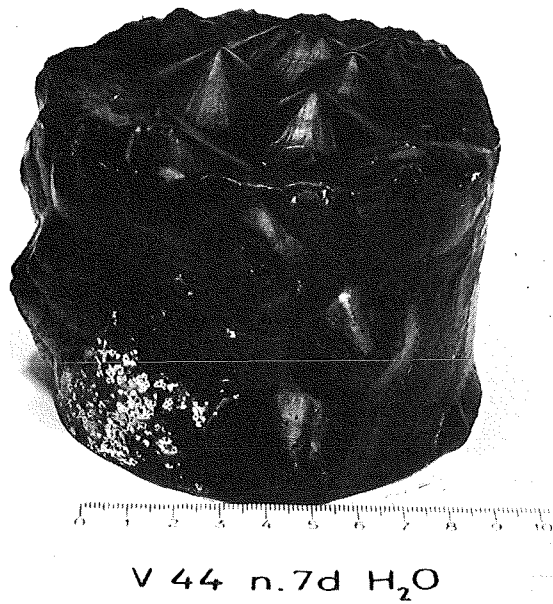


Abb. 2.3 Bitumen / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Gemisch  
mit 39 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach 7 Tagen  
in destilliertem Wasser  
(Bitumen = Ebano 15)

## In-line Messung der Konvergenz eines beheizten Bohrlochs

E. Korthaus, P. Donath

### 1. Einleitung

Bei der Einlagerung hochaktiver Abfallblöcke in tiefen Bohr-  
löchern in Steinsalzformationen treten aufgrund der Wärmefrei-  
setzung Probleme hinsichtlich der Formstabilität der Lager-  
bohrungen auf. Die starke Aufheizung der Bohrlochumgebung ver-  
ursacht eine entsprechende thermische Ausdehnung sowie eine  
erhöhte plastische Fließfähigkeit des Salzes, was letztlich  
zu einer beträchtlichen Konvergenz der Bohrlöcher führt. Die-  
se Konvergenzeffekte gewinnen besondere Bedeutung für die Fra-  
ge der Rückholbarkeit bei der geplanten Versuchseinlagerung  
hochaktiver Abfallblöcke in der Asse, da hier gewährleistet  
sein muß, daß die erforderliche Verrohrung der Bohrlöcher  
nicht durch den auftretenden Konvergenzdruck zerstört oder  
beschädigt wird.

Im Temperaturversuchsfeld III des IFT/WA wurden zu dieser Pro-  
blematik erstmals Messungen der Bohrlochkonvergenz durchge-  
führt. Dabei wurde neben einer Kalibersonde des IFT/WA (1),  
deren Einsatz ein Abschalten und Herausziehen der elektrischen  
Erhitzer erforderte, ein bei ABRA entwickeltes Meßverfahren  
eingesetzt, das eine kontinuierliche Messung bei laufendem  
Versuch gestattet.

Das In-line-Meßverfahren wird in den weiteren Experimenten dieser  
Art, bei denen ein Unterbrechen des Versuchs und das Entfer-  
nen der Erhitzer aus verschiedenen Gründen nicht möglich sein  
wird, ausschließlich angewandt werden.

### 2. Prinzip des Meßverfahrens

Das In-line-Konvergenzmeßverfahren beruht auf der Messung der



elektrischen Kapazität  $C_m$  zwischen zwei konzentrisch im Bohrloch angeordneten Ringflächenelektroden, von denen die äußere (B) direkt an der Bohrlochwand anliegt und der Konvergenz des Bohrlochs folgt. Der Durchmesser der inneren Elektrode (A) ist entsprechend der maximal zu beobachtenden Bohrlochkonvergenz zu wählen.

Aus der Kapazität  $C_m$  dieses Ringkondensators läßt sich in eindeutiger Weise der Durchmesser der äußeren Elektrode B und damit der Bohrlochdurchmesser ermitteln.

Abb. 1 zeigt die elektronische Schaltung des Meßverfahrens, die bei geeigneter Dimensionierung auf einfache Weise die Bestimmung der Kapazität  $C_m$  erlaubt. Die angedeutete Streukapazität  $C_s$  setzt sich aus der Kapazität der äußeren Ringflächenelektrode gegen Erde sowie der Kapazität des Signalkabels zusammen.

Wird die Frequenz  $f$  und der Widerstand  $R$  so gewählt, daß

$$\frac{1}{2fC_s} \gg R \text{ und } \frac{1}{2fC_m} \gg R$$

ist, so gilt für die Signalspannung  $U_s$  und die zu bestimmende Kapazität  $C_m$  in guter Näherung die einfache Beziehung

$$C_m = \frac{U_s}{U_0} \cdot \frac{1}{2fR}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Frequenz  $f$  so niedrig ist, daß Antennenwirkungen noch vernachlässigbar klein sind.

Dieses Meßverfahren ist offensichtlich den vorliegenden Versuchsbedingungen, d.h. Geometrie (Messung eines Ringspaltes) und Temperaturen (300 - 400°C), gut angepaßt.

Sind Stabilität und Genauigkeit von Generator und Spannungsmesser gewährleistet, so können Meßfehler lediglich durch

ungenauere relative Positionierung der Ringflächenelektroden auftreten oder dadurch, daß die äußere Elektrode nicht vollkommen an der Bohrlochwand anliegt. Durch konstruktive Maßnahmen lassen sich diese Fehler klein halten. Ein weiterer kleiner Effekt, die thermische Ausdehnung der inneren Elektrode, kann korrigiert werden, wenn die Temperaturerhöhung bekannt ist.

### 3. Beschreibung des Versuches

Eine ausführliche Beschreibung des gesamten Temperaturversuchs III wird an anderer Stelle erfolgen. Hier sollen nur die für die Messung der Bohrlochkonvergenz interessierenden Angaben aufgeführt werden.

Der Versuch wurde in der Asse auf der 750 m - Sohle in einem Bohrloch von 27,5 m Teufe und 217 mm Anfangsdurchmesser durchgeführt. Die unteren 5 m des Bohrloches wurden mit Hilfe von 5 elektrischen Erhitzern (Durchmesser 200 mm, Höhe 1 m) mit einer Gesamtleistung von 9 KW beheizt.

Die In-line-Meßeinrichtung für die Bohrlochkonvergenz war auf dem Niveau des mittleren Erhitzers, d.h. in 25 m Teufe angebracht. Die innere Elektrode bestand aus einer isoliert auf dem mittleren Erhitzer befestigten Blechmanschette. Die Zentrierung der Erhitzer im Bohrloch erfolgte mit Hilfe von Distanzhaltern, die gleichzeitig die mechanische Verbindung zwischen den einzelnen Erhitzern darstellten. Die äußere Elektrode, eine aus 3 gegeneinander versetzten Blechen (Edelstahl, 0,5 mm) aufgebaute geschlitzte Manschette, wurde mit Hilfe eines fernbedienten Greifers in vorgespanntem Zustand an die gewünschte Position gebracht und dort im Bohrloch festgesetzt.

Abb. 2 zeigt eine Skizze des mit der Maßeinrichtung versehenen Bohrlochabschnitts.

An der äußeren Elektrode konnte kein fester Kabelanschluß realisiert werden, da sich beim Ziehen und Wiedereinbringen der Erhitzer (für die Messungen mit der Kalibersonde des IFT/WA) ein Abreißen nicht verhindern ließ. Hierfür war vor allem die relativ große Abweichung des Bohrlochs von der Vertikalen verantwortlich. Der Kabelanschluß wurde daher in Form eines Berührungskontakts am Ende eines freihängenden Kabels hergestellt. Dieser Kontakt war nur durch manuelle Bedienung herzustellen. Aus diesem Grunde wurden nur relativ wenige Meßwerte aufgenommen.

Die Elektronik wurde folgendermaßen ausgelegt:

$$U_o = 10 V_{\text{eff}}$$

$$f = 10 \text{ kHz}$$

$$R = 1 \text{ k}\Omega$$

Da eine Berechnung der Kapazität  $C_m$  nur numerisch mit relativ großem Aufwand erfolgen kann, wurde die Eichung der Anordnung experimentell mit Hilfe einer entsprechenden Versuchsanordnung im Maßstab 1:1 außerhalb des Bohrlochs vorgenommen. Aus den Meßwerten für 5 äußere Elektroden unterschiedlicher Durchmesser wurde eine Eichkurve für den Bohrllochdurchmesser  $D$  in Form der Beziehung

$$D = 216.1 + 0.03376 \left( \frac{U_s}{U_o} \right)^{-1.3} \quad (\text{für } 330 > D > 230 \text{ mm})$$

abgeleitet (Abb. 3).

#### 4. Meßergebnisse und Diskussion

Die Messungen mit der In-line-Meßeinrichtung wurden über einen Zeitraum von 62 Tagen durchgeführt. Der erste Meßwert konnte erst 13 Tage nach Beginn der Heizphase aufgenommen werden. Ein etwas einfacheres Meßprinzip, das anfangs angewandt wurde, lieferte aufgrund unvorhergesehener Effekte falsche Ergeb-

nisse, so daß eine Umstellung auf das oben beschriebene Verfahren nachträglich vorgenommen werden mußte. Nach dem 75. Versuchstag konnte aufgrund der Verengung des Ringraumes zwischen Bohrlochwand und Erhitzer kein Kontakt mit der äußeren Elektrode mehr hergestellt werden.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 4 dargestellt. Die angegebenen Fehlergrenze resultieren aus einer Schätzung der Unsicherheit des angenommenen mittleren Abstandes der äußeren Elektrode von der Bohrlochwand ( $1.5 \pm 1$  mm) sowie aus der Unsicherheit der relativen Positionierung der beiden Elektroden.

Zum Vergleich sind in Abb. 4 Ergebnisse der Messungen mit der Kalibersonde des IFT/WA eingetragen (2). Die Übereinstimmung der beiden Meßmethoden ist angesichts der schwierigen Versuchsbedingungen als befriedigend zu bezeichnen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Bohrlochkonvergenz unter den bei diesem Versuch gegebenen Verhältnissen ein sehr beträchtliches Ausmaß annimmt und offensichtlich auch nach über 2 Monaten Versuchsdauer noch keinen Sättigungswert erreicht hat.

Im Hinblick auf eine Einlagerung von hochaktiven Abfallblöcken ist zu beachten, daß bei diesem Versuch lediglich ein einzelnes Bohrloch über einen Abschnitt von nur 5 m beheizt wurde, daß andererseits aber die spezifische Heizleistung mit etwa 50 W/l relativ hoch lag. Sie entsprach damit hochaktiven Glaszylindern, deren Spaltprodukte erst etwa 2,5 Jahre Abkühlzeit (nach Reaktorentnahme) hinter sich haben. Im Falle einer realistischeren Abkühlzeit von 10 Jahren würde die spezifische Wärmeleistung etwa 13.5 W/l betragen.

Die Beschaffung von geeigneten Rechenverfahren und der benötigten Stoffgesetze des Salzes sowie deren Überprüfung mit Hilfe des beschriebenen und weiterer ähnlicher Experimente wird die Vorhersage der Konvergenzeffekte in den Bohrlöchern auch für realistische Lagerverhältnisse möglich machen.

5. Literatur

1. Albrecht, E. u.a.,  
Endlagerung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht 1973,  
GSF-T 52/KFK-2015 (1974), S. 15
  
2. Dürr, K., (IfT/WA): persönliche Mitteilung

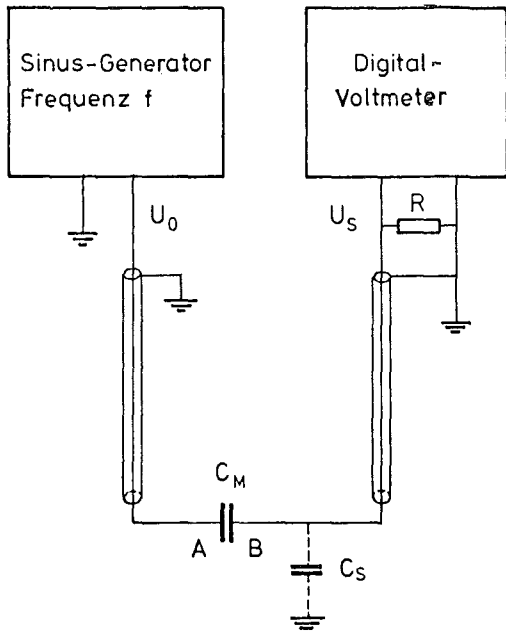


Abb.1 Schaltbild der Meßeinrichtung

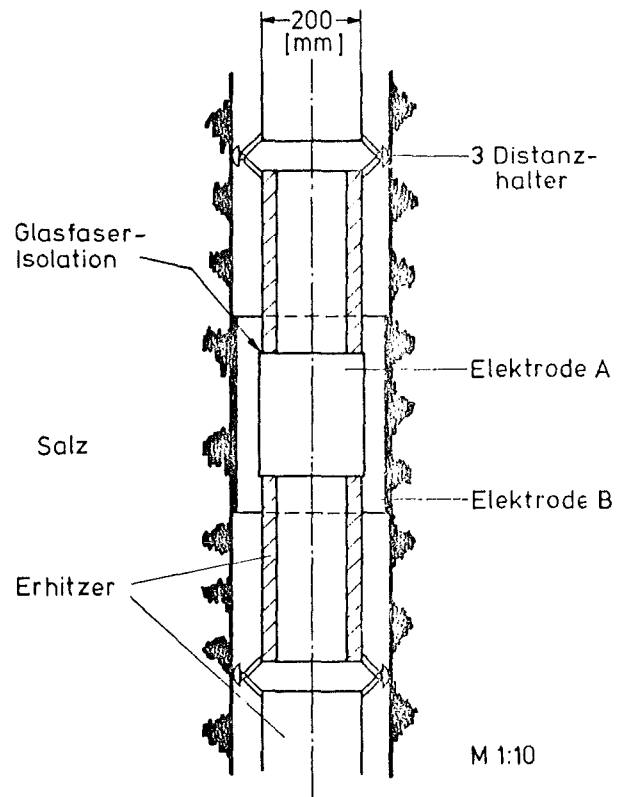


Abb.2 Anordnung im Bohrloch

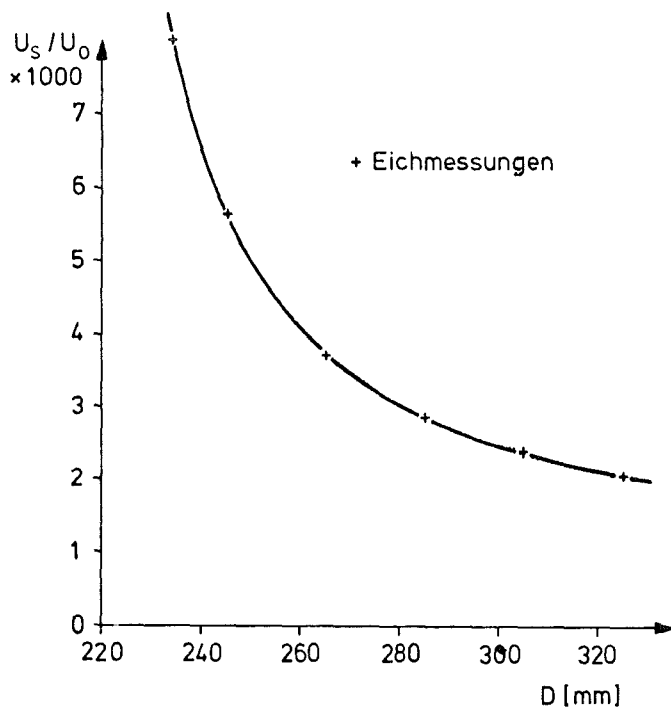


Abb.3 Eichkurve der Meßeinrichtung

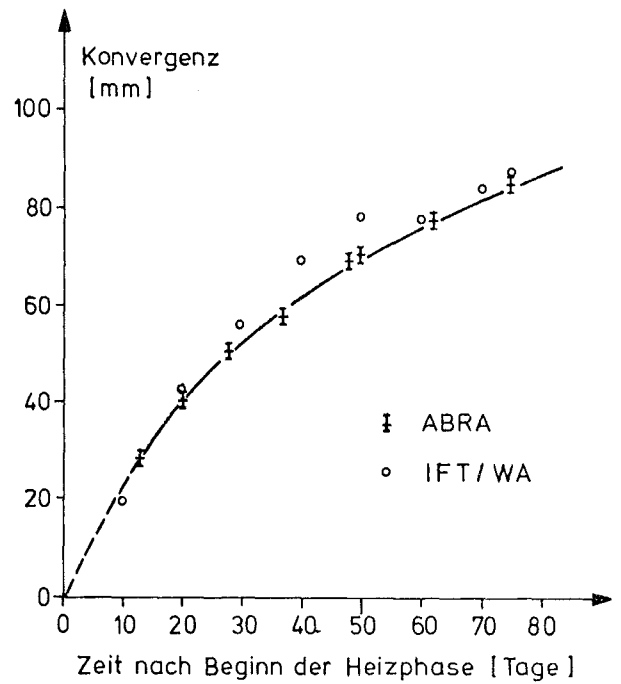


Abb.4 Bohrlochkonvergenz im Temperatur=versuch III

Bedingungen für die Versuchseinlagerung von mittelradioaktiven  
Abfällen in die Kammer 8a der 511 m - Sohle des Salzbergwerkes  
Asse

W. Bechthold

Als Voraussetzung für die Verlängerung der Genehmigung zur versuchsweisen Einlagerung von mittelaktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse war die Novellierung der bisherigen Einlagerungsbedingungen erforderlich. Bei der Novellierung waren die in den letzten Jahren bei der Versuchseinlagerung gemachten Erfahrungen sowie die durch Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zu berücksichtigen. Wie in den vergangenen Jahren ist die Gültigkeit der Einlagerungsbedingungen begrenzt auf die Versuchseinlagerung in die Kammer 8a der 511 m-Sohle, mit der Verfahren zur Endlagerung von mittelaktiven Abfällen und die dazu gehörenden Einrichtungen erprobt und damit Erfahrungen gesammelt werden sollen. Ferner soll der Versuch Hinweise liefern für die spätere Endlagerung mittelaktiver Abfälle im technischen Maßstab.

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß das gewählte Einlagerungsverfahren sehr einfach und technisch zuverlässig ist. Es traten zu keiner Zeit ernsthafte Störungen oder eine Gefährdung des Betriebspersonals oder des Bergwerkes auf. Bei der Erarbeitung der Einlagerungsbedingungen mußte indessen berücksichtigt werden, daß die Asse ein Bergwerk ist, das mit dem Ziel des optimalen Salzabbaus betrieben wurde, daß die Lage der Kammer 8a innerhalb des Bergwerkes besondere Aspekte aufwirft und daß es sich hier um den ersten und bislang einzigen Einlagerungsversuch dieser Art auf der Welt handelt. Daher sollen die für die Kammer 8a geltenden Einlagerungsbedingungen keine präjudizierende Wirkung auf die Bedingungen für zukünftige Einlagerungsvorhaben haben. Sie sind vielmehr zum Teil durch die

vorliegenden Randbedingungen geprägt. Aus Sicherheitsgründen muß bei der Einlagerung höher aktiver Abfälle von konservativen, das heißt restriktiven Werten, ausgegangen werden. Diese können erst nach Vorliegen fundierter Ergebnisse schrittweise erhöht werden.

Wenngleich angenommen werden kann, daß in zukünftigen Einlagerungsvorhaben nicht alle in den jetzigen Einlagerungsbedingungen enthaltenen Grenzen zum Tragen kommen werden, muß doch davon ausgegangen werden, daß es auch eine Reihe grundsätzlicher Grenzen gibt, die teilweise in den Produkten selbst liegen und auch in zukünftigen Endlagern nicht überschritten werden könne, gleichgültig welcher Art die Einlagerung sein wird und welcher technische Aufwand dabei getrieben wird.

Die novellierten Einlagerungsbedingungen und insbesondere die in der Anlage I aufgeführten zulässigen Aktivitäten basieren auf den teilweise erst durch Untersuchungen in den vergangenen Jahren ermittelten Werten zur Radiolyse, zur Strahlenbeständigkeit und zur Auslaugbeständigkeit der Fixierungsmaterialien beziehungsweise Abfallprodukte.

Für die Festlegung der zulässigen Aktivitäten in den Abfällen wurden die folgenden Sicherheitsanforderungen zugrunde gelegt:

- 1) Die endlagerrelevanten Eigenschaften der Fixierungsmaterialien dürfen durch den Zerfall der in den Abfällen enthaltenen Radionuklide nicht beeinträchtigt werden. Für die hier zu berücksichtigenden Materialien Bitumen und Beton kann davon ausgegangen werden, daß bis zu einer integralen Gesamtdosis von  $10^8$  rad und Beton bis zu einer integralen Gesamtdosis von  $10^{10}$  rad strahlenbeständig ist.



- 2) Es muß gewährleistet sein, daß in der Lagerkammer die Bildung eines zündfähigen Gasgemisches infolge der in den Abfällen gebildeten Radiolysegase nicht eintreten kann. Bei Versuchen von KfK/ABRA wurden die folgenden Wasserstoffbildungsraten ermittelt:

Bitumen:  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Mrad} \cdot \text{g}$

Zement:  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Mrad} \cdot \text{g}$

- 3) Nach einem nicht mit letzter Sicherheit auszuschließenden Vollaufen des Salzbergwerkes Asse darf die bis zu den Abfällen vorgedrungene Salzlösung nur so weit kontaminiert werden können, daß auch nach dem Wiedereintritt dieser Salzlösung in die Biosphäre eine Gefährdung von Menschen und ihrer Umwelt ausgeschlossen werden kann. Da die Strahlenbelastung der Fixierungsmaterialien kleiner ist als die unter 1) angegebene zulässige integrale Gesamtdosis, wird davon ausgegangen, daß die Abfälle nach dem Vollaufen des Salzbergwerkes die gleichen Auslaugraten haben wie zum Zeitpunkt der Einlagerung.
- 4) Das langfristige Gefährdungspotential der eingelagerten Abfälle soll nicht größer sein als das eines 3%-igen Uran-Erzes.

Für bitumenfixierte Abfälle ist die Entwicklung von Radiolysegasen das bestimmende Kriterium. Ausgehend von einem Gutachten des Engler-Bunte-Instituts der TU Karlsruhe wird eine Spaltproduktaktivität von 1 Ci/l als zulässig angesehen. Für Gemische von Spaltprodukten mit Aktivierungsprodukten wird die dieser Spaltproduktaktivität entsprechende Aktivität berechnet. Für  $\alpha$ -kontaminierte Abfälle ( $\alpha$ -Aktivität  $\leq 5 \text{ Ci/t}$ ) wird die für Abfälle mit reinen  $\beta/\gamma$ -Aktivitäten ( $\alpha$ -Aktivität  $\leq 10^{-2} \text{ Ci/t}$ ) errechnete Aktivität halbiert.

Das bestimmende Kriterium für betonfixierte Abfälle ist die Auslaugung von Radionukliden. Es wird vorausgesetzt, daß das Gefährdungspotential der Abfälle infolge ihres Gehaltes an  $\beta/\gamma$ -Strahlern, insbesondere Sr-90, nach ungefähr 200 Jahren nicht mehr höher sein darf als das Gefährdungspotential eines 3%-igen Uran-Erzes. Hieraus wird die zulässige Aktivität zum Zeitpunkt der Einlagerung berechnet. Bei reinen Aktivierungsprodukten (Spaltproduktanteil < 5%) ist das Gefährdungspotential bereits nach 100 Jahren weitestgehend abgeklungen. Die Aktivität wird daher für diese Abfälle wiederum durch die Radio-lysegasentwicklung begrenzt (Tabelle 1).

Die Festlegung der zulässigen  $\alpha$ -Aktivität beruht, wie bei den schwachaktiven Abfällen, auf dem Vergleich mit dem Gefährdungspotential eines 3%-igen Uran-Erzes. Auch die dadurch festgelegte zulässige  $\alpha$ -Aktivität von 5 Ci/t ist als konservativ anzusehen, da sie die durch die Endlagerung geschaffenen Sicherheitsbarrieren nicht berücksichtigt. Eine Quantifizierung des Wertes dieser Barrieren über extrem lange Zeiträume ist beim augenblicklichen Stadium der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten noch nicht möglich, jedoch eines der angestrebten Ziele der weiteren Arbeiten.

Neben der Aktivität werden für die einzulagernden Abfälle der Kernbrennstoffgehalt, die Kontamination an den Abfallfässern sowie Transportbehältern, das Gewicht der Abfallfässer und Transportbehälter und die Dosisleistung außerhalb der Transportbehälter begrenzt.

Tabelle 1 : Zulässige Aktivität pro 200 l-Rollreifenfaß

Nuklidspektrum des Abfalls		Kenn- buch- stabe	Zulässige $\beta/\gamma$ -Aktivität pro Rollenreifenfaß (Ci)	
$\beta/\gamma$	$\alpha$		Bitumen <sup>1)</sup> I	Beton <sup>1)</sup> II
Spaltproduktgemisch mit einem Anteil an Aktivierungsprodukten < 5 %	< $10^{-2}$ Ci/t	G	200	50
	< 5 Ci/t	H	100	50
Spaltproduktgemisch mit 5 bis 30 % Anteil an Aktivierungsprodukten	< $10^{-2}$ Ci/t	I	80	100
	< 5 Ci/t	K	40	100
Spaltproduktgemisch mit 30 bis 95 % Anteil an Aktivierungsprodukten	< $10^{-2}$ Ci/t	L	40	200
	< 5 Ci/t	M	20	200
Aktivierungsprodukte mit einem Anteil an Spaltprodukten < 5 %	< $10^{-2}$ Ci/t	N	30	400
	< 5 Ci/t	O	15	200
Aktivierte Strukturteile und radioaktive Quellen	< $10^{-2}$ Ci/t	P	50	1000 <sup>2)</sup>
	< 5 Ci/t	Q	25	500 <sup>2)</sup>

1) Über die Verwendbarkeit von Bitumen und Beton s. Seite 10

2) Bei aktivierten Strukturteilen und radioaktiven Quellen dürfen diese Werte überschritten werden, wenn durch zusätzliche innere Abschirmung gewährleistet ist, daß die nach Seite 5 zulässigen Dosisleistungswerte bei Verwendung eines Umladebehälters (13 cm Bleiabschirmung) eingehalten werden.

Berechnungen zur Wärmeentwicklung bei der Einlagerung von spaltprodukthaltigen Zementprodukten in unterirdischen Lagerräumen

E. Smailos

1. Ziel der Berechnungen

Im Rahmen der Berechnungen zur Wärmeentwicklung bei der Einlagerung von bituminierten und zementierten radioaktiven Abfällen in unterirdischen Lagerräumen {1,2,3} wurde im Berichtszeitraum die Temperaturentwicklung in einem zylindrischen Lagerraum beim Lagern von spaltprodukthaltigen Zementprodukten ohne Plutonium berechnet.

Ziel der Berechnungen ist es, den Einfluß verschiedener Größen, wie Einlagerungsart der Produkte und Alter der Spaltprodukte<sup>+</sup>) auf die Temperaturentwicklung im Lagerraum zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die auftretenden Temperaturen in einem Lagerraum bei instantaner und stufenweiser Einlagerung von Zementprodukten mit verschiedenen spezifischen Anfangsaktivitäten<sup>++</sup>) und unterschiedlichem Alter der Spaltprodukte berechnet. Darüber hinaus wurden für den hier betrachteten Lagerraum Werte für die spezifische Anfangsaktivität in Zementprodukten ermittelt, bei denen eine Temperatur von 90°C für Zementprodukte gerade erreicht wird.

---

<sup>+</sup>) Mit Alter der Spaltprodukte wird die Zeit von der Reaktor-entnahme bis zur Einlagerung bezeichnet.

<sup>++</sup>) Mit spezifischer Anfangsaktivität wird die spezifische Aktivität zum Zeitpunkt der Einlagerung bezeichnet.

## 2. Berechnung der auftretenden Temperaturen in einem zylindrischen Lagerraum

### 2.1 Modellannahmen

#### a.) Art der Abfallprodukte

Für die Berechnungen wurden Gemische aus Portlandzement 275 und alkalischer Nitratlösung mit einer Zusammensetzung von ca. 66 Gew.% Zement, 24,5 Gew.% H<sub>2</sub>O und 9,5 Gew.% Salze zugrundegelegt. Die Dichte der Produkte betrug 2,0 kg/l, die Wärmeleitfähigkeit 1,02 W/m<sup>o</sup>C und die spezifische Wärme 0,23 cal/g<sup>o</sup>C.

Die Zusammensetzung des in den Abfallprodukten enthaltenen Spaltproduktgemisches wurde entsprechend den Abfällen aus LWR-Brennelementen mit einem Abbrand von 33.000 MWd/t bei einer spezifischen Reaktorleistung von 30 MW/t angenommen.

Die Berechnungen wurden für Produkte mit einer spezifischen Anfangsaktivität von 0,1 Ci/l bis 1 Ci/l durchgeführt. Das Alter der fixierten Spaltprodukte wurde gleich 0,5a, 1a und 2a gesetzt. Dabei wurde angenommen, daß die Produkte vernachlässigbar kleine Plutoniummengen enthalten. In diesem Falle tragen nur die Spaltprodukte zur Wärmeentwicklung bei. Bei üblichen Plutoniumgehalten im Abfall von etwa 1% muß neben der Wärmeproduktion der Spaltprodukte auch der Beitrag des Plutoniums zur Wärme berücksichtigt werden. Dies ist Gegenstand späterer Arbeiten.

#### b.) Lagerraumgeometrie und Einlagerungsart

Der für die Berechnungen gewählte zylindrische Lagerraum hatte ein Volumen von 15.000 m<sup>3</sup>. Sein Durchmesser betrug 23 m und seine Höhe 36 m (D/H = 0,63). Die Einlagerungsart der Abfallprodukte wurde auf zweierlei Arten idealisiert: Einmal wurde der Fall der instantanen

Einlagerung untersucht d.h. es wurde angenommen, daß der Lagerraum in sehr kurzer Zeit befüllt wird; zum anderen wurde eine stufenweise Einlagerung in zeitlich und mengenmäßig konstanten Einzelschritten während eines Zeitraumes von 10 Jahren angenommen.

c.) Befüllung

Für die Befüllung wurde angenommen, daß der Inhalt des Lagerraumes kompakt und homogen ist und an der Lagerwand dicht anliegt. Ferner wurde angenommen, daß der Lagerraum vollständig gefüllt ist. Die Salztemperatur wurde mit  $37^{\circ}\text{C}$  entsprechend einer Tiefe von etwa 1000 m angenommen.

3. Ergebnisse

Die Rechenergebnisse zeigen, daß sowohl das Alter der Spaltprodukte als auch die Einlagerungsart einen starken Einfluß auf die Temperaturentwicklung im Lagerraum haben. Den Einfluß des Alters der Spaltprodukte auf die Temperaturentwicklung im Lagerraum zeigen Abb. 1 und 2 am Beispiel der Einlagerung von Zementprodukten mit einer spezifischen Anfangsaktivität von 1 Ci/l sowohl für den Fall der instantanen Befüllung als auch der stufenweisen Einlagerung. Man erkennt daraus, daß mit wachsendem Alter der Spaltprodukte (bei gleicher spezifischer Anfangsaktivität) die Maximaltemperatur im Lagerraum ( $T_{\text{max}} = \Delta T_{\text{max}} + T_{\text{Salz}}$ ) zunimmt. Dies erklärt sich dadurch, daß bei einer vorgegebenen spezifischen Anfangsaktivität mit zunehmendem Alter der Spaltprodukte die kurzlebigen Nuklide im Spaltproduktgemisch im wesentlichen abgeklungen sind und somit die Wärmeentwicklung hauptsächlich durch die langlebigen Nuklide bestimmt wird.

Den Einfluß der Einlagerungsart auf die Temperaturentwicklung im Lagerraum beim Lagern von Zementprodukten mit einer spezifischen Anfangsaktivität von 1 Ci/l und einem Alter der Spaltprodukte

von 0,5a und 2a zeigt Abb. 3. Es zeigt sich hier, daß die stufenweise Einlagerung der Produkte zu niedrigeren Temperaturen im Lagerraum führt als die instantane Befüllung. Der Grund dafür ist, daß bei der stufenweisen Einlagerung die einzulagernden Abfallmengen auf größere Zeiträume verteilt werden und dadurch die relativ gute Wärmeleitfähigkeit der Zementprodukte zu einem schnelleren Wärmetransport an das umgebende Salz führt als bei der instantanen Befüllung. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen instantaner und stufenweiser Einlagerung besteht darin, daß bei der stufenweisen Einlagerung das Temperaturmaximum viel später auftritt als bei der instantanen. Während bei der instantanen Einlagerung das Temperaturmaximum im Zentrum des Lagerraumes auftritt, tritt es bei der stufenweisen Einlagerung näher am oberen Ende des Lagerraumes auf, und dies um so mehr je niedriger das Alter der Spaltprodukte ist.

Aus den Temperatureergebnissen sowie der bei gleichem Alter der Spaltprodukte bestehenden Proportionalität zwischen der Temperaturerhöhung ( $\Delta T$ ) in einem Lagerraum und der spezifischen Anfangsaktivität der Produkte, wurden Werte für die spezifische Anfangsaktivität der Produkte ermittelt, bei denen eine Maximaltemperatur der Zementprodukte von  $90^{\circ}\text{C}$  in dem hier betrachteten Lagerraum erreicht wird. Diese Werte sind in Tab. 1 in Abhängigkeit vom Alter der Spaltprodukte und von der Einlagerungsart angegeben.

Tab.1: Werte für die spezifische Anfangsaktivität in spaltproduktthaltigen Zementprodukten ohne Plutonium entsprechend einer Maximaltemperatur in einem Lagerraum ( $V = 15.000 \text{ m}^3$ ,  $D = 23 \text{ m}$ ,  $H = 36 \text{ m}$ ) von  $90^{\circ}\text{C}$

Alter der Spaltprodukte (a)	Spezifische Anfangsaktivität (Ci/l)	
	instantane Einlagerung	stufenweise Einlagerung
0,5	1,28	2,19
1	0,96	1,5
2	0,81	1,04

Die aus diesen Berechnungen gewonnenen Ergebnisse sind aus folgenden Gründen konservativ:

- Durch die Annahmen, daß der Lagerraum vollständig befüllt ist und sein Inhalt kompakt ist, ergibt sich eine höhere Wärmeleistung pro Volumeneinheit als sie in der Praxis aufgrund des tatsächlich kleineren erreichbaren Füllungsgrades auftreten wird, d.h. in der Praxis müssen niedrigere Temperaturen auftreten.
- Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Lagerinhalts wird höher sein als in den Rechnungen zugrundegelegt wurde, da die Befüllung des Lagerraumes nur mit Abfallprodukten angenommen wurde, ohne den Einfluß des miteingelagerten gut wärmeleitenden Faßwerkstoffs auf die Wärmeableitung aus dem Abfall an das umgebende Salz zu berücksichtigen. Auch dieser Einfluß bewirkt, daß in der Praxis niedrigere Temperaturen auftreten werden.

#### 4. Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen der Berechnungen geht hervor, daß die Wärmeentwicklung aus spaltproduktartigen Zementprodukten bei der Einlagerung in großräumigen Lagerräumen um so höher liegt, je älter die Spaltprodukte sind und je schlechter die Wärmeleitfähigkeit der Produkte ist.

Die Temperaturentwicklung in den Lagerräumen kann bei Bedarf erniedrigt werden, indem man die Wärmeleitfähigkeit der Produkte verbessert bzw. die effektive Wärmeleitfähigkeit des Lagerrauminhalts erhöht. Letzteres könnte z.B. durch das Einbringen von Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit zusammen mit dem Abfall erfolgen. Eine andere Möglichkeit wäre das Einbringen von gut wärmeleitenden Zwischenschichten.



Eine Beeinflussung der Standfestigkeit des Lagerraumes durch Erwärmung des umgebenden Salzes kann für die hier betrachteten Fälle ausgeschlossen werden. Berechnungen der Salztemperatur zeigten, daß die an der Lagerwand auftretende Temperaturerhöhung ( $\Delta T$ ) gering ist (ca.  $9^{\circ}\text{C}$  bei 1 Ci/l und 0,5 a alten Spaltprodukten).

Die Berechnungen zur Wärmeentwicklung bei der Einlagerung von bituminierten und zementierten Abfällen in unterirdischen Lagerräumen werden mit der Bestimmung des Einflusses der Dimensionierung des Lagerraumes auf die Temperaturentwicklung fortgesetzt. Dabei sollen neben den bisher untersuchten plutoniumfreien Produkten auch Produkte mit Plutoniumgehalten von ca. 1% betrachtet werden.

## 5. Literatur

1. Smailos, E., Diefenbacher, W., Korthaus, E., Comper, W.,  
Radiolysis and Temperature Effects in Case of Underground  
Storage of Bitumen. KFK-2329 (1976)
2. Smailos, E., Diefenbacher, W.,  
Untersuchungen zur Wärmeentwicklung aus spaltprodukthal-  
tigen mittelaktiven Bitumenprodukten bei der Einlagerung  
in einer Prototyp-Kaverne. KFK-2380 (1976), S. 198-203
3. Smailos, E., Diefenbacher, W.,  
Untersuchungen zur Sicherheit bei der Einlagerung von  
spaltprodukthaltigen Bitumen- und Zementprodukten in einer  
Prototyp-Kaverne. KFK-2212 (1975), S. 135-47

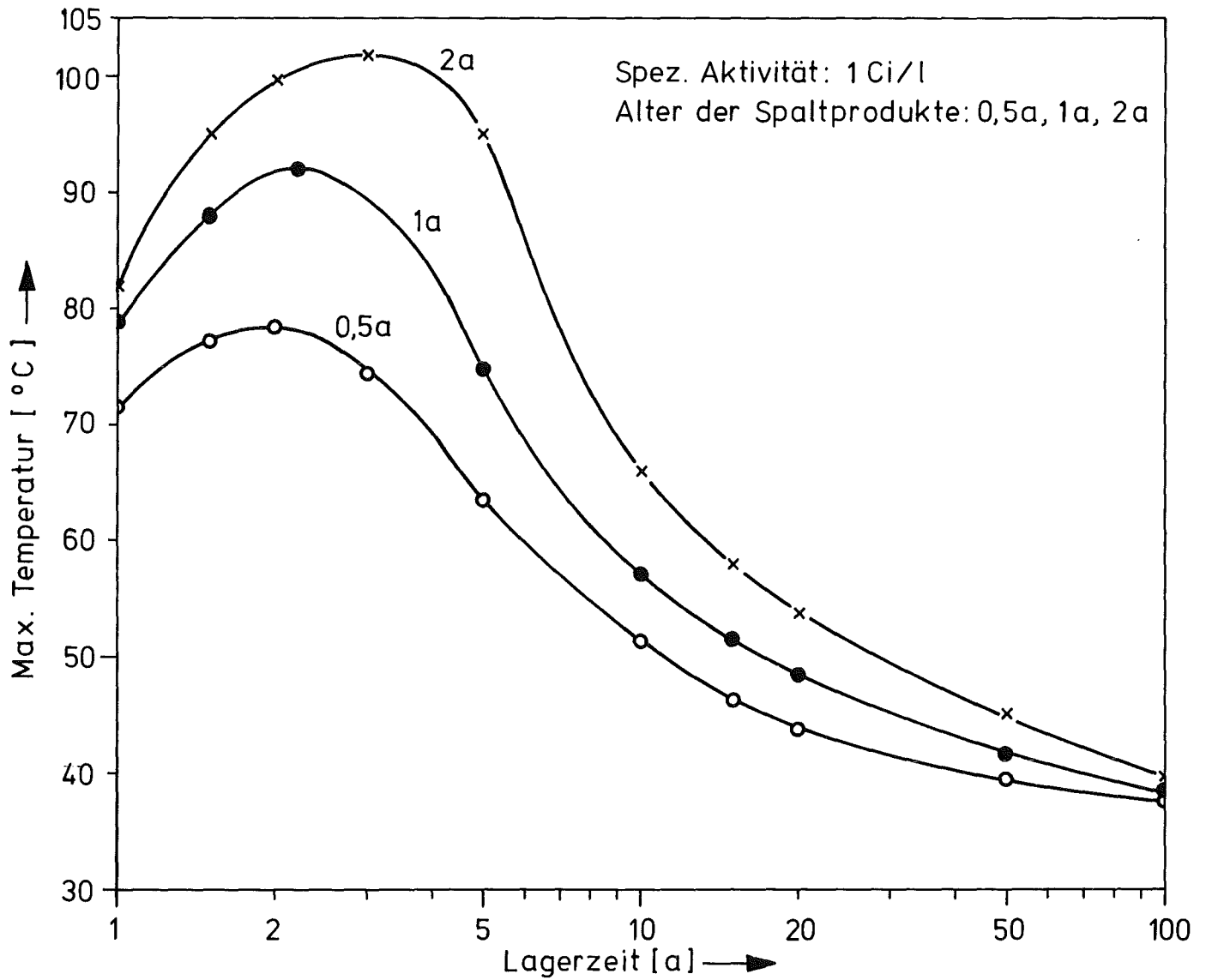


Abb. 1: Einfluß des Alters der Spaltprodukte auf die maximale Temperatur in einem zylindrischen Lagerraum ( $V = 15.000 \text{ m}^3$ ,  $D = 23 \text{ m}$ ,  $H = 36 \text{ m}$ ) bei instantaner Einlagerung von Zementprodukten ohne Plutonium

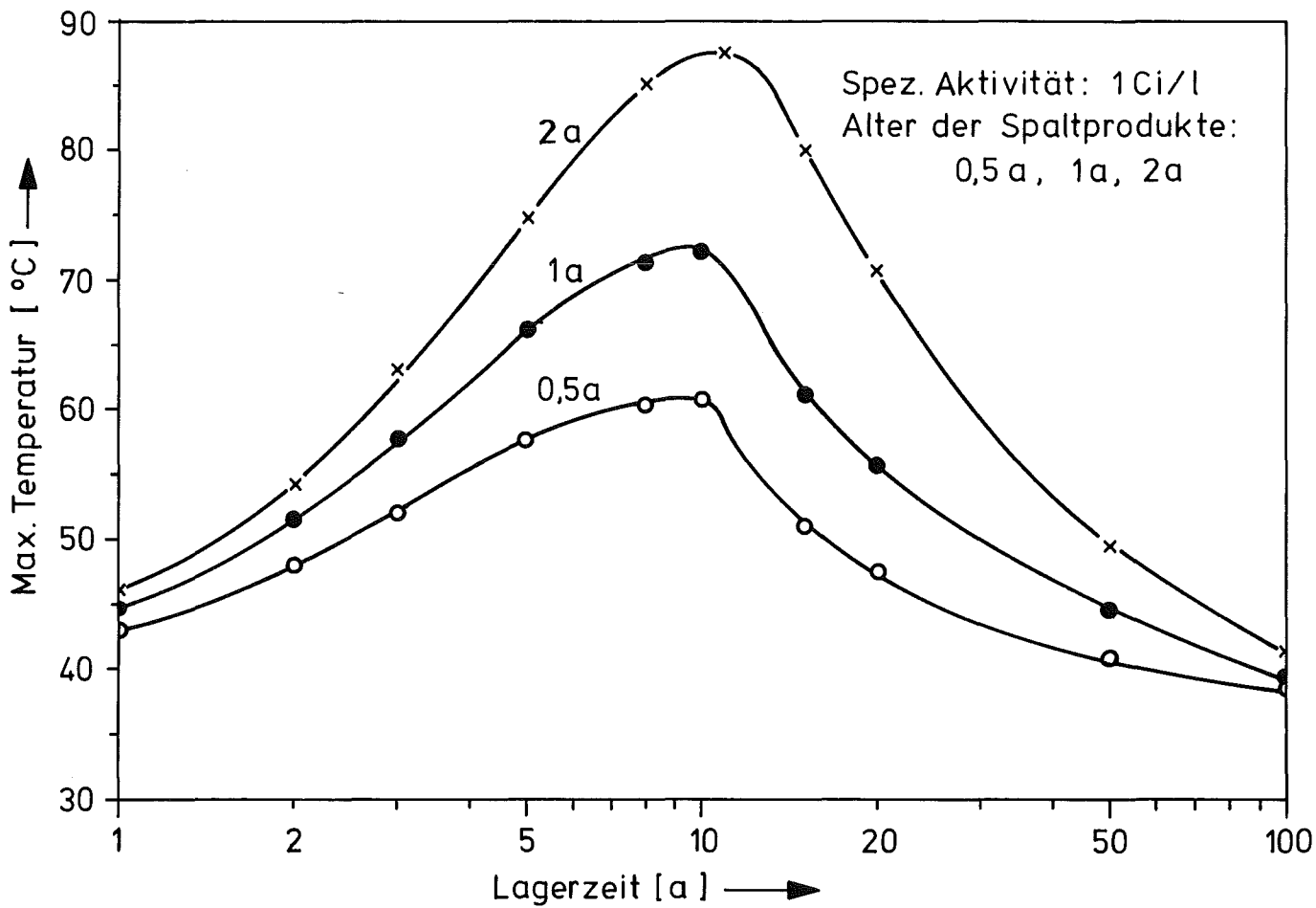


Abb. 2: Einfluß des Alters der Spaltprodukte auf die maximale Temperatur in einem zylindrischen Lagerraum ( $V = 15.000 \text{ m}^3$ ,  $D = 23 \text{ m}$ ,  $H = 36 \text{ m}$ ) bei stufenweiser Einlagerung von Zementprodukten ohne Plutonium

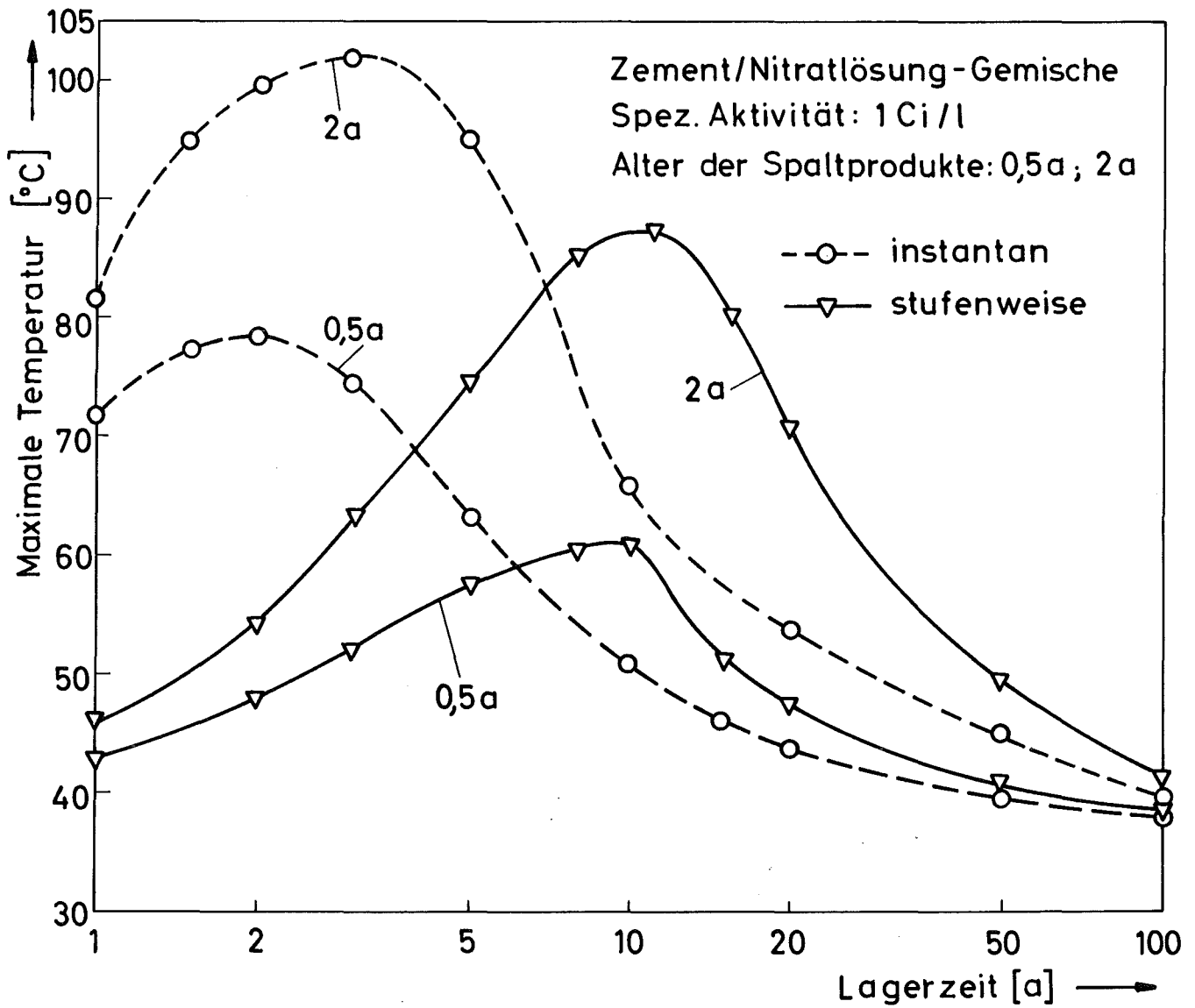


Abb. 3: Einfluß der Einlagerungsart auf die maximale Temperatur in einem zylindrischen Lagerraum ( $V = 15.000 \text{ m}^3$ ,  $D = 23 \text{ m}$ ,  $H = 36 \text{ m}$ ) beim Lagern von Zementprodukten ohne Plutonium

Geo-Hydrologische Kriterien der Tiefversenkung tritiumhaltiger  
Abwässer

A.T. Jakubick

1. Parameter für die Speicherformationen

Geeignete Speicherstrukturen sind

- 1) allseitig abgeschlossene Formationen (z.B. eine Sandlinse)  
oder
- 2) lateral offene Aquifere  
die stagnierende oder sich nur lethargisch bewegende Aquiferflüssigkeit führen (z.B. eine tiefe Syncline).

Synklinale Strukturen sind antiklinalen vorzuziehen; in letzteren kommen häufiger tektonische Störungen, stratigraphische Diskontinuitäten und lithofazielle Änderungen vor. Eventuelle tektonische Störungen im Einflußgebiet sind auf ihren Verlauf zu prüfen, wobei vertikale Dislokationen am meisten unerwünscht sind. Die Dichtigkeit der Dislokationen kann anhand der Gesteine am Kontakt beurteilt werden; eine Ton-zu-Ton-Störung gilt in der Regel als genügend dicht.

Als minimale Tiefe eines Speicherhorizontes ist der erste vertikal abgeschlossene Horizont, der eine wirtschaftlich wertlose Aquiferflüssigkeit führt, anzusehen. Aus Gründen des Schutzes auch von perspektiven Grundwasserreserven wird hier vorgeschlagen, keine Horizonte zu nutzen, in denen weniger als 10.000 mg/l gelöste Stoffe in der Aquiferflüssigkeit vorhanden sind.

Die minimale Mächtigkeit eines Versenkungshorizontes liegt erfahrungsgemäß bereits bei 1 m, aber im Falle eine Injektion in tiefe Formationen muß der Einpresshorizont schon bei ca. 30 m - noch besser darüber - liegen. Für die Deckschicht ist schon eine Mächtigkeit von 3 bis 6 m ausreichend; wegen der größeren Druckbelastbarkeit ist eine **mächtiger**e Isolierschicht

von Vorteil.

Zu den Vorteilen einer geschlossenen Formation zählt, daß die Kontaminationsausbreitung nach dem Einpressen nur durch Diffusion verläuft; für HTO kann sie in porösen Gesteinen nach 120 Jahren (also ca. 10 HWZ von  $H^3$ ) nur 5 bis 10 m erreichen, wenn man mit einer Diffusionskonstante von 7 bis  $11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  rechnet.

Um bei abgeschlossenen Formationen eine mögliche Gefährdung durch Druckaufbau zu vermeiden, soll die leergepumpte Speicherkapazität der Formation eindeutig größer sein als die verlangte Speicherkapazität.

Bei vorsichtigem Einpressen darf allerdings mit zusätzlicher Speicherkapazität gerechnet werden, die aufgrund der Expansion des Speichergesteins (Kompressibilität ca.  $1,5 \cdot 10^{-7}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$  je nach dem Konsolidierungsgrad) und der HTO Abwasserkompression (Kompressibilität ca. 4 bis  $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  je nach der Temperatur) entsteht. Die Injektion eines HTO-Volumens von  $50 \text{ m}^3$  in einen gefüllten Porenraum von  $10^6 \text{ m}^3$  würde dabei eine Drucksteigerung von ca. 1 bar erzeugen.

Bei lateral offenen Aquiferen kommt es beim Einpressen zur Verdrängung der Aquiferflüssigkeit, und es tritt daher nur ein geringer Druckanstieg ein. Die Sicherstellung der seitlichen Kontinuität und Mächtigkeitskonstanz der Isolierschicht ist in diesem Falle ein genügendes Kriterium. Diese muß einwandfrei auf eine Entfernung gesichert sein, welche nur einen langsameren Wasseraustausch mit anderen Grundwasserstockwerken als 120 Jahre erlaubt.

Der maximale Injektionsdruck ergibt sich aus der Summe des Bodendrucks und des Reibungsverlustes im Bohrloch minus der Wassersäule im Bohrloch. Davon ist vor allem die Abhängigkeit des Bodendrucks von geohydrologischen Verhältnissen von Inter-

esse. Er setzt sich zusammen aus dem statischen Reservoirdruck und dem dynamischen Fließdruck.

Für die Tiefen bis ca. 2000 m (und 87 % der Verpressungen finden in Tiefen zwischen 600 - 2000 m statt) kann normalerweise erwartet werden, daß der Druck der Aquiferflüssigkeit mit dem hydrostatischen Gradienten von 0.1 bar/m zunehmen wird. In tieferen Formationen, besonders unter Verhältnissen, die eine geeignete Speicherstruktur kennzeichnen, treten jedoch häufig höhere Drücke auf. Dies gilt besonders für das norddeutsche Flachland, wo z.B. in Suderbruch ein Druckgradient von 0,147 bar/m gemessen wurde.

Um eine unbeabsichtigte Aufspaltung von abgeschlossenen Speicherformationen zu vermeiden, sollte der Injektionsdruck bei HTO-Verpressung nicht das 1,6-fache des hydrostatischen Drucks überschreiten.

## 2. Mineralogisch-petrographische Charakteristik

Von den mineralogischen Eigenschaften ist vor allem die Ausbildung von Tonmineralen wichtig; hydratationsfähige Tonminerale (z.B. Montmorillonit) im Speichergestein können durch Aufquellen beim Kontakt mit Wasser die ganze Formation aufnahmeunfähig machen. Die Anwesenheit von quellfähigen Tonmineralen in der Deckschicht bzw. im Liegenden ist dagegen wünschenswert: sie rufen eine zusätzliche Abdichtung der Speicherformation hervor.

Aus petrographischer Sicht ist es von Interesse, daß nach amerikanischen Daten erfolgreiche Versenkungen zu 74 % in Sandsteinen und Sanden, zu 22 % in karbonatischen Sedimenten (oolithischen und zerklüfteten Kalksteinen und kavernösen Dolomiten) und nur zu 4 % in anderen Gesteinen durchgeführt wurden.



Poröse Speichergesteine sind Kluftspeichergesteinen vorzuziehen; sie erlauben eine zuverlässige Bewertung des Speichervolumens und sichern eine bessere Kontrollierbarkeit des Einpressvorganges.

Im Hängenden und Liegenden des Speicherhorizonts sind besonders Tonsteine und Tonschiefer günstig, da sie normalerweise ungeklüftet oder nur mäßig geklüftet auftreten. Die Gefahr eines vertikalen Aufreißens der Deckformation beim Einpressen besteht vor allem bei "harten und spröden" Isoliergesteinen, wie z.B. Kalkstein oder Quarzit. Bei "weichen" Isoliergesteinen mit einer hohen Poissonzahl wie Ton oder Salz können sich aus gesteinsmechanischen Gründen keine durchgehenden Klüfte ausbilden.

Kreuzschichtung im Isoliergestein gehört zu unerwünschten Gefügemerkmalen; ein horizontales Parallelgefüge bietet dagegen eine zusätzliche Sicherung, da in diesem Falle das Gestein eher zu horizontaler als vertikaler Rißbildung neigt.

### 3. Petrophysikalische Charakteristik

Die Aufnahmezeit der Formation und der Betriebsdruck hängen weitgehend von der Porosität und Permeabilität ab. Letztlich werden dadurch auch die Betriebskosten beeinflusst.

Für die Berechnung der volumetrischen Speicherkapazität, der Eindringgeschwindigkeit sowie der Aktivitätsdispersion benötigt man Angaben zur effektiven Porosität. In tiefen Sandsteinformationen können Porositäten von 4 bis 20 % angetroffen werden; ihr häufigster Wert liegt allerdings bei 10 bis 15 %; eine Porosität von 20 % ist für Versenkungen optimal, aber nicht erforderlich. Bei Kalksandsteinen kann infolge des erheblichen toten Porenvolumens die Gesamtporosität um 5 bis 15 % höher liegen als die effektive Porosität.

Für tiefe Speichergesteine können Permeabilitätswerte um 20 bis 200 md erwartet werden.

Um einen kontinuierlichen Pumpenbetrieb bei der Versenkung zu erreichen, muß die Formationstransmissivität eine minimale Strömung von mindestens  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  cm/s sichern.

Die Undurchlässigkeit des Isoliergesteins ist ausreichend gesichert, wenn die Permeabilität unter 1 md ist. Eine Differenz der Eindringdrücke des Speicher- bzw. Isoliergesteins von 10 bis 15 bar ist unbedingt erforderlich.

Ein relativ gleichmäßiges und isotropes Auffüllen des Horizontes ist in der Regel nur dann gesichert, wenn die Korngröße des Speichergesteins im Bereich zwischen 200 bis 2000  $\mu$  liegt.