

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

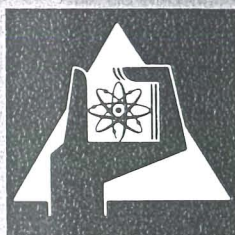
Dezember 1976

KFK 2380

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle

## **Jahresbericht 1975**

H. Krause



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 2380

PWA - 21/77

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle

Jahresbericht 1975

H. Krause

Gesellschaft für Kernforschung mbH  
Karlsruhe



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung und Zusammenfassung H. Krause	1
Introduction and Summary H. Krause	8
Inaktive Laborversuche zur Verglasung hochaktiver Spaltprodukte J. Saidl, W. Hild	15
Untersuchungen zum Einfluß von $\alpha$ -Strahlung auf hochaktive Gläser K. Scheffler, W. Hild, U. Riege	31
Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen - Laboruntersuchungen - W. Guber, W. Müller, H. Kment, W. Hild	45
Verfestigung hochaktiver Abfälle durch Thermitverfahren G. Rudolph, W. Hild	85
Untersuchungen zur Kalzinatabscheidung beim VERA-Prozeß in einem separaten Filterstand J. Schulz, G. Heuser, F. Kaufmann	95
Erschmelzung von Borosilikatglasblöcken in einer elektrodenbeheizten keramischen Schmelzanlage S. Weisenburger, K. Weiß	121
Zum Wärme- und Stoffübergang zwischen den zer- stäubten Tropfen der Spaltproduktlösung und der 450°C heißen Dampfatosphäre des VERA- Kalzinators S. Weisenburger	133

	Seite
Die Behandlung schwach- und mittelaktiver Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen L.Kahl, W. Bähr, G. Eden, M. Kelm, S. Drobnik	142
Fixierung von DWR- und Dekontaminations-Abfällen in Bitumen mit Hilfe der Extrudertechnik W. Hild, H. E. John, W. Kluger, S. Kowa	150
Untersuchung zur Naßverbrennung von brennbarem $\alpha$ -Abfall H. Wieczorek, J. Amend, W. Hild	161
Optimierung von Dekontaminationsverfahren für große und schwere Komponenten Th. Dippel, D. Hentschel, S. Kunze	167
Systematische Untersuchung zur Gesamtproblematik der Stilllegung und Endbeseitigung von Kernkraftwerken R. Köster, C. H. Leichsenring	178
Umladebehälter U 2 H. J. Engelmann, K. Bätke, W. Diefenbacher	190
Untersuchungen zur Wärmeentwicklung aus spaltproduktthaltigen mittelaktiven Bitumenprodukten bei der Endlagerung in einer Prototyp-Kaverne E. Smailos, W. Diefenbacher	198
Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfällen im Salzbergwerk ASSE W. Bechthold, W. Diefenbacher	204
Berechnungen zum Gefährdungspotential der in ein Lager eingebrachten Abfälle W. Bechthold, W. Diefenbacher	209
Die Wanderung von Plutonium in natürlichen Böden A. T. Jakubick	217

## Einleitung und Zusammenfassung

H. Krause

Die F+E-Arbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA) erstreckten sich im Jahr 1975 hauptsächlich auf die folgenden Gebiete:

- Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen und flüssiger  $\alpha$ -Abfälle zu Borosilikatgläsern
- Behandlung mittelaktiver wässriger und organischer Abfall-Lösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen
- Fixierung schwach- und mittelaktiver Abfallkonzentrate in Bitumen
- Naßverbrennung fester Pu-haltiger Abfälle
- Dekontamination von Geräten
- Entwicklung kerntechnischer Einrichtungen zum Transport und zur Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse
- Untersuchungen zur kerntechnischen Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse
- Wanderung von Aktiniden im Boden.

Der vorliegende Bericht bringt einen Überblick über die wesentlichsten Arbeitsergebnisse.

Die Arbeiten zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen und flüssiger Aktinidenkonzentrate zu Borosilikatgläsern gliedern sich in labor- und verfahrenstechnische Versuche. Ziel der Laborarbeiten ist es, die früher bereits entwickelten Glassorten neuen Anforderungen anzupassen und den Einfluß von Abweichungen in der Zusammensetzung der Abfalllösung zu ermitteln.

Im Januar 1975 wurden 3 Glasproben mit einer spezifischen Aktivität von ca. 2,5 Ci Cm-242 pro g hergestellt. Damit erhalten sie bereits in einem Jahr eine so hohe  $\alpha$ -Dosis, wie hochaktive Spaltproduktgläser in 3000 Jahren Lagerzeit. Die bis zu Jahresende durchgeführten Untersuchungen zeigten keine negativen Veränderungen der Produkteigenschaften. Wenn sich diese Ergebnisse auch bei den weiteren Versuchen bestätigen, erlauben sie den Schluß, daß aus der Sicht der Langzeitbeständigkeit der Borosilikatgläser keine Notwendigkeit zur Abtrennung von Aktiniden aus den hochaktiven Spaltproduktlösungen besteht. Borosilikatgläser stellen vielmehr nach den bisherigen Erfahrungen ein gutes Matrixmaterial für die Fixierung flüssiger Aktinidenkonzentrate dar.

Weiterhin war es möglich, erste hochaktive Spaltprodukt-Gläser aus dem Abfall von Brüterbrennstoff (Abbrand 60.000 MWd/t, 10 a Lagerzeit, spezifische Aktivität der Gläser 1.000 Ci/l) herzustellen. Proben mit wesentlich höheren spezifischen Aktivitäten sind in Vorbereitung.

Die Versuche zur Verfestigung von hochaktiven Spaltprodukt-Lösungen durch eine Thermitreaktion wurden mit der erfolgreichen inaktiven Demonstration im halbtechnischen Maßstab vorläufig abgeschlossen.

Ziel der verfahrenstechnischen Arbeiten ist die Entwicklung eines kontinuierlichen, im großen Maßstab anwendbaren Verfahrens zur Überführung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Boro-



silikatgläser. Das Verfahren besteht aus den Schritten chemische Denitrierung mit Ameisensäure, Sprühkalzinierung und Glasschmelze. Wegen des späteren Betriebes unter hochaktiven Bedingungen kommt der Betriebssicherheit besondere Bedeutung zu.

In der halbtechnischen Versuchsanlage VERA wurden Versuche mit einer Dauer von insgesamt 840 Stunden durchgeführt. Daneben wurde in besonderen Versuchen, z.T. an separaten Versuchständen, an der Optimierung folgender Komponenten gearbeitet: Dosierung, Pulsatorsystem, Kalzinatfilterung, Rückblasventile, induktionsbeheizter Schmelzofen.

Durch Zugabe eines Teiles des zur Glasbildung erforderlichen  $\text{SiO}_2$  in Form von Celite konnte die Abscheidung des Kalzinats an den Filterkerzen wesentlich verbessert werden. Weitere Versuche zeigten, daß es im Prinzip möglich ist, die bisher in einer eigenen Apparatur durchgeführte diskontinuierliche Denitrierung mit Ameisensäure direkt im Sprühkalzinator kontinuierlich durchzuführen. Schließlich wurden bei einer einschlägigen Firma erste Vorversuche zur Herstellung von Borosilikatgläsern mit einer elektrodenbeheizten keramischen Schmelzanlage mit Erfolg durchgeführt.

Neben diesen verfahrenstechnischen Versuchen wurden auch Arbeiten zur fernbedienten Handhabung häufig zu wechselnder Anlagenteile durchgeführt. Sie konzentrierten sich im Jahr 1975 vor allem auf das fernbediente Verschweißen der Edelstahlkokillen für das Glas; eine entsprechende Anlage wurde konzipiert und bestellt.

Auf dem Gebiet der Behandlung mittelaktiver wässriger und organischer Abfallösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen wurden die folgenden Ziele verfolgt:

### Denitrifizierung

Durch chemische Reaktion mit Ameisensäure zu im wesentlichen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird die Salpetersäure praktisch rückstandsfrei zerstört. Die entsprechenden Laborversuche wurden abgeschlossen. Die Erprobung des Verfahrens in einer halbtechnischen Anlage (200 l Fassungsvermögen, Incaloy 825) ist für Anfang 1976 geplant.

### Auftrennung der mittelaktiven wässrigen Lösungen in eine schwachaktive und eine hochaktive Fraktion

Zur Behandlung der mittelaktiven wässrigen Lösungen wird ein neues Verfahren entwickelt, das ihre Auftrennung durch chemische Fällung erlaubt. Die dabei gebildeten Niederschläge haben ein sehr kleines Volumen (1 - 2 %), enthalten aber den überwiegenden Teil der Radionuklide (ca. 99 %). Sie können entweder zusammen mit den hochaktiven Spaltproduktlösungen oder ähnlich wie diese verglast werden. Um dies zu gewährleisten wurden solche Fällungsreagenzien gewählt, die entweder selbst Glasbildner oder zumindest im Glas nicht störend sind wie  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ -Salze,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Mit diesen Reagenzien konnten Dekontaminationsfaktoren von 20 bis 5000 erzielt werden.

Bei der Fällung bleiben die in großen Mengen enthaltenen Natrium-Ionen im schwachaktiven Filtrat zurück, so daß das Volumen der hochaktiven Gläser weder wesentlich erhöht noch ihre Qualität verschlechtert wird. Darin unterscheidet sich die Fällung von dem vielfach diskutierten direkten Verschneiden von hochaktiven und mittelaktiven Abfalllösungen. Die nach der Fällung verbleibende Lösung hat einen so geringen Aktivitätsgehalt, daß sie als schwachaktive Lösung einfach und ohne Aktivitätslimit nach erprobten Verfahren verfestigt werden kann.

### Abtrennung von Tributylphosphat aus Kerosinlösungen

Die Laborversuche zur Abtrennung von Tributylphosphat (TBP) aus Kerosinlösungen durch konzentrierte  $H_3PO_4$  mit anschließender Reinigung des Kerosins sowie die Erprobung des Verfahrens im halbtechnischen Maßstab mit echten Abfalllösungen ist abgeschlossen. In den Anlagen der Dekontaminationsbetriebe ADB wurden nach diesem Verfahren  $100\text{ m}^3$  TBP-Kerosingemisch behandelt, wobei das TBP an PVC fixiert und als Abfall abgegeben, das Kerosin in die Wiederaufarbeitungsanlage WAK zurückgegeben werden konnte. Die neuen Arbeiten richten sich auf die Weiterentwicklung zu einem kontinuierlichen Verfahren mit Hilfe von Pot-Mischabsetzern. Die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens wurde bereits demonstriert.

Die Versuche zur Fixierung schwach- und mittelaktiver Abfallkonzentrate in Bitumen hatten die Ermittlung der Arbeitsbedingungen für die Einbettung von Abfällen aus Leichtwasserreaktoren, Dekontaminationsanlagen und die Untersuchung der Eigenschaften von Bitumenprodukten als Hauptziel. In diesem Zusammenhang wurden Verfahren zur Fixierung von Mischbettaustauschern, von borsäure- und tensidhaltigen Konzentraten und von Dekontaminationspasten ausgearbeitet. Im kommenden Jahr sollen die Bitumen-Arbeiten mit der Herstellung und Untersuchung mehrerer z.T. großer Proben mit spezieller Zusammensetzung bzw. hoher Aktivität weitgehend abgeschlossen werden.

Die Naßverbrennung fester, Pu-haltiger Abfälle hat das Ziel, diese bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe und Fertigung Pu-haltiger Brennelemente anfallenden Abfälle in eine Form zu überführen, die eine möglichst einfache und vollständige Rückgewinnung des Plutoniums und eine gute Fixierung des Rückstandes erlaubt. Das Ziel soll durch die Oxidation der brennbaren Abfälle in einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure erreicht werden. In den bisherigen Versuchen

wurden u.a. die Kinetik der Reaktionen, die optimale Temperaturen und die erforderlichen Verweilzeiten ermittelt. Auf dem Gebiet der Naßverbrennung wurde eine Zusammenarbeit und Arbeitsteilung mit HEDL (USA) vereinbart. In diesem Rahmen werden sich die eigenen Arbeiten zunächst auf die Abgasbehandlung und Säurerecyklisierung konzentrieren.

Auf dem Gebiet der Dekontamination von Geräten wurden Versuche durchgeführt, die eine Verminderung der erheblichen Mengen an Dekontaminationsabfällen zum Ziel haben. Die Dekontaminationsmittel sollen keine zusätzlichen Probleme bei der Abfallverarbeitung verursachen. Gute Dekontaminationseffekte sowie eine möglichst geringe Schädigung der zu reinigenden Teile sind dabei weitere selbstverständliche Randbedingungen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden 1975 Dekontaminationspasten entwickelt, die den bisher bekannten in ihrer Dekontaminationswirkung überlegen sind. Sie stören bei der Abfallbehandlung nicht und führen, da nur in Schichten aufgetragen, zu relativ kleinen Abfallmengen. Erfolgversprechende Ergebnisse wurden auch bei den Versuchen zur Dekontamination mit geschmolzenen Salzen erzielt. Für das Auftragen der Salze in dünnen Schichten wurde im Labormaßstab die Technik eines Flammsprühverfahrens entwickelt. Unter den verschiedenartigen Anforderungen wie Auftragtechnik, Korrosion, Dekontaminationswirkung hat sich bisher  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als am besten geeignetes Reagens erwiesen.

Im Rahmen der Arbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle wurde u.a. ein Abschirmbehälter entwickelt, mit dessen Hilfe in der Schachthalle des Salzbergwerkes Asse die in Fässern verpackten mittelaktiven Abfälle aus den bis zu 35 t schweren Überland-Sammeltransportbehältern einfach übernommen, nach un-tertage transportiert und in die endgültige Lagerkammern eingeschleust werden können.

Weiterhin wurden bezüglich der kerntechnischen Sicherheit der Endlagerung die Bedingungen für die Einlagerung schwachaktiver Abfälle überarbeitet. Auf der Basis der bisherigen Erfahrungen sowie von Sicherheitsbetrachtungen und Rechnungen wurde festgelegt, welche Aktivitätsgehalte in Abhängigkeit von Verpackung und Eigenschaften der Abfälle jeweils zulässig sind.

Im Rahmen der Arbeiten für die Errichtung einer Prototypkaverne für die Endlagerung mittelaktiver Abfälle wurden Untersuchungen zur Radiolyse und Wärmeausbreitung durchgeführt. Aus ihren Ergebnissen werden Grenzwerte der spezifischen Aktivität für die dort einzulagernden Abfälle abgeleitet.

Für Sicherheitsbetrachtungen in der Kerntechnik ist die Frage der Ausbreitung von Radionukliden im Boden von Bedeutung. Besonderes Gewicht kommt hierbei den langlebigen Aktiniden zu. Im Rahmen entsprechender Arbeiten konnte ein mathematisches Modell entwickelt werden, das sehr gut mit Messungen der Migration von fall-out-Plutonium im Boden übereinstimmt. Vorbereitungen zu eigenen experimentellen Untersuchungen sind im Gange und sollen später auch auf andere Aktiniden, insbesondere Americium ausgedehnt werden.

## Introduction and Summary

H. Krause

In 1975 R+D-work of the Waste Management Research Department (ABRA) essentially covered the following fields:

- Solidification of high-level fission product solutions and liquid  $\alpha$ -wastes into borosilicate glasses.
- Treatment of medium-level aqueous and organic waste solutions from reprocessing plants.
- Incorporation of low and medium level waste concentrates into bitumen.
- Wet combustion of solid plutonium-bearing wastes.
- Decontamination of equipment.
- Development of nuclear equipment for the transport and for final disposal of radioactive wastes in the Asse salt mine.
- Investigations relating to the nuclear safety of final disposal of radioactive wastes in the Asse salt mine.
- Actinide migration in soils.

This report gives a survey of the main results obtained.

Work on the solidification into borosilicate glasses of high level fission product solutions and liquid actinide concentrates comprises laboratory and process engineering test. Work done in the laboratory aims at an adaptation of glasses developed earlier to new requirements and at the determination of the influence exerted by deviations in the composition of the waste solution.

In January 1975, three glass specimens were prepared with a specific Cm-242 activity of about 2.5 Ci/g. Within one year they receive roughly the same  $\alpha$ -dose as high level fission product glasses will receive during 3000 years of storage time. The experiments carried out during the period reported did not yield negative changes of product properties. In case that these results will be confirmed in the future tests, they will allow to conclude that from the point of view of long-term stability of borosilicate glasses there will be no necessity to separate actinides from the highly active fission product solutions. These borosilicate glasses, according to the experiences gained so far, are a rather good matrix material to fix liquid actinide concentrates.

Moreover, it was possible to prepare the first highly active fission product glasses from the waste of a breeder fuel (burnup 60,000 MWd/t, storage time 10 years, specific activity of glasses 1000 Ci/l). Specimens having much higher specific activities are being prepared.

The tests on the solidification of high level fission product solutions by a thermite reaction have been terminated for the time being with the successful inactive demonstration performed on a semi-technical scale.

The objective pursued in process engineering consists in the development of a continuous process applicable on a large scale, which allows to incorporate high level fission product

solutions into borosilicate glasses. The process comprises the steps of chemical denitration with formic acid, spray calcination and preparation of a glass melt. With a view to future operation under high activity conditions the operating safety takes a particular significance.

In the inactive pilot plant VERA tests were performed of 840 hours duration in total. Besides, specific tests, partly performed at separate test rigs, were devoted to the optimization of the following components: metering, pulsator system, filtering of calcined material, blow back valves, induction heated melting furnace.

By addition of a part of the  $\text{SiO}_2$  required for vitrification in the form of Celite the separation of the calcined material at the filter candles was markedly improved. Further tests showed that it is possible in principle to perform denitration with formic acid directly in the spray calcinator continuously, for which a separate discontinuous apparatus had been used previously. Finally, preliminary tests on the fabrication of borosilicate glasses with an electrode heated ceramic melt facility were performed successfully at the supplier firm.

In addition to these engineering tests work has been done on the remote handling of plant components subject to frequent replacement. In 1975 it was mainly concentrated on remote welding of the stainless steel containers for glass; an appropriate facility was conceived and ordered.

In the field of treatment of medium-level aqueous and organic waste solutions from reprocessing plants the following objectives were pursued.



### Denitration

By chemical reaction with formic acid, the nitric acid is destroyed principally yielding  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  and leaving practically no residue. Laboratory tests in this field were terminated. The trial of this method on a semi-technical scale apparatus (capacity 200 l, Incaloy 825) is scheduled for early 1976.

### Separation of Medium-level Aqueous Solutions into a Low-level and a High-level Fraction

For treatment of medium-level aqueous solutions a novel process has been developed which allows to separate them by chemical precipitation. The precipitates formed have a very small volume (1 - 2 vol. %) but contain the major part of the radionuclides (about 99 %). They can be vitrified either together with the high-level fission product solutions or by a similar method. Under this aspect such precipitation reagents were selected which are vitrifiers themselves or at least do not interfere with the glass formation, e.g. salts of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Decontamination factors between 20 and 5000 were attained by use of these reagents. In this precipitation step the sodium ions contained in large quantities in the medium-level solutions are left in the low-level filtrate so that the volume of high-activity glasses is not substantially increased and neither their quality deteriorated. In this respect precipitation differs from the much discussed direct blending of high-level and medium-level waste solutions. The solution remaining after precipitation has such a low activity content that it can be solidified conveniently as a low-level solution without an activity limit, using proven methods.

### Separation of Tributyl Phosphate from Kerosene Solutions

Laboratory tests have been terminated on the separation of tributyl phosphate (TBP) from kerosene solutions using concentrated  $H_3PO_4$ , followed by the purification of kerosene. The method was tested on a semi-technical scale using real waste solutions. According to this procedure 100 m<sup>3</sup> of TBP/kerosene mixture were treated in the facilities of the Decontamination Department ADB; TBP was fixed to PVC and disposed of as waste, whereas the kerosene was returned to the reprocessing plant WAK. Recent work concerns the development to a continuous process using pot mixer-settlers. The feasibility in principle of this method was already demonstrated.

The main objective of the experiments on fixing low- and intermediate level waste concentrates in bitumen was the evaluation of the operating conditions for the embedding of wastes from light water reactors and decontamination facilities as well as the examination of the properties of bitumen products. In this context, methods were developed of fixing mixed bed ion exchangers, boric acid, concentrates bearing surface active agents and decontamination pastes. It is planned to bring to an end during the next year most of the work on bituminization with the preparation and examination of several specimens, part of them quite large sized, having special composition and a high activity, respectively.

Wet combustion (acid digestion) of solid plutonium-bearing wastes pursues the objective of transferring wastes produced during reprocessing of irradiated nuclear fuels and during fabrication of plutonium bearing fuel elements into a form which allows an easy and complete recovery of plutonium and good fixation of the residue. The objective shall be reached by oxidation of the inflammable wastes in a mixture of sulphuric and nitric acid. Previous tests included the determination

of the kinetics of the reactions, the optimum temperatures and the required residence times. A cooperation and sharing of work was agreed with HEDL (USA). Within this framework our own activities will first center around off-gas treatment and acid recycling.

In the field of equipment decontamination tests were made which are to reduce the substantial amounts of decontamination wastes. The decontamination agents should not raise additional problems in waste treatment. Good decontamination effects and the lowest possible damage to the parts to be cleaned are further obvious conditions.

To this effect, decontamination pastes were developed in 1975 which are superior to the pastes previously known as regards their decontamination efficiency. They do not interfere with waste treatment and produce relatively small amounts of waste because they are applied as layers only. Promissory results were also obtained in the tests on the decontamination by molten salts. A technique was developed which allows to apply thin films using a flame spray technique.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  has so far proved to be the best suited reagent complying with the most different requirements such as technique of application, corrosion, decontamination efficiency.

Work on the final disposal of radioactive waste included the development of shielded containers allowing a simple unloading of the medium-level waste drums from the long distance transport containers weighing up to 35 tonnes in the shaft hall of the Asse salt mine. They are conceived also for underground transportation and introduction through locks into the final storage rooms.

Moreover, regarding nuclear safety of perpetual storage, the conditions for low-level waste disposal were reviewed. Based on experiences gained so far and on safety considerations and calculations, the admissible activity contents as a function of package and properties of the wastes were established.

Work on the construction of a prototype cavity for the final disposal of medium-level wastes included studies on the radio-lysis and heat dissipation. From the results the limits of the specific activity of wastes to be stored there shall be derived.

For the safety considerations in nuclear technology the question of radionuclide migration in the soil takes some importance. Special weight is put on the long-lived actinides. Activities conducted in this field allowed to develop a mathematical model which agrees very well with measurements of the migration of fall-out plutonium in the soil. Preparations are being made to conduct experimental studies which will be extended to other actinides as well, above all to americium.

Inaktive Laborversuche zur Verglasung hochaktiver  
Spaltprodukte

J. Saidl, W. Hild,

Im Rahmen der Arbeiten zur Entwicklung des Verglasungsverfahrens für hochaktive Abfälle VERA bis zur anwendungstechnischen Reife werden inaktive Laboruntersuchungen mit folgenden Zielen durchgeführt:

- chemische Betreuung der technologischen Entwicklungsarbeiten mit der inaktiven Pilotanlage und
- Untersuchung von Grundgläsern und Glasprodukten und Anpassung an praktische Erfordernisse.

In diesem Jahr bildeten Arbeiten zur Simulation von Purex-1WW-Modelllösungen den Schwerpunkt. Darüberhinaus wurden der Einfluß von einigen Störsubstanzen bei der 1WW-Verfestigung weiter verfolgt, die Möglichkeiten zur Herstellung und Anwendung von an  $\text{SiO}_2$  abgereicherten Glasfritte im Hinblick auf eine Optimierung der Prozeßführung untersucht und die Frage der Verarbeitung von Thorex-Lösungen nach dem VERA-Verfahren bearbeitet.

## 1. Inaktive Modellösungen für Purex 1WW

Bei der Durchführung von Versuchen im inaktiven Pilotmaßstab stellt sich immer wieder die Frage, inwieweit die inaktiven simulierten Lösungen repräsentativ sind. Über chemische Zusammensetzung, Menge und Aktivität der im HAW enthaltenen Spaltprodukte und Aktiniden liegt zwar umfangreiche Literatur vor [1, 2], die chemische Zusammensetzung des HAW insgesamt läßt sich jedoch nicht einfach ausdrücken. Aus der Literatur sind eine Reihe von Beispielen mit erheblichen Konzentrationsschwankungen bekannt, z. B. [3, 4]. Als Basis für die Entwicklung einer geeigneten Glasmatrix zur Verfestigung des HAW wurden die in Tabelle 1 und 2 zusammengestellten HAW-Zusammensetzungen als Standards festgelegt, die folgende wesentliche Stoffgruppen enthalten: Spaltprodukte, Aktiniden, Korrosionsprodukte und Ballaststoffe.

Nach der Auflösung des bestrahlten Kernbrennstoffs in  $\text{HNO}_3$  liegen alle Bestandteile überwiegend als Nitrate vor. Einige Elemente bilden früher oder später feindisperse Niederschläge oftmals in Oxid-Hydroxid-Form (z. B. Zr, Mo). Bei der Vielzahl von Substanzen und bei den sehr unterschiedlichen Lagerbedingungen ( $\text{HNO}_3$ -Konzentration, Temperatur, katalytische Wirkungen usw.) ist die genaue chemische Form, in der die einzelnen Substanzen vorliegen, nicht mehr

feststellbar. Vor der Verfestigung wird die 1WW-Lösung mit Ameisensäure denitriert, wodurch der chemische Charakter der 1WW-Lösung nochmals grundlegend geändert wird. Als Folge dieser kurz erwähnten Vorgänge muß in der Praxis nach längerer Lagerzeit mit beträchtlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Lösungen gerechnet werden. Für Arbeiten im technischen Maßstab ist es nicht möglich, die Modelllösungen den echten 1WW-Lösungen völlig anzupassen, da z. B. die Verwendung einer Reihe von Komponenten aufgrund ihres hohen Preises (Edelmetalle, Caesium, Europium, Yttrium) ausgeschlossen werden muß und hier bestenfalls chemisch ähnliche Komponenten verwendet werden können.

Der Verfestigungsprozeß in der VERA-Anlage läßt sich im wesentlichen in zwei Hauptschritte unterteilen:

- Überführung aus dem flüssigen in den festen Zustand  
(Pumpen-Dosieren, Versprühen, Entwässern, Kalzinieren)
- Schmelzen des Feststoffes zu Glas  
(Vermengung mit den Glaskomponenten, Schmelzen, Gießen, Nachbehandlung).

Für den ersten Schritt sind verfahrenstechnisch hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der Versuchslösung und der einzelnen Bestandteile wichtig. Die Herstellung des Endproduktes (Schmelzen, Gießen) und seine Eigenschaften sind dagegen hauptsächlich von den chemischen Eigenschaften der Lösungsbestandteile abhängig. Als Konsequenz ist die Modelllösung entsprechend für die eine oder andere Aufgabe anzupassen bzw. das Prozeßschema bei den Entwicklungsarbeiten in zwei Teilen zu betrachten.

Zur Prüfung der Frage, inwieweit die hier zu verwendenden Simulate repräsentativ sind, wurde eine Auswahl von Modelllösungen für den Sprüh- und Kalzinierungsvorgang untersucht und die Ergebnisse mit Laborbefunden verglichen. Es zeigte sich, daß durch einfache Kombination von genau definierten Substanzen verschiedene Eigenschaften des Sprühgutes zu erreichen sind. Für die Versuche wurden einfache handelsübliche Chemikalien und deren Gemische verwendet.

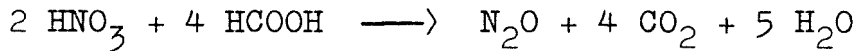
Die Veränderung der 1WW-Lösung durch die Denitrierung mit Ameisensäure konnte durch Verwendung der Modellösung LWR/1c [5] simuliert werden. Der gegenüber einer echten 1WW-Lösung geringe Anfall an ungelöstem Feststoff (Edelmetalle, SE-Oxide usw.) konnte durch Zugabe eines Inertstoffes, wie z. B. Celite, ausgeglichen werden, so daß eine physikalisch repräsentative Sprühkalzination durchgeführt werden kann. Grundsätzlich ist die vereinfachte und durch Celite ergänzte LWR/1c-Lösung für eine repräsentative Durchführung der technologischen Versuche in der Pilotanlage geeignet.

Mit der Verwendung von Celite (handelsüblich veredelte Kieselgur) konnten die Schwierigkeiten, die mit der Zugabe von Aerosil, einem superfeinkörnigen  $\text{SiO}_2$ , als Trägerstoff bzw. Filterhilfsmittel auftraten (enorm voluminöses, leichtes und hydrophobes Pulver, schwer zu handhaben, nicht optimale Rieselfähigkeit der Kalzinate), vermieden werden. Auch die Rückblasbarkeit der Filterkerzen wurde wesentlich verbessert. Wegen der chemischen Zusammensetzung des Celite wurden geringfügige Modifikationen der Grundglasfritte notwendig.

Als zweite Variante hat sich die direkte kontinuierliche Denitrierung während der Sprühkalzinierung im Kalzinator als möglich erwiesen. Auf Grund von anderen Reaktionsbedingungen - die Ameisensäure wird unmittelbar vor der Sprühdüse dem Feed zudosiert und das Gemisch in den auf etwa  $450^\circ\text{C}$  aufge-



heizten Kalzinator versprüht - läuft die Denitrierung nach anderen Mechanismen ab. Während die diskontinuierliche Denitrierung in Lösung etwa wie folgt



abläuft, ergibt sich aufgrund erster Analysen, daß bei der Denitrierung im Sprühkalzinator vorwiegend Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser gebildet werden.

Obwohl weitergehende Untersuchungen noch anstehen, läßt sich aufgrund erster Kalzinatanalysen sagen, daß der Denitrierungsgrad im Sprühkalzinator sogar besser ist als bei der diskontinuierlichen Denitrierung. Die verwendeten Modelllösungen sind für diese Untersuchungen als geeignet anzusehen.

Ausgangspunkt für den erfolgreichen Beginn der direkten Denitrierung im Sprühkalzinator war eine umfangreiche sicherheitstechnische Untersuchungsserie zur Problematik spontaner Zersetzungsreaktionen von reiner Ameisensäure, reiner Salpetersäure sowie Ameisensäure/Salpetersäuremischungen in Kalzinatoratmosphäre. Bei 400°C bis 500°C konnten in keinem Falle spontane oder explosionsartige Zersetzungsreaktionen gefunden werden.

## 2. Inaktive Modelllösungen für Thorex 1WW

Zur Entscheidung der Frage, ob in der VERA-Pilotanlage auch 1WW aus der Wiederaufarbeitung von THTR Brennelementen verarbeitet werden kann (Thorex 1WW), wurden ähnlich wie für Purex 1WW auch für Thorex 1WW Modelllösungen hergestellt.

Da die Literaturangaben über die Zusammensetzung derartiger Abfallösungen sehr schwanken (vgl. Tabelle 3), wurden Angaben der KFA-Jülich als für die BRD verbindlich angenommen

und für die Herstellung vereinfachter Modellösungen verwendet. In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung für eine original Thorex-1WW-Lösung (ThO 1), eine Modellösung für Laborversuche ohne Edelmetalle, U und Th (ThO 1a) sowie eine Modellösung für Großversuche (ThO 1b) angegeben.

Bei Schmelzversuchen mit den beiden vereinfachten Modellösungen konnten bis zu 10 Gew.  $\text{‰}$  des Thorex Glührückstandes ohne Phasentrennung in die Grundgläser VG 38 und VG 98 [9] fixiert werden. Bei höheren Gehalten kommt es zur Ausbildung von leichteren Phasen, die eindeutig auf Sulfat zurückzuführen sind (Gehalt  $> 1,8$  Gew.  $\text{‰}$ ).

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß eine gezielte Überführung von Sulfationen in unlösliche Spezies ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) keine höhere Aufnahmefähigkeit der Gläser für Sulfat ergibt, da beim Schmelzvorgang wieder Alkalisulfate zurückgebildet werden, wie das Auftreten leichter alkalisulfathaltiger Phasen demonstriert.

Aufgrund der Untersuchungen kann die Thorex-Modellösung ThO 1b (vgl. Tabelle 4) ohne weiteres für Versuche im Sprühkalzinator eingesetzt werden. In der Schmelzanlage mit dem Inconel-Schmelztiegel muß dagegen mit einem Grundglasgehalt von mindestens 90 Gew.  $\text{‰}$  gearbeitet werden, damit die selektive, durch Sulfationen induzierte Nickelkorrosion verringert bzw. unterbunden wird.

## 2.1 Glasfritten

Die zur Zeit für die Großversuche verwendete an  $\text{SiO}_2$  abgereicherte Glasfritte VG 38-30 läßt nur eine beschränkte Variation der experimentellen Bedingungen bei den Demonstrationen zu, da das Verhältnis Trägerstoff Celite im 1WW zu Glasfritte in engem Bereich

konstant gehalten werden muß. Um eine höhere Flexibilität für die Versuche zu erzielen (z. B. Variation der Trägerstoff-Menge, Unterdrückung von Phasenbildung, vergleichende halbertechnische Herstellung der Glasserien VG 38, 98, 100, 101 [9]), empfiehlt sich die Herstellung mehrerer verschieden zusammengesetzter Fritten.

## 2.2 Einfluß von Gadolinium

Nachdem Gadolinium als Neutronengift in den HAW-Lösungen zu berücksichtigen ist, wurden im Labormaßstab Gläser und Glaskeramiken synthetisiert, die bis zu 30 Gew. %  $Gd_2O_3$  enthalten und homogene Produkte bilden. Einige Beispiele für Grundgläser, Glaskeramiken und Produkte mit simulierten HAW-Oxiden sind in [9] angegeben. Ihre physikalischen Eigenschaften sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Dabei zeigt sich, daß die  $Gd_2O_3$ -haltigen Gläser einige interessante Eigenschaften haben, die neue Gesichtspunkte und Möglichkeiten eröffnen. Überraschenderweise beeinflusst  $Gd_2O_3$  die thermische Dehnung, den dilatometrischen Erweichungspunkt und die Schmelztemperatur der Gläser kaum. Es wurde festgestellt, daß  $Gd_2O_3$  die Bildung und Abscheidung von Molybdatphasen im Glas unterdrückt.

### 2.3 Einfluß von Störsubstanzen auf die Glasschmelze

In Ergänzung zu den bereits durchgeführten Untersuchungen über das Auftreten von Phasentrennungen durch höhere Anteile an Einzelsubstanzen, die keine Silikate bilden [9, 10] ( $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{=}$  ·  $\text{MoO}_4^{=}$  usw.), wurde mit der Untersuchung des Einflusses von Mischungen dieser Substanzen auf die Phasentrennung begonnen. Aufgrund erster Ergebnisse kann gesagt werden, daß bis zu 5 Gew. % von Mischungen aus  $\text{MoO}_4^{=}$  und  $\text{CrO}_4^{=}$  bei Gegenwart von weniger als 1,5 Gew. %  $\text{SO}_4^{=}$  ohne Auftreten von Phasentrennungen in die Grundgläser aufgenommen werden können.

Überraschenderweise scheint das Glas VG 98 eine höhere Aufnahmefähigkeit für  $\text{MoO}_3^{=}$  und  $\text{CrO}_4^{=}$  aufzuweisen als das VG 38. Dieser Befund ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den wesentlich niedrigeren Gehalt an  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  sowie den höheren Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  im VG 98 zurückzuführen. Die Untersuchungen zur Klärung dieser Sachverhalte werden fortgesetzt.

Neben den ausgesprochenen Störsubstanzen in der Glasschmelze, d.h. denen, die schon in kleineren Mengen zur Phasentrennung beitragen, gibt es auch solche Substanzen, die von dem Silikatglassystem zwar aufgenommen werden, aber auf die Herstellungsbedingungen und die Glasprodukteigenschaften einen großen Einfluß haben. So werden die Schmelztemperatur und gleichzeitig auch die hydrolytische Beständigkeit durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  sowie zum Teil durch  $\text{ZrO}_2$  und Oxide der Seltenen Erden erhöht. Umgekehrt werden die Schmelztemperaturen und die hydrolytische Beständigkeit durch beispielsweise Alkalioxide herabgesetzt. Bei schwankenden 1WW-Zusammensetzungen muß auch die-

sen Tatsachen Rechnung getragen und die Dosierung von Glasfritte und deren Zusammensetzung entsprechend angepaßt werden. Ein Ausweg bietet die Möglichkeit, bei extremen Schwankungen im 1WW mit einem Überschuß an Grundglasfritte zu fahren (Verdünnungsprinzip). Zur weiteren Klärung dieser Frage werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Literatur:

- [1] H.O.Haug  
Calculation and Compilations of Composition, Radioactivity, Thermal Power, Gamma and Neutron Release Rates of Fission Products and Actinides of Spent Power Reactor Fuels and their Reprocessing Wastes.  
KFK 1945 (April 1974)
  
- [2] Siting of Fuel Reprocessing Plants and Waste Management Facilities  
ORNL-4451 (Juli 1970)
  
- [3] K.J. Schneider  
Solidification of Radioactive Wastes  
Chem. Eng. Progr. 66, Nr. 2 (1970) S. 35-41
  
- [4] Chemical Technology Division Annual Progress Report  
ORNL-4422 (Mai 1969)
  
- [5] Guber W., Saidl J.,  
Drobnik S.,  
ADB-Jahresbericht 1972, KFK 2000, (November 1974)  
S. 37-38; S. 29 ff

- [6] Graham H., Tillessen U., Knoch W., Schmidt A.  
Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger HTR-Kernbrenn-  
stoffe in der Wiederaufarbeitungsanlage Karls-  
ruhe (WAK), NUKEM-128, Mai 1973
- [7] Mc. Grath P.E.  
Radioactive Waste Management, Potentials and Hazards  
from a Risk Point of View  
KFK 1992 (Juni 1974)
- [8] Laser M.  
Private Mitteilung (9.7.1975)
- [9] Saidl J., Kahl L., Hild W., Krause H., Rudolph G.  
ABRA-Jahresbericht 1974,  
KFK 2212 (Nov. 1975), S. 36, S. 37, S. 38 - 42
- [10] Guber W., Kahl L., Saidl J.  
Recent Experiments on Fixation of High Activity  
Wastes in Karlsruhe  
KFK 2179 (Mai 1975)

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der HAW-Lösung (1WW), WAK-Standard

Element (g/l)	Glührückstand bei 900°C (g/l)	Chemische Form in der Lösung (g/l)
Rb 0,32	Rb <sub>2</sub> O 0,35	RbNO <sub>3</sub> 0,55
Cs 3,54	Cs <sub>2</sub> O 3,75	CsNO <sub>3</sub> 5,19
Sr 1,11	SrO 1,31	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2,68
Ba 1,36	BaO 1,52	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2,60
Y 0,59	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,75	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,82
La 1,24	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,46	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2,91
Ce 2,47	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,90	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5,76
Pr 1,13	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,32	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *) 1,32
Nd 3,92	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,57	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 8,98
Pm 0,21	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,24	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *) 0,24
Sm 0,39	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,46	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,88
Eu 0,04	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,04	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *) 0,04
Gd 0,002	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,002	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,01
Zr 4,14	ZrO <sub>2</sub> 5,60	ZrO <sub>2</sub> *) 5,60
Mo 3,45	MoO <sub>3</sub> 5,18	MoO <sub>3</sub> *) 5,18
Tc 0,86	TcO <sub>2</sub> 1,14	TcO <sub>2</sub> *) 1,14
Ru 1,56	Ru 1,56	RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *) 4,88
Rh 0,42	Rh 0,42	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,17
Pd 0,22	Pd 0,22	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,48
Te 0,45	TeO <sub>2</sub> 0,57	Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> )*) 0,71
U 0,76	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 0,90	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,26
Pu 0,01	PuO <sub>2</sub> 0,01	
Np 0,003	NpO <sub>2</sub> 0,003	TU-Nitro-, Oxo- und Hydroxoverbindungen*)
Am 0,08	AmO <sub>2</sub> 0,1	
Cm 0,02	CmO <sub>2</sub> 0,02	
Fe 2,26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3,13	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9,80
Cr 0,63	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,92	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2,89
Ni 0,40	NiO 0,51	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,25
Na 3,55	Na <sub>2</sub> O 4,79	NaNO <sub>3</sub> 13,12

\*) chemische Form in der Lösung läßt sich nicht einfach ausdrücken

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der HAW-Lösung (1WW),  
GWA-Standard

Element (g/l)		Glührückstand (g/l)	
Rb	0,5	Rb <sub>2</sub> O	0,55
Cs	3,9	Cs <sub>2</sub> O	4,13
Sr	1,3	SrO	1,54
Ba	2,0	BaO	2,23
Y	0,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89
La	1,8	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11
Ce	3,8	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45
Pr	1,7	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99
Nd	5,6	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,53
Pm	0,04	Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
Sm	1,3	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,51
Eu	0,24	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28
Gd	0,16	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18
Zr	5,2	ZrO <sub>2</sub>	7,02
Mo	4,9	MoO <sub>3</sub>	7,36
Tc	1,2	TcO <sub>2</sub>	1,59
Ru	3,2	Ru	3,2
Rh	0,6	Rh	0,6
Pd	1,9	Pd	1,9
Te	0,8	TeO <sub>2</sub>	1,0
U	1,4	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,65
Pu	0,06	PuO <sub>2</sub>	0,07
Np	1,1	NpO <sub>2</sub>	1,25
Am	0,4	AmO <sub>2</sub>	0,45
Cm	0,03	CmO <sub>2</sub>	0,03
Fe	3,0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,15
Cr	0,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73
Ni	0,5	NiO	0,64
Summe:	49,63	Summe:	58,08
Gd	21,42	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,61
Summe:	71,05	Summe:	82,69



Tabelle 3: Zusammensetzung von hochaktiven Thorex-Abfallösungen

	ORNL <sup>1)</sup>	NUKEM <sup>2)</sup>	KFA <sup>3)</sup>
mittlerer Abbrand (Tausend Mwd/t)	84	45	120
spezifische Menge (l/t Brennstoff)	1800	2500	10 000
Spaltprodukte, g/l	25,7	22	4,6 - 18
SP-theoretisch be- rechneter Wert, g/l	49,-	18,9	12,6
Actiniden, g/l	1,6	4,0	2,2
Glührückstand (1000°C) g/l	100	60	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/l	53,8	n.a.*)	3,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , g/l	7,8	13,0	7,0
F <sup>-</sup> , g/l	1,7	n.a.*)	0,6
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , g/l	3,3	1,0	0,5
Na <sup>+</sup> , g/l	1,8	6,0	1,6
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g/l	46,6	n.a.*)	n.a.*)
EDTA, g/l	n.a.*)	29	n.a.*)

\*) n.a. = nicht angegeben

1) ORNL - 4422 (1969) [4]

2) Nukem-Studie Nr. 128 (Mai 1973) [6, 7]

3) M. Laser [8]

Tabelle 4: Zusammensetzung von Modelllösungen für Thorex 1 WW (g/l)

Oxid	Tho/1	Tho/1a	Tho/1b	Substanzen	Tho/1	Tho/1a	Tho/1b
Cs <sub>2</sub> O	1,86	1,86	Na <sub>2</sub> O 0,41	CsNO <sub>3</sub>	2,57	2,57	NaNO <sub>3</sub> 0,66
Rb <sub>2</sub> O	0,22	0,22	Na <sub>2</sub> O 0,07	RbNO <sub>3</sub>	0,35	0,35	
SrO	0,65	0,65	CaO 0,39	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,33	1,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 1,64
BaO	0,77	0,77	CaO 0,28	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,31	1,31	" " 1,18
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,11	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,38	0,38	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O 0,56
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,93	CaO 0,32	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,47	2,47	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 1,35
CeO <sub>2</sub>	1,93	1,93	CaO 0,63	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,80	3,80	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 2,66
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,86	CaO 0,29	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,86	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 1,22
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,86	2,86	CaO 0,94	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7,37	7,37	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 3,96
ZrO <sub>2</sub>	2,67	2,67		ZrO <sub>2</sub>	2,67	2,67	
MoO <sub>3</sub>	2,53	2,53		(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3,14	3,14	
(MnO <sub>2</sub> )	(0,36)	MnO <sub>2</sub> 0,36	0,36	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	1,19	1,19
TcO <sub>2</sub>	0,54	-	-	TcO <sub>2</sub>	0,54	-	-
RuO <sub>2</sub> (Ru)	1,07(0,81)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,63	0,63	RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,54	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O 3,24	3,24
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Rh)	0,18(0,15)	CoO 0,11	0,11	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,46	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,43	0,43
PdO (Pd)	0,10(0,09)	NiO 0,06	0,06	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,19	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,24	0,24
TeO <sub>2</sub>	0,28	TeO <sub>2</sub> 0,28	0,28	TeO <sub>2</sub>	0,28	0,28	0,28
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,17	PbO 0,93	0,93	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,09	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3,09	3,09
ThO <sub>2</sub>	1,36	PbO 1,15	1,15	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,47		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85		0,85	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4,30	4,30	4,30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07		0,07	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,36	0,36	0,36
NiO	0,06		0,06	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,23	0,23	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,06		3,06	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	22,50	22,50	22,50
F <sup>-</sup>	0,60	HF 0,60	0,60	HF	0,60	0,60	0,60
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,49	C,49	0,49	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,49	0,49	0,49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,00	7,00	7,00	NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	10,06	10,06	10,06
Na <sub>2</sub> O	2,25		2,25	NaNO <sub>3</sub>	6,17	6,17	6,17
HNO <sub>3</sub>	2 M	2 M	2 M	HNO <sub>3</sub>	2 M	2 M	2 M
	34,51(34,21)	33,33	26,54				

Tabelle : Physikalische Eigenschaften von Gläsern und glaskeramischen Produkten

	1	2	3	4	5	6
VG 38	2,55	1,2	0,35	12,9	50	613
VG 38 + HAW Ox. (20 °/o)	2,77			15,6	78	575
VG 98	2,56			18,4	42	542
VG 98 + HAW Ox. (20 °/o)	2,76				50	
VG 98 + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 °/o)	2,70				44	609
VG 98 + HAW-Ox. (20 °/o) + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 °/o)	3,00			18,0	58	548
VC 15 Glas	2,54	1,5	0,37	9,9		500
VC 15 Glaskeramik	2,55	1,8	0,41	8,9		716
VC 15 + HAW-Ox. (20 °/o) Glas	2,81	1,8	0,33	8,9		499
VC 15 + HAW-Ox. (20 °/o) Glaskeramik	2,85	2,2	9,7			686

- 
- 1 - Dichte (g/cm<sup>3</sup>)  
 2 - Wärmeleitfähigkeit bei 400°C (W/m.°C)  
 3 - spezifische Wärme (cal/g.°C)  
 4 - Wärmedehnung (. 10<sup>-6</sup>/°C)  
 5 - Viscosität (Poise) bei 1050°C  
 6 - Dilatometrischer Erweichungspunkt (°C)



## Untersuchungen zum Einfluß von $\alpha$ -Strahlung auf hochaktive Gläser

K. Scheffler, W. Hild, U. Riege

### 1. Einleitung

Dieses Vorhaben hat zum Ziel, im Labormaßstab ein Verfahren zur Immobilisierung von Aktinidenkonzentraten in ein endlagerfähiges Verfestigungsprodukt zu entwickeln. Hierzu mußten zunächst Art, Menge und Zusammensetzung aller Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung abgeschätzt werden. Der Plutoniumgehalt und die Gesamt- $\alpha$ -Aktivität dieser verschiedenen Abfallkategorien wurden aus Erfahrungswerten und einem ersten Fließschemaentwurf für eine 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage sowie einer Brennelementfabrik, die entsprechend 15 jato Plutonium verarbeitet, abgeschätzt. Ein Vergleich der  $\alpha$ -Toxizität von möglichen endlagerfähigen Abfallverfestigungsprodukten mit der von natürlichem Uranerz führte zu einer Klassifizierung von Abfällen in aktinidenarme Abfälle und solche, die als Aktinidenabfall einer besonderen Betrachtung bedürfen [2]. Hierbei zeigte sich auch, daß die hochaktiven Gläser aus der Verfestigung der Spaltprodukte des 1WW bei weitem die höchste  $\alpha$ -Aktivität enthalten. Daher wurde zunächst deren Langzeitverhalten gegenüber  $\alpha$ -Strahlern in einem Zeitrafferexperiment untersucht.

### 2. Zur Definition von Aktinidenabfall

Grundsätzlich sind alle Abfälle, die aus der Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung stammen, sowie aus Laboratorien, die mit  $\alpha$ -aktiven Stoffen umgehen, als  $\alpha$ -Abfälle im weitesten Sinn zu betrachten. Um quantitativ eine untere Grenze zu definieren, unterhalb derer die Abfälle nicht als spezielle  $\alpha$ -Abfälle behandelt zu werden brauchen, kann man sich an der

oberen Grenze der natürlichen Radium-Aktivität in der Erdkruste orientieren.

In diesem Zusammenhang wurde der Aktinidgehalt aller Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung abgeschätzt (siehe Tabelle 1): Bezugsgröße sind dabei die  $\alpha$ -Aktivitäten, in den verschiedenen Abfallverfestigungsprodukten, die heute als endlagerfähig angesehen werden.

Berücksichtigt man den größtmöglichen Störfall bei der Endlagerung - die Auslaugung mit Wasser - so läßt sich für die Aktiniden aus dem Brennstoffkreislauf (Pu, Np, Am, Cm ...) ein Radiumgleichwert anhand der Freigrenzen für Wasser berechnen, der für alle fraglichen Aktinidenisotope etwa um den Faktor 500 höher liegt gegenüber Radium-226. Dies bedeutet, daß die potentielle Toxizität von 1 g eines 3 %-igen Uranerzes mit 10 nCi/g Ra-226-Aktivität der von 1 g Abfallverfestigungsprodukt mit 5000 nCi/g  $\alpha$ -Aktivität entspricht (siehe auch: W. Bechthold im ABRA-Jahresbericht 1974, KFK 2212). Auf Tonnenmaßstab umgerechnet heißt dies, daß 1 t 3 %-iges Uranerz mit  $10^{-2}$  Ci/t Ra-226 die gleiche potentielle Toxizität besitzt wie 1 t Abfallverfestigungsprodukt mit  $500 \cdot 10^{-2}$  Ci/t, d.h. 5 Ci/t  $\alpha$ -Aktivität der Aktiniden. Tabelle 2 gibt einen Vergleich der verschiedenen Abfallarten mit natürlichem Uranerz.

Die Verhältnisse in Tabelle 2 zeigen, daß vier Abfallkategorien in etwa mit natürlichem Uranerz vergleichbar sind, während die hochaktiven Gläser sowie die brennbaren und flüssigen  $\alpha$ -Abfälle aus dem Plutonium-tail-end und der Brennelementfabrikation um mehrere Größenordnungen die Toxizität von Uranerz übersteigen. Auf Grund dieser Beziehungen könnte die eine Gruppe den natürlichen Erzvorkommen gleichgesetzt werden, während die andere Gruppe als  $\alpha$ -Abfall einzustufen wäre.

### 3. $\alpha$ -Aktivität und $\alpha$ -Dosis in hochaktiven Gläsern

Die  $\alpha$ -Aktivität von hochaktiven Gläsern hängt stark von der Kühlzeit des Brennstoffes und der Zwischenlagerungszeit der hochaktiven 1WW-Lösung bis zur Verglasung ab. In Abbildung 1 sind die  $\alpha$ -Aktivitäten für verschiedene Kühl- und Lagerzeiten dargestellt. Dabei wird eine Gesamtkühl- und Lagerzeit von sechs Jahren zugrunde gelegt. Es zeigt sich, daß mit abnehmender Kühlzeit und zunehmender Lagerzeit sowohl die  $\alpha$ -Aktivität als auch die kumulierte Energiedosis (hier: ausgedrückt durch die Summe der  $\alpha$ -Zerfälle) im Glas erheblich herabgesetzt werden. Vergleicht man ein Glas, das nach fünf Jahren BE-Kühlung und ein Jahr Flüssiglagerung hergestellt wird mit einem Glas, das nach der in der Praxis angestrebten Zeit (ein Jahr BE-Kühlung, fünf Jahre Flüssiglagerung) hergestellt wird, so erkennt man, daß im ersten Fall das Glas einer um 100 % höheren  $\alpha$ -Dosis ausgesetzt ist (Abb. 1, Kurven 4 und 2). Dies ist auf den Zerfall von Pu-241 zu Am-241 zurückzuführen. Bei der gewählten Aufarbeitung nach einjähriger Kühlzeit und schneller Rezyklisierung des Plutoniums in den Brennstoffkreislauf wird Pu-241 dagegen als Spaltstoff im Reaktor verbrannt. Bei verzögerter Rezyklisierung erscheint Am-241 in den Abfällen der Brennelementfabrikation.

Die Plutoniumverluste tragen zur Gesamt- $\alpha$ -Aktivität im hochaktiven Abfall (Abbildung 2) bzw. zur kumulierten  $\alpha$ -Energiedosis (Abbildung 3) kaum bei: Hier wurde mit 1 % Pu-Verlust gerechnet, was beispielsweise nach  $10^4$  Jahren die kumulierte Energiedosis (ausgedrückt als Summe aller  $\alpha$ -Zerfälle) um nur 18 % erhöht.

#### 4. Simulation des Langzeitverhaltens hochaktiver Gläser gegenüber $\alpha$ -Strahlern

Das Langzeitverhalten von Gläsern, die zur Verfestigung von hochaktiven Abfalllösungen verwendet werden, gegenüber  $\alpha$ -Strahlern mit großen Halbwertszeiten, kann durch kurzlebige  $\alpha$ -Strahler simuliert werden. Für derartige Versuche muß berücksichtigt werden, daß die Bedingungen noch extremer sind als im Realfall: Die pro Zeiteinheit im Zeitrafferexperiment umgesetzt  $\alpha$ -Energiedosis ist wesentlich größer als im echten hochaktiven Glas, so daß für das Zeitrafferexperiment eher mit größeren Effekten zu rechnen ist.

So wurden 1974 in den USA (1) Versuchsgläser mit Cm-244 hergestellt, die es ermöglichen das Verhalten der echten Gläser über eine Lagerzeit von 100 Jahren innerhalb eines Jahres zu simulieren.

In England und Frankreich/Marcoule wurden aktinidenhaltige Gläser hergestellt. In diesen Experimenten werden jedoch weniger Fragen des Langzeiteinflusses von  $\alpha$ -Strahlern auf Gläser, sondern vielmehr deren Aufnahmefähigkeit für Aktiniden und damit zusammenhängende chemische und physikalische Fragestellungen untersucht.

Im Januar 1975 wurden in eigenen Experimenten drei Glaszylinder mit einem Gemisch der Isotope Cm-242 und Am-241 hergestellt mit dem Ziel, das Langzeitverhalten hochaktiver Gläser über einige tausend Jahre im Zeitraum von Monaten zu simulieren.

Dabei wurden drei typische Glaskompositionen, ein Grundglas und Gläser der Zusammensetzung nach der Verfestigung von WAK- und GWA -1WW [2], jeweils mit Cm-242/Am-241-Oxid verschmolzen. Die Glaszylinder mit 10 mm  $\emptyset$  und einem Gewicht von rund 10 g werden mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt:



Glaszylinder Nr. 1:	95,11 Gew.-% Grundglas
	4,89 Gew.-% $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$
Glaszylinder Nr. 2:	78,46 Gew.-% Grundglas
	16,64 Gew.-% Metalloxide aus HAW
	4,90 Gew.-% $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$
Glaszylinder Nr. 3:	68,96 Gew.-% Grundglas
	16,65 Gew.-% Metalloxide aus HAW
	9,51 Gew.-% $\text{Gd}_2\text{O}_3$
	4,88 Gew.-% $\text{AmO}_2/\text{CmO}_2$

Spezifische Aktivität der Glaszylinder zur Zeit der Herstellung:

2,493 Ci Cm-242/g Glas
0,138 Ci Am-241/g Glas

Spezifische Masse an Aktiniden:

0,7509 mg Cm-242/g Glas
42,592 mg Am-241/g Glas

In Abbildung 3 ist die kumulierte Zahl der  $\alpha$ -Zerfälle in den Cm-242-Gläsern der kumulierten Zahl der  $\alpha$ -Zerfälle in hochaktiven Gläsern gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Zahl der  $\alpha$ -Zerfälle im hochaktiven Glas in 1.000 bzw. 10.000 Jahren der Summe der  $\alpha$ -Zerfälle in den Curium-Gläsern nach rund 8 bzw. 30 Monaten entspricht. Wie Abbildung 4 zeigt, liegt die über 10.000 Jahre bzw. 30 Monate gemittelte Energie der  $\alpha$ -Strahlung für 50 % aller  $\alpha$ -Zerfälle bei 5,55 MeV (hochaktive Gläser) bzw. 6,05 MeV (Cm-242-Gläser).

Die Glasproben werden als Funktion der Zeit durch Mikroskopie, Autoradiografie, Helium-Bestimmung, Auslaugtests, kalorimetrische und differentialthermoanalytische Messungen untersucht.

a) Mikroskopie und Autoradiografie

Ende Dezember 1975 erreichte die  $\alpha$ -Dosis in den Glasproben  $1,54 \times 10^{11}$  rad, was einer Lagerzeit der echten hochaktiven Gläser von rund 3.000 Jahren entspricht [2]. Die mikroskopische Untersuchung von Schliffproben der Cm/Am-Gläser sowie  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Autoradiografien ergaben keinen Hinweis auf Strukturänderungen als Funktion der Dosis.

b) Bestimmung der Helium-Diffusion in Cm/Am-Gläsern

Je eine Probe der drei Gläser (Durchmesser = 1 cm, Höhe 2 cm) wurde im Februar 1975 in jeweils eine Stahlkapsel dicht eingeschweißt und bei Raumtemperatur gelagert. Ende Oktober wurde der Gasinhalt der Stahlkapsel gaschromatographisch untersucht. Die Heliummenge in der Gasphase lag in allen Fällen unter der apparativ bedingten Nachweisgrenze von  $20 \text{ mm}^3$ . Demgegenüber betrug die im gleichen Zeitraum in den Gasproben akkumulierte He-Menge jeweils 200 bis  $250 \text{ mm}^3$ . Dies bedeutet, daß der nach der Beziehung  $\xi = \sqrt{2 Dt}$  (1. Fick'sches Gesetz) abgeschätzte Diffusionskoeffizient nur einen Wert  $D < 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  haben kann. Zur genauen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten werden die Untersuchungen fortgesetzt.

c) Bestimmung der Auslaugraten von Cm und Am

Die Auslaugtests werden an eingebetteten polierten Schliffproben nach IAEA-Empfehlung [3, 2] bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erste Versuchsreihe mit destilliertem Wasser als Auslaugmedium lieferte bei einer Meßzeit von 8 Monaten die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse. Die Auslaugraten waren über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant, was wiederum auf die Integrität der Glasproben als Funktion der Bestrahlungsdosis schließen läßt.

## 6. Versuche zur Fixierung von Aktiniden an anorganischen Trägern

Für die Verfestigung von Aktiniden aus Abfalllösungen war als möglicher erster Behandlungsschritt die Fixierung der  $\alpha$ -Strahler an anorganischen Trägern diskutiert worden. Um die Eignung einiger als aussichtsreich erscheinenden Sorbentien zu prüfen, wurden inaktive Vorversuche mit Ce(III)-Lösungen zur Simulation der dreiwertigen Aktiniden (Am, Cm) und Ce(IV)-Lösungen zur Simulation von Pu(IV)-Lösungen durchgeführt. Für die Experimente wurden Ce(III)- bzw. Ce(IV)-Lösungen mit 0,1, 2,0 und 50 g Ce/l verwendet. In allen Fällen wurden reine salpetersaure Lösungen eingesetzt, in denen das Cer in einem klar definierbaren ionogenen Zustand mit eindeutiger Oxidationsstufe vorlag. D.h., Ce(IV) lag in 7,5 M  $\text{HNO}_3$  als  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ -Ion und Ce(III) lag in 0,5 M  $\text{HNO}_3$  als  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion vor. Für die Gleichgewichtsversuche im Becherglas-Rührgefäß wurden jeweils 10 g Träger mit 30 ml einer Ce-Lösung umgesetzt. Proben der Lösung wurden in Zeitintervallen von 10 Minuten entnommen und deren Ce-Konzentration bestimmt. Die Ce-Titration erfolgte nach zwei unabhängigen einschlägigen Verfahren oxidimetrisch und komplexometrisch. Desgleichen wurden dynamische Versuche in mit Träger gefüllten Säulen durchgeführt, wobei der Träger vor Versuchsbeginn jeweils mit 0,5 M bzw. 7,5 M  $\text{HNO}_3$  äquilibriert wurde.

Als Sorbentien wurden verschiedene Kieselsäure- und Aluminiumoxidträger, Kalzium- und Aluminiumsilikate, Titandioxid und Zirkoniumphosphat untersucht.

In allen Fällen lag die Sättigungskapazität der Sorbentien unterhalb von 20 mg Ce pro g Träger, d.h. unter 2 Gew.-% Cer. Dieser relativ geringe Beladungswert ist nicht sehr befriedigend und in erster Linie auf die relativ hohe Säurekonzentration in den verwendeten Lösungen zurückzuführen. Von weiteren Versuchen zur Erhöhung der Beladung des Trägermaterials wurde zunächst Abstand genommen, da die bisher

bewiesene Beständigkeit von Borosilikatgläsern gegenüber  $\alpha$ -Strahlern eine direkte Verfestigung von Aktinidenkonzentraten in Borosilikatglas nahe legt. Unter Umständen bietet sich sogar eine gemeinsame Verfestigung mit den hochaktiven Spaltprodukten an.

Zur Beurteilung dieses Konzeptes zur direkten Verfestigung ist es notwendig zu prüfen, bis zu welchen Konzentrationen die fraglichen Aktiniden chemisch homogen in Glas gelöst werden und welchen Einfluß hohe Aktinidengehalte auf die radiochemische Beständigkeit der Gläser (hohe  $\alpha$ -Dosen, Rückstoßkerne) haben. Entsprechende Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Für die  $\alpha$ -aktiven Untersuchungen zur Verfestigung von Aktinidenkonzentraten wurde am Europäischen Institut für Transurane eine Boxenlinie erbaut und deren Einrichtung inaktiv erprobt. Die aktive Inbetriebnahme der Linie erfolgt Anfang 1976.

#### Literatur:

- [1] Quarterly Progress Report - Research and Development Activities Waste Fixation Program,  
BNWL - 1841 (Juli 1974)
  
- [2] K. Scheffler, U. Riege, W. Hild, A.T. Jakubick  
Zur Problematik der sicheren Beseitigung  $\alpha$ -haltiger Abfälle aus Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung am Beispiel des Langzeitverhaltens hochaktiver Gläser,  
KFK 2170 (Juli 1975)
  
- [3] E.D. Hesse  
Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids,  
Atomic Energy Review 9, 196 - 207 (1971)

Tabelle 1: Abschätzung des jährlichen Anfalls an verfestigten radioaktiven Abfällen und deren Gehalt an  $\alpha$ -Strahlern für eine Wiederaufarbeitungskapazität von 1500 jato LWR-Brennstoff und eine entsprechende verarbeitete Plutoniummenge von ca. 1500 jato in der Brennelementfertigung

	Abfallart	Abfallvolumen (m <sup>3</sup> /a)	Pu-verlust		Gesamt- $\alpha$ -Aktivität	
			(kg/a)	( <sup>o</sup> /o)	(Ci/m <sup>3</sup> )	(Ci/a)
Wiederaufarbeitung ohne Pu-nitrat- Konversion	Hochaktives Glas nach 6 Jahren 1)	100	50	0,3	4x10 <sup>4</sup>	400x10 <sup>4</sup>
	Hochaktive Festabfälle, betoniert 2)	1000	40	0,25	20	2x10 <sup>4</sup>
	MAW-Konzentrat, bituminiert	2000	30	0,2	5	1x10 <sup>4</sup>
	Mittel-u.schwachaktive Festabfälle, betoniert	200	5	0,05	10	0,2x10 <sup>4</sup>
	$\alpha$ -Abfälle-flüssig verfestigt 3)	2	5	0,05	10 <sup>3</sup>	0,2x10 <sup>4</sup>
	$\alpha$ -Abfälle-brennbar, verfestigt 3)	2	5	0,05	10 <sup>3</sup>	0,2x10 <sup>4</sup>
Brennstoff- und Brennelement- fertigung	$\alpha$ -Abfälle: nicht brennbar, betoniert	100	5	0,05	20	0,2x10 <sup>4</sup>
	flüssig, verfestigt 3)	10	40	0,25	5x10 <sup>3</sup>	5x10 <sup>4</sup>
	brennbar, verfestigt 3)	40	120	0,8	5x10 <sup>4</sup>	20x10 <sup>4</sup>
	Summe	3454	300	2,0	—	428,8x10 <sup>4</sup>

- 1) Purex-Fließschema für eine 1500 jato-Wiederaufarbeitungsanlage (LWR-Brennstoff: Abbrand 33.000 MWd/t; Kühlzeit des Brennstoffs: 1 Jahr; Lagerzeit der hochaktiven Abfalllösungen bis zur Verfestigung in Glas: 5 Jahre, 70 l Glas/t Brennstoff).
- 2) Hochaktive Festabfälle: BE-Hülsen, Strukturmaterial, Jodfilter, Zentrifugenrückstände.
- 3) Geeignete Verfestigungsprodukte sind in der Entwicklung, Annahme:
  - a) Der anorganische Rückstand aus flüssigem  $\alpha$ -Abfall wird mit 20 Gew. <sup>o</sup>/o in Glas oder Keramik verfestigt,
  - b) Brennbarer  $\alpha$ -Abfälle werden mit einem mittleren Volumenreduktionsfaktor von 80 verbrannt, die Asche wird mit 20 Gew. <sup>o</sup>/o in Glas oder Keramik verfestigt.

Tabelle 2: Vergleich  $\alpha$ -haltiger Abfälle mit natürlichem Uranerz

	Abfallart	Gesamt- $\alpha$ -Konzentrat (Ci/t)	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	g Plutonium pro 200 l-Faß
Wiederaufarbeitung ohne Pu-nitrat-Konversion	Hochaktives Glas nach 6 Jahren	$1,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^6$	$3 \times 10^3$	-
	Hochaktive Festabfälle, betoniert	10	$10^3$	2	8
	MAW-Konzentrat, bituminiert	3	$3 \times 10^2$	0,6	3
	Mittel-u. schwachaktive Festabfälle, betoniert	5	$5 \times 10^2$	1	5
	$\alpha$ -Abfälle-flüssig, verfestigt	$5 \times 10^2$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^2$	-
	$\alpha$ -Abfälle-brennbar, verfestigt	$5 \times 10^2$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^2$	-
Brennstoff- und Brennelementfertigung	$\alpha$ -Abfälle nicht brennbar; betoniert	10	$10^3$	2	10
	flüssig, verfestigt	$5 \times 10^2$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^2$	-
	brennbar verfestigt	$5 \times 10^2$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^2$	-

$$F_1 = \frac{\alpha\text{-Aktivität von verfestigtem Abfall}}{\text{Ra-226-Aktivität von } 3 \text{ } \%/o\text{-igem Uranerz}}$$

$$F_2 = F_1 \times \frac{\text{Freigrenze von Ra-226 in Wasser}}{\text{mittlere Freigrenze von Aktiniden in Wasser}}$$

Tabelle 3: Auslaugraten für Am und Cm in Borosilikatgläsern

Cm-242/Am-241- Glasproben	Auslaugraten (g/cm <sup>2</sup> · Tag)	
	Am	Cm
1. Grundglas 98	0,4 · 10 <sup>-7</sup>	0,5 · 10 <sup>-7</sup>
2. Grundglas 98 + 20 Gew. °/o 1WW-Oxide	5,5 · 10 <sup>-7</sup>	9,0 · 10 <sup>-7</sup>
3. Grundglas 98 + 20 Gew. °/o 1WW-Oxide + 10 Gew. °/o Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0 · 10 <sup>-7</sup>	10,0 · 10 <sup>-7</sup>

Abnahme der  $\alpha$ -Aktivität und Summe der  $\alpha$ -Zerfälle  
in hochaktiven Gläsern als Funktion der Zeit

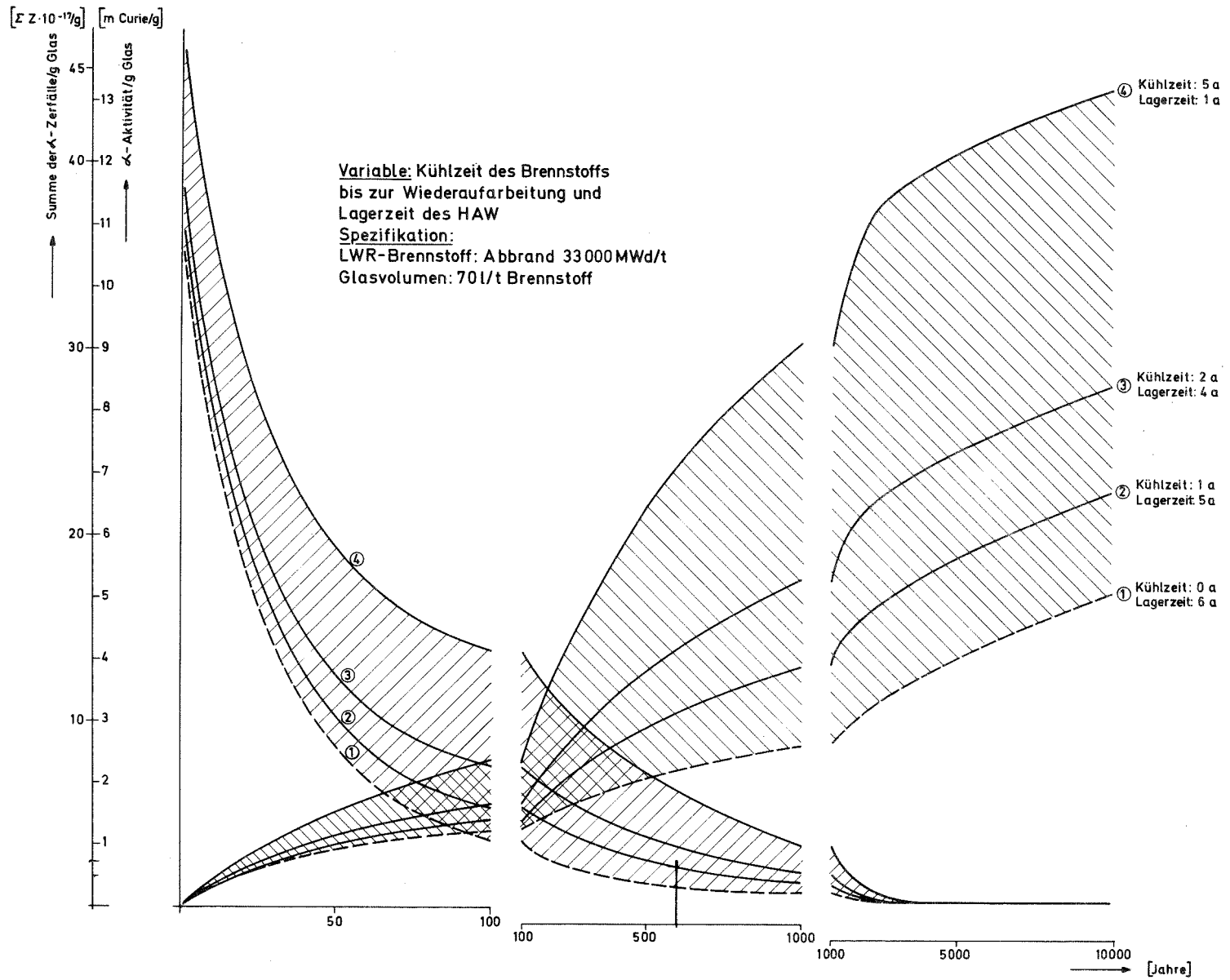


Abb. 1



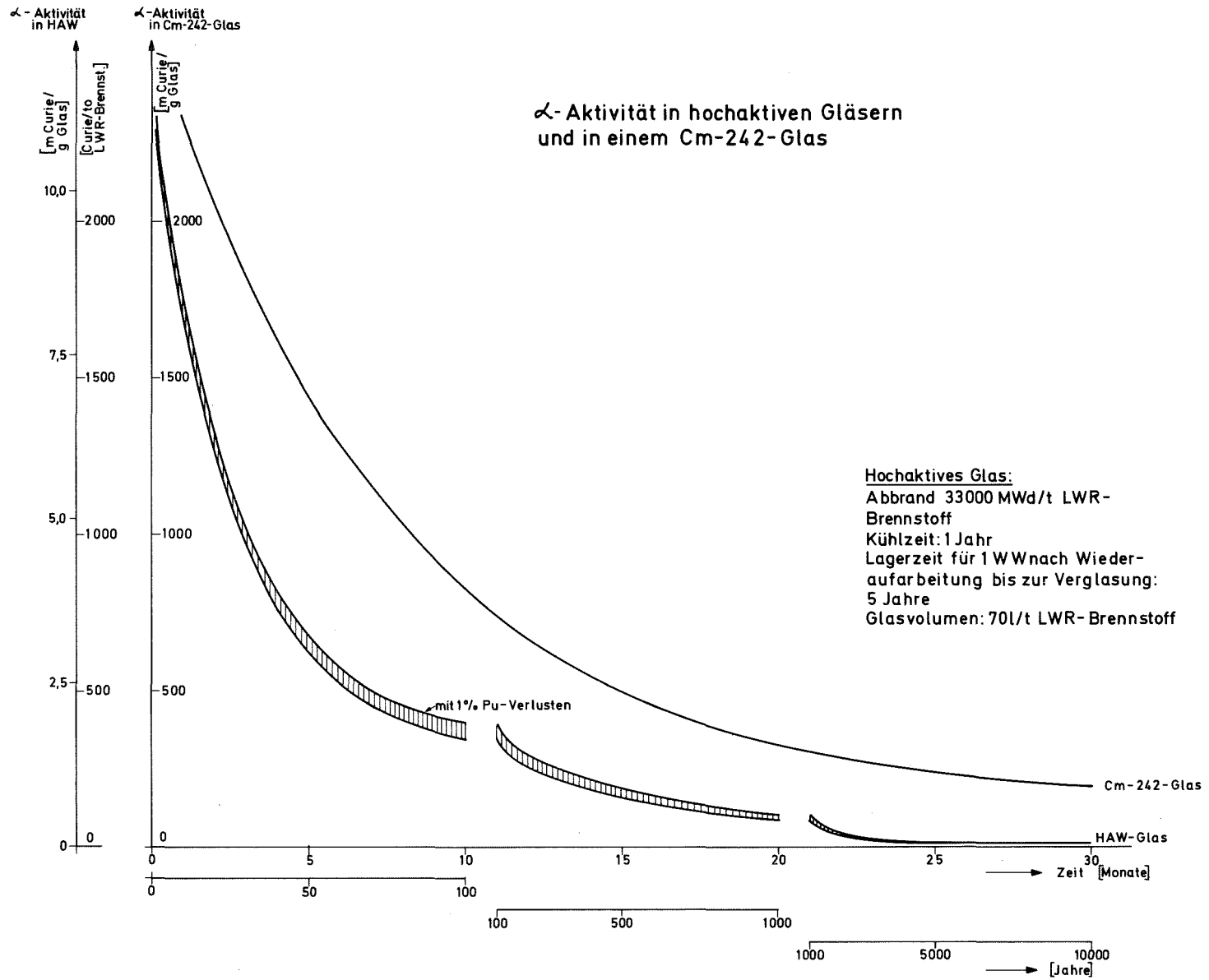


Abb. 2

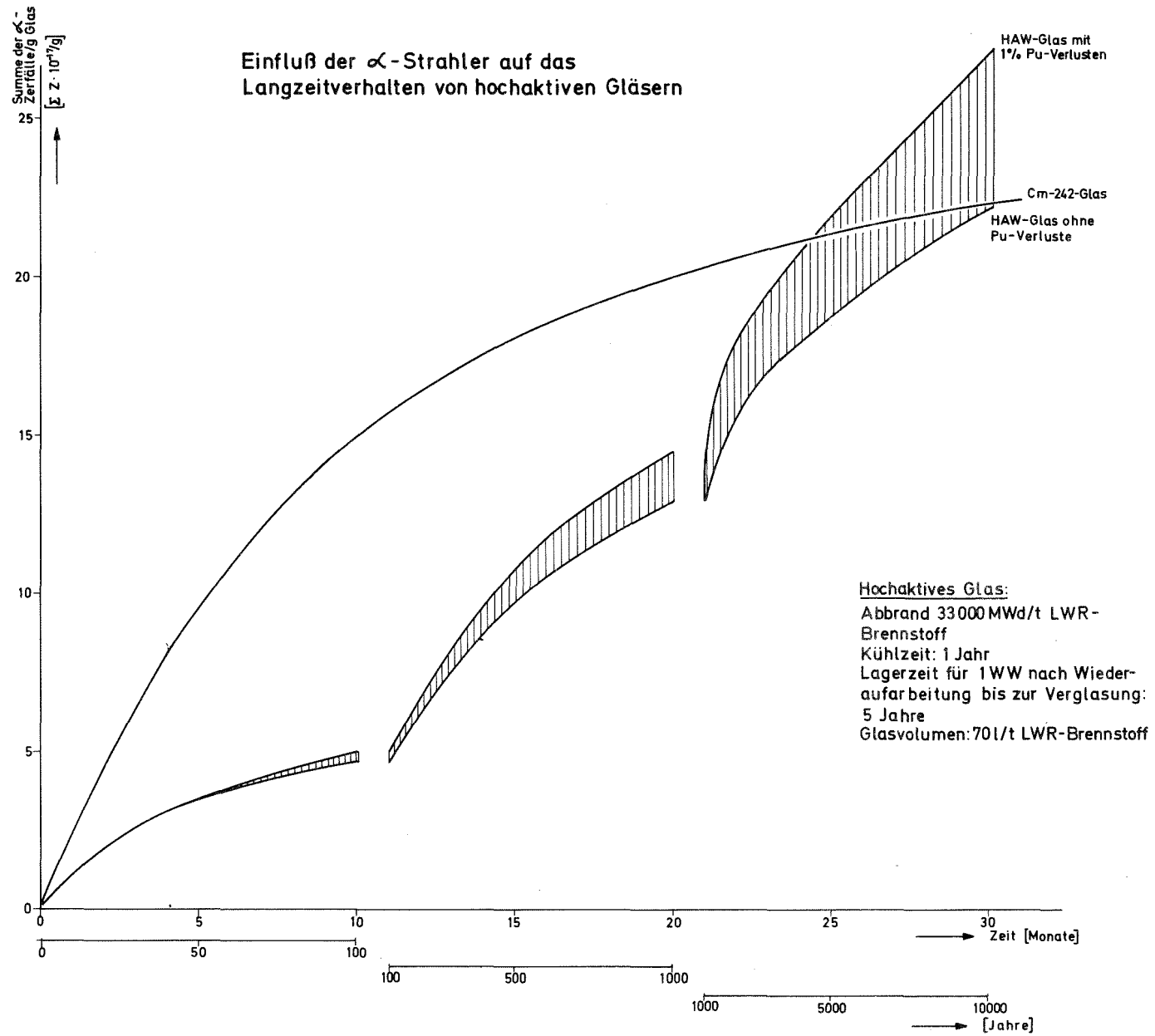


Abb. 3

## Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen - Labor- untersuchungen

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

Hauptziel der Untersuchungen ist die Ermittlung von Daten, die für die Herstellung und die Endlagerung der Verfestigungsprodukte relevant sind. Die Arbeiten sind auf

- die Herstellung von Borosilikat-Glas- bzw. Glaskeramikproben hoher spezifischer Aktivität (3,5 Ci/g) aus echten hochaktiven Abfalllösungen und
- die Durchführung eines Nachuntersuchungsprogrammes an den hochaktiven Verfestigungsprodukten

gerichtet.

### 1. Herstellung von hochaktiven Glasproben

#### 1.1 Apparatur

Um möglichst schnell zu erwünschten Glas- bzw. Glaskeramikproben hoher spezifischer Aktivität zu gelangen wurde eine vereinfachte Laborglasschmelzanlage für den Einbau in die bereits betriebsbereiten Zellen konzipiert und gebaut.

Abbildung 1 zeigt das vereinfachte Blockschema der Anlage, in das auch die Probenahmestelle und die Art der entnommenen Proben eingezeichnet sind.

Im einzelnen besteht die Anlage aus folgenden Einheiten:

- Edelstahlbehälter für HAW-Vorlage (Kapazität 90 l) mit mechanischem Rührwerk und Entlüftung. Die HAW-Lösung wird mit einem Cendrillon-Behälter von der MILLI-Versuchsanlage des IHCH angeliefert und mit den Einrichtungen von RBT/HZ in die Vorlage umgefüllt.
- HAW-Aufkonzentrierungsstufe mit einem Umlaufverdampfer in Glasausführung (Eindampfleistung 0,5 l/h).
- HAW-Denitrierstufe in Glasausführung mit einem Edelstahlbehälter (Volumen 3 l) für denitrierte Lösung.
- Glasschmelzstufe (Tiegelofen TIK 11/12) mit Abgashaube und Kippvorrichtung zur Entleerung der Schmelztiegel in Graphitkokillen.
- Temperstufe (TIK 11/12 Ofen).
- Abgasreinigungsstufe mit Waschkolonne und Abluftfilter.
- Auffangbehälter für Kondensate und Waschflüssigkeit (RBT/HZ-Einrichtung).
- Meß- und Regelinstrumentierung der Anlage.

Abbildung 2 zeigt die Aufstellung der Gesamtapparatur. Die Anlage wurde mehrmals inaktiv erprobt, wobei einige Borosilikatglas- und Glaskeramikblöcke mit simulierten Spaltproduktlösungen entsprechend den aufkonzentrierten Spaltproduktlösungen aus der MILLI-Anlage erschmolzen wurden. Diese Lösungen enthielten alle Elemente der HAW-Lösung außer Tc, U und Aktiniden. Die Proben wurden mit VG 98 Glas- und VC 15 Glaskeramikmatrix hergestellt und enthielten jeweils 20 Gew. % an HAW-Oxiden. Abbildung 3 zeigt einen VC 98 Glas- und VC 15 Keramikblock.

## 1.2 Zusammensetzung des Abfalls

Die Anlage wurde mit einer echten HAW-Lösung aus der MILLI des IHCH in Betrieb genommen. Die erste HAW-Charge stammte aus der Wiederaufarbeitung von 3,25 kg eines Schnellen Brüter-Brennstoffes aus einem Bestrahlungsversuch in Dounreay.

Der Kernbrennstoff enthielt zu Beginn der Bestrahlung 14,01 %  $^{239}\text{Pu}$ , 0,945 %  $^{240}\text{Pu}$ , 0,045 %  $^{241}\text{Pu}$  sowie 51 %  $^{235}\text{U}$  und 34 %  $^{238}\text{U}$ . Der Abbrand betrug 60.000 MWd/t, die Bestrahlungszeit 327 Tage, das mittlere Alter der Spaltprodukte in der Lösung zur Zeit der Verfestigung war 10 Jahre. Das Gesamtvolumen der HAW-Lösung betrug 37 l.

In Tabelle 1 sind einige Daten über die Zusammensetzung der HAW-Charge im Anlieferungszustand und nach der Denitrierung zusammengestellt. Die Werte wurden aufgrund der vom IHCH übermittelten bzw. vom IRCH und ABRA bestimmten Analysendaten berechnet.

Tabelle 1: Charakteristische Daten der HAW-Lösung

	Anlieferzustand	Aufkonzentriert	Denitriert
Dichte [g/ml]	1,10	1,557	1,423
Trockenrückstand (bei 120°C-Salze) [g/l]	19,16	396	333,8
Glührückstand (bei 900°C-Oxide) [g/l]	12,77	228	155,1
$\text{HNO}_3$ [Mol/l]	4,3	13,8	0,5
$\beta$ -Aktivität [Ci/l]	20,55	263,1	262,7
$\alpha$ -Aktivität [Ci/l]	$49,5 \cdot 10^{-3}$	1,015	$72,9 \cdot 10^{-1}$
$^{137}\text{Cs}$ -Aktivität [Ci/l]	3,86	77,1	-

Die Schwankungen in den Werten sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf nicht vollständig homogene Proben zurückzuführen; die Abnahme des Feststoffanteils in der denitrierten Lösung wird z.T. auch durch die Reduktion einiger Nuclide bis zum elementaren Zustand hervorgerufen. Der über die Destillatmenge bestimmte Einengungsfaktor der HAW-Lösung betrug 20. Die über die Aktivität in den Kondensaten und Abgaswaschlösungen bestimmten Aktivitätsverluste lagen zwischen 0,2 und 0,3 ‰.

### 1.3 HAW-Denitrierung

Die um den Faktor 20 : 1 aufkonzentrierte HAW-Lösung wurde durch Eindosieren in Ameisensäure (2M HCOOH auf 1M freie HNO<sub>3</sub>) denitriert. Dabei bildet sich, wie in eingehenden Untersuchungen von S. Drobnik [5] gezeigt wurde, ein feindisperser Niederschlag (vgl. Abbildung 4), der im wesentlichen die Edelmetalle (Ru, Rh, Pd) sowie Oxide bzw. Oxidate von Übergangselementen enthält. Die Alkali- und Erdalkalinitrate bleiben in Lösung.

Die Bildung des feindispersen Niederschlags konnte in den aktiven Versuchen gut bestätigt werden. Obwohl sich dieser Niederschlag auch gut dispergieren und aufwirbeln ließ, konnten Ablagerungen an toten Zonen der Apparatur nicht ganz vermieden werden. Die angelieferte HAW-Lösung enthielt mit großer Wahrscheinlichkeit Extraktionsmittelreste und deren Zersetzungsprodukte (TBP, DBP, MBP), die während der Einengung z.T. aufkonzentriert wurden. So dürfte das bei der Denitrierung beobachtete starke Aufschäumen höchstwahrscheinlich auch auf diese Produkte zurückzuführen sein. Ein Zusatz von Antischaummitteln (z.B. SE 41 der Firma Wacker-Chemie) brachte nur eine kurz anhaltende Minderung der Schaumbildung. Wesentlich effektiver war dagegen eine Vergrößerung der Ausdampfoberfläche; anstelle des Umlaufverdampfers wurde ein Rundkolben (5 l) als Reaktionsgefäß benutzt, was die Schaumbildung wesentlich reduzierte.

#### 1.4 Kalzinieren und Schmelzen

Die denitrierte HAW-Lösung wurde anschließend mit einem Potverfahren in ein Borosilikatglas umgewandelt. Die Lösung wurde in einen Schmelztiegel eingebracht, der mit soviel vorgefertigter Borosilikatglasfritte gefüllt war, wie sie für die Bildung von Glasprodukten mit 20 bis 23 Gew. % an HAW-Oxiden erforderlich war. Die HAW-Lösung wurde durch langsames Erhöhen der Temperatur zunächst eingedampft (ca. 110°C), dann kalziniert (450°C) und schließlich geschmolzen (ca. 1100°C). Anschließend wurde die Schmelze in einen Graphittiegel abgefüllt und getempert. Dabei wurde das Borosilikatglas zunächst kurzzeitig (0,5 h) von der Gießtemperatur (ca. 1100°C) auf ca. 600°C abgekühlt und anschließend mit einem Temperaturgradient von  $\approx 10^\circ\text{C}/\text{h}$  langsam abgekühlt.

Das Temperprogramm für die Borosilikatkeramik folgt zunächst dem des Glases bis 300°C. An diesem Punkt wird die Temperatur schnell auf 450°C erhöht und 20 Stunden konstant gehalten (Nucleation). Danach erfolgt eine weitere Erhöhung auf 630°C, die 72 Stunden konstant gehalten wird (Kristallisationsstufe). Daraufhin wird der Block mit einem Temperaturgradienten von ca. 10°C/Stunde abgekühlt. Abbildung 5 zeigt den zeitlichen Temperaturablauf des gesamten Temperprogrammes.

Insgesamt wurden zwei hochaktive Blöcke - einer als VG 98-Glas, der zweite als VC 15-Glaskeramik angefertigt. Die Abbildung 6 und 7 zeigen die beiden Blöcke; einzelne Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Volumenreduktion liegt bei diesen Blöcken relativ hoch (75 : 1), ist aber dadurch bedingt, daß die HAW-Lösungen der MILLI nicht vorkonzentriert sind. Für 1WW-Lösungen ist ein Volumen-Reduktionsfaktor von etwa 10 : 1 zu erwarten.

Tabelle 2: Stoffdaten der aktiven Borosilikatproben

	Glas VG 98	Glaskeramik VC 15
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,76	2,85
Volumen [l]	0,2	0,217
Blockdurchmesser [cm]	5,2	5,2
spez. Wärme [cal/g °C]	0,36*)	0,36*)
Wärmeleitfähigkeit [w/m °C] bei 400°C	1,2 *)	2,2 *)
Thermischer Ausdehnungs- koeffizient [°C <sup>-1</sup> ]	18,4 · 10 <sup>-6</sup> *)	9,7 · 10 <sup>-6</sup> *)
Gesamtaktivität [Ci/Block]	264	214
<u>Spezifische Aktivität:</u>		
Gesamt [Ci/g]	0,48	0,34
β [Ci/l]	1320	986
α [Ci/l]	3,82	2,86
Härte [kp/mm <sup>2</sup> ]	650*)	800*)
Volumenreduktion HAW-Endprodukt	75:1	68:1
Thermische Leistung [W/l]	3,6 <sup>1)</sup>	2,7 <sup>1)</sup>

\*) nach inaktiven Messungen

1) berechnet



## 2. Nachuntersuchungen an hochaktiven Borosilikatblöcken (Postvitrifikationsprogramm)

Ziel der Nachuntersuchungen an den hochaktiven Borosilikatmatrixproben ist die Bestimmung endlager-relevanter physikalisch-chemischer Eigenschaften und deren Vergleich mit den an inaktivem Material ermittelten Werten. Darüberhinaus kommt auch der Untersuchung von Langzeitphänomenen, die bei der Endlagerung in Steinsalzformationen von Interesse sind, Bedeutung zu.

Schwerpunktmäßig umfasst das Postvitrifikationsprogramm folgende Untersuchungen:

- Physikalisch-chemische Eigenschaften wie z.B. Dichte, spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit, Homogenität usw.
- Auslaugverhalten in Wasser und Salzlauge,
- Wechselwirkung Glas-Salz, Nukliddiffusion,
- Radiolytisches Verhalten
- Bildung von He, T, Radiolysegasen, chemische Änderungen
- Thermische Beständigkeit, Strukturänderungen, Oberflächenphänomen, Festigkeit.

Für diese Untersuchungen sollen verschiedene analytische Methoden eingesetzt werden. Neben Meßverfahren zur Bestimmung der Aktivität werden autoradiografische und  $\gamma$ -Scanning-Methoden verwendet. Für chemische und strukturanalytisch-keramographische Untersuchungen kommen Röntgenfluoreszenz, Röntgenspektrometrie sowie verschiedene licht- und elektronenmikroskopische Verfahren in Frage.

Zur Prüfung der genannten Verfahren wurde mit einleitenden Untersuchungen an inaktiven sowie an  $^{137}\text{Cs}$ -haltigen Glasproben begonnen. Die Untersuchung der hochaktiven Blöcke soll im nächsten Jahr in größerem Umfang durchgeführt werden.

### 3. Kristallographische Untersuchungen

Zur Vorbereitung der kristallographischen Untersuchungen wurde mit der Untersuchung einer mit  $^{137}\text{Cs}$  dotierten Borosilikatglas- und einer inaktiven Vergleichsprobe begonnen. Bei dem Borosilikatglas handelte es sich um eine ternäre Borosilikatmatrix mit simuliertem HAW-Zusatz, die ca. 0,5 mCi  $^{137}\text{Cs}$ /g Glas enthielt und gemeinsam mit einer inaktiven Vergleichsprobe 10 Jahre bei Zimmertemperatur gelagert worden war. Die Zusammensetzung des Glases betrug 30 Gew. %  $\text{SiO}_2$ , 25 Gew. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 20 Gew. %  $\text{Na}_2\text{O}$  sowie 25 Gew. % Spaltproduktoxide aus einer simulierten nicht denitrierten HAW-Lösung.

Die in der aktiven Probe akkumulierte Dosis ist mit  $1,2 \cdot 10^7$  rad/g Glas relativ klein. So ergab die mikroskopische Untersuchung der aktiven Probe und der inaktiven Vergleichsprobe auch keinen Hinweis auf Rekristallisationserscheinungen. Zwar wurde bei beiden Proben Inhomogenität festgestellt, doch ist diese bereits bei der Herstellung des Glases entstanden. Die in Abbildung 8-11 gezeigten Mikrosondenbilder zeigen, daß es sich dabei im wesentlichen um Ansammlung von Ru [6] und Ce handelt. Die Neigung von Cer zur Auskristallisation und Segregation in Borosilikatschmelzen ist bekannt [7]. Die Abbildungen der Bildtafeln 8 und 10 zeigen dies sehr deutlich. Abbildung 12 zeigt ein Raster-Elektronenmikroskopbild von der Oberfläche des Borosilikatglases, auf dem Ansätze zur Bildung einer an  $\text{SiO}_2$  angereicherten Phase zu erkennen sind. Dieser Befund ist völlig normal und tritt bei allen Borosilikatgläsern auf. (Über Entmischungsvorgänge von Alkaliborosilikatgläsern vergleiche auch die Zusammenfassung von W. Vogel [8]). In die Untersuchungen wurden auch Glaskeramikproben mit einbezogen. In bereits 1971 begonnenen Untersuchungen konnten die prinzipielle Machbarkeit und die Herstellungsbedingungen für spaltproduktthaltige Glaskeramikprodukte der VC 15-Reihe aus Borosilikatglasschmelzen demonstriert werden; nähere Einzelheiten sind in [6, 9, 10] beschrieben.

Abbildung 13 zeigt ein Rasterelektronenmikroskopbild der VC 15-Glasoberfläche (mit Bruchstelle) vor und nach dem Tempern. Abbildung 14 zeigt Guinier-Aufnahme der Borosilikat-Grundmatrix VC 15 sowie des Produktes aus dieser Matrix mit 20 Gew.°/o HAW-Oxiden im glasigen und kristallisierten Zustand. Man sieht deutlich, daß die VC 15-Grundmatrix zunächst reines Glas bildet, in dem nach Zusatz von denitriertem HAW Röntgenlinien von elementarem Ru, Rh und Pd auftreten. Im kristallisierten Zustand treten zahlreiche Linien von verschiedenen Kristallphasen auf.

Die Abbildung 15 zeigt einen Schliff der VC 15-Grundmatrix, vor und nach der gezielten Kristallisation (vgl. Abschnitt 1). Durch die Kristallisation nehmen Dichte und mechanische Härte zu. Auch andere physikalische Eigenschaften des Produktes ändern sich, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist.

Tabelle 3: Änderung der Eigenschaften der VC 15-Grundmatrix durch den Kristallisationsvorgang

	vor der Kristallisation	nach der Kristallisation
Dichte [g/cm <sup>2</sup> ]	2,315	2,625
<u>Härte</u> [kp/mm <sup>2</sup> ]		
-Randzone	700	965
-Mitte	677	780
Thermische Dehnung [°C <sup>-1</sup> ]	9,9·10 <sup>-6</sup>	8,9·10 <sup>-6</sup>
Wärmeleitfähigkeit [W/m °C]	1,5	1,8
spezifische Wärme [cal/g·°C]	0,37	0,41
Erweichungspunkt (dilatometrisch) [°C]	500	716

Der Nukleations- und Kristallisationsvorgang, und damit die Größe der gebildeten Kristalle sind stark von der Temperatur und der Zeit abhängig wie z.B. Abbildung 16 zeigt. Beobachtungen am Mikroskopierheiztisch zeigen, daß längere Nukleationszeiten zu Produkten führen, die wesentlich feinkristalliner und homogener sind. Da das eigentliche Wachsen der Kristalle erst bei Temperaturen einsetzt, die höher als die Nukleationstemperatur sind, ist es vorteilhaft, wenn die Lagerungstemperatur der aktiven Glaskeramikblöcke niedriger oder gleich der Nukleationstemperatur liegt. Im Falle der VC 15-Matrix liegt die Nukleationstemperatur bei etwa 420°C. Somit kann man erwarten, daß im Verlauf der Endlagerung ein weiteres Wachsen zu grobkristallinen Produkten unterbleibt.

Einen wichtigen Teil der keramographischen Untersuchungen an Borosilikatmatrices stellt die Bestimmung von Kristallphasen dar. Als vorbereitendes Experiment dieser Art wurde eine Bestimmung von Kristallphasen in der VC-15 Keramik unternommen. Die untersuchte Probe enthielt 17,8 Gew. % Spaltprodukt- und Korrosionsporoduktooxide; die genaue Zusammensetzung ist in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Bei der Bestimmung der Kristallphasen waren das IMF der GfK, das Institut für Angewandte Mikroskopie der Fraunhofer Gesellschaft in Karlsruhe und das Zentralinstitut für Analytische Chemie der KFA Jülich beteiligt. Die Identifizierung der Kristallphasen erfolgte mit Hilfe von Röntgenbeugungs- und Mikrosonden-Aufnahme. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Die Bildtafeln 17 und 18 zeigen Raster-Elektronenmikroskop-aufnahmen von Oberfläche und Bruchstellen der kristallisierten VC-15 Grundmatrix und des kristallisierten VC 15-Produktes mit 20 Gew. % an HAW-Oxiden. Die auf den Bildern der Bruchflächen zu sehenden Kristalle sind kleiner 100 µm. Die zwischen den Kristallen sichtbaren Mikrolunker sind durch

Tabelle 4: Zusammensetzung von VC-15 Keramik mit 17,8 Gew. % an simulierten HAW-Oxiden

Bestandteile	Gew. %	Bestandteile	Gew. %
SiO <sub>2</sub>	40,0	MgO	4,0
TiO <sub>2</sub>	4,45	CaO	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	Li <sub>2</sub> O	8,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	K <sub>2</sub> O	4,0
Na <sub>2</sub> O	5,78		
Cs <sub>2</sub> O	1,65	Ru	1,13
Rb <sub>2</sub> O	0,08	Rh	0,38
SeO	0,24	Pd	0,95
BaO	0,64	Ag <sub>2</sub> O	0,16
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	CdO	0,06
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	SnO <sub>2</sub>	0,04
CeO <sub>2</sub>	1,16	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	TeO <sub>2</sub>	0,28
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55	PbO*)	2,23
ZrO <sub>2</sub>	1,53	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62
MoO <sub>3</sub>	2,26	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
MnO <sub>2</sub>	0,32	NiO	0,09

\*) Pb anstelle von U, Mn anstelle von Tc

den Gieß- und Kühlungsprozeß bei der Herstellung der Proben bedingt. Die Bilder ähneln manchen Metallproben, allerdings sind bei den Keramikbildern die Kristallkonturen viel schärfer ausgeprägt. Als Beispiel für die Verteilung einzelner Elemente in Borosilikatmatrices zeigt Abbildung 19 die Verteilung von Ruthenium an der Oberfläche einer VC 15-Glas-keramik mit 20 Gew. % HAW-Oxiden.

Tabelle 5: Identifizierte Kristallphase der VC 15-Keramik

	Verbindung (Mineral)
<u>Hauptphasen:</u>	Diopsid $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ Titanit $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ Nephelin $(\text{K}, \text{Na}) [\text{SiAlO}_4]$
<u>Nebenphasen:</u>	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ ; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2$ ; $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ $2 \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ $4 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ Augit $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}) \cdot (\text{Ca}, \text{Na})$ $\cdot [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ $4 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
Edelmetalle elementar, gleichmäßig suspendiert in der Glasphase der Matrix	Ru, Rh, Pd

#### 4. Untersuchungen an den hochaktiven Proben

Eine der Fragen bei der Untersuchung der erstellten hochaktiven Proben war die nach der Homogenität und der Aktivitätsverteilung in der Probe. Durch "γ-Scanning" wurde die Intensität der γ-Strahlung (Gesamt-γ-Spektrum oder die γ-Energie eines bestimmten Nuclids) entlang der Achse des Prüfblocks gemessen. Vergleicht man dabei den Verlauf der Intensität für einzelne Nuklide (z.B.  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{144}\text{Ce}$ ), so ist eine Aussage über die makroskopische Verteilung und damit auch über eventuelle Segregationen im Borosilikatblock möglich. Abbildung 20 zeigt das γ-Scan-Diagramm des VG 98 Glasblockes, das innerhalb der Meßgenauigkeit auf homogene Verteilung schließen läßt. Eine Segregation von Ce konnte an den bisher hergestellten Proben (Abschnitt 1) nicht festgestellt werden.

Weitere Aussagen über die makroskopische Verteilung der Aktivität im Block bekommt man mit Hilfe der Autoradiografie. Abbildung 21 und 22 zeigen α- und β-, γ-Autoradiografiebilder von Proben des VG 98-Glases und der VC 15-Glaskeramik (Radialschnitt aus der Mitte der Blöcke). In den Autoradiografiebildern der VG 98 Probe sieht man deutlich Schlieren, die beim Gießen der Probe entstanden sind. Bei der VC 15-Glaskeramik fällt auf, daß an manchen Stellen Anreicherungen auftreten, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf die kristalline Struktur der Matrix zurückzuführen sind.

#### 5. Messung der Energiespeicherung

Im Zusammenhang mit der Endlagerung spielt die Frage der Energiespeicherung in hochaktiven Glasblöcken eine gewisse Rolle. Aus diesem Grunde wurden an einigen Borosilikatglas- und Glaskeramikproben nach Bestrahlung im Reaktor bzw. Linearbeschleuniger auf total integrierte Dosen um  $10^{12}$  rad Messungen zur Energiespeicherung durchgeführt.

Die Messung der gespeicherten Energie erfolgte mit Hilfe der DTA. Wegen der Freisetzung der Energie über einen weiten Temperaturbereich wurde zunächst eine entsprechende Eichung der DTA-Apparatur durchgeführt (vgl. Abbildung 23). Gemessen wurde gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Vergleichsprobe in zwei aufeinanderfolgenden Aufheizläufen. Abbildung 24 zeigt ein typisches DTA-Kurvenpaar, auf 1 g Substanz normiert.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. In dieser Tabelle sind auch Ergebnisse von Messungen an Olivin eingetragen. Man erkennt, daß die erhaltenen Werte innerhalb der in der Literatur berichteten Daten liegen [11].

Abschließend möchten wir an dieser Stelle den Herren DI. Enderlein, DI. Pejssa, Dr. Romer (RBT/HZ), Dr. Kleykamp (IMF), Dr. Bleyl (IHCH), Dr. Gantner u. Dr. Wertenbach (IRCH) für freundliche Unterstützung unserer Arbeiten den Dank aussprechen.



Tabelle 6: Ergebnisse der DTA-Messungen zur Energiespeicherung (Bestrahlungstemperatur 50°C)

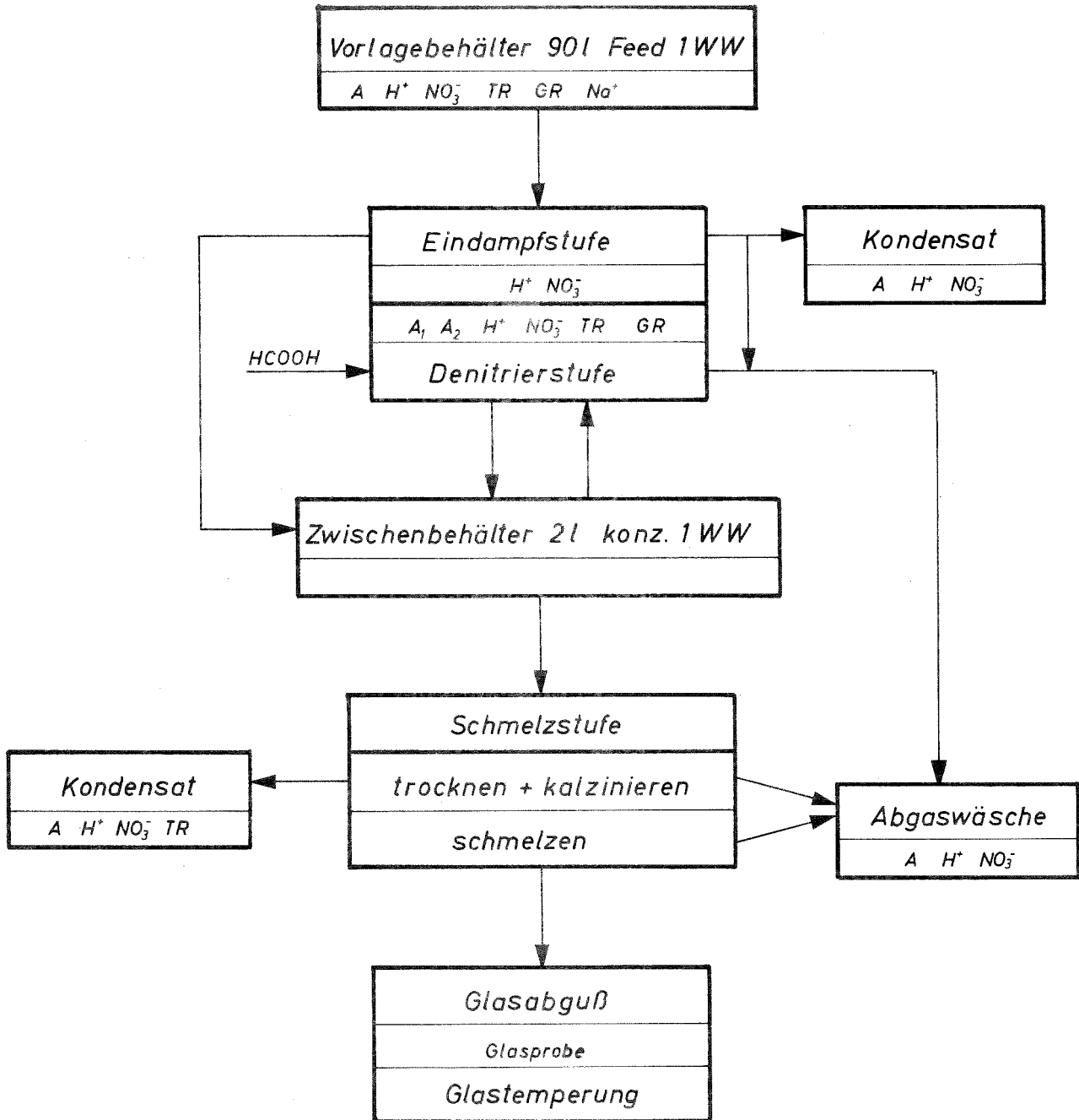
Probe	Dosis [rad/g]	Temperaturbereich der Energieabgabe [°C]	Gespeicherte Energie [cal/g]
Olivin <sup>1)</sup>	$8 \cdot 10^9$	40 - 525	70,9
Olivin <sup>2)</sup>	$10^{10}$	100 - 575	32,0
Olivin <sup>3)</sup>	$1,6 \cdot 10^9$	50 - 500	200
Borosilikatglas <sup>1)</sup> VG 39 20 Gew.°/o HAW-Oxide <sup>4)</sup>	$1,15 \cdot 10^{12}$	25 - 535	103,7
VC 15-Matrix <sup>1)</sup> (als Glas)	$2,3 \cdot 10^{12}$	75 - 475	18,8
VC 15-Matrix <sup>1)</sup> (als Keramik)	$2,3 \cdot 10^{12}$	20 - 540	78,4
VC 15 20 Gew.°/o <sup>1)</sup> HAW-Oxide (als Glas)	$2,3 \cdot 10^{12}$	50 - 580	26,1
VC 15 + 20 Gew.°/o <sup>1)</sup> HAW-Oxide + 10 Gew.°/o Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (als Keramik)	$2,3 \cdot 10^{12}$	110 - 600	25,9
VC 15 + 20 Gew.°/o <sup>2)</sup> HAW-Oxide + 10 Gew.°/o Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (als Keramik)	$10^{10}$	20 - 625	19,4

- 1) Neutronenbestrahlung im FR 2
- 2) 10 MeV Elektronen
- 3) 1 MeV-Protonen bei -196°C [12]
- 4) VG 39-Borosilikat-Glas auf Filtrolitbasis leicht kristallisierbar.

Literatur:

- [1] W. Guber,  
ADB-Jahresbericht 1969, KFK-1346, 41-46, (1971)
- [2] W. Guber, W. Müller, J. Saidl,  
ADB-Jahresbericht 1971, KFK-1830, 34-36 (1973)
- [3] W. Guber, W. Müller, J. Saidl,  
ADB-Jahresbericht 1972, KFK-2000, 48, (1974)
- [4] G. Rudolph u.a.  
Lab-Scale R+D Work on Fission Product Solidification  
by Vitrification and Thermit Processes;  
KFK-1743, (1972)
- [5] S. Drobnik,  
ADB-Jahresbericht 1972, KFK-2000, 29-35, (1974)
- [6] W. Guber, L. Kahl, J. Saidl,  
Recent Experiments on Fixation of High Activity  
Wastes in Karlsruhe; KFK-2179, (1975)
- [7] J.L. Mc. Elroy u.a.  
IAEA-SM-207/68, 22, (1976)
- [8] W. Vogel,  
Struktur und Kristallisation der Gläser;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig  
(1964)
- [9] W. Guber, J. Saidl,  
ADB-Jahresbericht 1972; KFK-2000, 45-47, (1974)

- [10] J. Saidl, L. Kahl, W. Hild,  
ABRA-Jahresbericht 1974,  
KFK-2212, 35-50, (1975)
  
- [11] F.P. Roberts, G.H. Jenks, C.D. Bopp,  
Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes  
- Part 1, Stored Energy  
BNWL-1944, (1976)
  
- [12] E.J. Zeller, G. Dreschhoff, L. Kevan,  
Chemical Alternations resulting from Proton  
Irradiation of the Lunar Surface; Modern Geology,  
1, 141-148, (1970)



**Legende:**

- A - Bruttoaktivität [Ci/ml] und einzelne Nuklide [ $\alpha$ , $\beta$ g]
- H<sup>+</sup> - freie H-Ionen
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitratbestimmung
- TR - Trockenrückstand [120°C]
- GR - Glührückstand [800-900°C]
- Na<sup>+</sup> - Na-Gehalt [g/ml]
- A<sub>1</sub> - Aktivität der Flüssigkeit
- A<sub>2</sub> - Aktivität des Niederschlages

Abb.1

Fließschema der hochaktiven Glasschmelzanlage

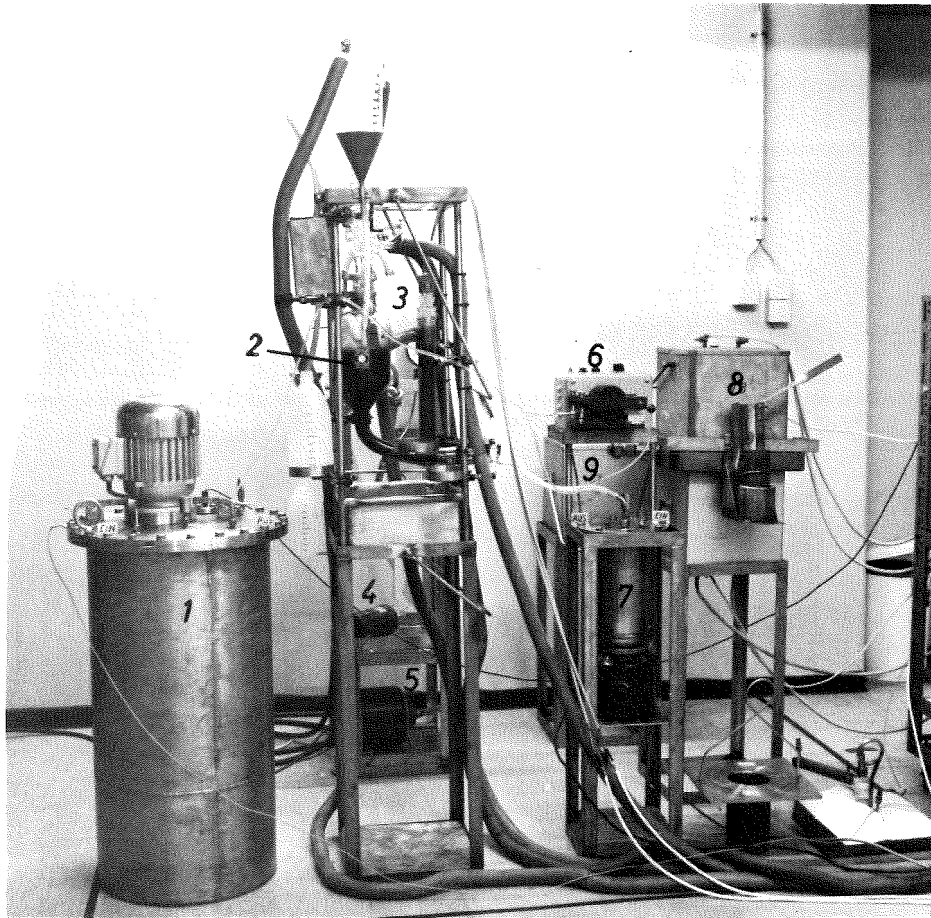


Abb. 2:

1. HAW-Vorlagebehälter
2. Aufkonzentrierungs- und Denitrierstufe
3. Abgaswaschkolonne
4. Umlaufpumpe für Kolonnenwaschflüssigkeit
5. Absolutfilter
6. Dosier- und Transferpumpe
7. Zwischenbehälter für aufkonzentrierte bzw. denitrierte MAW-Lösung
8. Glasschmelzofen
9. Temperofen

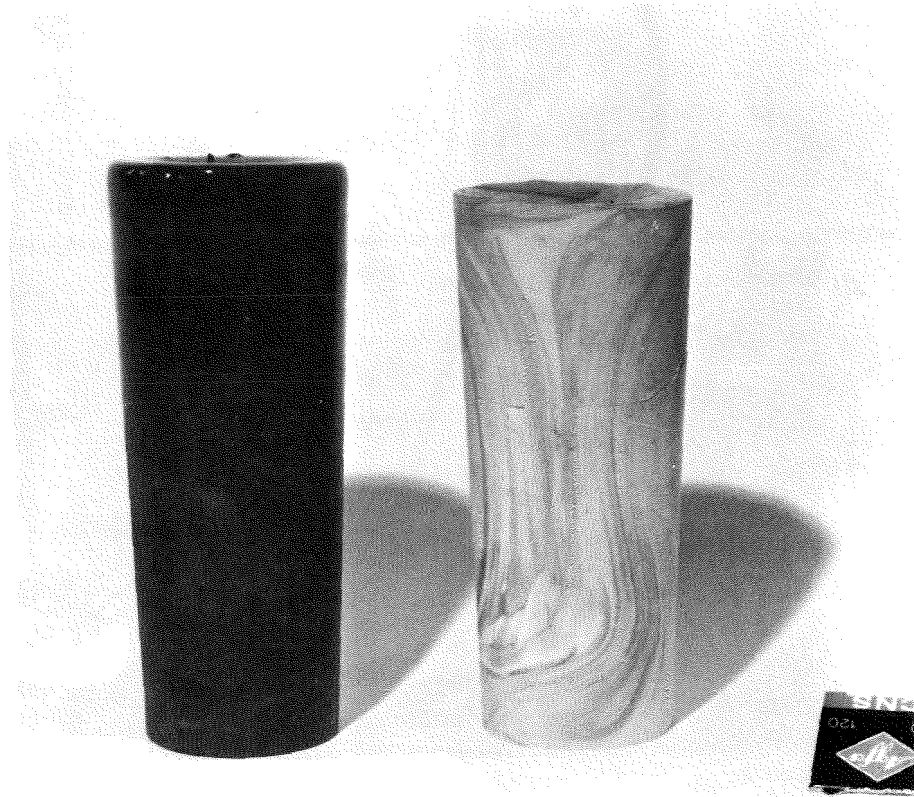
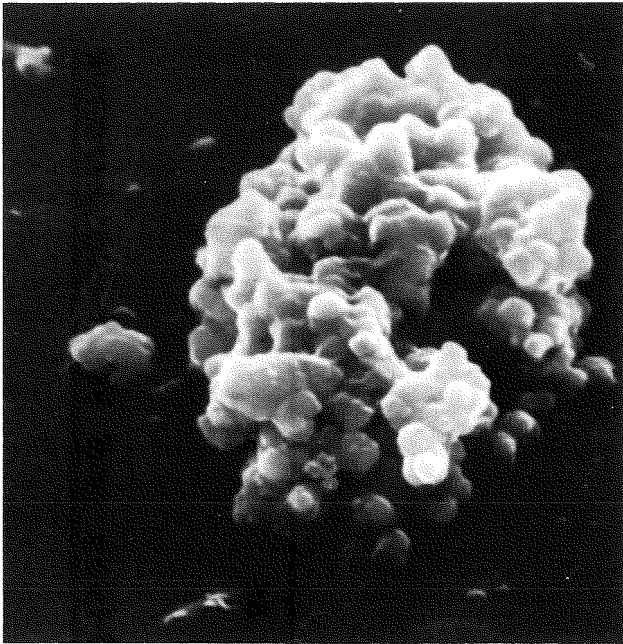


Abb. 3: VG-98 Glas- und VC-15 Glaskeramik-  
block



Ru elementar 5.400 x

1,9  $\mu\text{m}$



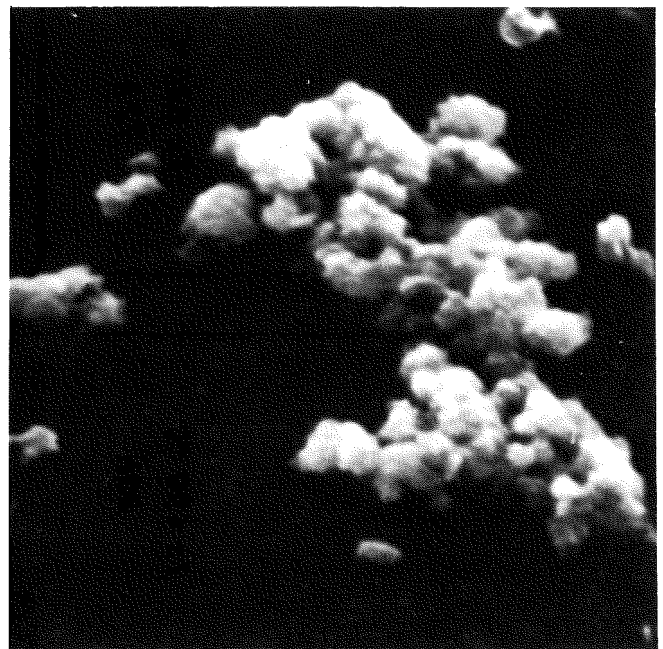
Rh elementar 10.000 x

1  $\mu\text{m}$



Pd elementar 10.500 x

9,5  $\mu\text{m}$



Fe-Mischoxid 11.000 x

9,1  $\mu\text{m}$

Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der nach der HAW-Denitrierung ausgefallenen Edelmetalle.  
(5.000 bis 11.000-fache Vergrößerung)  
(Mit freundlicher Genehmigung von Herrn S. Drobnik).

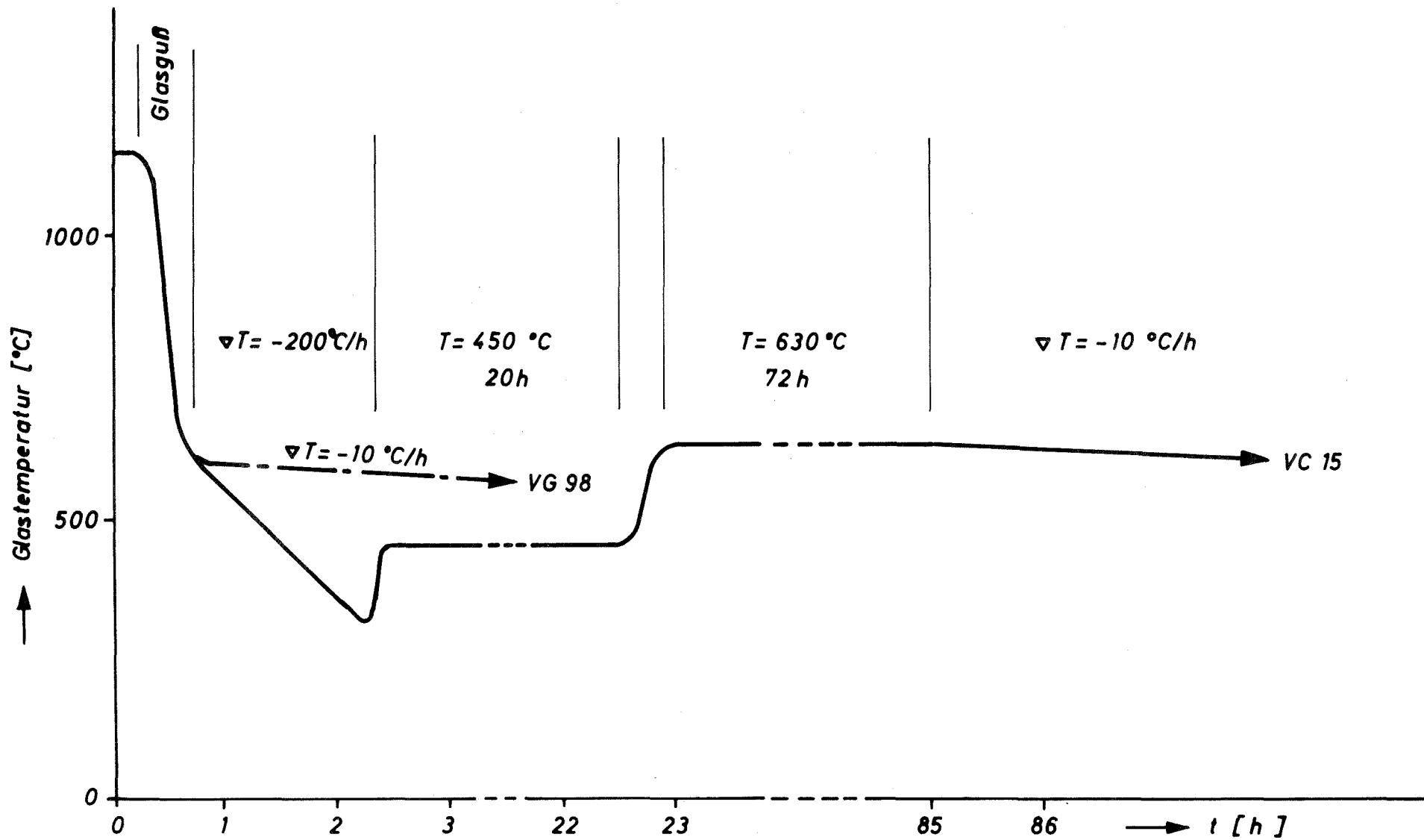


Abb.5 Temperaturverlauf der Temperprogramme für VG 98-Glas und VC15-Glaskeramik



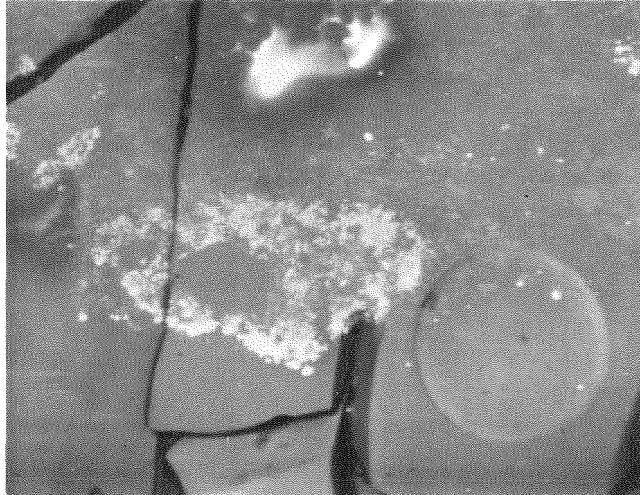


Abb. 6: Hochaktiver Borosilikatglasblock (VG98) mit ca. 23 Gew.°/o an Spaltprodukt- und Korrosionsprodukt oxiden vom SBR-Kernbrennstoff (15 °/o Pu + 85 °/o U;  $A_p = 60.000$  MWd/t; ca. 10,2 Jahre alt). Volumen 0,2 l; Dichte  $2,76 \text{ g/cm}^3$ ; Gesamtaktivität 264 Ci; spezifische Aktivität 1320 Ci/l.



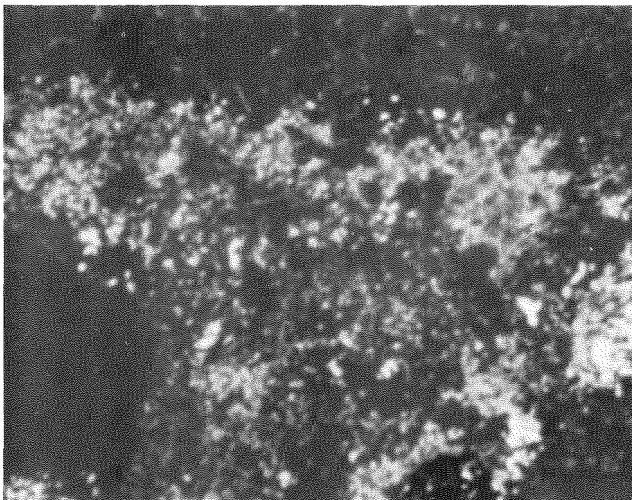
Abb. 7: Borosilikat-Glaskeramikblock (VC 15) mit 20 Gew.  $\text{\textcircled{0}}$  an Spaltprodukt- und Korrosionsprodukt oxiden aus der HAW-Lösung nach der Wiederaufarbeitung von SBR-Kernbrennstoff (15  $\text{\textcircled{0}}$  Pu + 85  $\text{\textcircled{0}}$  U;  $A_b = 60.000 \text{ MWd/t}$ ; 10,2 Jahre alt). Blockvolumen 0,21 l; Dichte 2,85  $\text{g/cm}^3$ ; Gesamtaktivität 214 Ci; spezifische Aktivität 986 Ci/l.

Glasprobe  
GL - 1

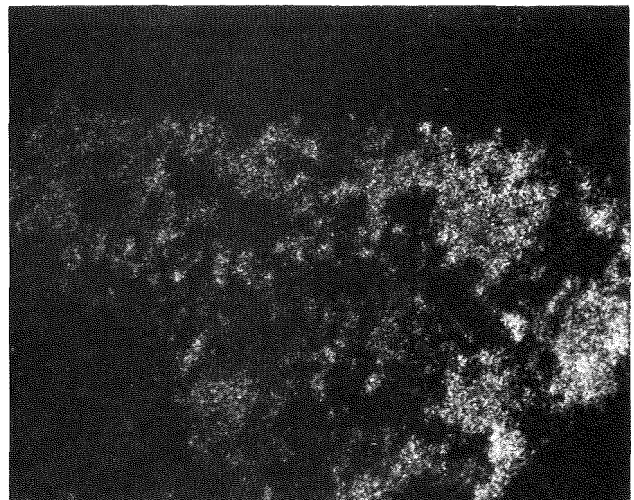


Mikrobereichs-  
analyse mit  
dem Gerät  
IRXA - 50

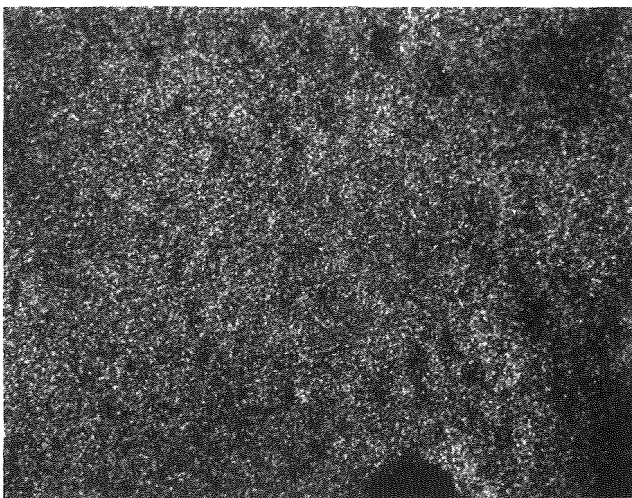
Rückstreuelektronenbild, etwa 250 x



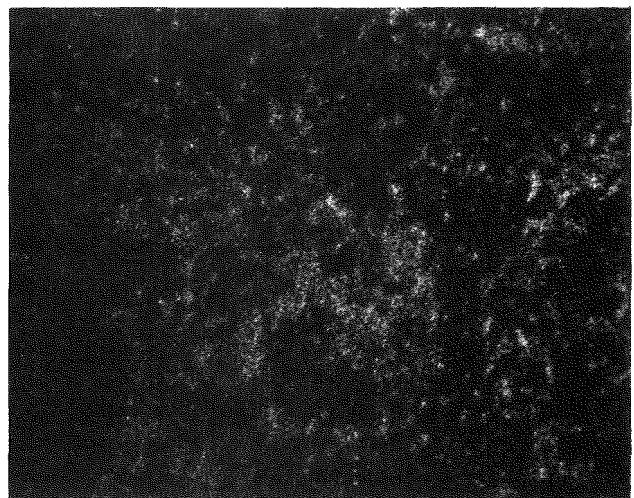
Rückstreuelektronenbild 600 x



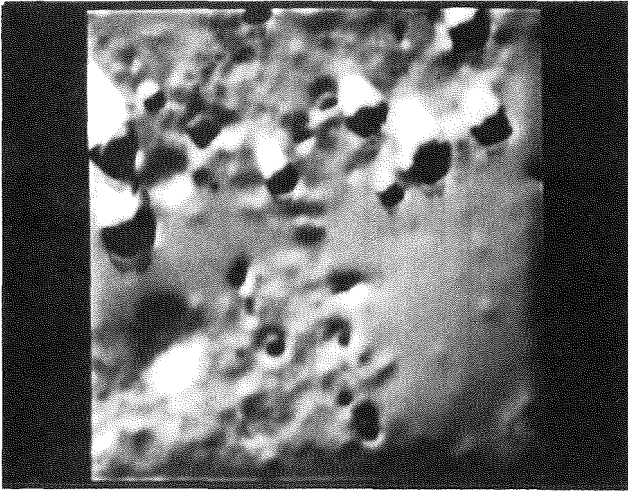
Cer-Verteilungsbild 600 x



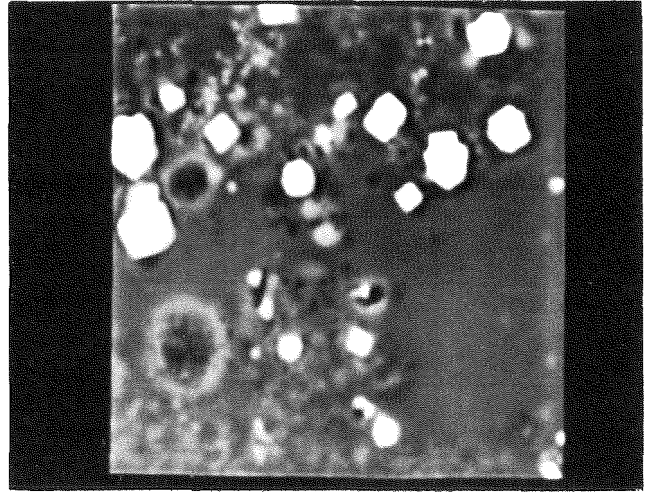
Sauerstoff-Verteilungsbild 600 x



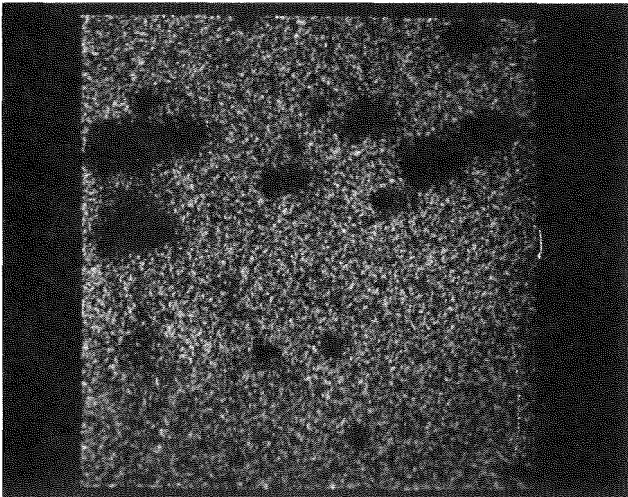
Ruthenium-Verteilungsbild 600 x



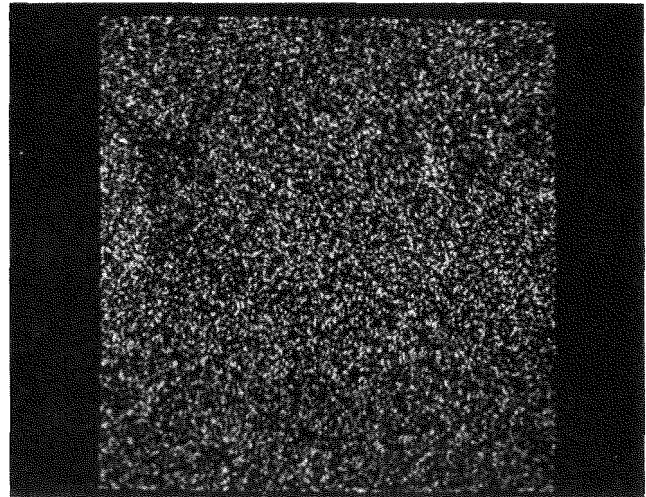
Sekundärelektronenbild



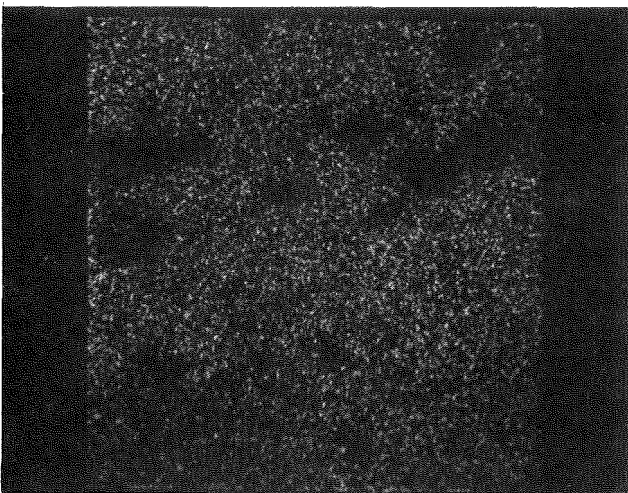
Probestrombild



Si



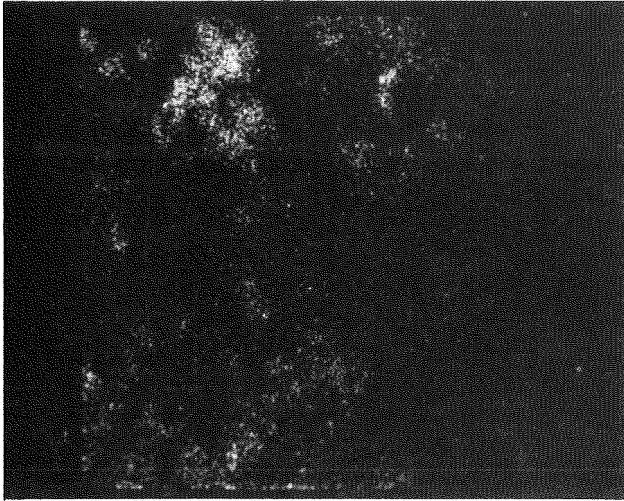
Na



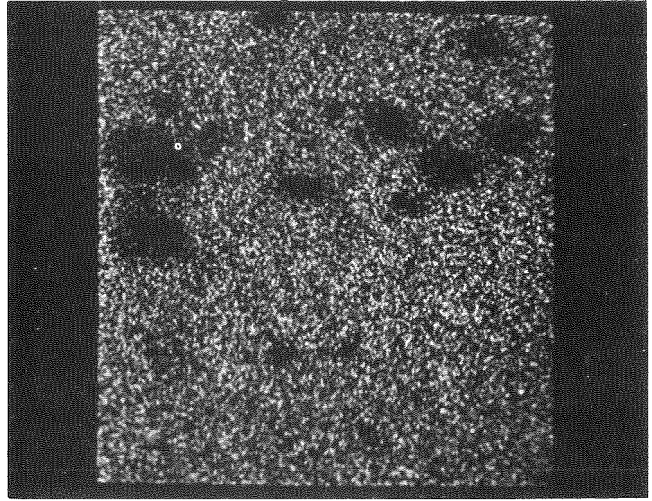
Al

Fig.: Röntgenfluoreszenzaufnahmen des Borosilikatglases

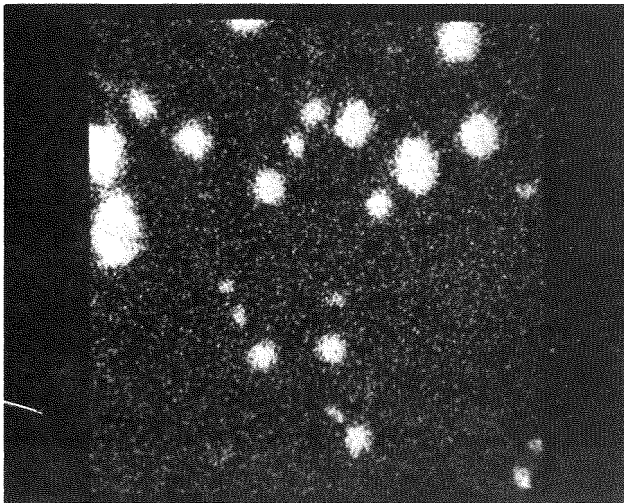
Mikrobereichsanalyse  
mit dem Gerät IRXA-50



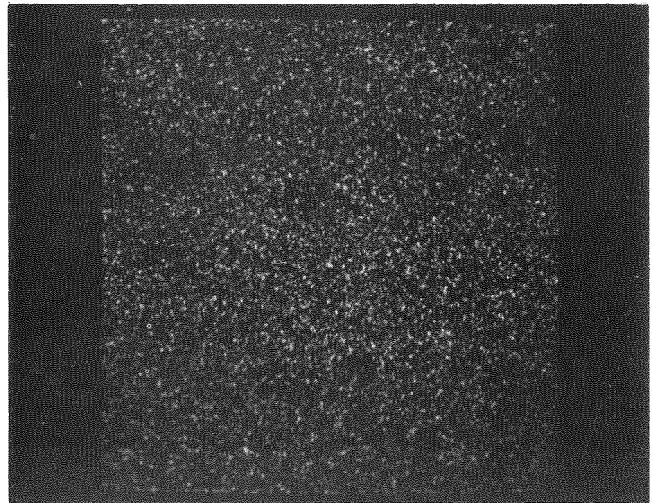
Ru



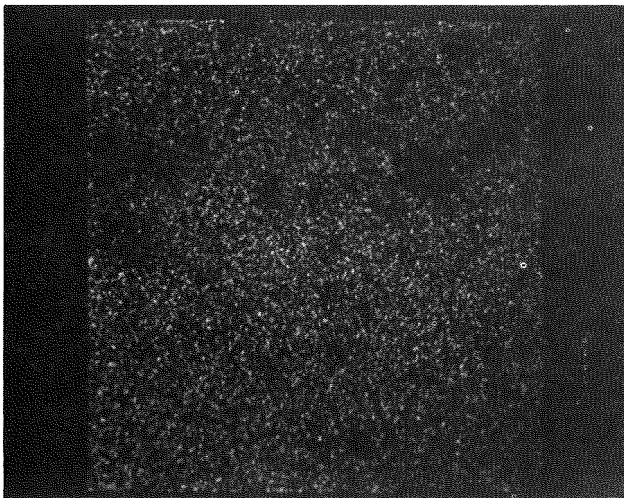
Mo



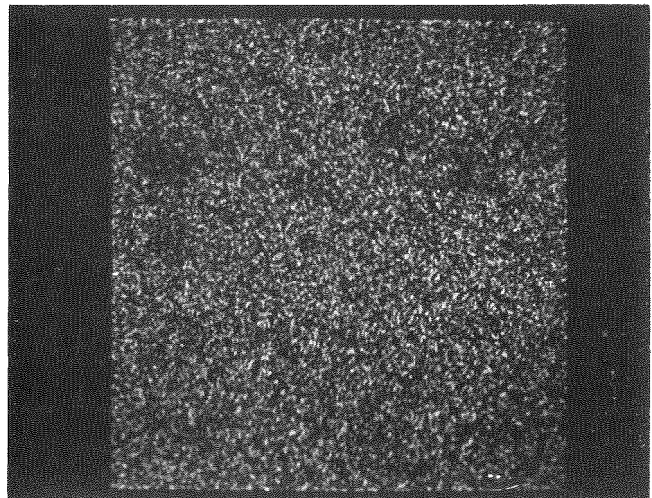
Ce



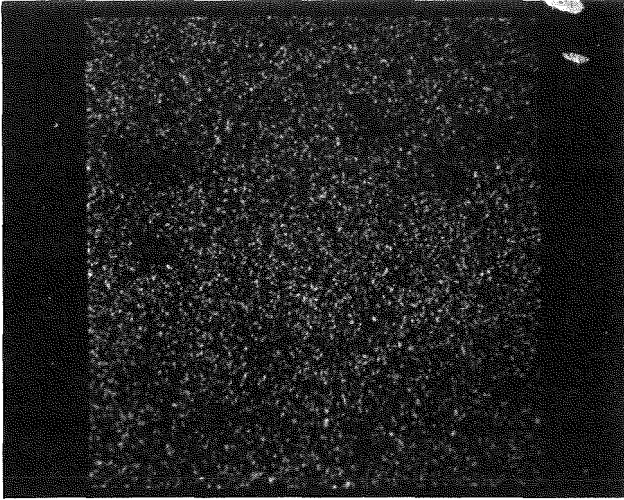
Pr



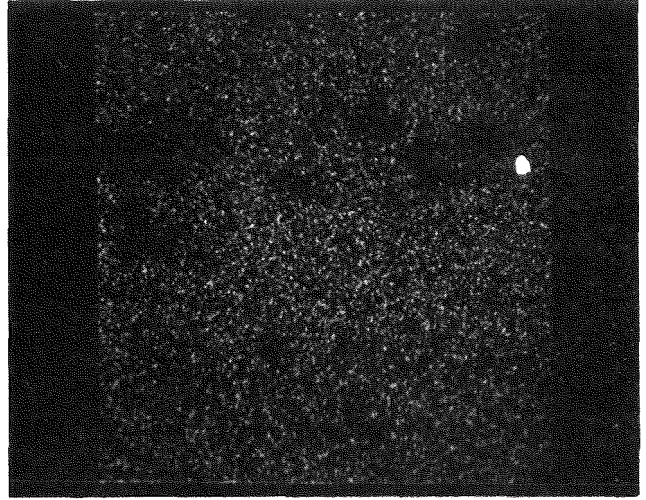
La



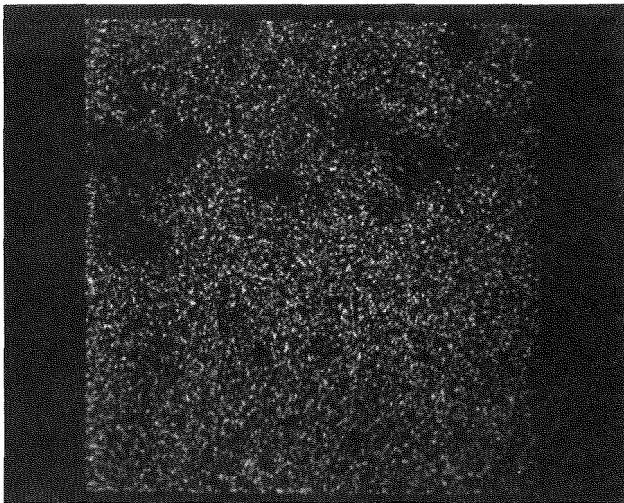
Nd



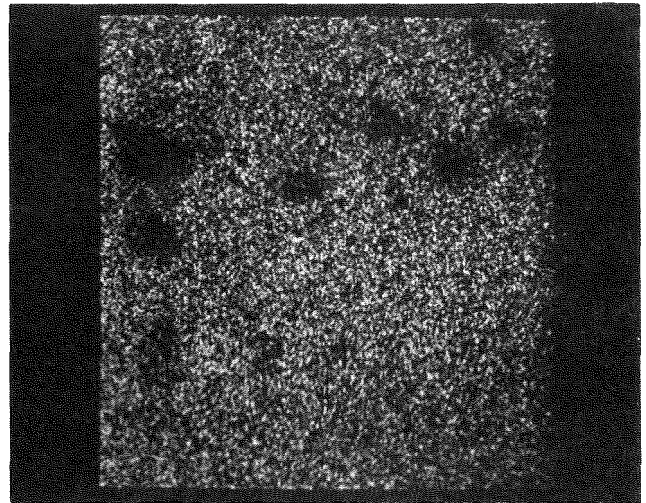
Cs



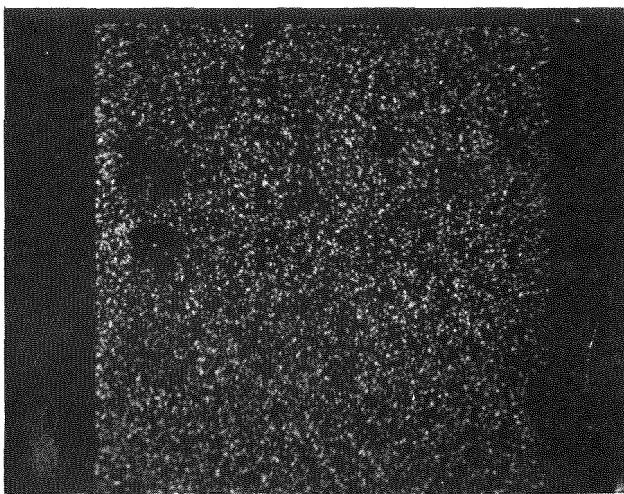
Ba



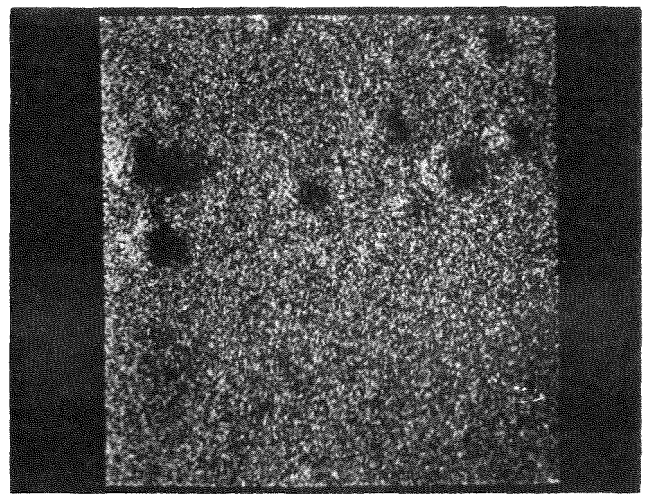
Sr



Y



Zr



Zr

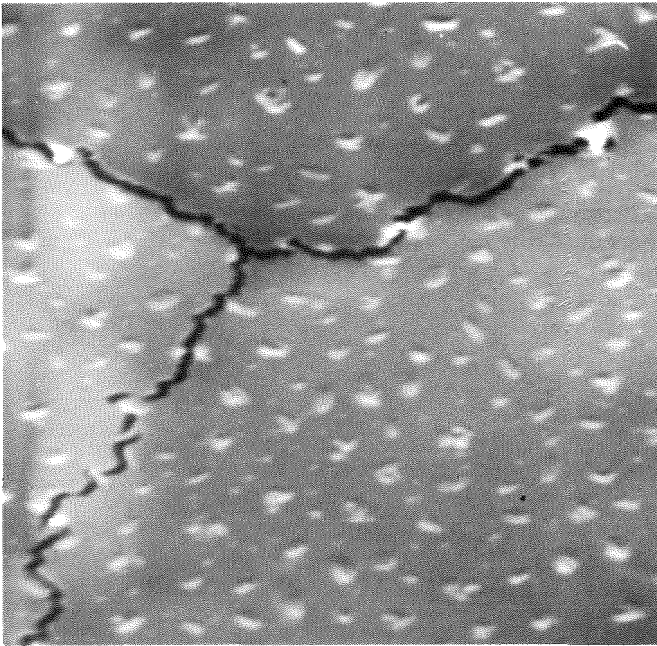
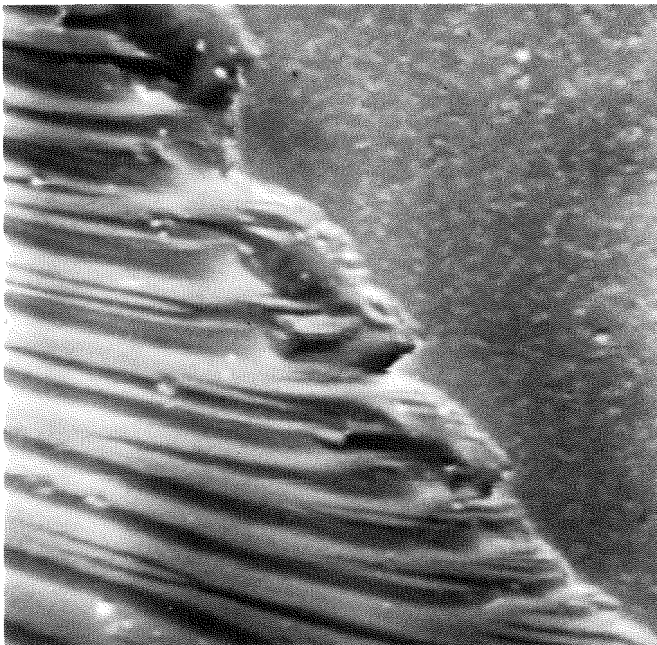
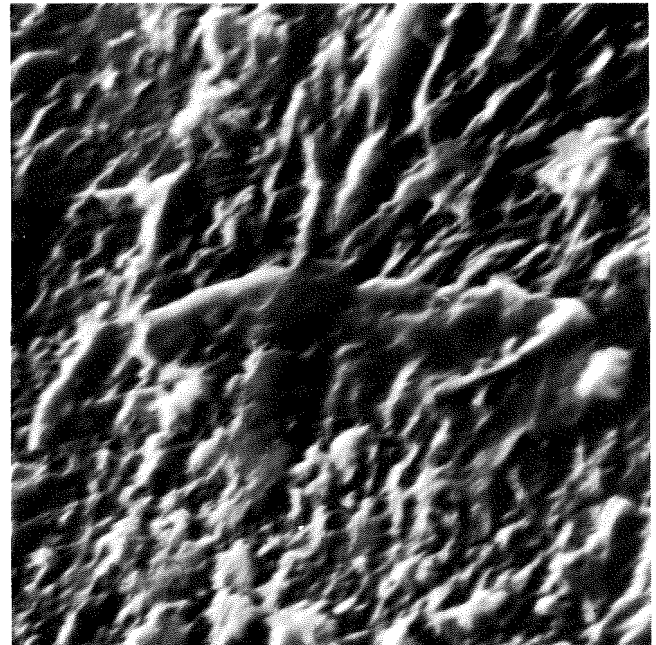


Abb. 12:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche eines Borosilikatglases mit 25 Gew. % HAW-Oxide  
(VG 38) 5000 x

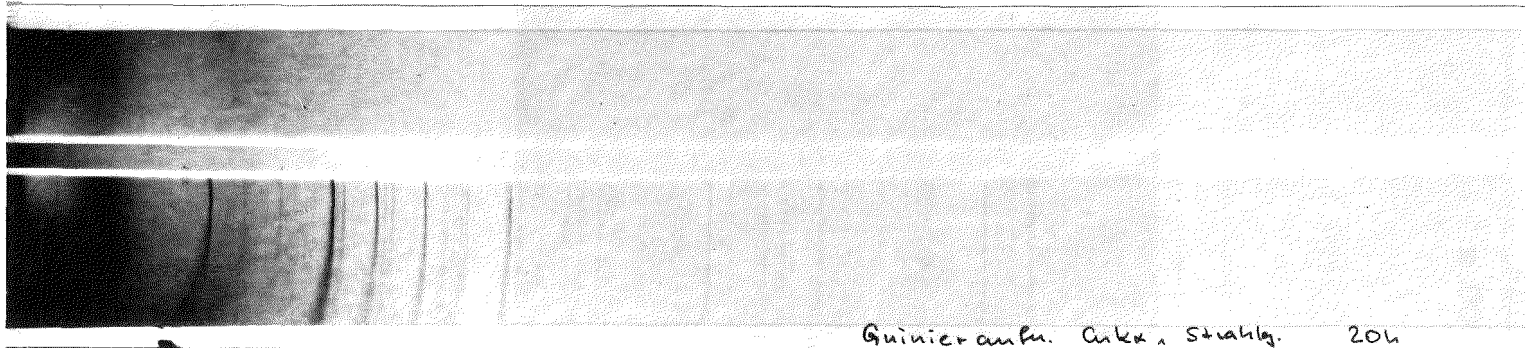


5500 x  
vor



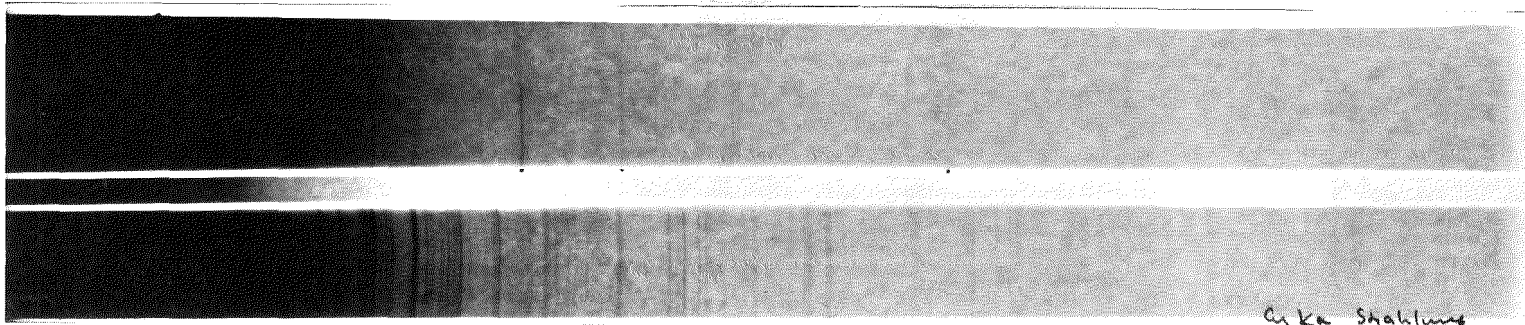
2400 x  
nach

Abb. 13: Oberfläche der VG 15 Matrix mit 20 Gew. % HAW-Oxide vor und nach dem Tempern



VC 15 Grundmatrix  
als Glas

kristallisiert



VC 15 + HAW-Oxide  
als Glas

kristallisiert

- 74 -

Abb. 14: Guinier-Aufnahmen der Borosilikatgrundmatrix allein und mit HAW-Oxiden vor und nach der Kristallisation



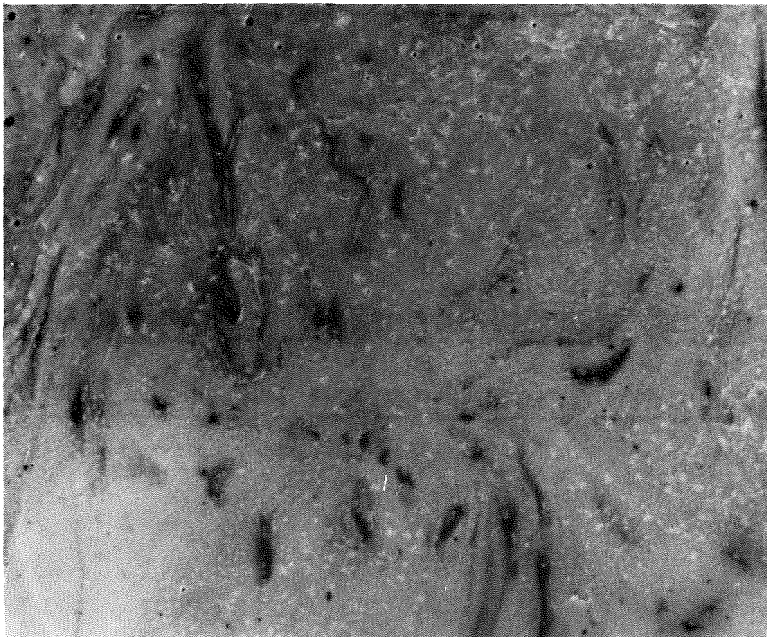
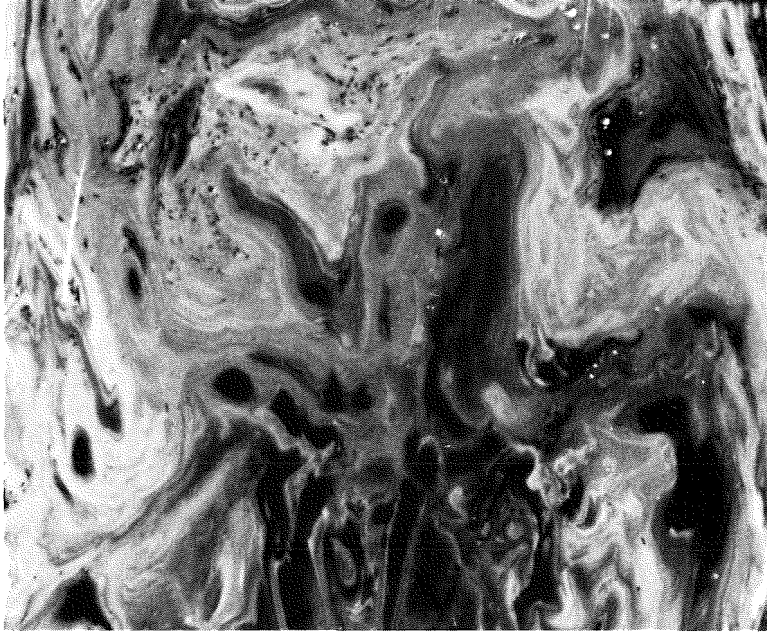


Abb. 15: Schliffbild der VC 15 Grundmatrix  
vor (a) und nach (b) der Kristalli-  
sation

5 x

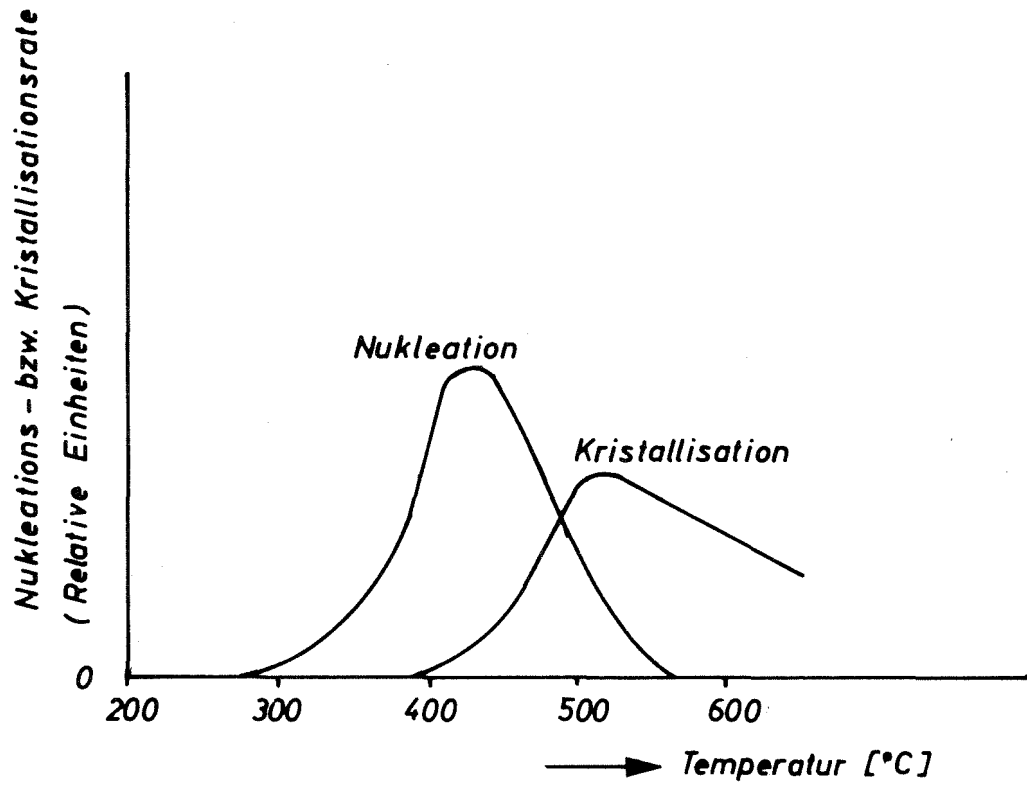
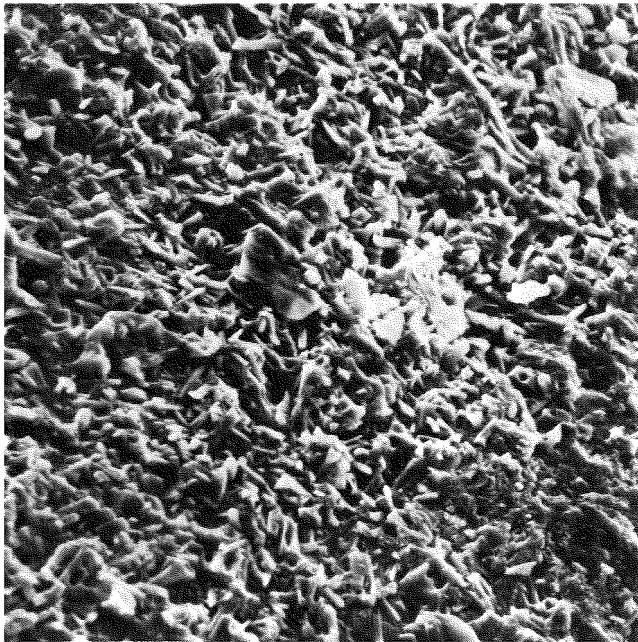
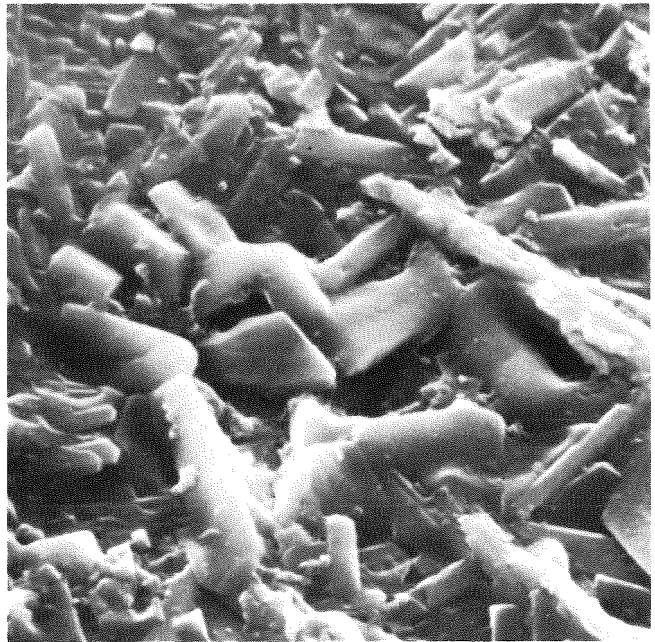


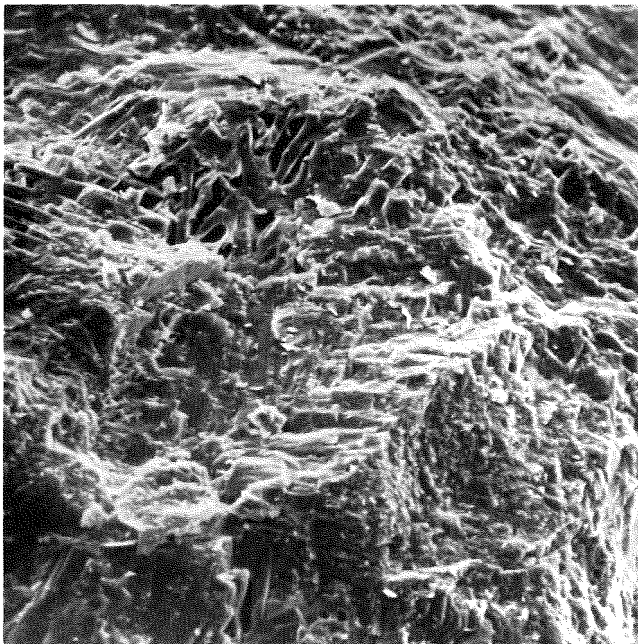
Abb. 16 Temperaturabhängigkeit der Nukleation  
und der Kristallisation von VC 15 Matrix



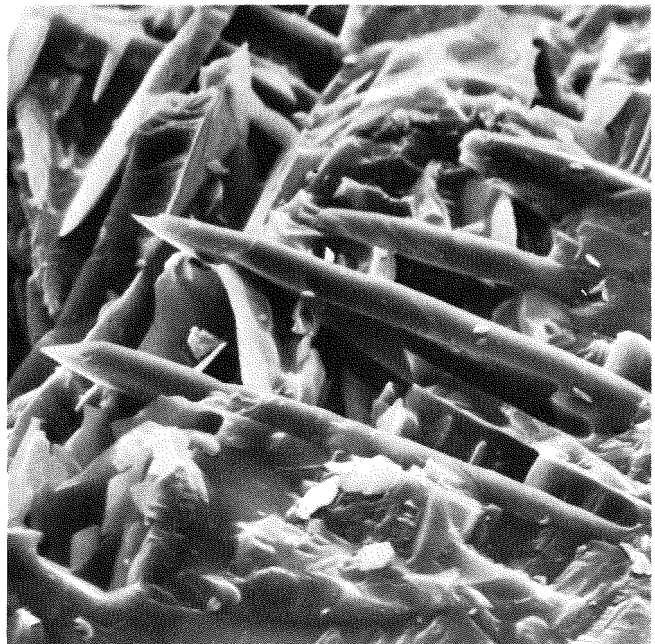
1)



2)



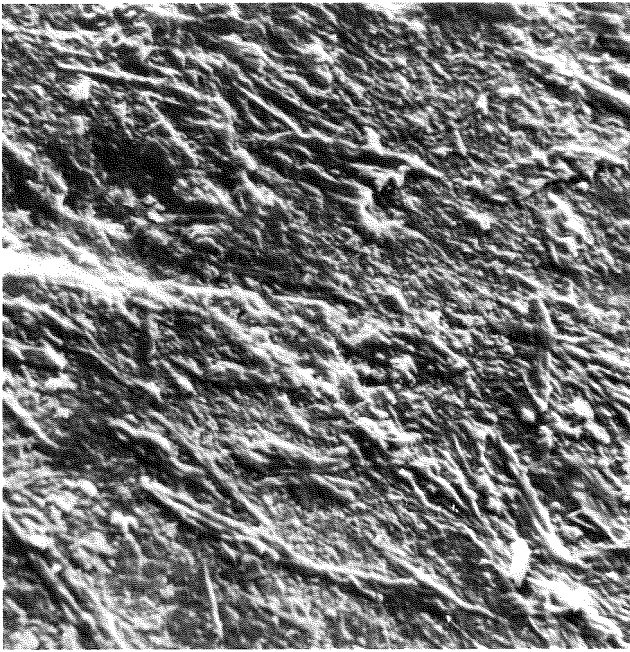
3)



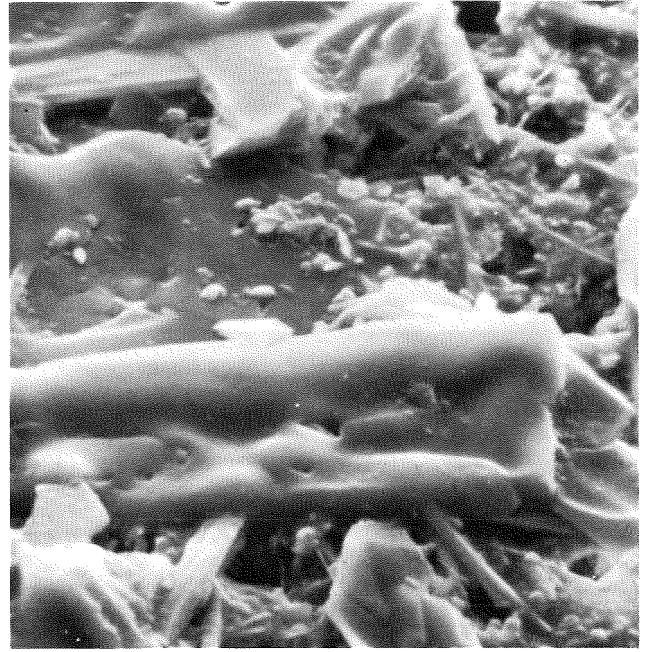
4)

Abb. 17: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der VC 15-Grundmatrix (kristallisiert)

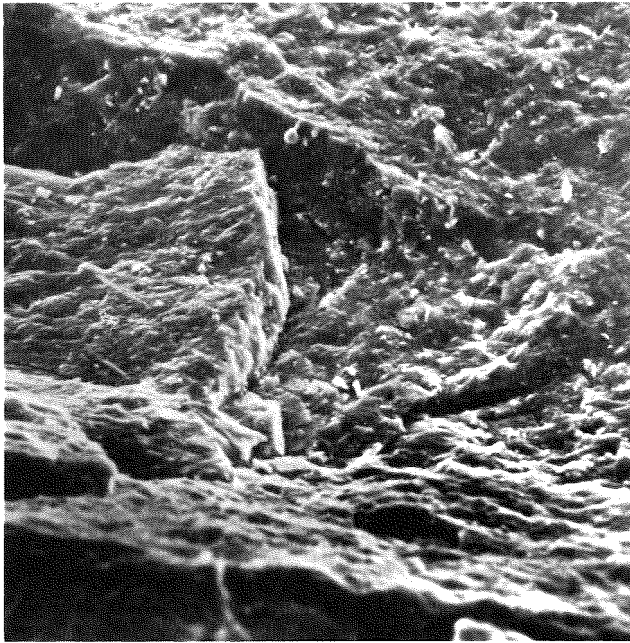
- |               |        |                |        |
|---------------|--------|----------------|--------|
| 1) Oberfläche | 570 x  | 3) Bruchfläche | 240 x  |
| 2) Oberfläche | 2300 x | 4) Bruchfläche | 1200 x |



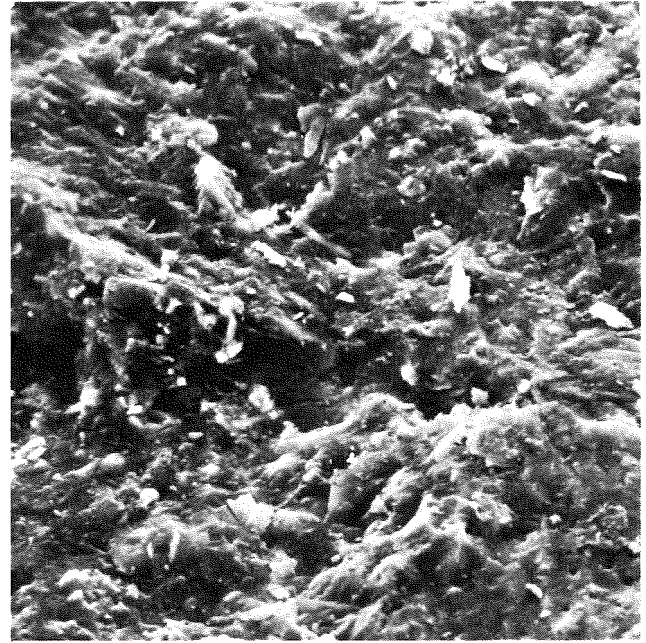
1)



2)



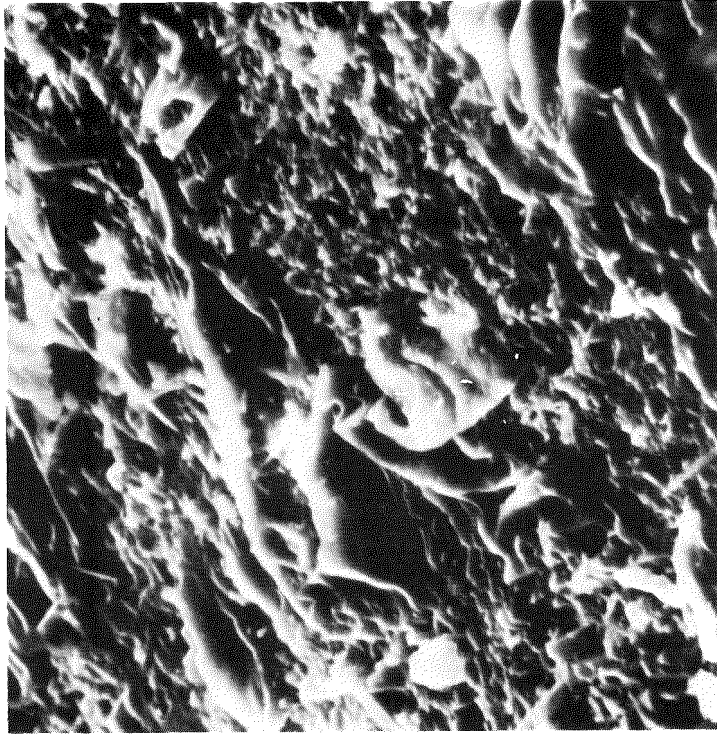
3)



4)

Abb. 18: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der VC 15-Matrix mit 20 Gew.°/o HAW-Oxide (kristallisiert)

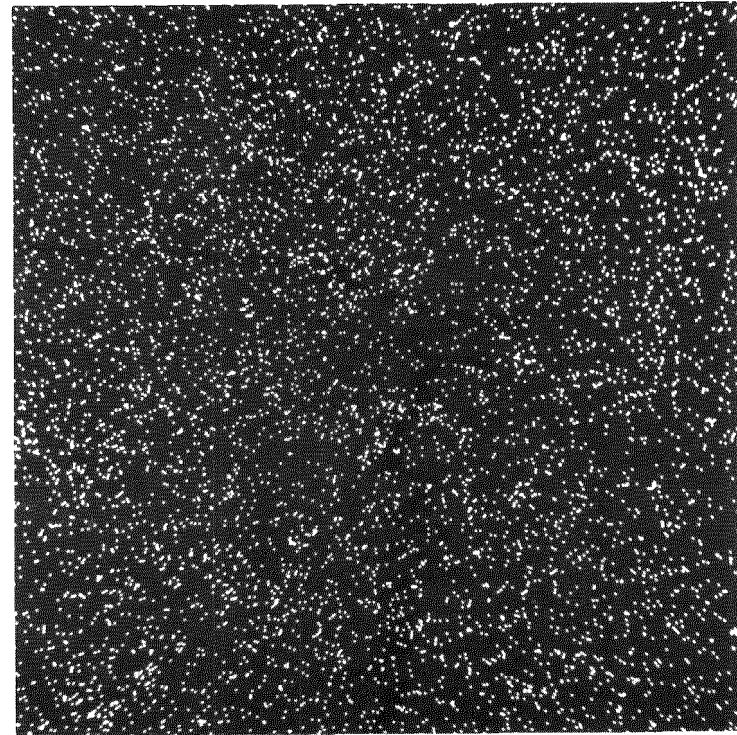
- |               |        |                |        |
|---------------|--------|----------------|--------|
| 1) Oberfläche | 600 x  | 3) Bruchfläche | 650 x  |
| 2) Oberfläche | 2400 x | 4) Bruchfläche | 1300 x |



10  $\mu$

Raster-Elektronenmikroskopaufnahme der VC-15 Glaskeramik mit 15,2 Gew. % HAW-Oxide.

1100:1



Ru-Verteilung in der VC-15 Glaskeramik mit 15,2 Gew. % HAW-Oxide (Ru- $X_{L\alpha}$ )

Abb. 19:

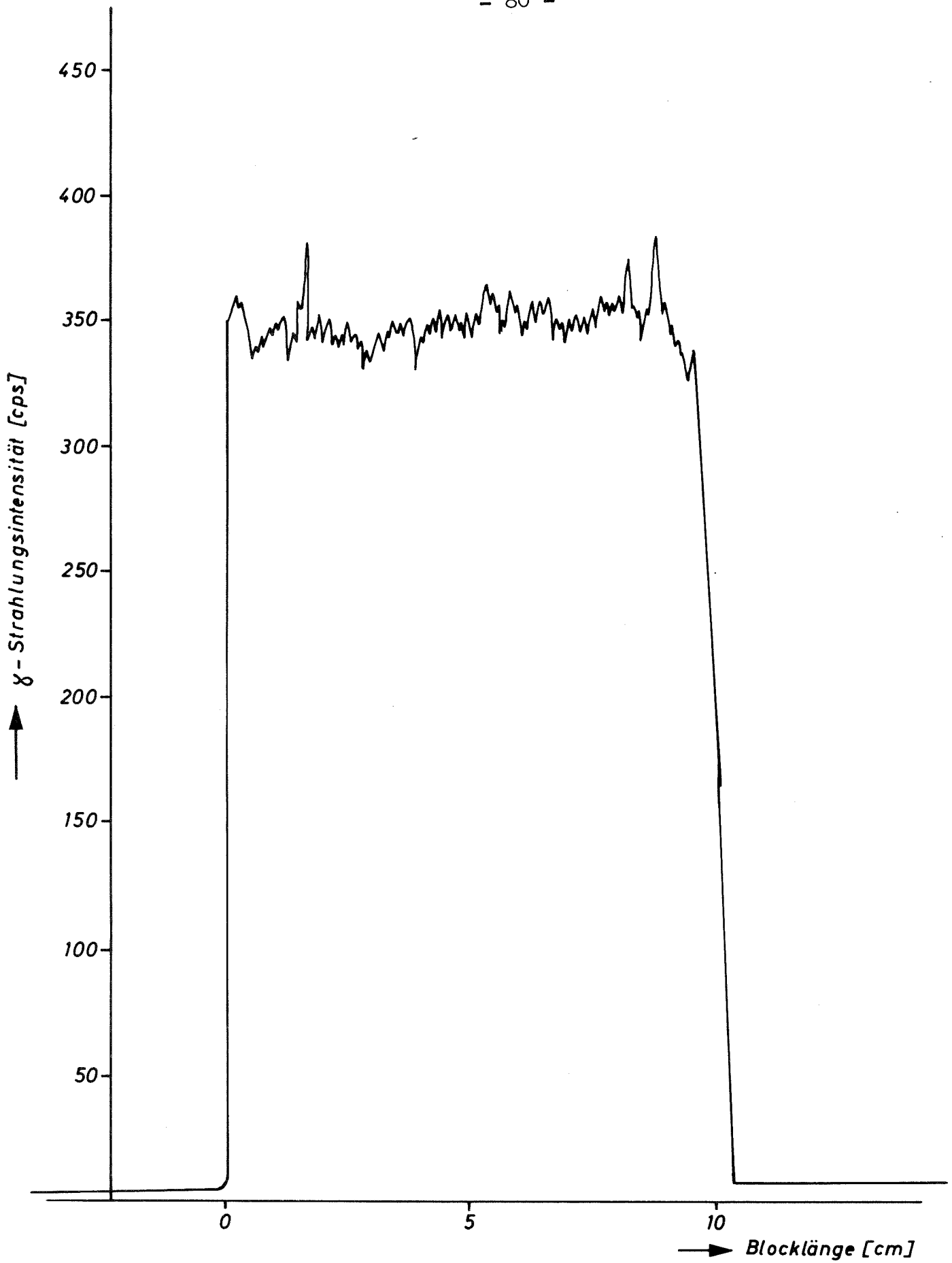
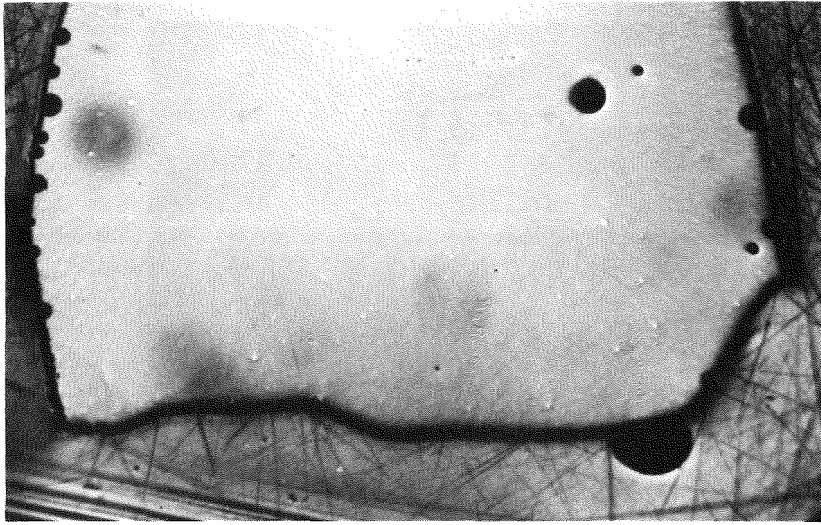


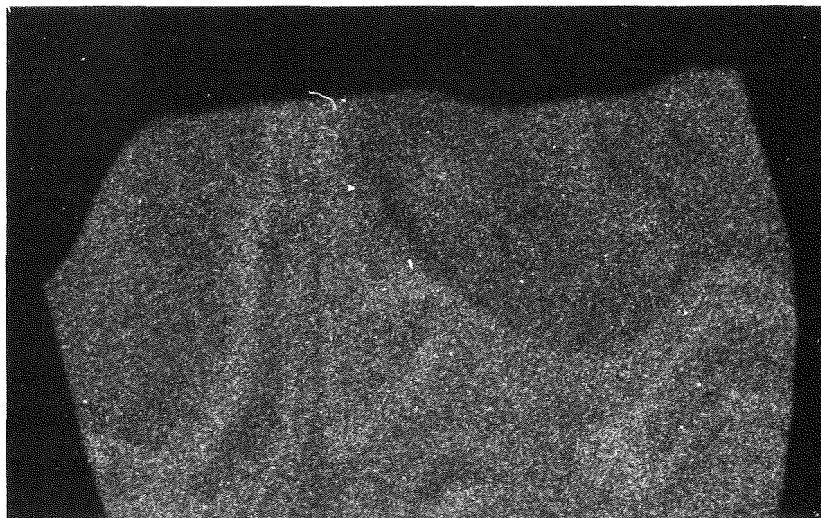
Abb. 20  $\gamma$ -scanning ( $^{137}\text{Cs}$ - $E_\gamma$  0,662 MeV) des VG 98-Glasblockes



(a)



(b)

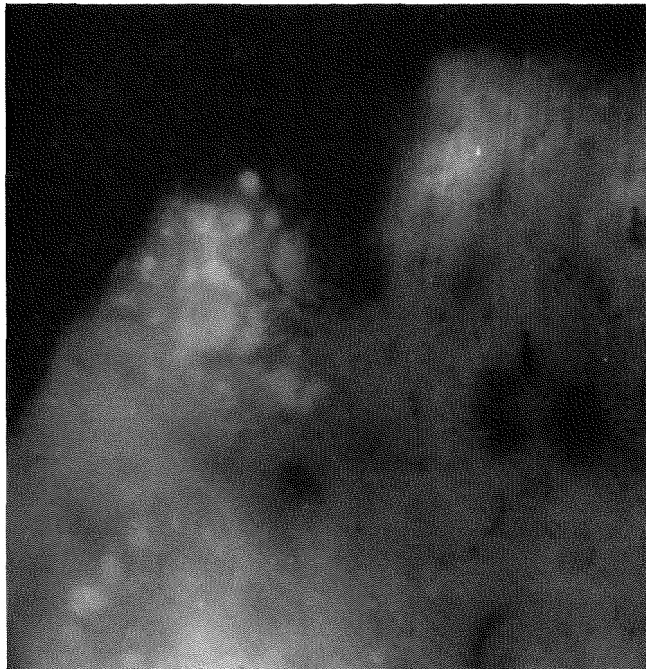


(c)

Abb. 21: Mikroskopaufnahme (a),  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Autoradiographie-Aufnahmen (b und c) des hochaktiven VG 98 Glases (10 x).



(a)



(b)

Abb. 22:  $\alpha$ - und  $\beta$ -,  $\gamma$ -Autoradiographieaufnahmen  
(a, b) der hochaktiven VC-15 Glaskeramik (10 x).



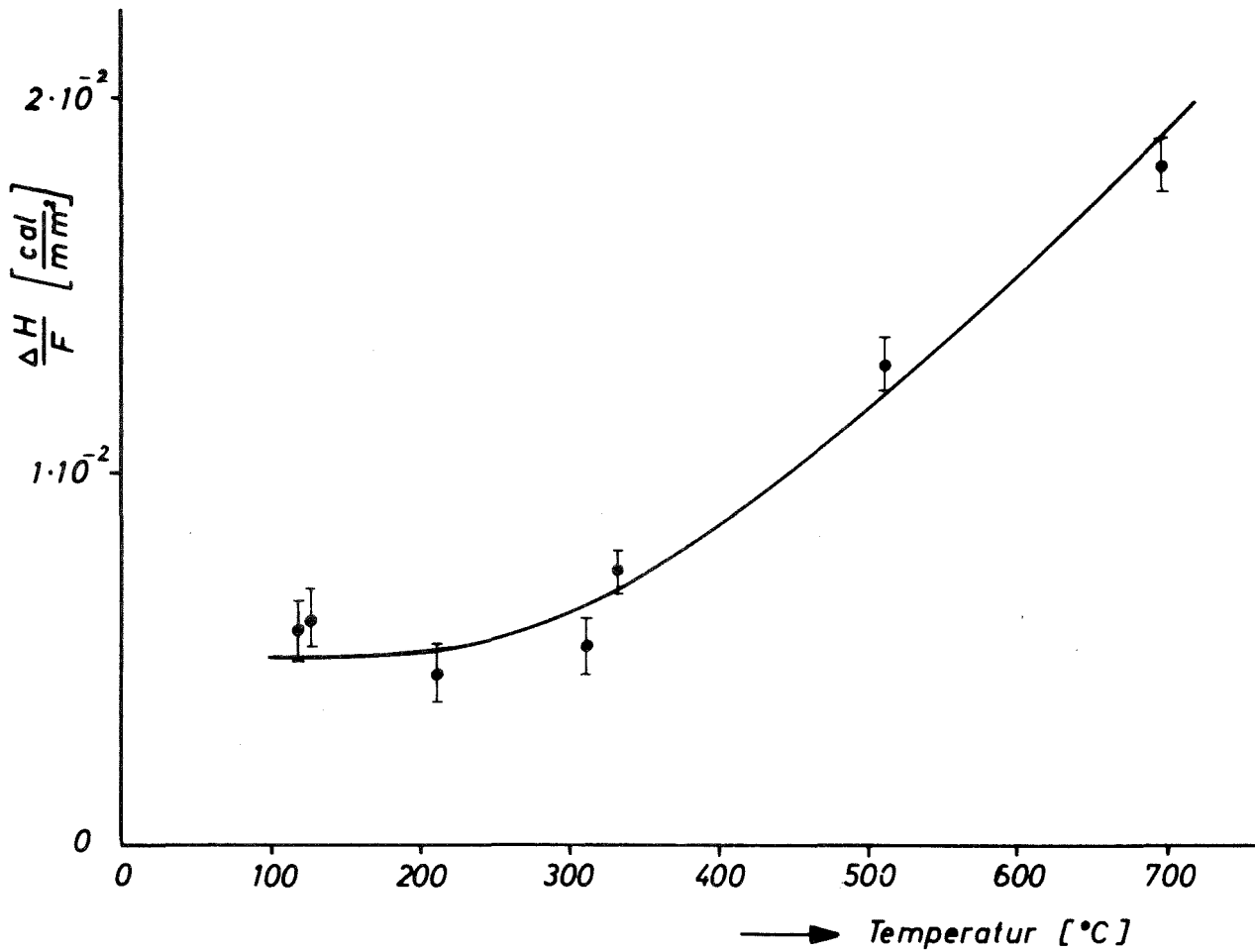


Abb. 23

Kalorimetrische Eichkurve der DTA-Apparatur

Wärmeübergangskoeffizient als Funktion der Aufheiz-  
temperatur  $T$ . Aufheizgeschwindigkeit  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  
 $T$ -Verstärkerbereich  $5\text{mV}$ ,  $\Delta T$ -Verstärkerbereich  $0,1\text{mV}$   
Eichfaktor in  $[\text{cal}/\text{mm}^2]$

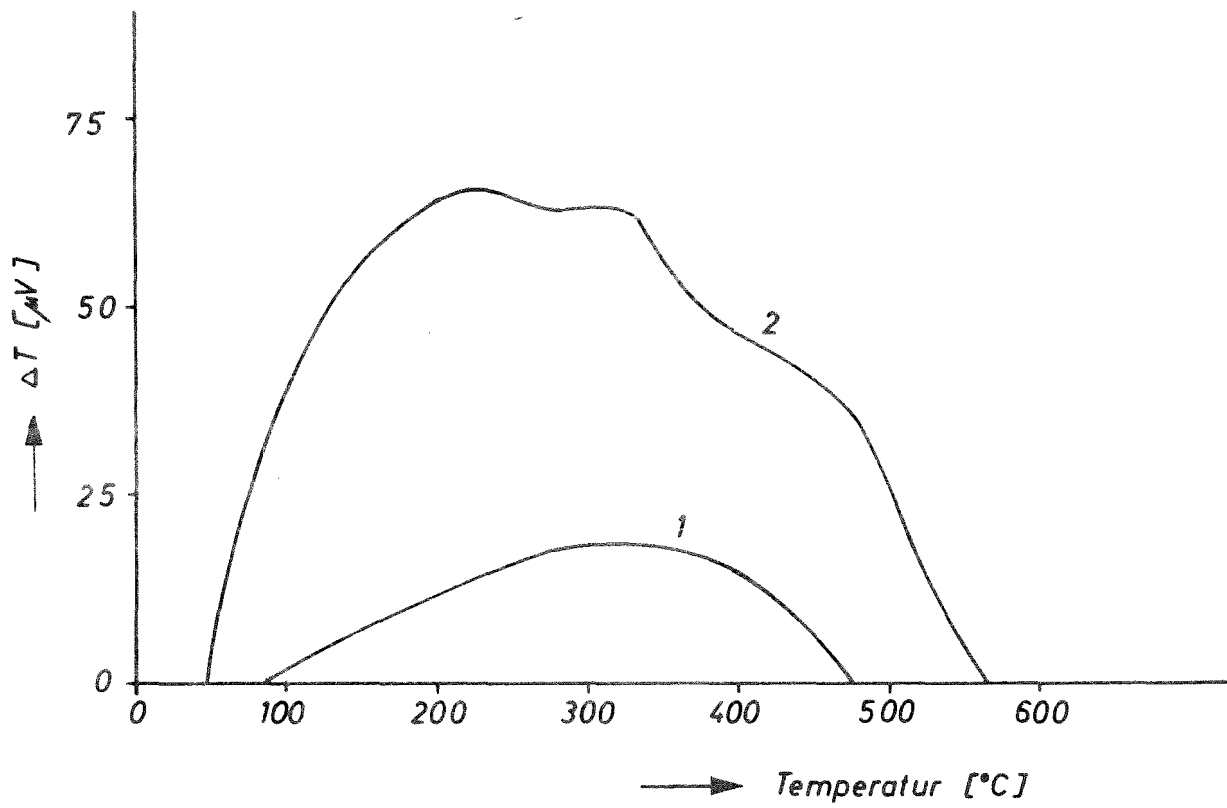


Abb. 24 DTA-Kurven der gespeicherten Energie

1 VC 15 Grundmatrix im Glaszustand

2 VC 15 Grundmatrix kristallisiert

## Verfestigung hochaktiver Abfälle durch Thermitverfahren

G. Rudolph, W. Hild

### 1. Einleitung

Die Untersuchungen über das Thermitverfahren wurden mit einer Versuchsserie in der Pilotanlage weitergeführt und weitgehend zum Abschluß gebracht. Daneben wurden die Untersuchungen an Reaktionsprodukten mit einer Auswertung des Auslaugverhalten beendet.

### 2. Auslaugverhalten

In einer Versuchsserie, die sich über mehr als zwei Jahre erstreckt hat, wurde das Langzeit-Auslaugverhalten des keramischen Materials studiert, das aus einer Thermitreaktion von Mangandioxid mit Aluminium in Gegenwart von Siliciumdioxid erhalten worden war. Es wurden zwei Proben untersucht, eine grießförmige (Korngröße 0,315 bis 0,5 mm) (Probe I) und eine, die aus rechtwinklig zugeschnittenen Stücken von etwa 5 mm Seitenlänge bestand (Probe II). Die in weitporige Glasfildertiegel abgefüllten Proben wurden in einer Soxhlet-Apparatur mit destilliertem Wasser ausgelaugt; die Wassertemperatur im Extraktionsraum betrug etwa 80°C. Anfangs täglich, später wöchentlich wurden die Tiegel herausgenommen, mit Alkohol gespült, im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Für die Auswertung wurde aus dem Gewicht der Probe (ohne Tiegel) nach t Tagen  $A_t$  und dem Anfangsgewicht  $A_0$  der relative Gewichtsverlust  $f_t = (A_0 - A_t)/A_0$  berechnet.

Dieser betrug bei der grießförmigen Probe I unter den angewandten ungewöhnlich harten Versuchsbedingungen im Verlauf der Auslaugungszeit von 748 Tagen über 50 %/o. Bei einer formelmäßigen Wiedergabe des Auslaugverhaltens ist es daher

nicht statthaft, eine konstante Oberfläche der Probe anzunehmen. Eine Zeitfunktion, die den Verlauf eines Auflösungsprozesses bis zum vollständigen Verschwinden der Substanz wiedergibt, läßt sich wie folgt ableiten:

Betrachtet sei die Auflösung eines würfelförmigen Teilchens nach einem Zeitgesetz  $s = k \cdot t^x$  [cm], das die Auflösungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche angibt. Da jede Würfelkante sich von beiden Seiten her nach diesem Zeitgesetz verkleinert, beträgt das Volumen des Würfels nach der Zeit  $t$ :

$$V_t = (l_0 - 2 kt^x)^3 \quad (1)$$

( $l_0$ : Kantenlänge des Würfels zur Zeit  $t = 0$ )

Für andere regelmäßig geformte Teilchen gilt

$V_t = c \cdot (l_0 - 2 kt^x)^3$ , wobei z.B. bei einer Kugel der Formfaktor  $c = \pi/6$  beträgt. Bei der folgenden Betrachtung fällt dieser Formfaktor heraus und braucht daher nicht weiter berücksichtigt werden.

Aus (1) läßt sich die relative Volumenabnahme, die dem relativen Gewichtsverlust  $f$  gleichzusetzen ist, wie folgt berechnen:

$$f = \frac{V_0 - V_t}{V_0} = 8 \frac{k^3}{l_0^3} t^{3x} - 12 \frac{k^2}{l_0^2} t^{2x} + 6 \frac{k}{l_0} t^x \quad (2)$$

Der allgemeine Verlauf dieser Kurve, die die gesuchte Zeitfunktion darstellt, ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

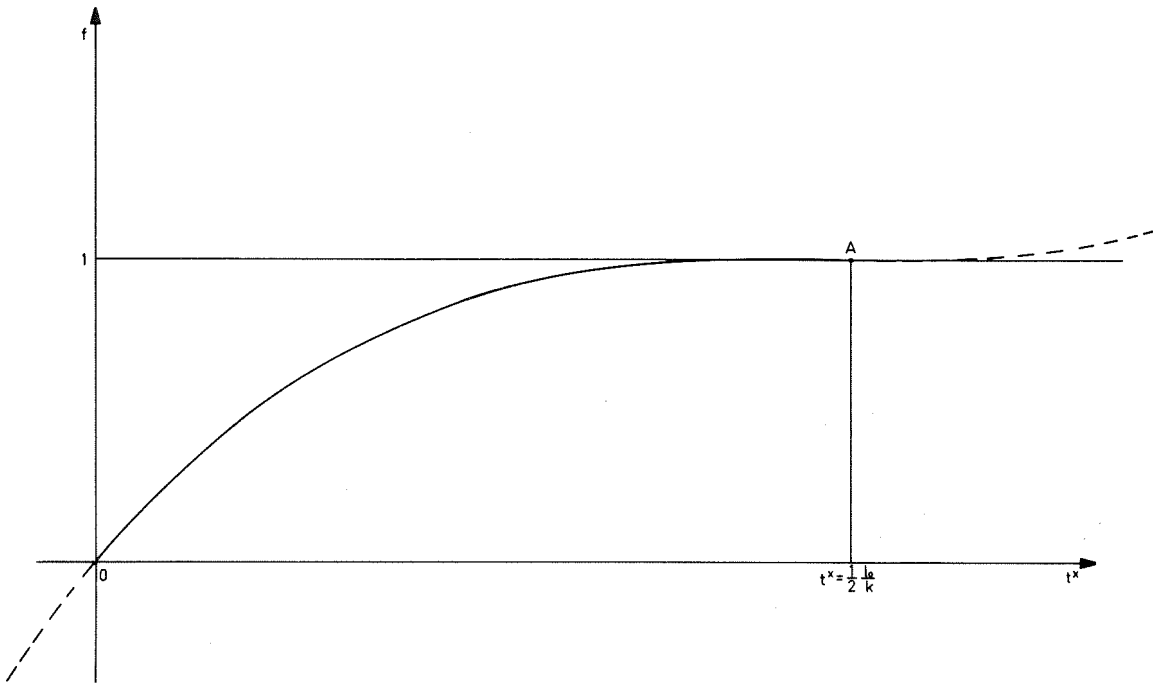


Abb. 1: Allgemeiner Verlauf der Funktion

$$f = 8 \frac{k^3}{l_0^3} t^{3x} - 12 \frac{k^2}{l_0^2} t^{2x} + 6 \frac{k}{l_0} t^x$$

Auf den konkreten Fall der Auslaugung einer grießförmigen Probe angewendet, muß man lediglich die vereinfachende Annahme machen, daß alle Grießpartikel die gleiche Größe und Gestalt haben. Gleichung (2) gilt nämlich unverändert weiter, wenn beliebig viele gleichartige Partikel gleichzeitig aufgelöst werden.

Aus den gemessenen Werten  $t$  und  $f$  läßt sich durch Anwendung der Forderung, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen ein Minimum sein soll, mit einem gewissen Rechenaufwand folgendes Ergebnis ableiten, wenn man einen mittleren Teilchendurchmesser  $l_0 = 0,0397$  cm zugrunde legt:

$$k = 6,1 \cdot 10^5 \text{ [cm} \cdot \text{d}^{-x}] \text{ und} \\ x = 0,675.$$

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Funktion (2), wenn diese Werte eingesetzt werden, im Vergleich mit einer Auswahl der gemessenen Punkte.

Die Auswertung des Auslaugverhaltens der grobstückigen Probe II, bei der die Oberfläche näherungsweise unverändert bleibt, führt zu einem Zeitgesetz, dessen Konstante und Exponent mit diesem Wert befriedigend übereinstimmen.

Für die Gesamt-Auswaschrates  $R(t)$  des Thermitproduktes in  $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ , die wegen des nicht-linearen Auslaugmechanismus zeitabhängig ist, ergibt sich folgender Verlauf:

$$R(t) = k \cdot d \cdot x \cdot t^{x-1} = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0,325 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (3)$$

(d: Dichte des Produktes;  $d = 3,4 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]})$

Daraus lassen sich die in Tabelle 1 zusammengefaßten Zahlenwerte errechnen:

Tabelle 1: Berechnete Werte für die Gesamtauswaschrates

Zeitpunkt [d]	Gesamtauswaschrates $R(t)$ [g · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> ]
1.	$1,1 \cdot 10^{-4}$
10.	$5,2 \cdot 10^{-5}$
100.	$2,5 \cdot 10^{-5}$
365.	$1,6 \cdot 10^{-5}$
730.	$1,3 \cdot 10^{-5}$
1000.	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Ein Zeitpunkt  $x < 1$ , wie er bei den hier untersuchten Proben auftritt, bedeutet physikalisch, daß mit fortschreitender Zeit in zunehmenden Maße eine Barriere wirksam wird, die der

Auflösung entgegengesetzt wirkt. In Anbetracht der großen Zahl von Bestandteilen und der komplizierten Struktur des Produktes ist es nicht verwunderlich, daß kein einfaches Zeitgesetz vorliegt; vielmehr dürfte der Wert  $x = 0,675$  durch eine Überlagerung mehrerer unbekannter Auslaugmechanismen zustande kommen.

### 3. Versuche in der Pilotanlage

Die ersten Versuche in der Pilotanlage, die im Frühjahr 1975 aufgenommen wurden, gaben Anlaß zu folgenden Veränderungen gegenüber der ursprünglichen Ausführung [1]:

- Die Störungen bei der Dosierung der Reaktionsmischung, die durch die Neigung der Thermitmischung zum Zusammenbacken auftraten, wurden ausgeschaltet durch Beseitigung aller Krümmungen und Verengungen im Zugaberohr sowie durch Einbau eines steileren Trichters unterhalb des Vorratsgefäßes.
- Das Filtergefäß wurde näher zur Reaktionszone angebracht. Damit ist zugleich der Aus- und Einbau des Filters erleichtert.
- Das Anpaßstück oberhalb des Tiegels wurde neu konstruiert.
- Die Hubvorrichtung für den Ofen wurde mit einem stärkeren Motor ausgerüstet.
- Unterhalb des Ofens wurde eine Wanne angebracht, um im Falle eines Tiegelbruches die auslaufende Schmelze aufzunehmen.
- Die ursprünglich vorgesehenen Tiegel aus Hessischem Ton wurden wegen zu geringer Standfestigkeit durch Graphittiegel ersetzt.
- Der Ofen, der zum Vorheizen der Tiegel vorgesehen war, wurde nach einigen Versuchen schadhaft. Deshalb wurde bei der Mehrzahl der Versuche auf das Vorheizen verzichtet.

---

[1] KFK-2126 (1975), S. 71

Abbildung 3 zeigt die Apparatur nach diesen Veränderungen. In dieser Abbildung ist auch der Graphittiegel zu erkennen, in dem die Thermitreaktion durchgeführt wird.

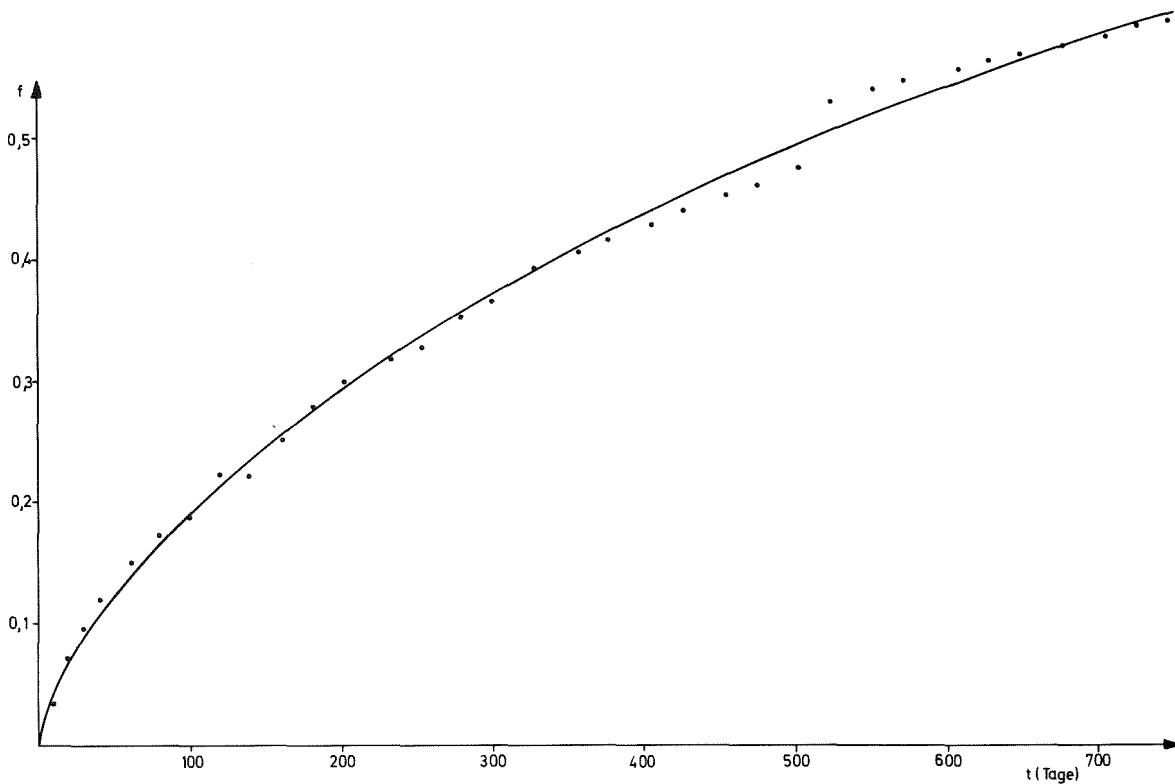


Abb. 2: Verlauf der Auswaschung einer grießförmigen Probe aus der Mangandioxid-Thermitreaktion

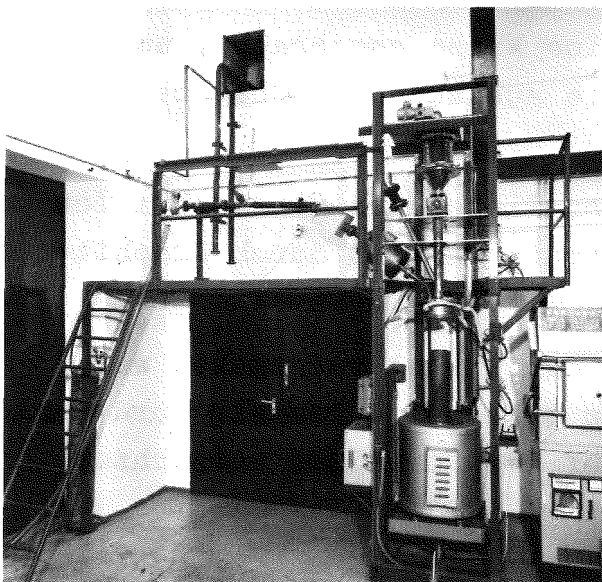


Abb. 3: Pilotanlage für Thermitversuche



Im betriebsbereiten Zustand sind der Tiegel und der darunter befindliche Ofen bis dicht unter das Oberteil der Apparatur angehoben. Oben befindet sich das gläserne Vorratsgefäß für die Reaktionsmischung. Es enthält ein Rührwerk, das hauptsächlich die Fließfähigkeit der zum Zusammenbacken neigenden Mischung erhöhen soll. Zum Transport in den Tiegel dient eine Dosierschnecke, die das Material in ein weiteres senkrechtes Rohr fördert, durch das es in freiem Fall in den Tiegel gelangt. Zur Einleitung der Reaktion ist eine Zündmischung erforderlich, die durch ein schräg angesetztes Rohr mit Trichter und Verschlußventil zugegeben werden kann. Alle Teile der Apparatur bestehen, soweit nicht anders angegeben, aus Edelstahl.

Direkt über dem Tiegel befindet sich ein zylindrisches Anpaßstück, in das von oben das Zuführungsrohr eintritt. Durch ein weiteres seitlich nach oben angesetztes Rohr wird ein Luftstrom abgesaugt und zu den Filtern geführt. Der Raum über dem Tiegel ist innen mit einem Zylinder aus einem porösen keramischen Material ausgekleidet. Durch die Poren kann während der Reaktion ein Luftstrom nach innen geblasen werden, um die Ablagerung einer Staubschicht aus dem bei der Reaktion entstehenden Rauch direkt oberhalb des Tiegels zu vermeiden. Zur Einleitung der Luft sind an der Seite vier Zuführungsrohre angebracht.

Das Filter für den abgesaugten Luftstrom ist in einer Trommel aus Edelstahl angebracht. Es besteht aus handelsüblicher Gesteinswolle, die an der Eintrittsseite von zwei, an der Austrittsseite von einer Lage eines ölimprägnierten Glaswolle-Filtermaterials zusammengehalten wird. Es hält die größte Menge des im Luftstrom mitgeführten Staubes zurück. Die Feinreinigung geschieht in einer nachfolgenden handelsüblichen Absolutfilterbox.

Den Abschluß des Systems bildet ein Gebläse zur Erzeugung des Luftstromes. In das davor liegende Rohrstück sind ein

Thermometer, ein PRANDTL'sches Staurohr zur Messung des Luftstromes sowie ein Kunststoff-Ventil zu dessen Regulierung (mit Kühlung durch ein weiteres Gebläse) eingebaut.

Als Reaktionsgefäße dienten Graphittiegel von 610 mm Gesamthöhe, 150 mm Durchmesser, 20 mm Wandstärke und 5,6 l Rauminhalt. Für drei Versuche standen auch Tiegel von 300 mm Gesamthöhe und 200 mm äußerem Durchmesser zur Verfügung.

Für die Versuche wurden folgende Basis-Thermitmischungen eingesetzt.

<u>Oxidhaltige Mischung</u>	<u>Kalzinathaltige Mischung</u>
24,2 °/o simulierte Spaltproduktoxide	36,6 °/o Kalzinat (VERA-Sprühkalzinator)
20,8 °/o Aluminiumgrieß	16,7 °/o Aluminiumgrieß
17,1 °/o Sand	6,6 °/o Silicium
37,9 °/o Mangandioxid	40,1 °/o Mangandioxid

Das simulierte Spaltproduktoxidgemisch ist durch Erhitzen auf 1000°C von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Kalzinat enthält dagegen noch Nitrate von Natrium und Calcium, im ganzen, als  $N_2O_5$  ausgedrückt, etwa 20 °/o, daneben 45 °/o Celite, eine  $SiO_2$ -reiche Diatomeenerde. Der Nitratgehalt ließ sich leicht dadurch bewältigen, daß ein Teil des Aluminiums durch elementares Silicium ersetzt wurde.

In Tabelle 2 sind die Versuche zusammengestellt, die in der Pilotanlage durchgeführt wurden. Zum Vergleich sind die Ergebnisse mit aufgeführt, die in der Laboranlage mit kleinen Ansätzen derselben Zusammensetzung erhalten wurden. Die Zahlen der Tabelle lassen sich in folgenden Aussagen zusammenfassen:

- Bei der Verflüchtigung (Gewicht aller festen Ablagerungen oberhalb des Tiegels und im Filter) bestehen keine gesicherten Unterschiede zwischen den beiden Reaktionsmischungen.

- Die hydrolytische Beständigkeit als Maß der Produktqualität ist bei den Versuchen, die in hohen Graphittiegeln durchgeführt wurden, gegenüber den Laborversuchen deutlich verschlechtert; bei den Produkten aus der breiten Tiegelform ist das in weit geringerem Maße der Fall.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Thermitversuche

Reaktionsmischung	Oxide	Calcinat
<u>Laborversuche</u>		
Anzahl	16	2
Größe (kg)	2-4	2
Reaktionszeit (Min/kg)	1,3	1,5
Verflüchtigung (g/kg)	38	45
hydrol. Klasse*)	2	2
<u>Hohe Tiegel</u>		
Anzahl	6	5
Größe (kg)	8-16	8-16
Reaktionszeit (Min/kg)	1,1	1,7
Verflüchtigung (g/kg)	59	37
hydrol. Klasse	3-4	3
<u>Breite Tiegel</u>		
Anzahl	2	1
Größe (kg)	16, 18	16
Reaktionszeit (Min/kg)	1,0	1,6
Verflüchtigung (g/kg)	51	49
hydrol. Klasse	3	2

\*) nach DIN 12111

Abbildung 4 zeigt das Produkt eines Versuches mit der Oxidmischung im breiten Tiegel. Wegen der Größe der Ansätze ist offensichtlich die Erstarrungsgeschwindigkeit größer als die Absetzung der Metallphase, so daß diese in der Keramik verteilt bleibt. Abbildung 5 zeigt einen Block, wie er in einem hohen Tiegel aus der Kalzinatmischung entsteht. Die dunkle Farbe rührt vom Eisengehalt des Sprühkalzinators-Produktes.

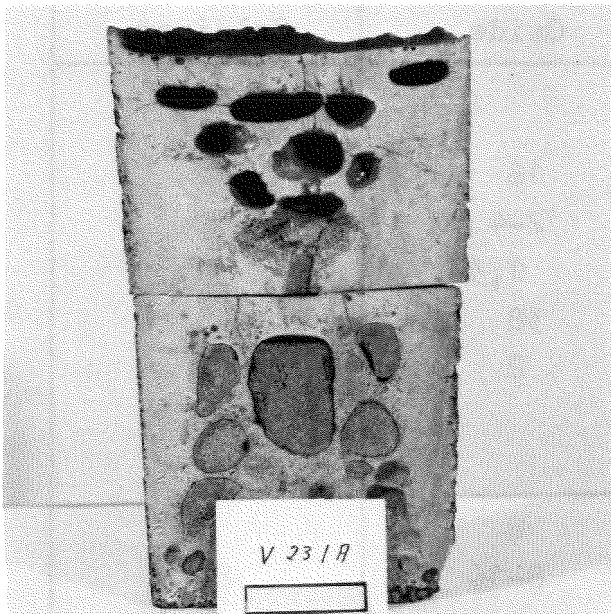


Abb. 4: Produkt einer Thermitreaktion mit simulierten Spaltproduktoxiden



Abb. 5: Produkt einer Thermitreaktion mit Kalzinat aus dem VERA-Sprühkalzinators

Untersuchungen zur Kalzinatabscheidung beim VERA-Prozeß  
in einem separaten Filterstand

J. Schulz, G. Heuser, F. Kaufmann

I. Einleitung

Beim Verfahren VERA wird das im Sprühkalzinator gebildete trockene Pulver durch ein Filter vom Dampf- und Gasstrom abgeschieden und durch Rückblasvorrichtungen der Schmelzstufe zugeführt. Die Verwendung von Filterkerzen hat sich nicht nur bei der VERA bisher gut bewährt, sondern es liegen auch positive Erfahrungen in konventionellen und auch aktiven Anlagen (Hanford) vor. Die Filterkerzen haben einen hohen Abscheidegrad von ca. 99,9 0/o, so daß im aktiven Bereich ein DF von ca.  $10^3$  für den Feststoffanteil vorhanden ist. Der hohe Abscheidegrad wird besonders dadurch erreicht, daß die Kalzinatschicht selbst als Filterhilfsmittel dient.

Zur näheren Untersuchung und Optimierung von Wirksamkeit und Rückblasverhalten der verwendeten Filterkerzen wurde ein separater Filterstand aufgebaut, an dem seit Ende 1974 Versuche durchgeführt wurden. Folgende Parameter sollten bestimmt werden:

- Optimaler Filterkerzentyp
- Druckverluste in Abhängigkeit von Luftdurchsatz und Kalzinatbelegung
- Rückblasdaten
- Anzahl der benötigten Filterkerzen
- Dimensionierung des Filters

In diesem Versuchsstand wurde jeweils eine Filterkerze mit Luft bei Raumtemperatur und Kalzinat aus der VERA-Versuchsanlage betrieben. Um das Strömungsverhalten und den Aufbau der Kalzinatbelegung bei unterschiedlichen Bedingungen beobachten zu können, wurde die Apparatur aus Plexiglas aufgebaut.

## II. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

### 1. Optimaler Kerzentyp

Fasermetall-Filterkerzen haben sich als optimal herausgestellt, da sie trotz größerer Filterfeinheit geringere Druckverluste haben, als Pulvermetall-Filterkerzen.

### 2. Druckverluste

Im ausgemessenen Arbeitsbereich steigen die Druckverluste mit dem Volumendurchsatz und der Kalzinatbeladung linear an. Die Höhe des Druckverlustes wird im wesentlichen durch den Kerzentyp bestimmt, während der Druckverlust durch die Kalzinatbeladung vom Kerzentyp nahezu unabhängig ist. (Z.B. beträgt bei einem Luftdurchsatz von  $40 \text{ m}^3/\text{h}$  der Druckverlust der  $25 \text{ }\mu\text{m}$ -Faservlieskerze  $28 \text{ mm WS}$  und der  $25 \text{ }\mu\text{m}$ -Kerze aus knolligem Sinterkorn  $305 \text{ mm WS}$ ).

### 3. Rückblasen

Im Filterteststand ist nach Rückblasen mit Luft von  $2,7 \text{ bar}$  über eine Dauer von  $3 \text{ sec}$  die Kerzenoberfläche größtenteils wieder metallisch blank. Die Faservlieskerzen zeigen wieder nahezu die Druckverluste der neuen Kerzen.

### 4. Anzahl der benötigten Filterkerzen

Aufgrund der geringen Druckverluste und des guten Rückblasverhaltens der Faservlieskerzen, scheint bei Verwendung dieses Typs eine Reduzierung der Kerzenanzahl im VERA-Prozeß von  $16$  Kerzen auf  $8$  Kerzen möglich zu sein.

### 5. Konstruktionsdaten

Die Gestalt der Kalzinateinführung bestimmt weitgehend die Strömungsverhältnisse im Filterturm und damit den Aufbau der Kerzenbelegung. Durch tangenciales Einführen wird erreicht, daß die Hauptmenge des Kalzinats im Sammelgefäß abgeschieden wird ( $83 \text{ }^\circ/\text{o}$ ) und nur noch der Feianteil ( $17 \text{ }^\circ/\text{o}$ ) an die Kerze gelangt. Da hauptsächlich

der Feinanteil den Druckverlust verursacht, ist der Anstieg der Druckverluste vom Grad der Vorabscheidung nahezu unabhängig.

### III. Beschreibung der Versuchseinrichtungen

#### III. 1. Teststand (Bild 1, Skizze 1)

Die Filterkerze hängt in einem 1,7 m langen Plexiglasturm, in dessen Kopfteil sich der Luftabsaugstutzen und die Rückblasvorrichtung befinden. Durch Luftansaugen eines nachgeschalteten Gebläses wird die Filterkerze mit Kalzinat beaufschlagt und über die Rückblasvorrichtung mit Druckluft freigeblasen.

Der Luftdurchsatz wird mit einem Handventil (V3) geregelt und mit einem Prandtlrohr gemessen. U-Rohre zeigen die Drücke im Turm und im Kopfteil an; die Differenz ergibt den Druckabfall in der Filterkerze.

Beim Rückblasen strahlt Druckluft aus einer Mündung von 6 mm  $\varnothing$  in das Kerzeninnere und erzeugt eine Druckwelle, die das anhaftende Kalzinat abwirft. Zur Verstärkung des Rückblasimpulses enthält das Kerzenoberteil ein Venturirohr, das mit der Rückblasdüse einen Injektor bildet und die einstrahlende Luftmenge noch erhöht. Die Rückblasdauer wird mit einem elektrischen Impulsgeber eingestellt, der das Rückblasventil (V1) öffnet und schließt. Der Rückblasdruck wird an einem Druckminderer (Stellbereich 0-6 bar) eingestellt. Um beim Rückblasen einen Druckaufbau im Turm zu vermeiden, wird die einstrahlende Luft über einen seitlichen Luftaustritt in die Absaugleitung des Gebläses geführt und abgesaugt. Diesen Luftaustritt gibt Ventil V2 für die Rückblasdauer frei. Die Ventile V1 und V2 sind druckluftbetätigte, automatische Schnellschlußventile, die über den elektrischen Impulsgeber parallel öffnen und schließen.

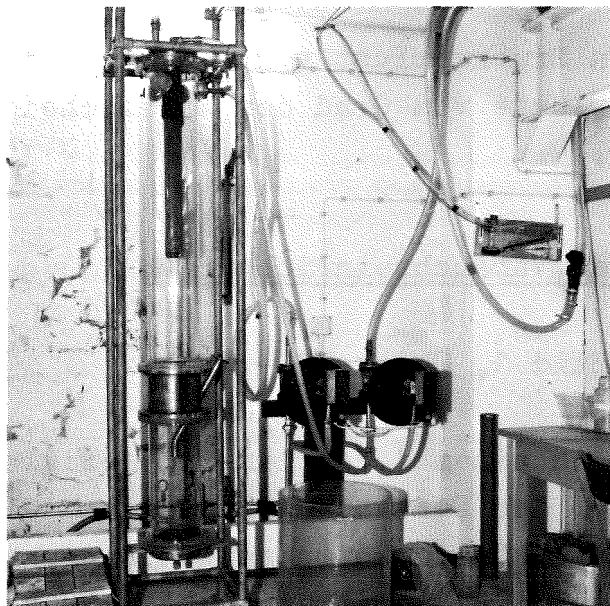


Bild 1: Filterkerzen-Teststand

### III. 2. Filterkerzen (Skizze 2, Tabelle 1)

Es wurden folgende Filterkerzen untersucht:

- Metallfaservlies : Filterfeinheit 8  $\mu\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}$
- knolliges Sinterkorn : Filterfeinheit 25  $\mu\text{m}$
- spratziges Sinterkorn: Filterfeinheit 5  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}$

Sinterwerkstoffe bestehen entweder aus Metallpulvern (kugeliges Korn, knolliges Korn, spratziges Korn) oder aus einem Faservlies.

(Spratziges Korn = unregelmäßiges Korn). Die "knollige" Form liegt zwischen der kugeligen und der spratzigen Form.

Die Porösität der Filter aus kugeligem Pulver ist durch die Teilchengröße und die Packungsdichte der lose geschütteten Kugeln gegeben; bei spratzigen Teilchen kommt noch die Preßdichte hinzu.

Das Faservlies besteht aus einer Schicht Metallfasern in nicht orientierter Anordnung. Ein Stützgewebe verleiht dem Metallvlies seine Steifigkeit.

Die wesentlichen Filterkenngrößen sind die Filterfeinheit und die Durchströmbarkeit.



### Filterfeinheit

Sie gibt an, welche Teilchengröße abgefiltert wird; d.h., der maximale Durchmesser einer Kugel, die gerade noch den Werkstoff durchwandern kann. Im sogenannten Glasperlentest werden Glasperlen unterschiedlicher Größe durch den Filter geleitet, und die größte im Filtrat vorhandene Perle gibt die Filterfeinheit an.

Für Kalzinatpartikel dürfte der Abscheidegrad wesentlich größer sein, da Teilchen, die weniger glatt als Glasperlen sind, sich eher in den Porenkanälen ablagern können.

Die Filtration ist um so besser, je langsamer der Sinterwerkstoff durchströmt wird.

### Durchströmbarkeit

Sie gibt an, welcher Druckabfall beim Durchströmen des Filters auftritt. Porengröße und Porengrößenverteilung, sowie die Wandstärke bestimmen die Durchströmbarkeit. Ein Filter ist um so besser, je größer seine Durchströmbarkeit bei gleicher Filterfeinheit ist.

Nach dem Hersteller (Firma Krebsöge) liegt der Vorteil des Faservlieses gegenüber dem Pulverwerkstoff in seiner def. Filterfeinheit, dem größeren Speichervermögen für Schmutzpartikel und dem geringeren Druckverlust.

Pulvermetall-Filterkerzen lassen sich nahtlos nur mit Wandstärken größer als 3 mm herstellen. Bei Fasermetall-Filterkerzen liegt sie zwischen 0,6 bis 3 mm. Der Druckverlust wächst proportional mit der Wandstärke.

Zwischen dem Druckverlust  $\Delta p$  und dem Durchflußvolumen  $\dot{V}$  bestehen folgende Beziehungen:

a) bei laminarer Strömung

$$\Delta p = \dot{V} \cdot \frac{s \cdot \eta}{F \cdot \alpha}$$

(nach Darcy)

b) bei turbulenter Strömung

$$\Delta p = \dot{V} \cdot \frac{s}{F} \left( \frac{\eta}{\alpha} + \frac{\rho \cdot v}{\beta \cdot F} \right) \quad (\text{nach Morgan})$$

$\dot{V}$  Durchflußvolumen pro Zeiteinheit ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

s Wandstärke (m)

F Filterfläche ( $\text{m}^2$ )

$\eta$  dynamische Zähigkeit ( $\text{kp} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ )

$\rho$  Dichte ( $\text{kp} \cdot \text{s}^2/\text{m}^4$ )

$\alpha$  spezifische Durchströmbarkeit (laminar) ( $\text{m}^2$ )

$\beta$  spezifische Durchströmbarkeit (turbulent) ( $\text{m}^2$ )

$\Delta p$  Druckverlust (mm WS)

Bei VERA-Bedingungen kann mit laminarer Strömung gerechnet werden.

Die Kompressibilität ist bei geringen Druckunterschieden vernachlässigbar.

### III.3. Versuchskalzinat

Es wurden 3 verschiedene Kalzinatproben verwendet:

1. LRW/1C-Aerosil (vom 5.4.1975)
2. LRW/1C-3 Celite 545 (vom 14.5.1975)
3. LRW/1C-3 Celite 545 (vom 2.6.1975-6.6.1975)

Der Glasbildner ( $\text{SiO}_2$ ) wurde der 1 WW-Lösung entweder als Aerosil (amorphes  $\text{SiO}_2$ ) oder als Celite (Diatomeenerde aus den Schalen von Kieselalgen) zugeführt.

Aerosil ergab sehr feinkörniges Kalzinat. Celite führte aufgrund seiner gröberen Struktur (20-30  $\mu\text{m}$ ) zu grobkörnigem, rieselfähigem Kalzinat. Die grobe Ausgangskörnung des Celites kann allerdings durch mechanische Einwirkungen leicht zerstört werden (z.B. beim Einmischen in die 1 WW-Lösung oder beim Versprühen im Turm).

Durch Auszählen unter dem Mikroskop wurde eine Korngrößenbestimmung versucht. Es ließ sich aber keine einschichtige Probe herstellen, da die unregelmäßig geformten Partikel Agglomerate bildeten.

#### IV. Ermittlung des optimalen Kerzentyps

Die Filterkerzen wurden in mehrstündigen Versuchen kontinuierlich mit Kalzinat beaufschlagt, um die Abhängigkeit zwischen Kalzinatbelegung und Druckverlust zu ermitteln.

Vergleich zwischen VERA-Versuchsanlage und Filterkerzenstand:

	VERA-Versuchs- Anlage (16 Fil- terkerzen)	Filterteststand
spezifischer Luft- bzw. Dampfdurchsatz	$\dot{V}$ 318 m <sup>3</sup> /h·m <sup>2</sup>	318 m <sup>3</sup> /h·m <sup>2</sup>
spezifische Kalzinat- beladung	$\dot{m}$ 1,37 kg/h·m <sup>2</sup>	1,37 kg/h·m <sup>2</sup>
Geschwindigkeit unter- halb des Filters	w <sub>1</sub> 0,96 m/s	0,45 m/s
Geschwindigkeit im Ringspalt	w <sub>2</sub> 1,14 m/s	0,52 m/s

Die wesentlichen Parameter  $\dot{V}$  und  $\dot{m}$  sind in beiden Anlagen identisch, während die Geschwindigkeit unterhalb des Filters und im Ringspalt im Filterstand kleiner sind, da diese Größen durch Umbauten variiert werden sollten.

#### IV. 1. Druckverluste

Diagramm 1 zeigt die Durchströmungskennlinien der jungfräulichen Kerzen. [Druckverlust als Funktion des Luftdurchsatzes  $\Delta p = f(\dot{V})$ ].

Mit dem Gebläse wurden maximal  $75 \text{ m}^3/\text{h}$  (entsprechend  $520 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ ) erreicht. Im Vergleich dazu beträgt der auf die Kerzengröße umgerechnete VERA-Durchsatz  $46 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Der Vergleich zwischen Kerzen des gleichen Typs zeigt, daß mit wachsender Filterfeinheit die Druckverluste ansteigen. Der Vergleich zwischen den Kerzentypen zeigt, daß Faservlies-Kerzen geringere Druckverluste haben als Sinterkorn-Kerzen (Tabelle 2).

Im ausgemessenen Arbeitsbereich sind die Durchströmungskennlinien linear. Dieser lineare Arbeitsbereich sollte eingehalten werden, damit ein zu hoher Druckverlust vermieden wird. Der geringe Druckverlust der Faservlieskerzen und die Linearität auch bei höheren Durchsätzen gaben Aufschluß, daß bei Verwendung dieses Typs die in der VERA benötigte Anzahl von Kerzen reduziert werden kann. Dieses konnte auch später bestätigt werden, als mit gutem Erfolg nur 8 der Faservlieskerzen statt der vorher verwendeten 16 Filterkerzen in der VERA betrieben wurden. Allerdings müssen hierbei wegen des dünnen Materials die Korrosionsprobleme stärker betrachtet werden.

Diagramm 2 zeigt die Beladungskennlinien der Filterkerzen [Druckverlust als Funktion der zugeführten Kalzinatmenge  $\Delta p = f(\dot{m})$ ]. Der Kerzentyp beeinflusst im starken Maße die Höhe des Druckverlustes, während der Druckverlust durch die eigentliche Beladung mit Kalzinat vom Kerzentyp nahezu unabhängig ist.

Nach einer Beladungszeit von 7 Stunden waren insgesamt 1400 g Kalzinat zugeführt worden. Hiervon befanden sich zwischen 71 o/o und 86 o/o auf der Filterkerze. Die Hauptmenge hatte sich auf dem unteren Kerzendrittel als loser Flaum abgesetzt. Die Beladung war keulenförmig. An ihrer dicksten Stelle betrug sie 40 mm.

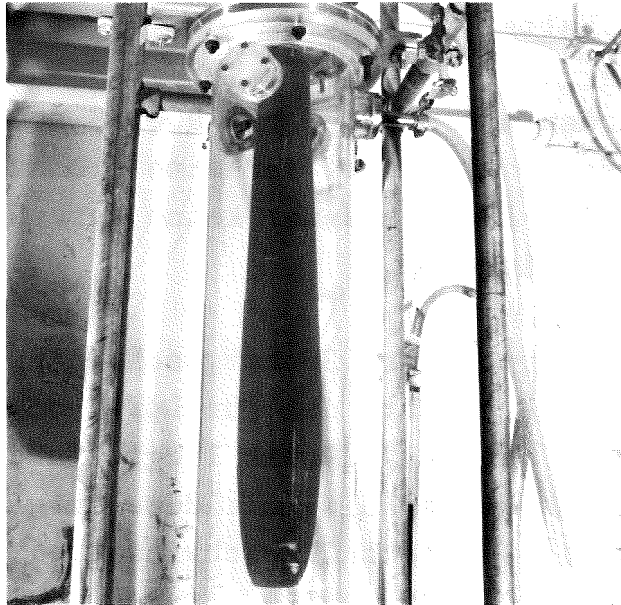


Bild 2: Filterkerze nach einer Beladungszeit von 7 Stunden

Der Rückgang des Luftdurchsatzes in Diagramm 2 ist in erster Linie von der zugeführten Kalzinatmenge abhängig und weniger vom Kerzentyp. Bei Verwendung von Aerosil, das bis Anfang 1975 in der VERA eingesetzt wurde, entsteht ein puderförmiges Kalzinat. Versuche mit dem Kalzinattyp LRW/1C-Aerosil (vom 5.4.1975) haben gezeigt, daß die Druckverluste verhältnismäßig schnell ansteigen und die Rückblasfähigkeit schlechter ist. Außerdem ist es nicht rieselfähig und neigt stärker zu Ablagerungen als Kalzinat auf Celite-Basis.

Die Versuche zur Bestimmung des Kerzentyps wurden mit dem Kalzinattyp LRW/1C-Celite (vom 14.5.1975) durchgeführt.

Bei einem Versuch mit der 5  $\mu\text{m}$ -Kerze aus spratzigem Sinterkorn zeigte sich, daß hohe Luftfeuchtigkeit zum Agglomerieren der Kalzinatpartikel führt und nur noch ein geringer Anteil der zugeführten Kalzinatmenge an die Filterkerzen gelangt. Dies führt dazu, daß der Druckverlust bei Beladung mit feuchtem Kalzinat langsamer ansteigt als bei Beladung mit trockenem Kalzinat. In Diagramm 4 sind die Beladungskennlinien der 5  $\mu\text{m}$ -Kerze für trockenes und feuchtes Kalzinat dargestellt.

#### IV. 2. Rückblasverhalten

Die Filterkerzen wurden mit  $p = 2,7$  bar über 3 sec. mit Luft rückgeblasen. Es zeigte sich, daß eine Erhöhung des Rückblasdrucks oder der Rückblasdauer keine Vergrößerung des Rückblaseffektes bringt.

Bei optimalem Rückblasdruck wird Höchstgeschwindigkeit bei gerichtetem Luftstrahl erreicht, der für Luft von  $20^{\circ}\text{C}$  bei einem kritischen Druck von ca.  $1,9$  bar liegt. In der VERA-Anlage ist die Rückblasmündung als Lavaldüse ausgebildet, wodurch am Düsenaustritt Überschallgeschwindigkeit erreicht wird.

Gegenüberstellung der Rückblasdaten der VERA-Versuchsanlage und des Filterteststandes:

	VERA-Versuchs- Anlage	Filterteststand
Düsendurchmesser	4,5 mm	6 mm
Rückblasmedium	Dampf $400^{\circ}\text{C}$ , 8 bar	Luft $20^{\circ}\text{C}$ , 1,89 bar
Strahlgeschwin- digkeit	925 m/s	305 m/s
Ausströmtemperatur	$180^{\circ}\text{C}$ , 1 bar	$20^{\circ}\text{C}$ , 1 bar
ausströmende Masse	$1,55 \cdot 10^{-2}$ kg/s	$10,8 \cdot 10^{-2}$ kg/s
ausströmendes Volumen	$3,1 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /s ( $180^{\circ}\text{C}$ , 1 bar)	$9,3 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /s ( $20^{\circ}\text{C}$ , 1 bar)
kinetische Energie	0,7 kpm/s	0,6 kpm/s
Strahlstoßkraft gegen ebene Wand	1,5 kp	3,4 kp

Im Vergleich der Rückblasdaten hat der Filterteststand wegen der höheren Strahlenstoßkraft - diese Größen wurden rechnerisch bestimmt - einen besseren Rückblaseffekt als die VERA-Anlage.

Damit bessere Ergebnisse erzielt werden, müßten vor allem der Querschnitt der Rückblasdüse vergrößert werden.

Im Filterstand war nach dem Rückblasen die Kerzenoberfläche größtenteils metallisch blank, während in der VERA-Anlage die Kerzen mit einer Restschicht behaftet waren. Dieser Unterschied ist jedoch nicht allein auf das bessere Rückblasverhalten des Filterstandes zurückzuführen, sondern kann auch in der niedrigen Temperatur - und damit verbundenen anderen Oberflächeneigenschaften - begründet sein.

Die geringen Haftkräfte des Kalzinats an der Filteroberfläche kamen auch dadurch zum Ausdruck, daß nach Abstellen des Sauggebläses das Kalzinat teilweise schon von selbst abfiel. Auch konnte durch einen kurzen Schlag gegen die Versuchsanordnung nahezu die gesamte Belegung abgeworfen werden.

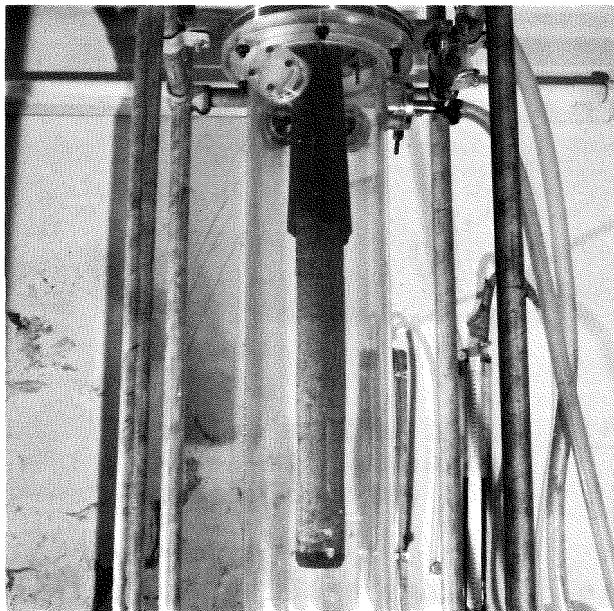


Bild 3: Filterkerze nach Abstellen des Sauggebläses

Die Faservlieskerze hatte nach dem Rückblasen wieder nahezu den Druckverlust der neuen Kerze. Alle anderen Kerzentypen zeigten nach dem Rückblasen größere Druckverluste, was auf eine Restbelegung hinweist (Tabelle 2).

Die mit feuchtem Kalzinat belegte 5  $\mu\text{m}$ -Kerze aus spratzigem Korn konnte weder durch Klopfen noch durch Rückblasen völlig gereinigt werden. Die Kerze war von einer 2 mm dicken Kalzinschicht überzogen. Diese Schicht war von kraterförmigen Vertiefungen durchsetzt, an denen das Kalzinat bis auf die Kerzenoberfläche abgeplatzt war. An diesen Stellen befanden sich wahrscheinlich größere, freie Poren, durch die die Rückblasluft ausströmen konnte. Der Druckverlust war nach dem Rückblasen um 6 % größer als der Druckverlust der jungfräulichen Kerze (Tabelle 2).

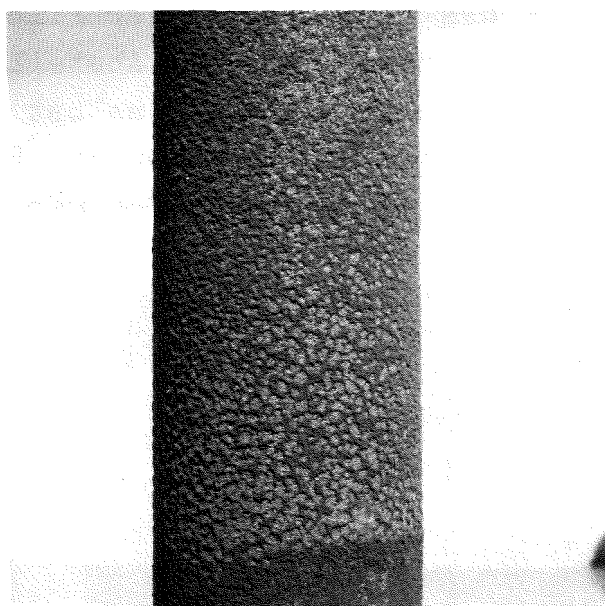


Bild 4: Mit feuchtem Kalzinat beladene 5  $\mu\text{m}$ -Kerze nach dem Rückblasen.

In Skizze 3 sind die Strömungsverhältnisse dargestellt, welche beim Ansaugen bzw. Rückblasen im Filterteststand und in der Technikumsanlage bestehen. Im Teststand gelangt die beim Rückblasen aus der Kerze strömende Luft über die Gebläsesaugleitung in den Kopf des Turmes und wird durch die Injektorwirkung der Rückblasvorrichtung wieder in die Kerze eingeblasen. In der Filtereinheit der VERA-Anlage mit mehreren Filterkerzen wird der Rückblasdampf über die Kerzen, die z.Zt. nicht



rückgeblasen werden, in den Kopfteil geleitet und ebenfalls wieder eingeblasen. Das bedeutet, daß der Rückblasdampf im Kreis gefahren wird.

#### V. Ermittlung von Konstruktionsdaten

Da sich im VERA-Prozeß Ablagerungen am Konus unterhalb der Filter bildeten, wurde nach alternativen Kalzinatzuführungen gesucht. Zum besseren Verständnis der Strömungsverhältnisse und Abscheidungsgraden bei verschiedenen Kalzinatzuführungen wurden erste Voruntersuchungen am Filterstand durchgeführt. Je nach Gestalt der Zuführung wurden unterschiedliche Mengen an die Filterkerzen gefördert (zwischen 17 0/o und 74 0/o der zugeführten Menge). Diagramm 5 zeigt die Beladungskennlinien für verschiedene Kalzinatzuführungen.

Bei der Transportrohrzuführung als einfacher Krümmer nach unten (Diagramm 5, Typ 1), traf der Luftstrahl mit 26,2 m/s auf die Bodenplatte des Sammelgefäßes und verursachte einen festverkrusteten Aufprallrückstand von 2 mm Stärke (Skizze 4). Auf der Bodenplatte wurde der Luftstrahl umgelenkt und strömte mit 0,45 m/s an die Filterkerze. Wegen der hohen Turbulenz im Sammelgefäß konnten sich nur die groben Partikel absetzen (26 0/o), während der Hauptanteil an die Kerze gelangte (74 0/o). Die Kerzenbelegung war keulenförmig, mit einer maximalen Belegungsdicke von 40 mm auf dem unteren Kerzendrittel. Die Filterkerze wurde parallel zu ihrer Achse angeströmt.

Mit einer Abweiserkappe (Diagramm 5, Typ 2) unter dem Transportrohraustritt wurde verhindert, daß der Luftstrahl auf die Bodenplatte trifft. Im Sammelgefäß bildete sich eine strömungsberuhigte Zone, und 65 0/o des zugeführten Kalzinats konnte sich absetzen. Die Form der Kerzenbelegung und das Strömungsverhalten an der Kerze entsprach etwa der Ausführung ohne Abweiserkappe.

Durch tangenciales Kalzinateinführen (Diagramm 5, Typ 3) wurde eine Entmischung von Luft und Kalzinat erreicht, was zu einem aufsteigenden Luftwirbel und einem absteigenden Kalzinatwirbel führte. Die Kerze wurde in diesem Fall nur noch mit dem Feinanteil beaufschlagt, den die zirkulierende Luftströmung mit sich führte (ca. 21 ‰). Es dauerte einige Zeit, bis sich diese Partikel an der Kerze absetzen konnten. Die Kerze war gleichmäßig mit Kalzinat belegt.

Die beste Vorabscheidung brachte ein nach unter geöffneter Konus mit einem tangentialen Eintritt (Diagramm 5, Typ 4). Hierbei wurden 83 ‰ ins Sammelgefäß geleitet, und nur noch 17 ‰ gelangten an die Filterkerze (Skizze 4).

Aus Diagramm 5 geht hervor, daß sich die Druckverluste für die verschiedenen Kalzinatezuführungen nicht stark unterscheiden, obwohl sehr unterschiedliche Mengen an der Kerze abgeschieden wurden. Für den Druckverlust dürfte daher hauptsächlich der Feinanteil verantwortlich sein, der ja in jedem Fall an die Kerze gelangt. In allen Fällen wurde ein ähnliches Rückblasverhalten beobachtet; die Kerzen waren metallisch blank, mit nur geringer Restbelegung.

Um beim Rückblasen eine gegenseitige Beeinflussung der Filterkerzen zu vermeiden, soll jede Kerze in einem separaten Hüllrohr stecken. Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Hüllrohrdurchmessers soll zeigen, welchen Einfluß das Strömungsverhalten im Ringspalt zwischen Kerze und Hüllrohr auf den Aufbau der Kerzenbelegung hat. Die Untersuchungen zur Optimierung des Hüllrohrdurchmessers werden Anfang 1976 abgeschlossen.

Tabelle 1:

Kerzentyp	Filterfeinheit [µm]	Wandstärke [mm]	spezif. Durchströmbarkeit lam. $\alpha$ [m <sup>2</sup> ]	spezif. Durchströmbarkeit turb. $\beta$ [m <sup>2</sup> ]	Werkstoff Nr.	Gewicht [kg]	Preis [DM]
Faservlies	8	0,6	$10 \cdot 10^{-12}$	$25 \cdot 10^{-9}$	1.4306	0,986	280,-
Faservlies	25	1,5	$90 \cdot 10^{-12}$	$30 \cdot 10^{-9}$	1.4306	1,034	265,-
spratziges Sinterkorn	5	3	$5 \cdot 10^{-12}$	-	1.4404	2,76	235,-
spratziges Sinterkorn	15	3	-	-	1.4404	2,42	235,-
spratziges Sinterkorn	25	3	-	-	1.4404	2,02	235,-
knolliges Sinterkorn	25	3	-	-	1.4404	3,34	265,-

Alle Filterkerzen: Durchmesser 70 mm  
 Länge 750 mm  
 Filterfläche  $0,1443 \text{ m}^2$

untersuchte Filterkerzen-Typen

Hersteller: Sintermetallwerk Krebsöge GmbH  
 5608 Krebsöge (Rhld)

Tabelle 2:

Kerzentyp	$\Delta p$ der jungfr.Kerze bei $v = 46 \text{ m}^3/\text{h}$ [mmWS]	$\Delta p$ je $10 \text{ m}^3/\text{h}$ Luftdurchsatz [mmWS]	$\Delta p$ je 100 g zugeführtes Kalzinat [g]	Kalzinat auf der Kerze [g]	Kalzinat auf der Bodenplatte [g]
Faservlies 8 $\mu\text{m}$	42	12	11	1252 (86 o/o)	218 (14 o/o)
Faservlies 25 $\mu\text{m}$	36	10	15	1052 (88 o/o)	140 (12 o/o)
spratziges Korn 5 $\mu\text{m}$	160	36	12	1292 (80 o/o)	319 (20 o/o)
spratziges Korn 5 $\mu\text{m}$ *)	160	36	4	400 (31 o/o)	871 (69 o/o)
spratziges Korn 15 $\mu\text{m}$	78	20	28	1062 (86 o/o)	177 (14 o/o)
spratziges Korn 25 $\mu\text{m}$	65	17	13	1052 (87 o/o)	156 (13 o/o)
knolliges Korn 25 $\mu\text{m}$	326 (bei $v = 41,3 \text{ m}^3/\text{h}$ )	78	5	1159 (71 o/o)	459 (29 o/o)

\*) Kerze wurde mit feuchtem Kalzinat beaufschlagt.

Zusammenfassung der gemessenen Daten

Versuchsaufbau nach Skizze 1

Versuchskalzinat: LWR/10-3Celite 545 (vom 14.5.1975).

-Fortsetzung-

110

Tabelle 2: - Fortsetzung -

Kerzentyp	Kalzinats- Gewichtszuwachs durch Feuchtigkeit [g]	Kerzenoberfläche durch Rückblasen	Restbelag nach Rückblasen [g]	$\Delta p$ nach Rückblasen bei $v = 46 \text{ m}^3/\text{h}$ [mmWS]
Faservlies 8 $\mu\text{m}$	60 (4 o/o)	metall. blank	ca. 1	ca. 42
Faservlies 25 $\mu\text{m}$	9 (1 o/o)	metall. blank	2	" 36
spratziges Korn 5 $\mu\text{m}$	27 (2 o/o)	metall. blank	3	166 (+ 4 o/o)
spratziges Korn 5 $\mu\text{m}$ *)	93 (8 o/o)	2 mm Belag	8	170 (+ 6 o/o)
spratziges Korn 15 $\mu\text{m}$	51 (4 o/o)	metall. blank	10	81 (+ 4 o/o)
spratziges Korn 25 $\mu\text{m}$	20 (2 o/o)	metall. blank	8	69 (6 o/o)
knolliges Korn 25 $\mu\text{m}$	34 (2 o/o)	metall. blank	2	349 (+ 7 o/o) (bei $v = 41,3 \text{ m}^3/\text{h}$ )

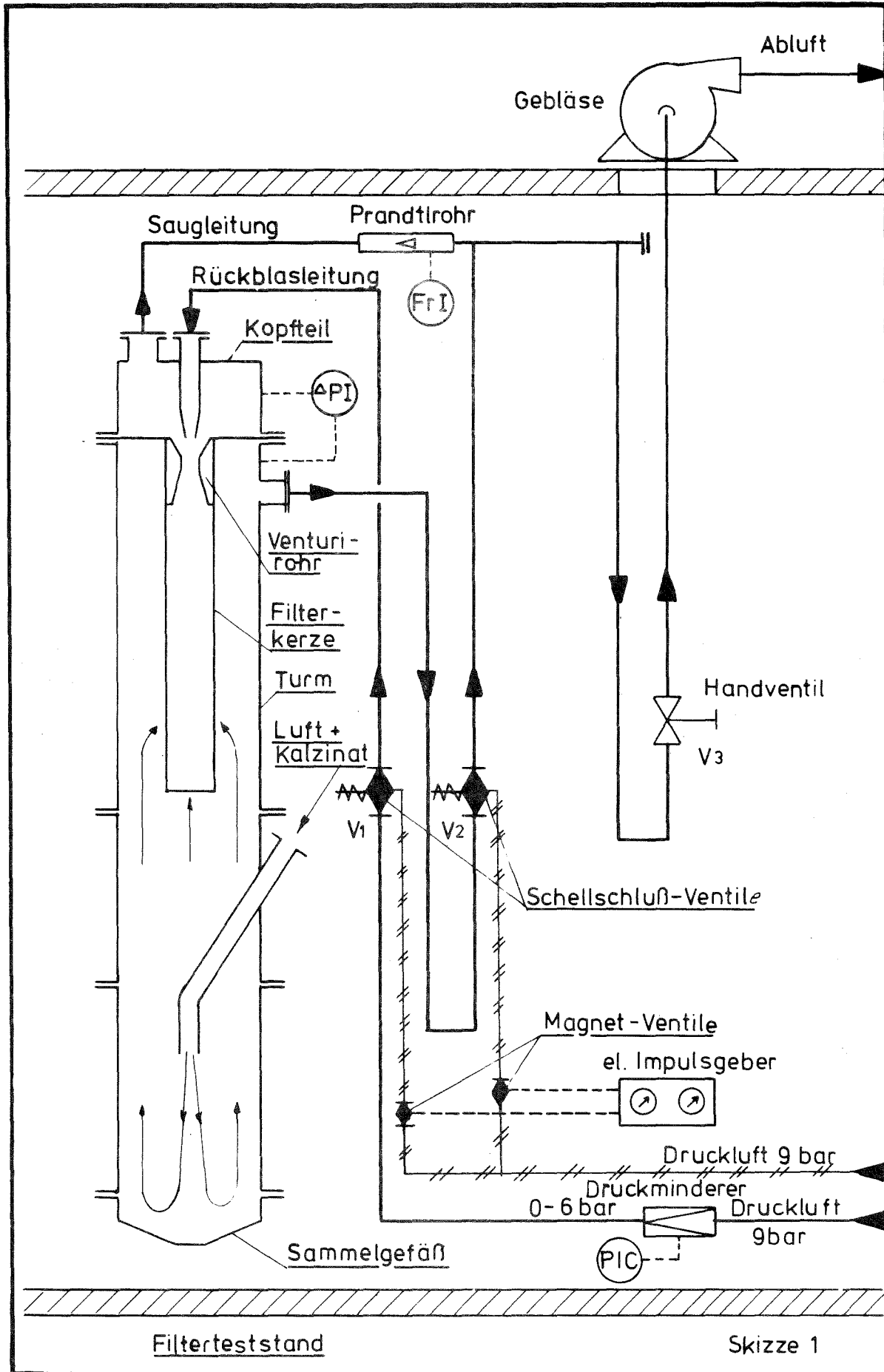
\*) Kerze wurde mit feuchtem Kalzinat beaufschlagt.

Zusammenfassung der gemessenen Daten

Versuchsaufbau nach Skizze 1

Versuchskalzinat: LWR/1C-3 Celite 545 (vom 14.5.1975).

I  
N  
I

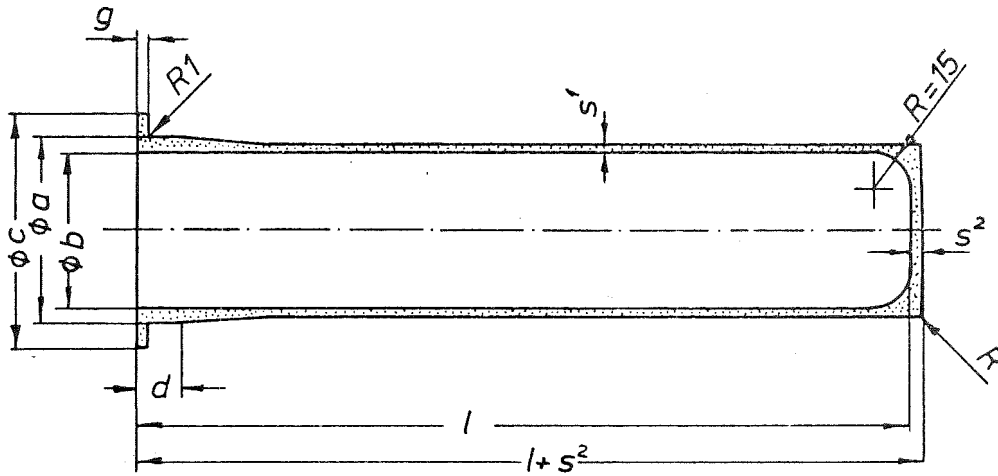


Filterteststand

Skizze 1

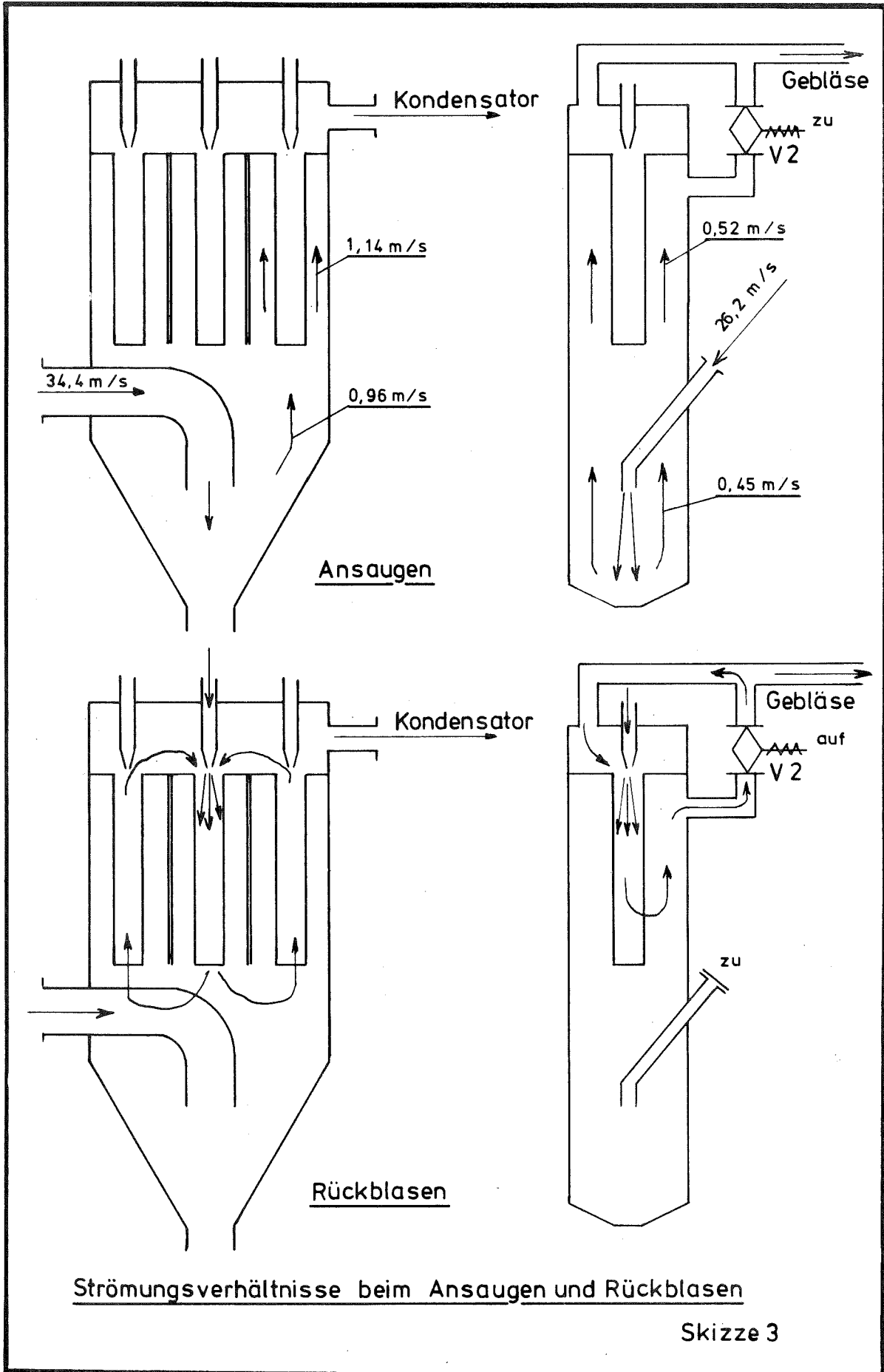
Filterkerze ( nahtlos) mit angepreßtem Bund

Skizze 2

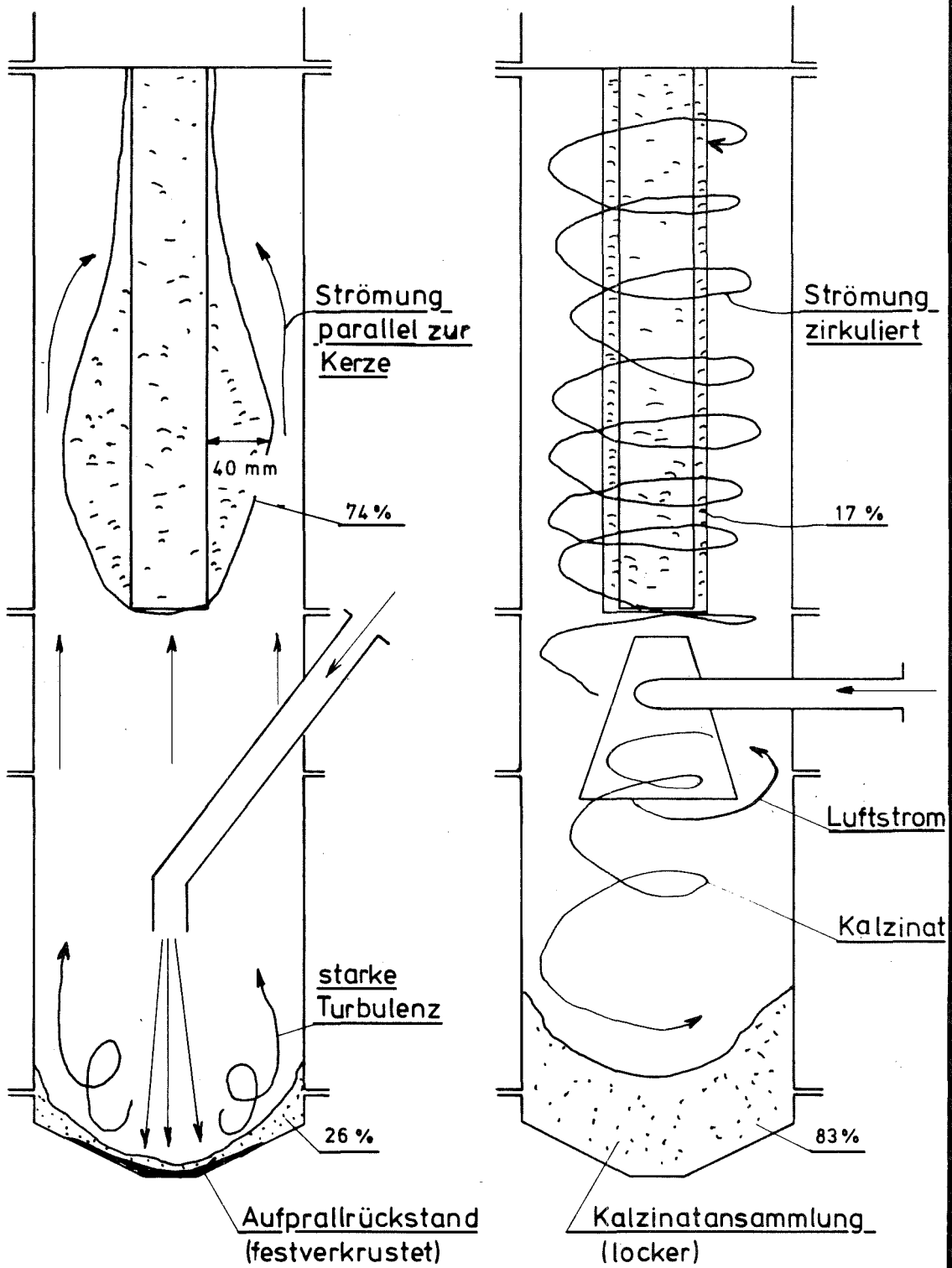


a	b	c	d	g	l	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	Filterfläche cm <sup>2</sup>	Werkzeug- Nr.
50	40	68	15	4	110	3	4	151	09109/1
"	"	"	"	"	200	"	"	264	/2
"	"	"	"	"	300	"	"	388	/3
"	"	"	"	"	400	"	"	512	/4
"	"	"	"	"	500	"	"	640	/5
"	"	"	"	"	600	"	"	766	/6
"	"	"	"	"	750	"	"	954	/7,5
"	"	"	"	"	850	"	"	1078	/8,5
"	"	"	"	"	1000	"	"	1268	/10
70	60	88	15	6	110	3	4	235	09115/1
"	"	"	"	"	200	"	"	405	/2
"	"	"	"	"	300	"	"	593	/3
"	"	"	"	"	400	"	"	782	/4
"	"	"	"	"	500	"	"	970	/5
"	"	"	"	"	600	"	"	1160	/6
"	"	"	"	"	750	"	"	1443	/7,5
"	"	"	"	"	950	"	"	1818	09119/9,5
"	"	"	"	"	1000	"	"	1913	09115/10
90	80	108	20	8	110	3	4	326	09123/1
"	"	"	"	"	200	"	"	552	/2
"	"	"	"	"	300	"	"	804	/3
"	"	"	"	"	400	"	"	1054	/4
"	"	"	"	"	500	"	"	1305	/5
"	"	"	"	"	750	"	"	1935	/7,5
"	"	"	"	"	1000	"	"	2563	/10

Sintermetallwerk Krebsöge GmbH. Krebsöge/Rhld.

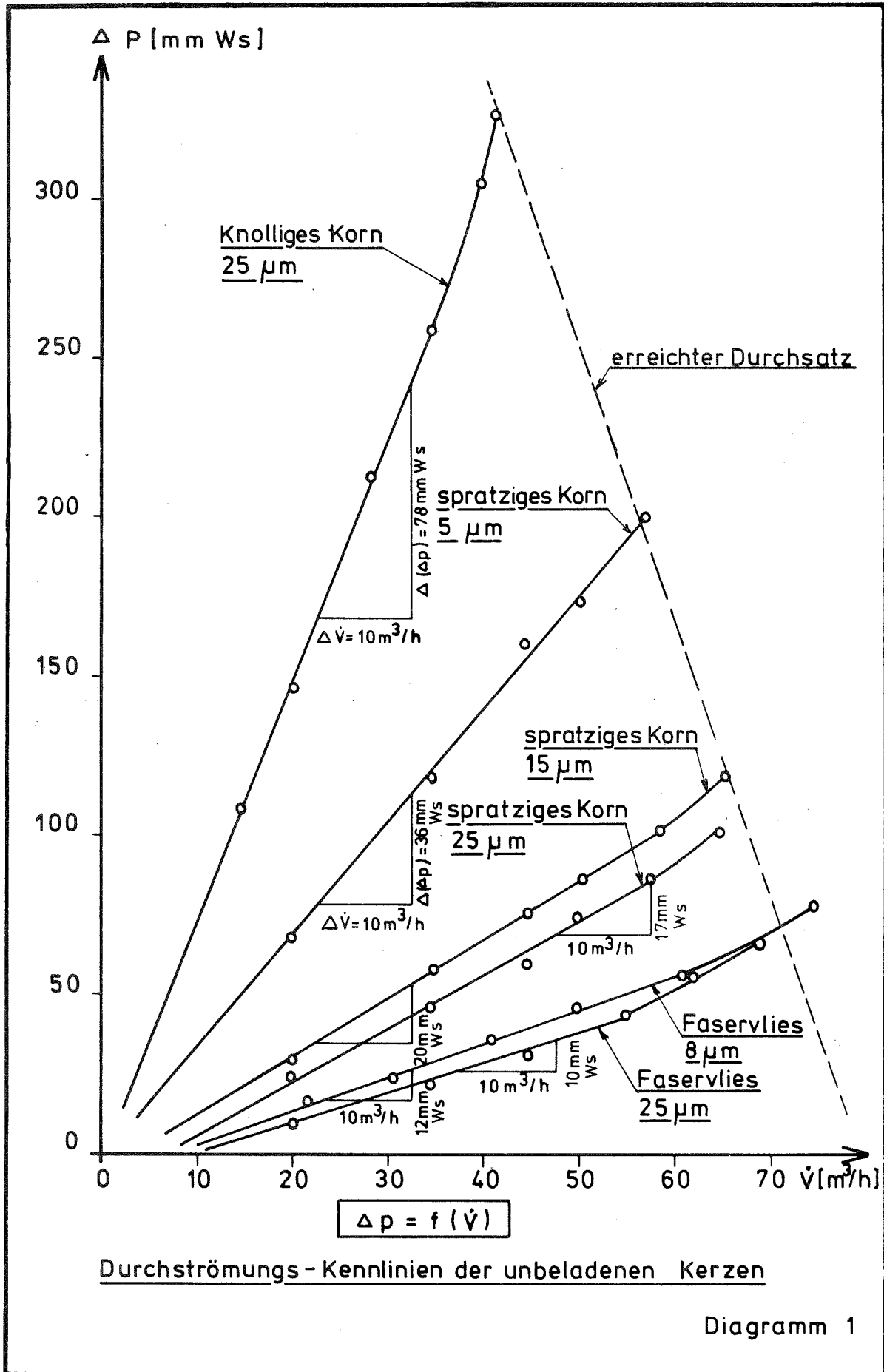


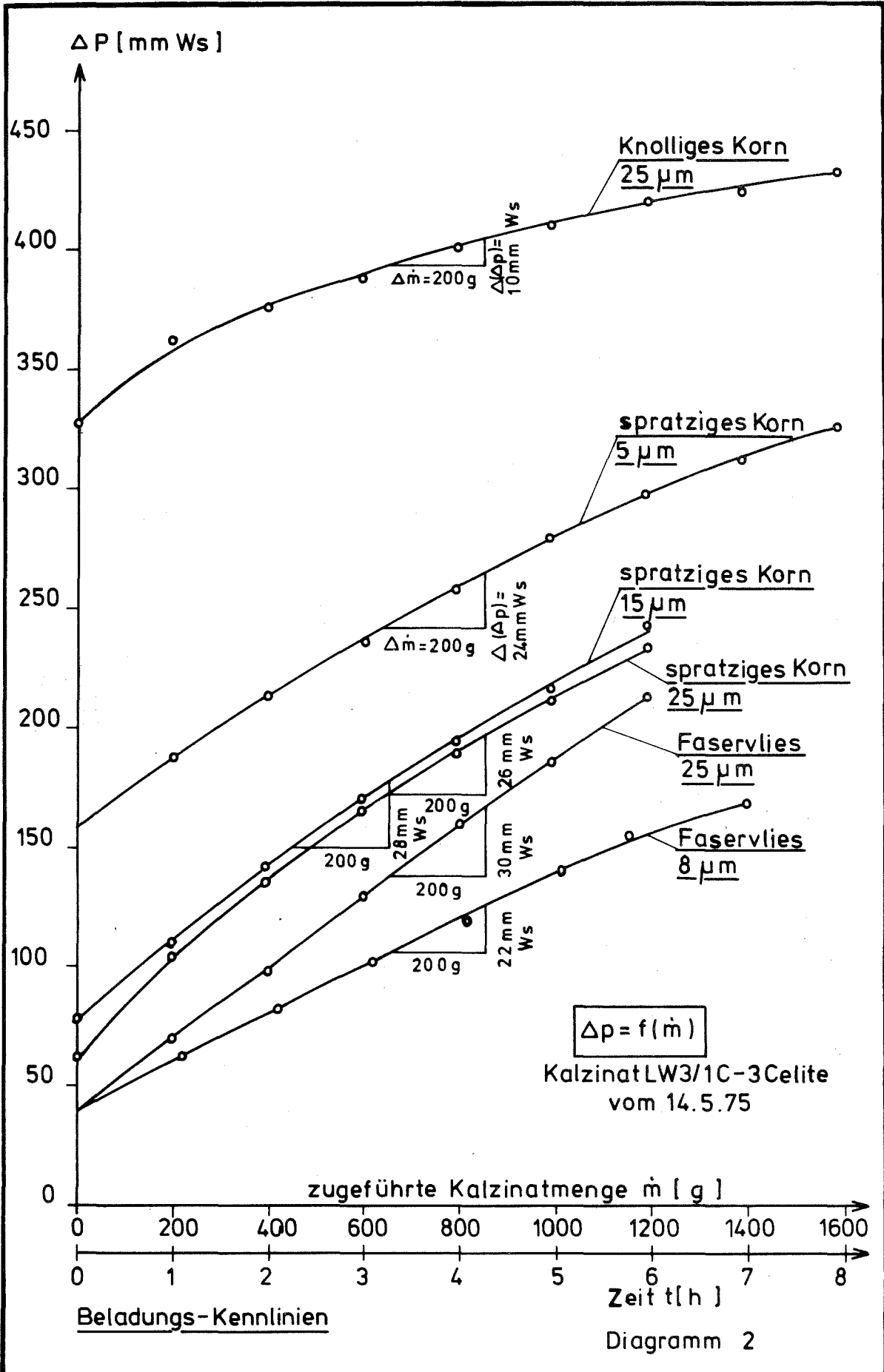


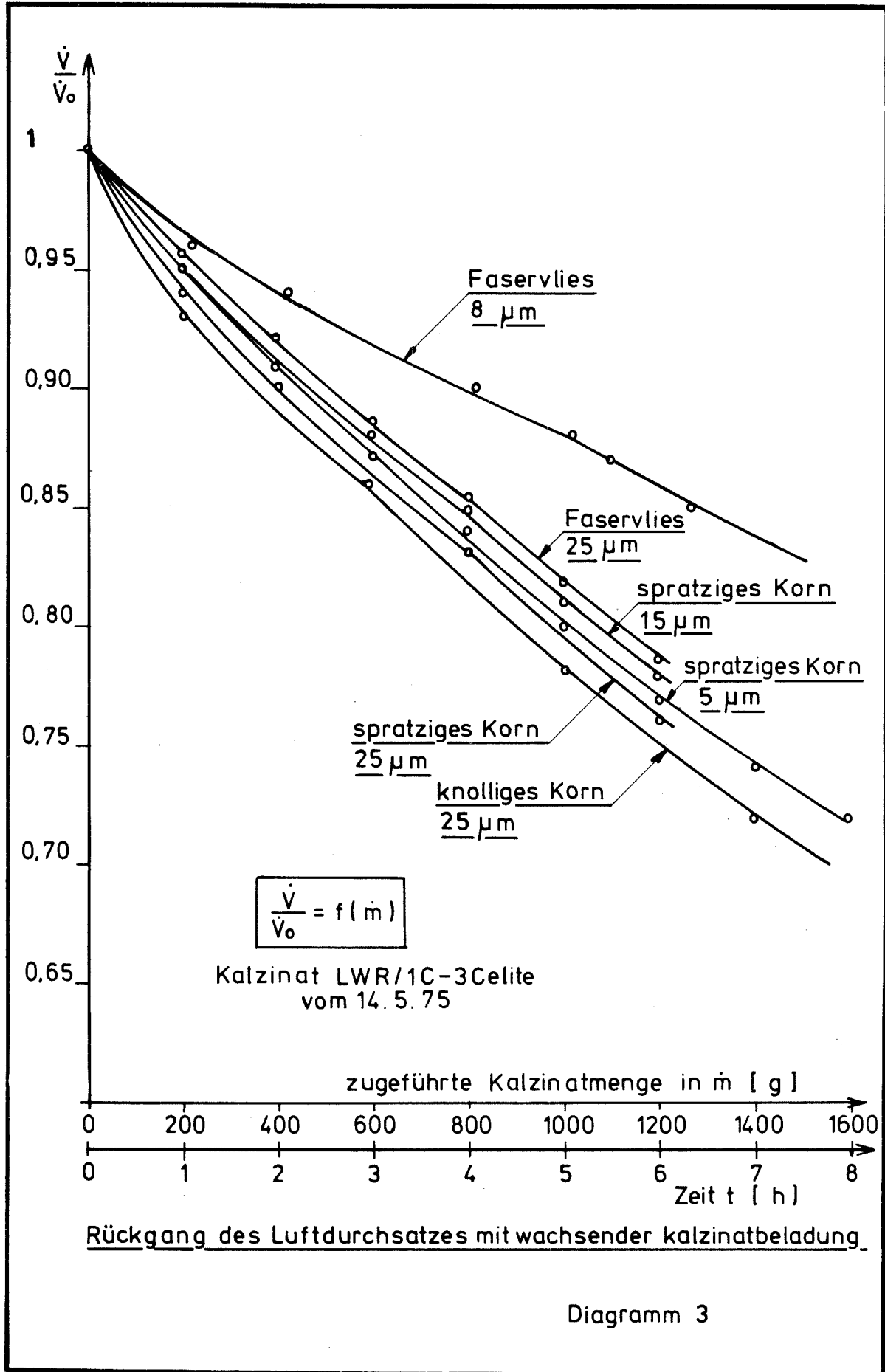


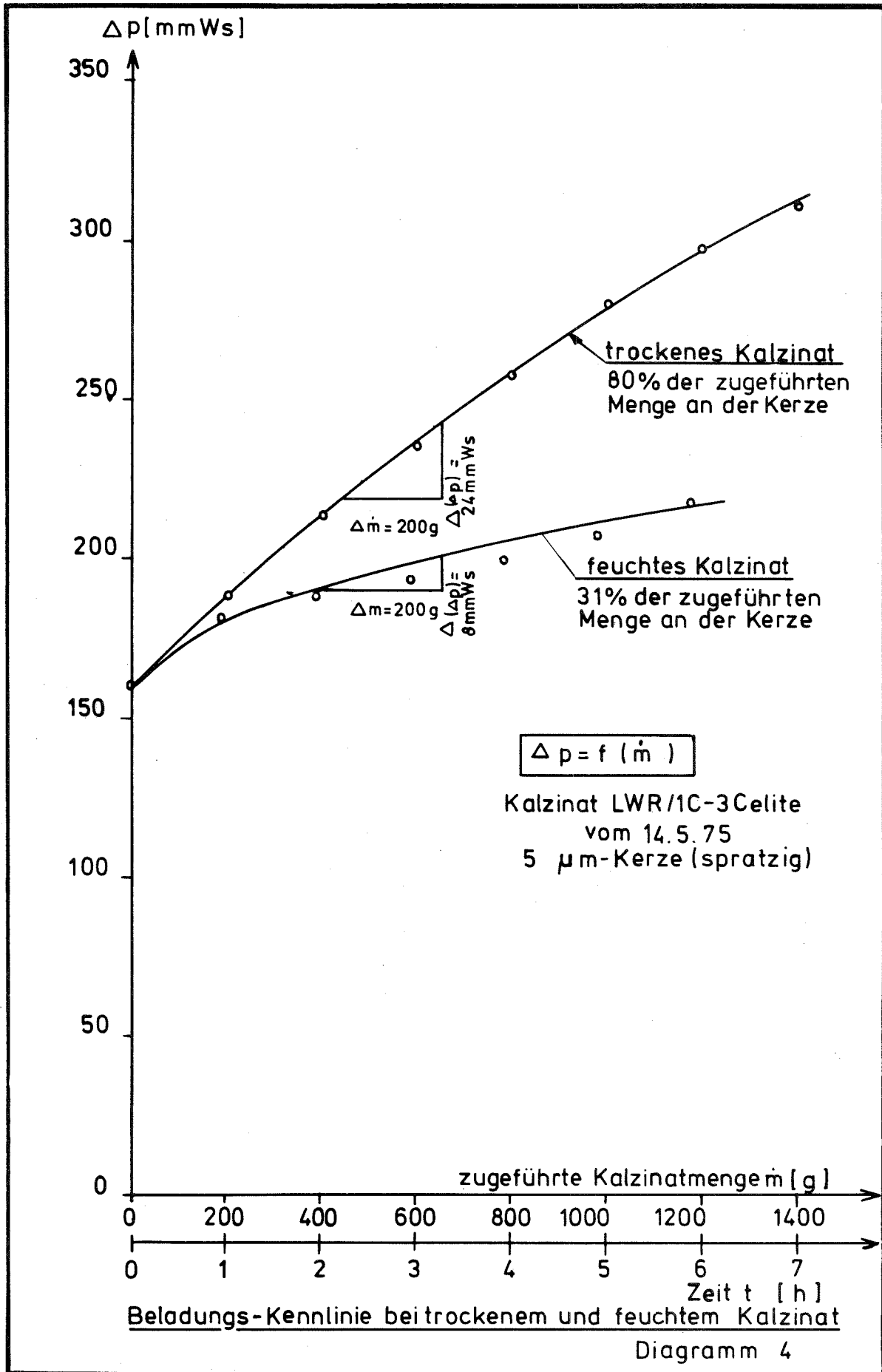
Vergleich zwischen zentraler und radialer Kalzinateinführung

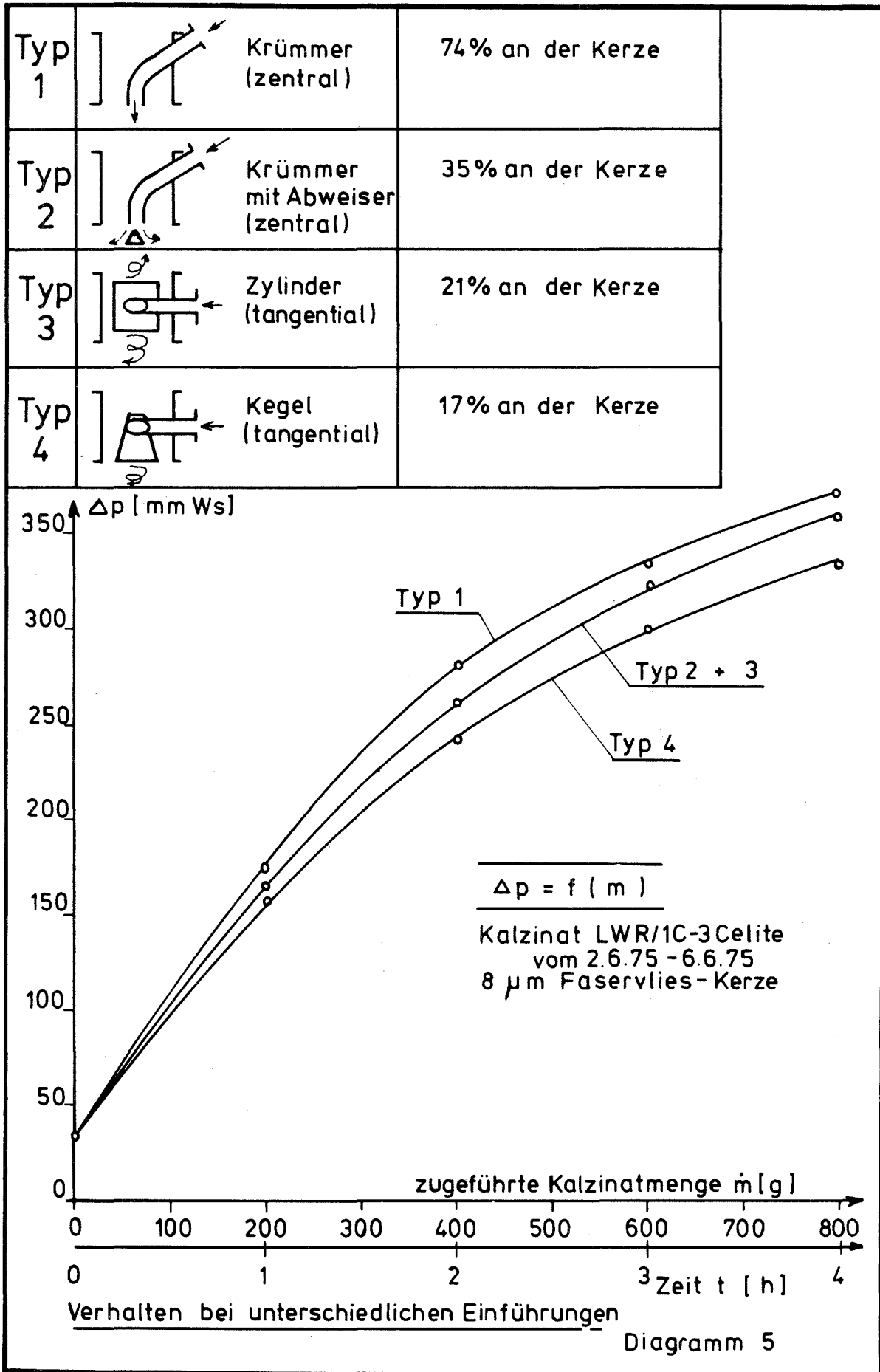
Skizze 4











## Erschmelzung von Borosilikatglasblöcken in einer elektrodenerbeizten keramischen Schmelzanlage

S. Weisenburger, K. Weiß

### Zusammenfassung

In einer mittels Molybdänelektroden direkt beheizten Glasschmelzanlage, bei der die Schmelzwanne aus gemauerten Keramik-Steinen besteht, wurden Schmelzversuche mit dem im VERA-Verfahren verwendeten Borosilikatglas durchgeführt. Ziel der Versuche war, die Auslegungsdaten für eine in das VERA-Verfahren zu integrierende Anlage zu erhalten und das Einschmelzverhalten sowie die Einschmelzkinetik des Kalzinats kennenzulernen.

Die Schmelzanlage wird beschrieben und die in 5 Versuchstagen gemachten Erfahrungen mitgeteilt. Einschmelzgeschwindigkeiten des Feststoffes bei verschiedenen Aufgabeearten (als Kalzinat, als Mischung aus Kalzinat und Glasfrittenmehl sowie als Kalzinatschlamm) werden angegeben.

### 1. Einleitung

Bei den Verfestigungsverfahren für hochradioaktive Abfall-Lösungen (HAW) ist für die Einbettung des pulverförmigen Trockenrückstandes in eine Glasmatrix eine Schmelzstufe erforderlich, die hohe Anforderungen hinsichtlich Funktionssicherheit und Standzeit erfüllen muß. Bisher standen für diesen Zweck vor allem induktionsbeheizte Metalltiegel aus hochkorrosionsbeständigen Materialien wie Inconel 600 im Vordergrund. Tabelle 1 gibt eine kurze Charakterisierung der in verschiedenen Forschungszentren angewendeten Schmelzverfahren. Die Erfahrungen mit Inconel-Metallschmelztiegeln

haben gezeigt, daß bei Schmelztemperaturen von  $1100^{\circ}\text{C}$  die Betriebszeit aus Korrosionsgründen auf rund 1000 h begrenzt ist. Bei Erschmelzung von Phosphatglas kommt aus denselben Gründen sogar nur Platin als Tiegelmateriale in Betracht. Teilweise werden auch Tongraphit-Tiegel verwendet, die jedoch oberhalb  $500^{\circ}\text{C}$  eine aufwendige Schutzgasspülung erfordern, um Oxidation der Außenwand des Tiegels zu verhindern.

An vielen Stellen geht daher neuerdings die Entwicklung in Richtung auf keramische Tiegelmateriale für die Schmelzstufe. Dabei stehen speziell entwickelte Materialie auf Zirkonsilikatbasis im Vordergrund [1]. Solche Materialie ermöglichen Schmelztemperaturen von  $1300-1400^{\circ}\text{C}$  und eine Standzeit von 2-3 Jahren selbst für alkalische Borosilikat-Schmelzen, wie sie meist in HAW-Verfestigungsverfahren verwendet werden. Als Heizungsarten für Keramikschnmelzstufen kommen direkte induktive Hochfrequenzheizung ( $100-1000\text{ kHz}$ ) und Elektrodenheizung in Betracht. Kennzeichnend für die Keramik-Schnmelzstufe ist, daß die Wärmezeugung direkt im Schnmelzgut stattfindet. Bei mit Mittelfrequenzen von  $1000-10000\text{ Hz}$  induktionsgeheizten Metalltiegeln mit hoher elektrischer Leitfähigkeit wird dagegen die Wärme zu  $90\%$  in der Tiegelwandung erzeugt und erst über Wärmeleitung in die Schnmelze eingeleitet.

Die in Tabelle 1 aufgeführte Keramikschnmelzstufe vom Zentrum Marcoule, Frankreich, arbeitet mit induktiver Hochfrequenz-Heizung ( $200\text{ kHz}$ ) der Glasschnmelze bei Temperaturen bis  $1400^{\circ}\text{C}$ . In Hanford, USA, ist seit Januar 1975 eine mit Inconel-Elektroden beheizte keramische Schnmelzwanne auf Basis Chromoxid in Betrieb. Eine technisch ausgereifte Konzeption einer keramischen Schnmelzanlage für HAW-Verfestigungsverfahren ist jedoch sowohl in USA als auch in Frankreich noch nicht verfügbar. In der BRD bietet die Firma Sorg in Lohr/Main eine hochentwickelte Technologie auf dem Gebiet elektrodenbeheizter keramischer Glasschnmelzanlagen an. Aufgrund von im Januar 1976 durchgeführten Versuchen in einer Versuchsschnmelzanlage der Firma wurden wichtige Daten und Erfahrungen ge-



wonnen, als deren Ergebnisse eine keramische, elektrodengeheizte Schmelzstufe in das VERA-Verfahren integriert wird. Im folgenden wird über diese Versuche berichtet.

## 2. Ziel der Versuche

Die Versuche sollten zeigen, ob die Glasschmelztechnologie der Firma Sorg für das im VERA-Verfahren verwendete Borosilikatglas übernommen werden kann und ob ein Verbundbetrieb VERA Kalzinator-Keramiksammelstufe aussichtsreich erscheint. Das speziell entwickelte Borosilikatglas unterscheidet sich in seinen thermophysikalischen Eigenschaften teilweise erheblich von den sauren, hochschmelzenden Gläsern, für die die Keramik-Sammelstufe mit Molybdän-Elektrodenheizung entwickelt worden ist. Wegen der Forderung, möglichst viele Ballaststoffe in Form von Spaltprodukten aufnehmen zu können, ist das zu erschmelzende Borosilikatglas ein untypisches, alkalisches Glas, dessen Eigenschaften durch Zusätze wie Alkalisilikate, Silikarborate und Titanoxid bewußt "deformiert" sind. Der hohe Alkaligehalt des Glases z.B. setzt die Schmelztemperatur auf etwa 1000-1100°C und damit die Flüchtigkeit von Cäsium und Strontium u.a. herab auf Kosten einer erhöhten Aggressivität der Schmelze [2].

Bei den Versuchen mußte insbesondere geklärt werden, wie sich diese erhöhte Aggressivität der Schmelze auf die Molybdän-Elektroden auswirkt. Des weiteren waren im Hinblick auf den vorgesehenen Verbundbetrieb der Schmelzstufe mit dem VERA-Kalzinator zu klären:

- Die zu installierende maximale Schmelzleistung für Schmelztemperaturen von 1200 -1300°C.
- Einschmelzverhalten von kontinuierlich auf die Schmelzbadoberfläche aufgegebenem Kalzinatpulver.
- Ablagerungen im Ofenraum und deren Beseitigung durch Strahlungswärme.

- Austragung von Kalzinatpulver aus dem Ofenraum durch Strömungskräfte
- Schmelzverhalten bei Aufgabe von hochkonzentriertem Kalzinatschlamm.

### 3. Versuchsanlage und Durchführung der Versuche

#### 3.1 Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 1 schematisch skizziert. In der mit Keramik-Steinen ausgemauerten Schmelzwanne mit einer Badoberfläche von  $0,32 \text{ m}^3$  wird die Glasschmelze mittels Molybdän-Elektroden direkt beheizt. Die maximale Schmelzleistung beträgt 80 kW. Je nach Glassorte und Schmelztemperatur liegt im stationären Zustand an den Elektroden eine Spannung von 30-80 V bei Stromstärken zwischen 100-300 A. Die Schmelztemperatur wird über eine Stromregelung eingestellt und konstant gehalten.

Das Gesamtfassungsvermögen des Ofens an Glas beträgt 200 kg. Zum Anfahren der Anlage werden 100 kg Glasscherben vorgelegt, die durch die Strahlungswärme von widerstandsbeheizten Silimanitstäben auf  $700^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden (siehe Abbildung 1). Bei einer Temperatur des Glaseinsatzes von  $600^\circ\text{C}$  wird an die Molybdän-Elektroden eine Anfangsspannung von 380 V gelegt. In 5-7 Stunden erreicht man dadurch Schmelzbadtemperaturen bis  $1400^\circ\text{C}$ . Zum Abgießen der Glasschmelze ist eine mit Keramik-Steinen verschließbare Öffnung an der Ofenstirnseite vorgesehen.

#### 3.2 Versuchsdurchführung

Angefahren wurde die Anlage mit Scherben aus Borosilikatglas, das 20 % Kalzinat enthielt. Dieses Borosilikatglas war mit der VERA-Schmelzanlage (induktionsbeheizter Inconeltiegel) hergestellt worden. Das Schmelzbadniveau wurde so eingestellt, daß die obere Molybdän-Elektrode gerade mit Schmelze bedeckt

war. Nach Erreichen der Schmelztemperatur wurden die Silimanitstäbe ausgebaut, um die Kalzinataufgabe in den Ofen von oben störungsfrei durchführen zu können.

Das Kalzinat wurde durch den in Abbildung 1 gezeigten Trichter auf die Schmelzbadoberfläche aufgegeben. Es wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt; das Kalzinat wurde einmal in Pulverform durch den Trichter zugegeben und bei einer zweiten Serie wurde mit Wasser angerührter Kalzinatschlamm (Kalzinat + Glasfritte) auf die Schmelzbadoberfläche gebracht. Bei der Zugabe des Kalzinats in Pulverform wurde versucht, die Strömungskräfte des Dampfstroms im VERA-Verfahren durch Einblasen von Luft durch eine Ringdüse angenähert zu simulieren. Der Kalzinatschlamm für die zweite Versuchsreihe wurde in einem Betonmischer hergestellt. Die Konsistenz des Kalzinatschlammes kam etwa einem dünnflüssigen Zementbrei gleich (200-300 Poise). Das Mischungsverhältnis betrug 1 kg Kalzinat auf 1 l Wasser.

#### 4. Versuchsergebnisse

##### 4.1 Leistungsaufnahme des Schmelzofens

Die Borosilikatglasschmelze erwies sich bei hohen Temperaturen als so gut elektrisch leitend, daß zum Erreichen einer Schmelztemperatur von  $1300^{\circ}\text{C}$  etwa 600 Ampere bei 70 V Elektrodenspannung nötig waren (35 kW). Bei sauren, hochschmelzenden Gläsern sind nach Betriebsangaben der Firma Sorg nur etwa 10-15 kW Leistung erforderlich. Aufgrund obiger Schmelzleistungsdaten muß die in das VERA-Verfahren zu integrierende Schmelzanlage mit mindestens 50-60 kW ausgelegt werden.

##### 4.2 Versuchsergebnisse mit Kalzinatpulver

Das durch den Trichter bei 5-fachem VERA-Durchsatz von 15 kg/h gleichmäßig aufgegebene Kalzinatpulver wurde beim Auftreffen auf die  $1200^{\circ}\text{C}$  heiße Badoberfläche zu etwa 50 % durch Haftkräfte zwischen Schmelze und Kalzinatpulver festgehalten

(Abb. 2). Etwa 20 % wurden durch die Strömungskräfte der eingeblasenen Luft an die 600-800°C heißen oberen Ofenwänden geschleudert, wo sie ebenfalls haften blieben. Der Rest von 30 % des aufgegebenen Pulvers wurde aus dem Ofenraum durch Ofenöffnungen wieder ausgetragen.

Das Kalzinatpulver auf der Glasschmelze bedeckte etwa 1/4 der gesamten Badoberfläche. Es bildete sich keine zusammenhängende Kalzinatschicht aus. Das Kalzinat zerfiel in mehr oder weniger vollständig getrennte, ihre Größe zeitlich ändernde Teile. Die Einschmelzgeschwindigkeit des Kalzinats war genügend hoch, daß auch eine Erhöhung des Durchsatzes von 15 kg/h auf das 2-3-fache möglich schien. Einer experimentellen Erprobung wurden dadurch Grenzen gesetzt, daß sich bei einem erhöhten Durchsatz unverhältnismäßig hohe Austragungsquoten von Kalzinatpulver aus dem Ofenraum ergaben (50-60 %). Die der aufgegebenen Menge Kalzinat entsprechende Menge an Glasfritte (121 g Glasfritte auf 100 g Kalzinat) wurde in Abständen von 5 min diskontinuierlich in die Schmelze gegeben.

Wurde nicht Kalzinatpulver allein, sondern auch ein Gemisch aus Kalzinat und Glasfritte kontinuierlich aufgegeben, so ergab sich eine gleichmäßig dünne, vollständige Bedeckung der Schmelzbadoberfläche. Die Mischung hatte auf der Badoberfläche "Fließeigenschaften", d.h. die Tendenz, sich wie eine Flüssigkeit auf einer Oberfläche zu verteilen. Sowohl der Feststoffaustrag als auch die Beaufschlagung der oberen Ofenwänden mit Kalzinatpulver waren deutlich geringer, während die Schmelzgeschwindigkeit um den Faktor 5 höher war. Die Schmelzgeschwindigkeit bei einem solchen Gemisch ließ selbst Durchsätze von etwa 200-300 kg/h zu, was etwa dem 50-fachen VERA-Durchsatz entspricht.

#### 4.3 Versuchsergebnisse mit Kalzinatschlamm

Durch Arbeiten mit feuchtem Kalzinat kann der Staubanteil an den Filterkerzen des VERA-Kalzinators herabgedrückt werden,

sodaß die Filterkerzen im wesentlichen nur noch für eine hohe Dekontaminations-Sicherheit dienen. Die Versuche mit Kalzinatschlamm sollten klären, welche Verhältnisse sich ergeben, wenn direkt auf der  $1200^{\circ}$ - $1300^{\circ}$  heißen Badoberfläche der Restwasseranteil aus dem Kalzinat ausgetrieben wird und welche Begleiterscheinungen damit verbunden sind.

Es wurden 20 l Schlamm/h kontinuierlich über die Aufgabevorrichtung nach Abbildung 1 auf die  $1200^{\circ}\text{C}$  heiße Schmelze aufgegeben. Dies entsprach einer Feststoffbeaufschlagung von 16 kg/h. Nach 3-5 min. bildete sich eine zusammenhängende, trockene Feststoffschicht von rund  $0,1\text{ m}^2$ . Der auf diese Schicht auffallende weitere Schlamm verteilte sich gleichmäßig und wurde in 5-10 sec. entfeuchtet, indem das Wasser an der Schichtoberfläche siedete und verdampfte. Materialspritzer traten vereinzelt auf, wobei Reichweiten von 10-30 cm bei 5-10 cm Höhe vorkamen. Bei einer Feststoffschichtdicke von 3-5 cm stellte sich ein Gleichgewicht zwischen der wegschmelzenden Unterseite und der schlammbeaufschlagten Oberseite der Schicht ein. Die gesamte Badoberfläche war nur zu 30 % mit der Feststoffschicht bedeckt. Auch nach mehrstündiger kontinuierlicher Beaufschlagung mit 20 l Schlamm/h ließ sich keine größere Badbedeckung beobachten. Während der 4-stündigen Versuchszeit brach die zusammenhängende Schicht mehrmals in 6-8 gleich große Einzelstücke auseinander, die auf der Schmelze auseinander schwammen und aufschmolzen.

Die Leistungsaufnahme des Ofens während dieses Versuchs betrug bei 300 A und 53 V Elektrodenspannung rund 16 kW, wobei die Schmelzbadtemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  auf  $1120^{\circ}\text{C}$  abfiel. Nach Beendigung der kontinuierlichen Schlammaufgabe schmolz die Feststoffschicht in weniger als 5 min. vollständig auf und die Badtemperatur erreichte nach 15 min. wieder ihren Ausgangswert von  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Zur Simulation eines Störfalls wurde auf die 1200°C heiße Badoberfläche innerhalb von 3 min. 20 l Schlamm aufgegeben, was hinsichtlich der Feststoffbeaufschlagung dem 50-fachen VERA-Durchsatz entspricht. Nach 3-4 min. kam es zur Bildung einer geschlossenen, schwarz erscheinenden Feststoffoberfläche, die das Schmelzbad vollständig bedeckte und auf der das Wasser siedete und verdampfte (Abbildung 3). Nach 10 bis 12 min. war der Verdampfungsvorgang des Schlammwassers beendet, die Schichtoberfläche blieb aber noch feucht. Nach erfolgter vollständiger Trocknung nach weiteren 10 min. wurde die Schicht in Ofenwandnähe rissig und brach längs der Ofenwandberandung ab unter Zurücklassung von fest an der Ofenwand haftenden 2-4 cm breiten Randstreifen. Diese Randstreifen wurden durch die Strahlungswärme vom Schmelzbad in etwa 30 min. weggeschmolzen. Die Schicht schwamm auf der Schmelze unter allmählicher Bildung von Rißstellen, durch die deutlich sichtbar grünelbe Gase entwichen. Nach 60-70 min war die Schicht restlos eingeschmolzen. Die Temperatur der Schmelze sank während des Versuchs von 1200°C auf etwa 1000°C ab.

#### 4.4 Verhalten der Schmelzwanne und der Molybdän-Elektroden hinsichtlich Korrosion

Aus Labor-Vorversuchen mit Keramiktiegeln war bekannt, daß die Borosilikatglasschmelze im Kontakt mit dem Tiegelmateriale bei 1200-1300°C schon nach 48 h erhebliche Korrosion verursacht, indem sie an einzelnen Stellen die Mikrostruktur des Keramiktiegels zerstört. Dies ist vor allem bei Zirkonoxyd der Fall.

Die 6-tägigen Versuche mit der Keramik-Schmelzanlage der Firma Sorg zeigten, daß an den Keramiksteinen auf Basis Zirkonsilikat keine Korrosionserscheinungen auftreten und die Molybdänelektroden lediglich leicht verzundert waren. Um diese Verzunderung geringer zu halten, wird in der für das VERA-Verfahren vorgesehenen Keramik-Schmelzstufe eine kathodische Schutzschaltung verwendet (Patent der Firma Sorg).

Die mögliche Spannungsriß-Korrosion der Keramiksteine infolge häufiger Temperaturwechsel konnte in der zur Verfügung stehenden Versuchszeit nicht untersucht werden. Da die VERA-Anlage für Dauerbetrieb konzipiert ist, kann eine mögliche Spannungsriß-Korrosion durch häufige und schroffe Temperaturwechsel nahezu ausgeschlossen werden.

Literatur:

- [1] Katalog ZAC 1681 "Verschleißfestes Material"  
L'Electro Refractaire, 39, rue Cambon, 75001 Paris  
(1973)
  
- [2] W. Guber, L. Kahl, J. Saidl  
Recent Experiments on Fixation of High Activity  
Wastes in Karlsruhe  
KFK 2179, (Mai 1975)

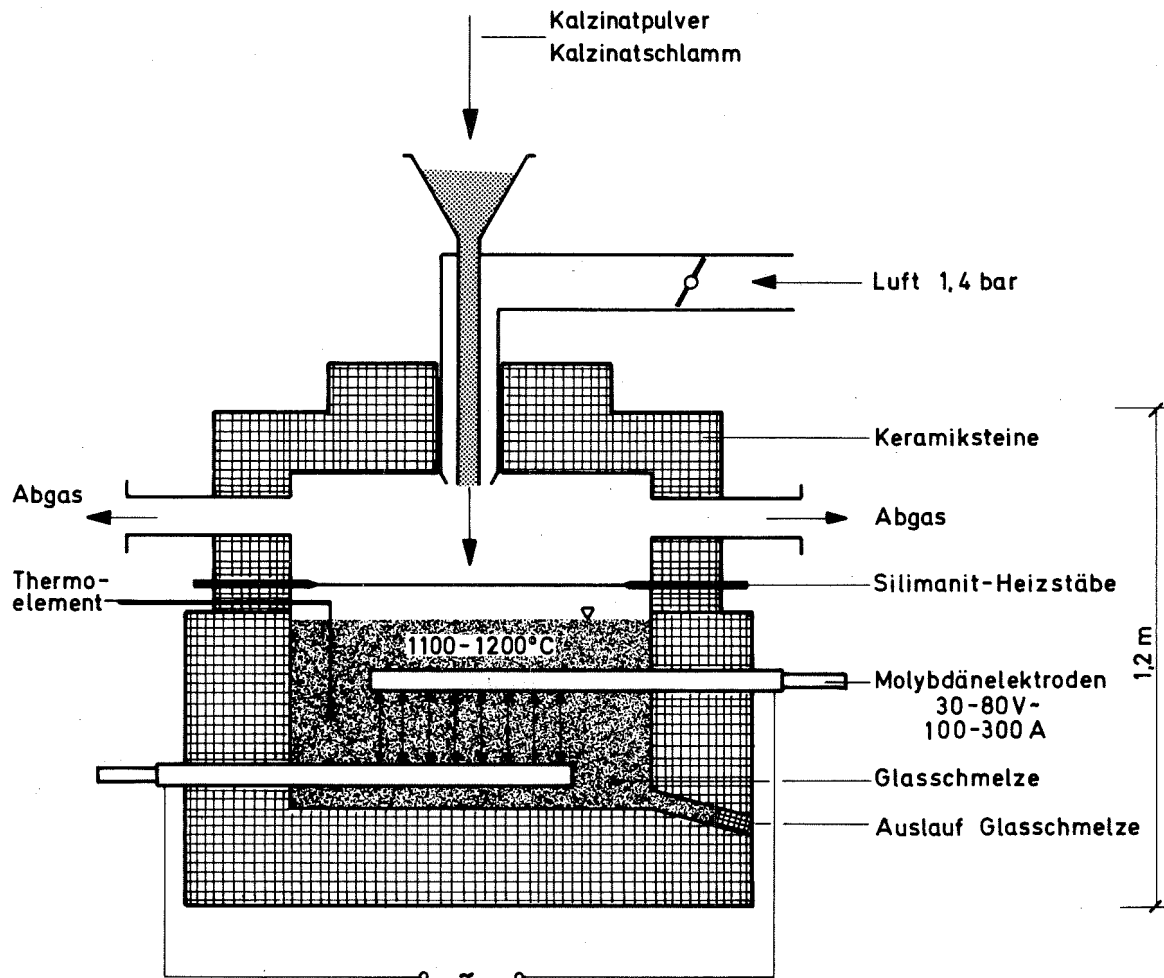


Abb. 1: Schema der verwendeten Versuchsanlage.



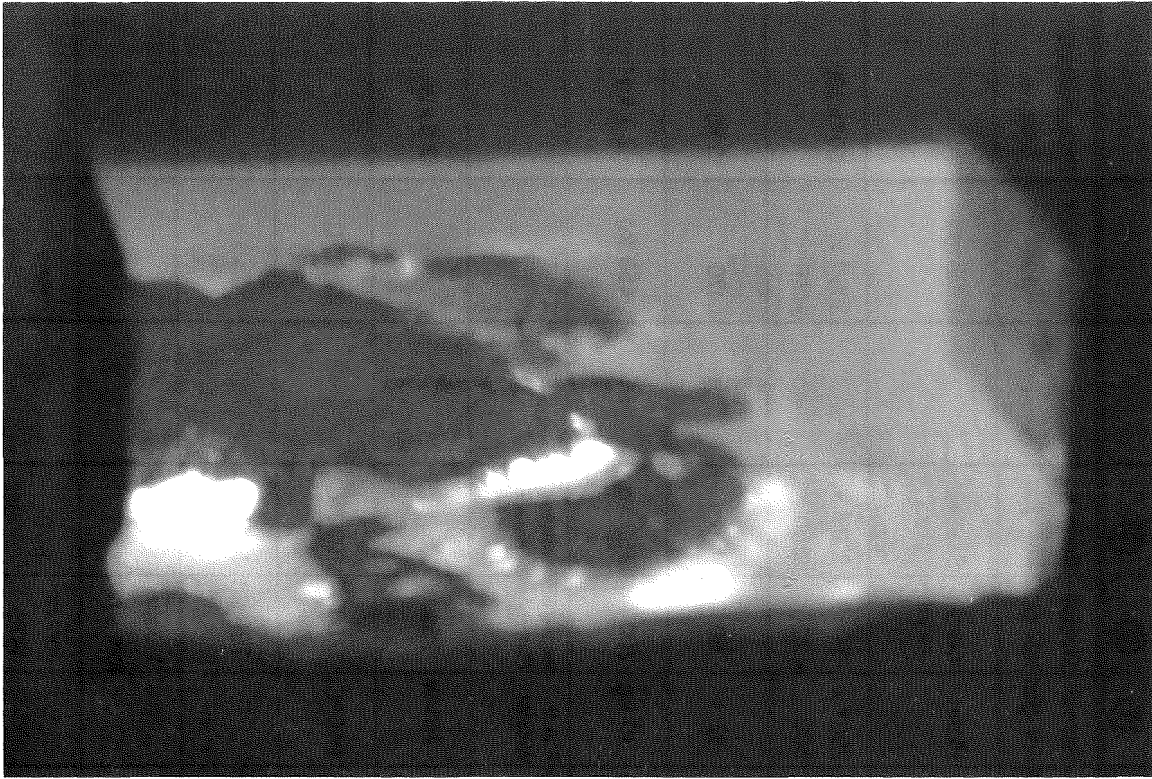


Abb. 2: Photographische Aufnahme der Schmelzbadoberfläche bei Eindosierung von 15 kg/h Kalzinatpulver.

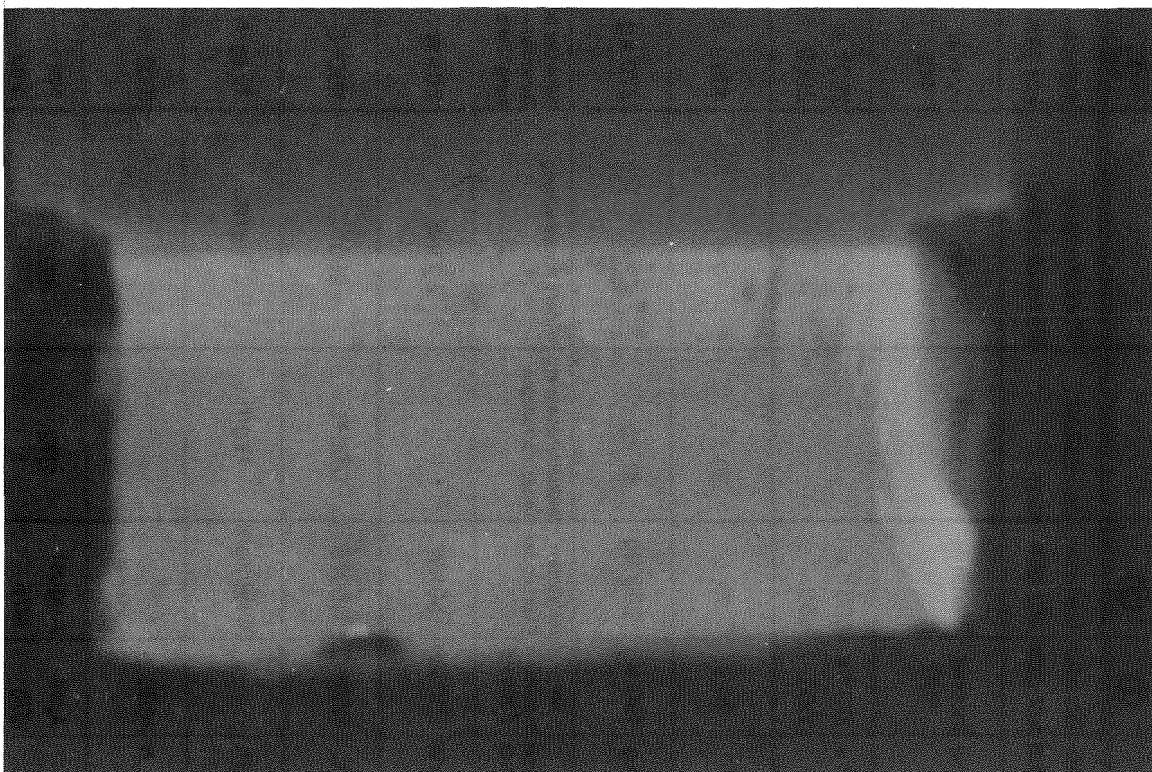


Abb. 3: Geschlossene Feststoffoberfläche auf der Badschmelze bei Aufgabe von 20 l Kalzinatschlamm innerhalb 3 min.

	BRD			KfA Jülich FIPS	Gelsenberg AG PAMELA / PHOTO	Frankreich			USA			Idaho All.Chem.	England Harwell	Italien Casaccia
	GfK Karlsruhe VERA-Verfahren					Marcoule - Centre	Hanford (Battelle NW)		Idaho All.Chem.	England Harwell	Italien Casaccia			
	①	②	③				①	②						
Glasschmelze	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Phosphatglas (Borosilikatglas)	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas	Borosilikat glas		Borosilikat glas	Phosphatglas Silikate
Werkstoff des Tiegels	Inconel 600	Inconel 600	Keramik	Tongraphit	Platin	Inconel 601	Schmelzge- gossenes Zirkonsi- likat	Inconel	Platin	Chrom- oxyd	Stainless- steel 304-L		Edelstahl	
Abmessungen in mm	200 φ x 600	330 φ x 1000	600 <sup>□</sup> x 450			250 φ x 2000	450 φ x 1000	350 φ x 1000	250 φ x 600	750x350 x 225	300 φ x 1500		305 φ x 2440	60 φ x 300
Nutzvolumen	10 l	70 l	75 l	30 l	2 l	100 l	70 l	65 l	12 l	60 l	100 l	in Betrieb	170 l	0.85
Fassbare Glasmenge	25 kg	190 kg	200 kg	81 kg		270 kg	200 kg	190 kg	30 kg	200 kg	250 kg		Schmelzstufe noch keine	460 kg
Art der Heizung	MF Induktion 2000Hz	MF Induktion 2000Hz	Molybdän Elektroden	Induktionsheizung unter Schutzgas	Widerstandsheizung	Induktive Zonenhei- zung 10kHz	Direkte HF- Induktion 10 kHz	Induktions- heizung 10 kHz	Elektr. Widerst.	Inconel 600 Elektroden	Multizone furnace In- canmelting			
Maximal verfü- bare Heizleistung	25 kW	110 kW	60 kW		2.7 kW	20 kW			20 kW	25 kW				2.5 kW
Maximal zuläs- sige Temperatur	1150°C	1150°C	1400°C	1200°C	900°C	1150°C	1300°C 1400°C	1150°C	1150°C	1200°C	1000°C		1050°C	
Glasdurchsatz	2 kg/h		30-50 kg/h	1 kg/h	0.27 kg/h	15 kg/h	20 kg/h	20 kg/h		70 kg/h	50 kg/h		-	
Standzeit	1000 h	1000 h	2-3 Jahre			1000 h				1 Jahr (bis jetzt)			-	
In Betrieb seit	1971	April 1976	August 1976	1972	1972	Mai 1969	1972			Januar 1975	1970		1967	

**Tabelle 1:** Übersicht über die in verschiedenen Forschungszentren für HA<sub>W</sub>-Verfestigungsverfahren benützten Glasschmelzanlagen

Zum Wärme- und Stoffübergang zwischen den zerstäubten Tropfen der Spaltproduktlösung und der 450°C heißen Dampfatosphäre des VERA-Kalzinators

S. Weisenburger

Zusammenfassung

Es werden Überlegungen angestellt zum Trocknungsvorgang von Einzeltröpfen der HAW-Lösung im VERA-Kalzinators. Ziel der Betrachtungen ist die Klärung der Frage, ob die Trocknungskinetik oder die Kinetik der Denitrierungsreaktion in flüssiger Phase zwischen Nitraten und Ameisensäure schneller ist. Die Kenntnis dieses Sachverhaltes erleichtert die Interpretation von Versuchsergebnissen zur Hochtemperatur-Denitrierung [1].

Einleitung

Beim VERA-Verfestigungsverfahren für hochaktive Spaltproduktlösungen (HAW) wird die Spaltproduktlösung zusammen mit Ameisensäure durch eine Düse in den dampfbeheizten Kalzinators versprüht. Dadurch kann die HAW-Lösung mit sehr großer Oberfläche in Wärme- und Stoffaustausch mit dem Heizmedium Dampf treten, wobei Trocknung und Kalzinierung des Feststoffanteils der HAW-Lösung erfolgt. Im folgenden werden einige Überlegungen zum Ablauf der Trocknung von Einzeltröpfen gegeben.

Obwohl die Trocknungsvorgänge an Einzeltröpfen experimentell schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind, sind die folgenden Betrachtungen auch ohne direkte experimentelle Stütze doch nützlich, und zwar im Hinblick auf die Interpretation der Versuchsergebnisse bei der simultan im VERA-Kalzinators ablaufenden Hochtemperatur-Denitrierung [1]. Bei der kontinuierlichen HT-Denitrierung ist noch offen, ob eine nennenswerte Denitrierungsreaktion zwischen dem salpetersauren HAW und

Ameisensäure bereits im flüssigen Tropfengemisch zustande kommt oder ob Denitrierungsreaktionen erst nach Verdampfung der Tropfenflüssigkeit in der Dampfphase und im getrockneten Kalzinat ablaufen.

### Technische Daten und Prinzip der Zerstäubungsanordnung

Abbildung 1 zeigt das Prinzip der Anordnung mit Angabe einiger für die Vorgänge Zerstäubung und Trocknung wesentlicher physikalischer Daten. Aus der Düsenöffnung mit einem Durchmesser von 3 mm strömt eine 1:2 Mischung (bezogen auf Mol Salpetersäure) zwischen salpetersaurem simuliertem HAW und Ameisensäure HCOOH in den Kalzinator. Die mittlere Geschwindigkeit des Gemisches beträgt bei einem Durchsatz von 10 l/h HAW etwa 0,6 m/sec. Im Winkel von  $30^\circ$  zur Düsenachse ist auf den Flüssigkeitsstrahl eine Scherströmung aus  $200^\circ\text{C}$  heißem Dampf gerichtet. Dieser Zerstäubungsdampf tritt mit einer Geschwindigkeit von 650 m/sec aus der Ringöffnung der Düse aus, wobei er von einem Druck oberhalb etwa 2 bar auf 1 bar expandiert. Die Geschwindigkeit, mit der die Dampfdüsenströmung auf den HAW-Strahl trifft, ist nicht genau bekannt. Überschlagsrechnungen liefern keine sehr realistischen Werte.

Der zur Trocknung und Kalzinierung nötige Heizdampf strömt mit 70 m/sec. und einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  in den Kalzinator ein. In einiger Entfernung von der Düsenöffnung beträgt die nach unten in Richtung der Schmelzstufe gerichtete gemeinsame Geschwindigkeit von Heizdampf, Zerstäubungsdampf und dem aus dem Wasser des HAW neu gebildeten Dampf etwa 10-15 m/sec.

Bei einem Durchsatz von 10 l/h HAW liegt in der Düsenströmung bei einem Durchmesser von 3 mm ein turbulentes Geschwindigkeitsprofil vor. Die erzeugte mittlere Tropfengröße und die Art des Tropfenspektrums hängen neben dem Auftreffwinkel der Zerstäuberdampfströmung auf den Flüssigkeitsstrahl fast ausschließlich vom Geschwindigkeitsverhältnis zwischen

Flüssigkeit und Zerstäubungsmedium ab [2]. Ansätze für eine Vorausberechnung des mit Zweistoff-Düsen verschiedener Bauart erzeugbaren Tropfenspektrums werden in [3] und [4] gegeben. Für die in Abbildung 1 verwendete Anordnung beträgt bei einer Zerstäubungsmenge von 20 kg/h ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 2,2 \text{ bar}$ ) die mittlere Tropfengröße zwischen 50-100  $\mu$ .

Energiebilanz für einen Einzeltropfen

Unter wesentlich vereinfachenden Annahmen (z.B. ohne Einfluß chemischer Reaktionen, Tropfen in Ruhe, keine Tropfenkoagulation, Wärmeaustausch nur mit Heizdampf) kann der Trocknungsvorgang qualitativ beschrieben werden (Abbildung 2). Man kann annehmen, daß sukzessive eine oberflächennahe Tropfenschicht durch den Wärmeübergang vom Heizdampf auf die Tropfenflüssigkeit auf Verdampfungstemperatur gebracht wird, diese Schicht dann verdampft und anschließend der entstandene Dampf auf die Temperatur des Kalzinatorraumes aufgeheizt wird. Den Energiebedarf dieser drei Hauptvorgänge bei der Tropfentrocknung muß durch den Wärmeübergang vom Heizdampf auf den Tropfen gedeckt werden, so daß folgende Wärmeenergiebilanz vorliegt (Abb. 2):

$$\dot{Q}_{\text{Heizdampf}} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3$$

$$\alpha \cdot \dot{G} \cdot \Delta T = \dot{d}m \cdot c \cdot \Delta T + \dot{d}m \cdot \Delta H + \dot{d}m \cdot c_p \cdot \Delta T_3$$

↓

vom Heizdampf auf Tropfen über Tropfenoberfläche übertragbarer Wärmestrom

↓

zur Erwärmung einer oberflächennahen Tropfenschicht auf Verdampfungstemperatur

↓

zur Verdampfung der Tropfenschicht erforderliche Verdampfungswärme

↓

Erwärmung des aus der Tropfenschicht gebildeten Dampfes auf Kalzinatortemperatur

Der vom Heizdampf des Kalzinators übertragene Wärmestrom ist  $\dot{Q}_{\text{Heizdampf}} = \alpha \dot{O} \Delta T$ , wobei  $\alpha$  die Wärmeübergangszahl,  $\dot{O}$  die momentane Tropfenoberfläche und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Heizdampf und Tropfenflüssigkeit an der Oberfläche ist.

Der Wärmestrom  $\dot{Q}_1$  ist  $\dot{d}m \cdot c \Delta T_1$  mit  $\dot{d}m$  als die pro Zeiteinheit auf Verdampfungstemperatur erwärmte Tropfenflüssigkeit,  $c$  als spezifische Wärme und  $\Delta T_1$  als Differenz zwischen Tropfen- und Verdampfungstemperatur.

Wegen der nicht leicht quantifizierbaren Wärmeübergangsverhältnisse zwischen dem Heizdampf und dem sich relativ zur Heizdampfströmung bewegenden Tropfen, der längs seines Flugweges noch stetig seine für den Wärmeaustausch maßgebliche Oberfläche vermindert, ist eine quantitative Aussage über die Trocknungskinetik der Einzeltropfen nur unter sehr hohem Aufwand zu erhalten. Solche Berechnungen unter Zugrundelegung bestimmter Modellvorstellungen sind im Gange [5]. Auch ohne Rechnung kann der Temperaturverlauf im Tropfen und in Tropfenumgebung qualitativ etwa nach Abbildung 3 angenommen werden. Innerhalb einer Zone  $r_1$  befindet sich die Tropfenmischung noch auf Ausgangstemperatur. Im Bereich zwischen  $r_1$  und  $r_2$  steigt die Tropfenflüssigkeits-Temperatur bis zur Verdampfungstemperatur unmittelbar an der Oberfläche an. Im Bereich  $r_2$ - $r_3$  als Verdampfungszone mit hohem Wärmeverbrauch bleibt die Temperatur nahezu konstant auf Verdampfungstemperatur-Niveau. In der Zone zwischen  $r_3$  und  $r_4$  wird der aus der Tropfenflüssigkeit gebildete Dampf auf Heizdampftemperatur des Kalzinators erhitzt.

Nach den in Abbildung 4 dargestellten Siedediagrammen für Mischungen von Wasser mit Ameisensäure und Wasser mit Salpetersäure unterscheidet sich sowohl die Verdampfungstemperatur der Tropfenflüssigkeit nur unwesentlich von der des reinen Wassers als auch ist die Gemischzusammensetzung in der

Dampfphase während der Verdampfung nicht sehr verschieden von der in der Tropfenflüssigkeit.

### Trocknungsverlauf des Einzeltropfens

Bei stetiger Verdampfung von Tropfenflüssigkeit nimmt die Oberfläche des Tropfens und damit sowohl die übertragene Wärmemenge  $\alpha \Theta \Delta T$  als auch die pro Zeiteinheit verdampfende Tropfenflüssigkeit ab. Wenn genügend Tropfenflüssigkeit verdampft ist, tritt Übersättigung des verbliebenen flüssigen Tropfengemisches an gelösten Stoffen, in der Hauptsache Nitraten, ein. Es bilden sich durch die Übersättigung Feststoffkeime aus der verbliebenen Tropfenflüssigkeit, die den Ausgangspunkt für das trockene Feststoffteilchen aus dem Tropfen bilden. Bei weiter fortschreitender Verdampfung von Tropfenflüssigkeit wird schließlich die geschlossene Flüssigkeitsoberfläche durchbrochen. Aus dem Tropfen entsteht ein mit Poren- und Kappilar-Flüssigkeit gefülltes hochporöses Feststoff-Teilchen, dessen lineare Abmessungen zwischen 1-10  $\mu$  liegen. Bei der weiteren Endtrocknung des Teilchens beeinflussen Kapillarkräfte und Diffusionsvorgänge die Trocknungsgeschwindigkeit in erheblichem Maße. Ab diesem Trocknungsstadium muß der Trocknung erst ein Wärmetransport in das Korninnere vorangehen. Damit gekoppelt ist ein Stofftransport durch Diffusion von verdampfter Kapillar- und Porenflüssigkeit in die umgebende Dampfphase des Kalzinators.

### Experimentelle Anhaltspunkte

Die hier interessierende Frage, ob die Trocknungs- oder die Denitrierungskinetik in flüssiger Phase im Einzeltropfen schneller ist, kann indirekt beantwortet werden durch Vergleich der Abgasanalysen des Kalzinatorabgases und des Abgases bei der Batch-Denitrierung, bei der die Denitrierungsreaktion mit Sicherheit in flüssiger Phase erfolgt. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß die Reaktionsprodukte, die bei der Denitrierung in flüssiger Phase gefunden werden,

nämlich 78 Vol. %  $\text{CO}_2$ , 16 Vol. %  $\text{N}_2\text{O}$ , und 5 Vol. %  $\text{NO}$ , nicht im Kalzinatorabgas zu finden sind ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) oder nur in vermindertem Volumenanteil ( $\text{CO}_2$ ). Im Kalzinatorabgas tritt neben  $\text{CO}_2$  als Hauptkomponente  $\text{N}_2$  auf. Diese Tatsache ist zumindestens ein Anhaltspunkt dafür, daß im flüssigen Tropfen im Kalzinator noch keine wesentliche Denitrierungsreaktion auftritt, die "Trocknungskinetik" also schneller ist als die Denitrierungskinetik. Über den möglichen Denitrierungsablauf bei der kontinuierlichen HT-Denitrierung wird in [1] berichtet. Aufgrund der offensichtlich relativ schnellen Trocknungskinetik in der  $450^\circ\text{C}$  heißen Dampfatosphäre dürften auch pyrolytische Feststoff-Reaktionen im Feststoffteilchen, die Reaktionstemperaturen zwischen  $200-500^\circ\text{C}$  erfordern, erst nach Endtrocknung des Teilchens in Gang kommen. Der hohe Wärmeverbrauch, der auch noch bei Verdampfung der Kapillar- und Porenflüssigkeit im Teilchen vorliegt, verhindert ein schnelles Aufheizen auf Reaktionstemperaturen vor der Endtrocknung.

#### Literatur:

- [1] S. Weisenburger, F. Kaufmann, J. Saidl, S. Drobnik  
"Sprühdennitrierung von simuliertem HAW im VERA-Kalzinator", noch unveröffentlicht
- [2] Kaser D.J.,  
BNWL-1066, UC-70, S. 2, 1969
- [3] Buschbom R.L.,  
BNWL-1066, UC-70, Append. B. 1969
- [4] Prospekt "Zerstäubungsdüse CS"  
Caldyn Apparatebau GmbH, Rheinstr. 57, 7505 Ettlingen
- [5] Chawla J.M.,  
persönliche Mitteilung



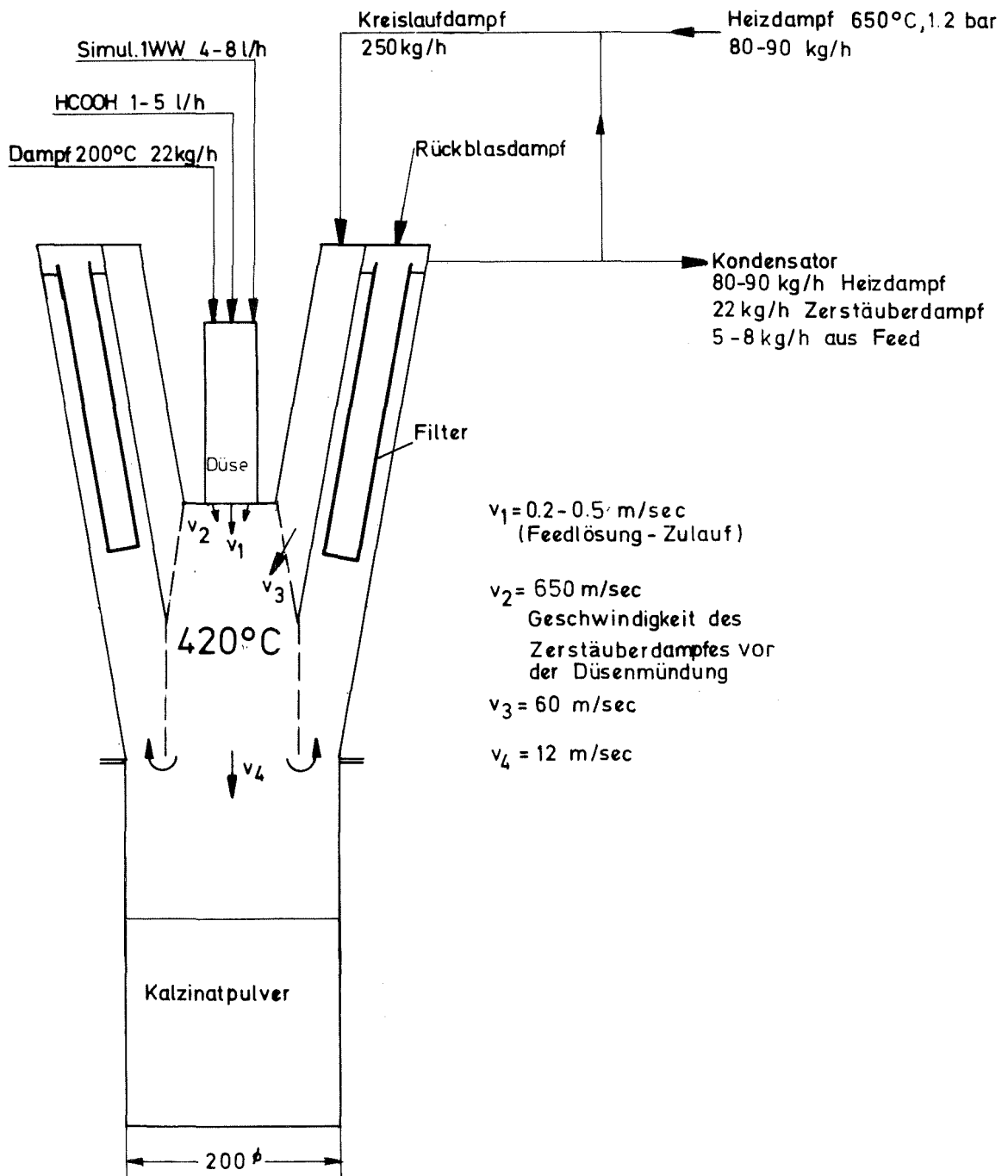


Abb. 1: Schema der Zerstäuberanordnung und physikalische Daten

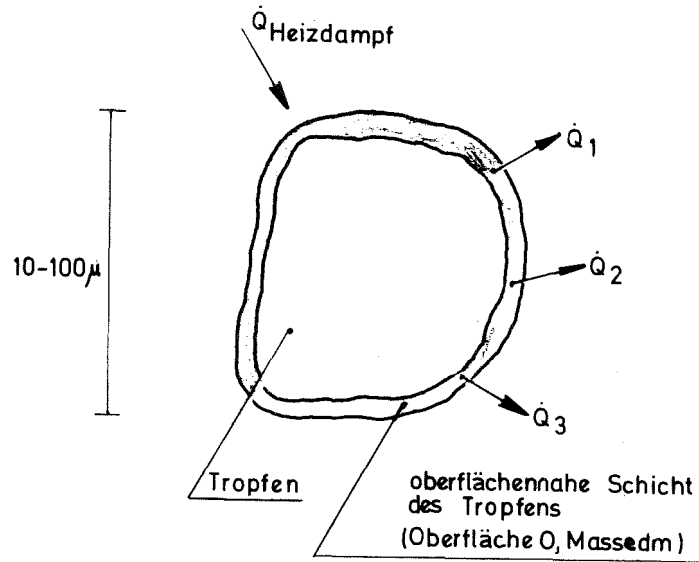


Abb. 2: Wärmeaustausch zwischen Einzeltropfen und Heizdampf

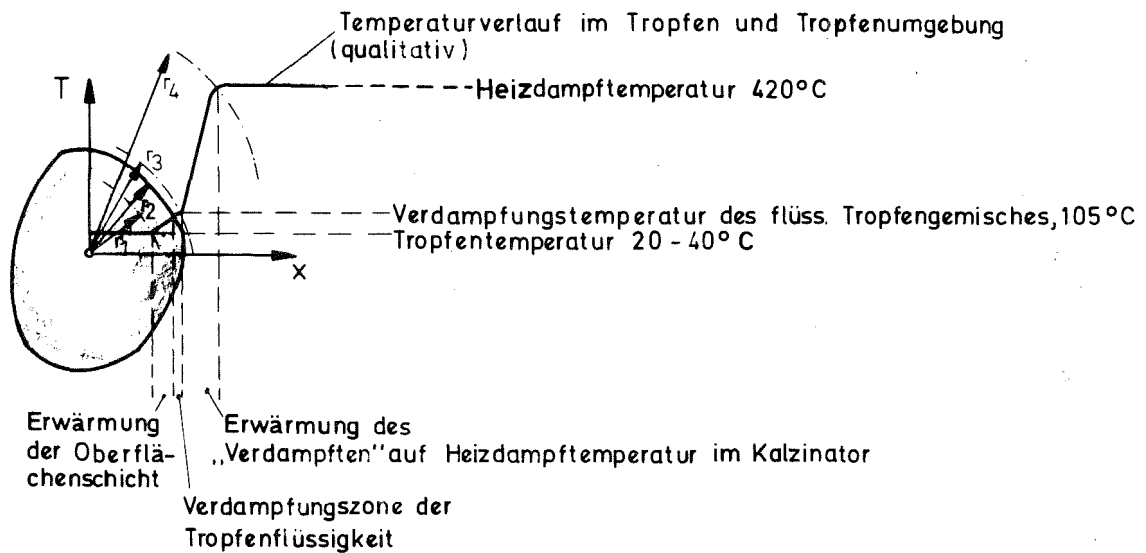
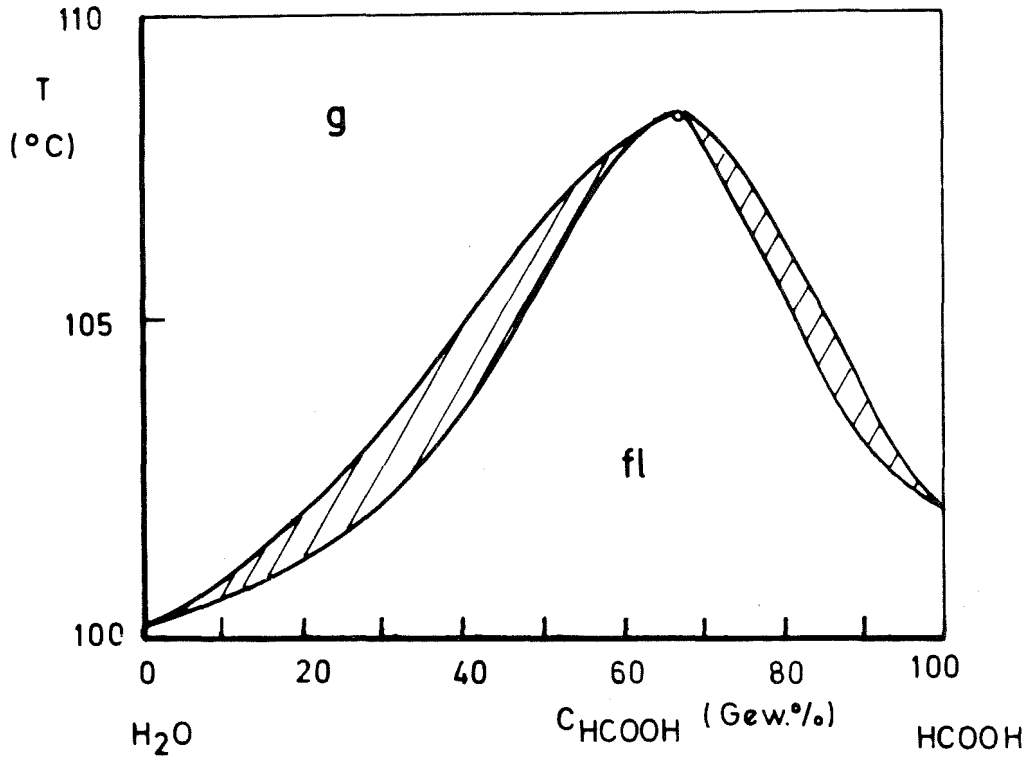
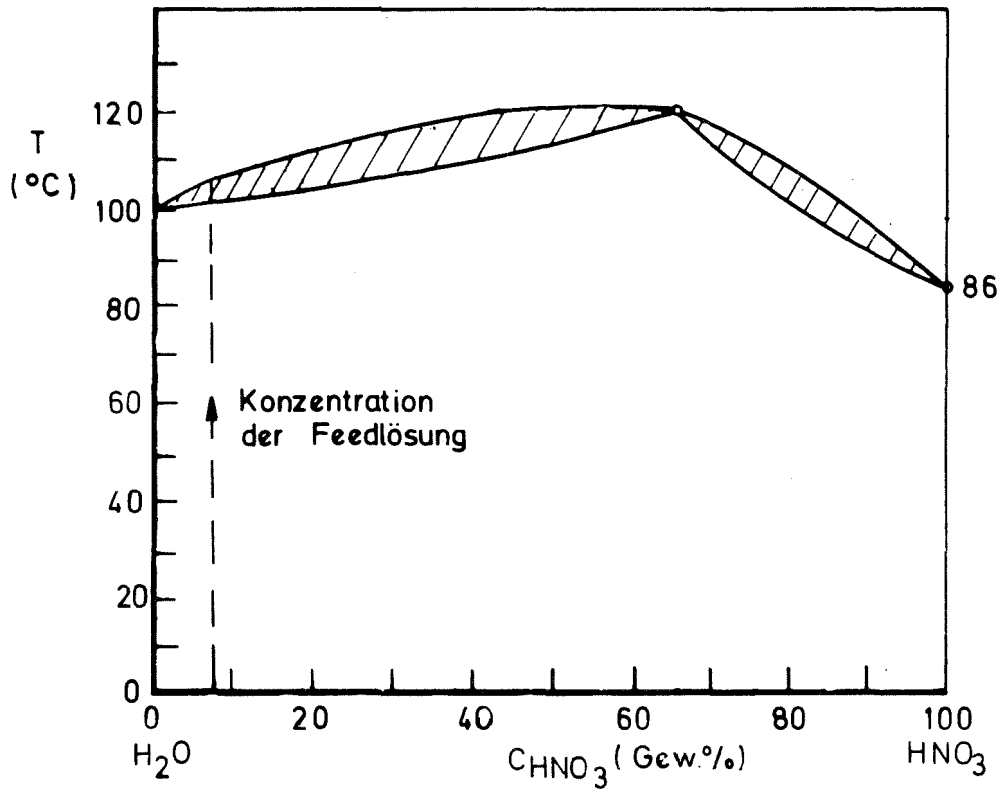


Abb. 3: Temperaturverlauf während der ersten Phase des Trocknungsvorganges im Tropfen und in Tropfenumgebung



a)



b)

Abb. 4: a) Siedediagramm  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HCOOH}$   
b) Siedediagramm  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HNO}_3$

## Die Behandlung schwach- und mittelaktiver Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen

L. Kahl, W. Bähr, G. Eden, M. Kelm, S. Drobnik

Bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Brennelementen fallen große Mengen schwach- bis mittelaktiver Prozeß-, Betriebs- und Dekontaminationsabwässer mit Aktivitäten bis zu 1 Ci/l an. Diese Abfalllösungen können in ihrer chemischen Zusammensetzung in weiten Grenzen differieren. Häufig kommen jedoch stark salpetersaure und  $\text{NaNO}_3$ -haltige Lösungen mit unterschiedlichen Gehalten an Spaltprodukten, Aktiniden, Korrosionsprodukten sowie TBP und dessen Degradationsprodukten DBP und MBP vor.

Die mittelaktiven Abfalllösungen die bisher in der Prototyp-Wiederaufarbeitungsanlage WAK anfallen, werden durch Verdampfung konzentriert, die Konzentrate durch Einrühren in Bitumen oder Zement verfestigt. Die in Fässern abgefüllten Endprodukte werden im Salzbergwerk Asse eingelagert.

Bei diesem Konzept gelangt die gesamte Salpetersäure in Form von  $\text{NaNO}_3$  in die radioaktiven Rückstände. Für den Fall, daß größere Mengen verfestigter Abfälle relativ hoher spezifischer Aktivität zu lagern sind, ist bei der Endlagerung in Kavernen sowohl die Zerfallswärme als auch die Radiolysegasbildung zu berücksichtigen. Aus diesen Gründen wurde ein Konzept für die Behandlung vom mittelaktiven Abfalllösungen erarbeitet, das die Reduzierung der Abfallmengen und die Verbesserung der Qualität der Endprodukte zum Ziele hat. Das Verfahren sieht vor, die Salzfracht der Abfalllösungen durch Denitrieren der Salpetersäure mit Ameisensäure zu verringern und aus den denitrierten Lösungen die Spaltprodukte, Aktinidenelemente und Korrosionsprodukte durch Mitfällung und Adsorption an Glasbildnern zu mindestens 99 % abzutrennen. Die dabei entstehende kleinere Menge eines relativ hochaktiven Rückstandes kann entweder

dem HAW zugeführt und mit diesem verglast, oder aber direkt verglast werden. Das schwachaktive salzreiche Filtrat kann schließlich in Bitumen eingebettet werden ohne jemals ein Aktivitätslimit zu erreichen.

Abbildung 1 gibt einen schematischen Überblick über das vorgesehene Verfahren, Abbildung 2 zeigt ein erstes vereinfachtes Apparateschema.

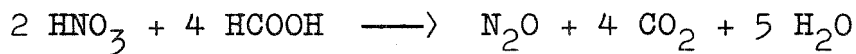
1975 wurde mit Untersuchungen zu diesem Verfahrenskonzept begonnen. Dabei standen die Einzelschritte Denitrierung und Fällung im Vordergrund. Während für die Denitrierung bereits umfangreiche Erfahrungen aus der HAW-Denitrierung zur Verfügung standen, mußte bei der Fällung vor allem nach Fällungsmitteln gesucht werden, bei hinreichender Effizienz, die nach Menge und Art für die Verarbeitung zu HAW-Borosilikatgläsern geeignet sind.

### Denitrierung

Ziel der Denitrierung ist es, die Salzfracht in den Abfalllösungen nicht durch eine Neutralisation der darin enthaltenen Salpetersäure zu erhöhen - wie dies bisher üblich ist - sondern die Salpetersäure durch Reduktion zu zerstören. Seit 1967 sind Versuche zur Denitrierung hochaktiver Spaltproduktlösungen gemacht worden, die zeigten, daß die Behandlung der salpetersauren Abfalllösungen mit Ameisensäure als Reduktionsmittel am aussichtsreichsten ist. Die wichtigsten Gründe für die Auswahl der Ameisensäure sind:

- 1) Eindeutige Zusammensetzung des Reduktionsmittels und die Möglichkeit sie als reine Substanz einzusetzen.
- 2) Praktisch keine Induktionszeit bis zum Anspringen der Reaktion.
- 3) Leichte Zerstörbarkeit eines Überschusses durch  $H_2O_2$ .

- 4) Bildung ungiftiger gasförmiger Reaktionsprodukte unter idealen Bedingungen nach der Gleichung:



Nach ersten Experimenten im Labor und im Technikumsmaßstab mit simuliertem MAW wurde systematisch der Einfluß verschiedener Versuchsparameter variiert. Es wurde der Einfluß von Säurekonzentration, Salzeingangskonzentration, Gehalt an waschaktiven Substanzen usw., besonders auf den Endsalpetersäuregehalt, sowie auf die Abgaszusammensetzung - speziell NO-Gehalt - ermittelt. Ferner wurde die Möglichkeit erprobt, unverbrauchte Ameisensäure in der Reaktionslösung durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu zerstören.

Die Experimente zeigten, daß bei der Denitrierung der Umsatz mit der Säureingangskonzentration und dem  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt zunimmt. Ein geringer Ameisensäureüberschuß senkt den NO-Gehalt des Abgases. Dekontaminationsmittel in den Abfallösungen haben auf die Reaktion praktisch keinen Einfluß.

Untersuchungen zur Denitrierung von Nitraten im MAW führten zu unbefriedigenden Ergebnissen und wurden nicht weiterverfolgt.

#### Chemische Fällung:

Bei der Ermittlung von Fällungsmitteln, die oberflächenreiche Niederschläge bilden und Dekontamination des MAW um mehr als 99 % ermöglichen, mußte von der Verträglichkeit der Fällschlämme mit den für die Verglasung des HAW entwickelten Borosilikatgläsern ausgegangen werden. Da bereits durch den HAW ca. 20 Gewichtsprozent an Ballastoxiden, d.h. Oxide die die Ausbildung eines homogenen Glasnetzwerkes und damit die Glasbildung behindern, von der Glasmatrix aufgenommen werden müssen, wurden für die MAW-Fällung als Fällungsmittel Substanzen wie Al, Si und Ti-Verbindungen gewählt. Die Oxide dieser Elemente sind Glasbildner und in den Grundgläsern für die HAW-

Verglasung enthalten. Die Zugabe der Fällschlämme zum HAW soll die Glaszusammensetzung so wenig wie möglich verändern.

Die Fällungsversuche wurden mit einer simulierten Modelllösung (Tabelle 1) gestartet. Der Versuchsablauf ist im wesentlichen folgender: Denitrierung mit Ameisensäure bis  $p_H$  2, Tracermarkierung der Lösung mit Ce, Sr, Cs, Ru, Zr und Nb (den wichtigsten Spaltprodukten im MAW), Zugabe der Fällungsmittel bei ermittelten optimalen  $p_H$ -Werten und Fällung mit NaOH bis  $p_H$  10. Der Fällschlamm enthält neben Hydroxiden und Oxidhydraten der Elemente Al, Fe, Sn, Ti und Si noch Schwermetallhexacyanoferrate. Die erreichbaren Dekofaktoren für die Gesamtaktivität und die Einzelnuclide sind:

$DF_{\text{Gesamt}}$	>	100			
$DF_{\text{Ce}}$	>	2000	$DF_{\text{Nb}}$	>	3000
$DF_{\text{Sr}}$	>	300	$DF_{\text{U}}$	>	1000
$DF_{\text{Cs}}$	>	700	$DF_{\text{Ru}}$	>	100
$DF_{\text{Zr}}$	>	1000			

bei Fällung mit Al-, Su-, Ti-Salzen sowie  $K_4\{Fe(CN)_6\}$  und  $Na_2SiO_3$ . Fe ist bereits in der Lösung als Korrosionsprodukt enthalten und fällt bei Zugabe von NaOH als  $Fe(OH)_3$  aus. Die Fixierung der Spaltprodukte erfolgt an den sich bildenden oberflächenreichen Hydroxiden und Oxidhydraten, im Fall des Cs durch Einbau in das Hexacyanoferratgitter.

$Fe_2O_3$  und  $SnO_2$  sind keine direkten Glasbildner. Auf Sn konnte jedoch wegen seiner guten Dekontaminationswirkung für Ru nicht verzichtet werden. Seine Menge im Glas beträgt aber nur 0,5 Gew. % und hat daher keinen nachteiligen Einfluß auf die Glaseigenschaften. Problematisch ist das Vorhandensein von Hexacyanoferrat im Fällschlamm. Es ist noch zu klären, ob beim Schmelzprozeß in den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Ferrocyanides HCN oder  $(CN)_2$  auftreten. Sollte dies der Fall sein, muß die Entfernung des Cs aus dem MAW mit Hilfe eines der

Fällung nachgeschalteten Ionenaustauschers erfolgen. Andere Fällungsmittel für Cs außer Schwermetallhexacyanoferrate sind nicht bekannt.

Gleichzeitig mit den Fällungen erfolgt die Untersuchung von geeigneten Austauschermaterialien zur Cs-Abtrennung in Kolonnen.

Das weitere Arbeitsprogramm für die nächsten Jahre sieht vor, die an den Laborversuchen mit der simulierten Modelllösung erarbeiteten Fällungsbedingungen an echtem MAW der WAK zu erproben und Fällungsbedingungen für Dekontaminationslösungen zu erarbeiten. Weiterhin soll ein Verfahren für die Abtrennung der Fällschlämme vom Filtrat entwickelt werden. Schließlich sind die Bedingungen der Überführung der Fällschlämme in den HAW festzulegen. Zum Abschluß der Arbeiten ist die heiße Demonstration einer halbtechnischen Anlage geplant.



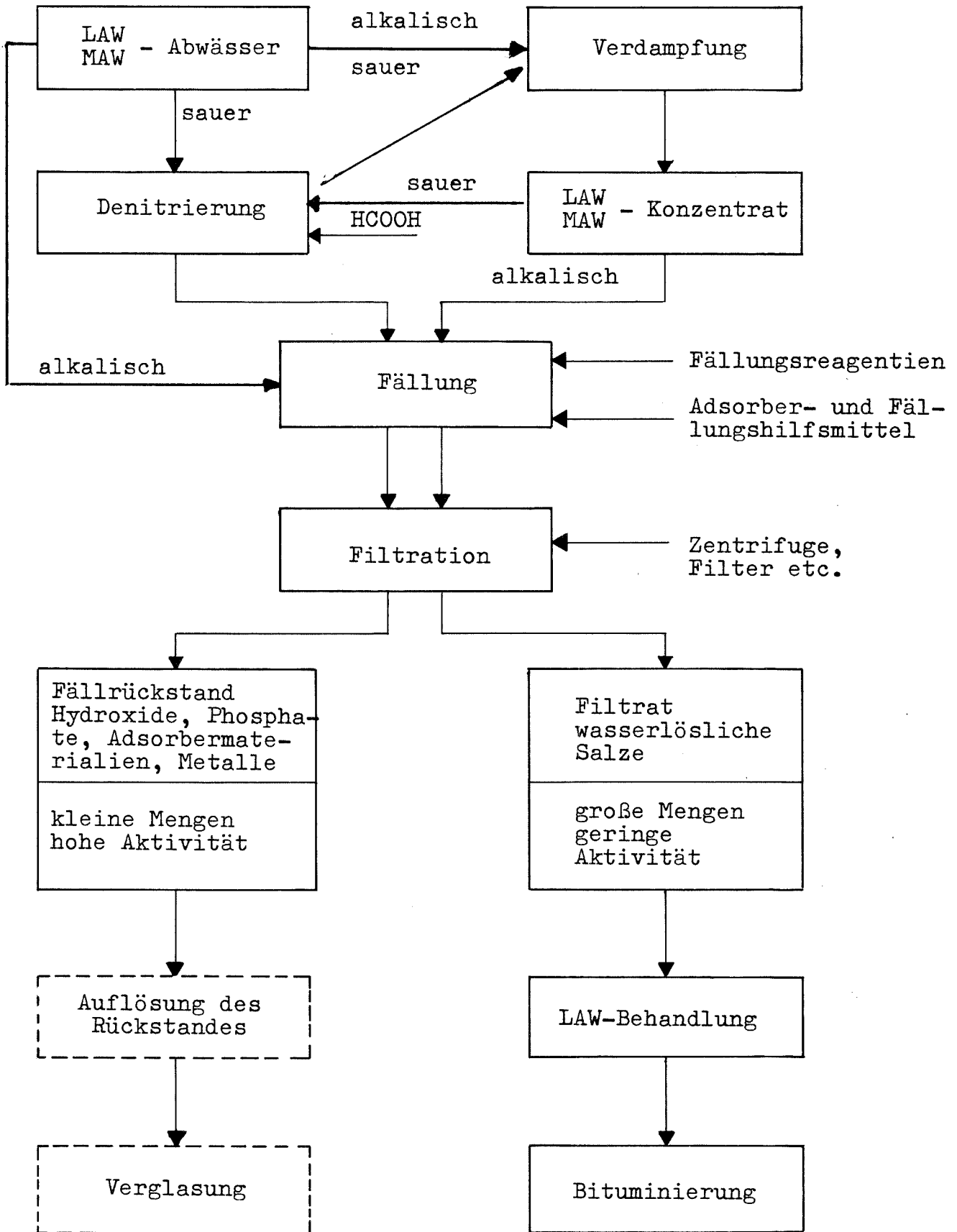


Abb. 1: Verfahrensvarianten für die LAW- und MAW-Behandlung

Abb. 2 Verfahrenstufen bei dem neuen Konzept der LAW-und MAW-Behandlung

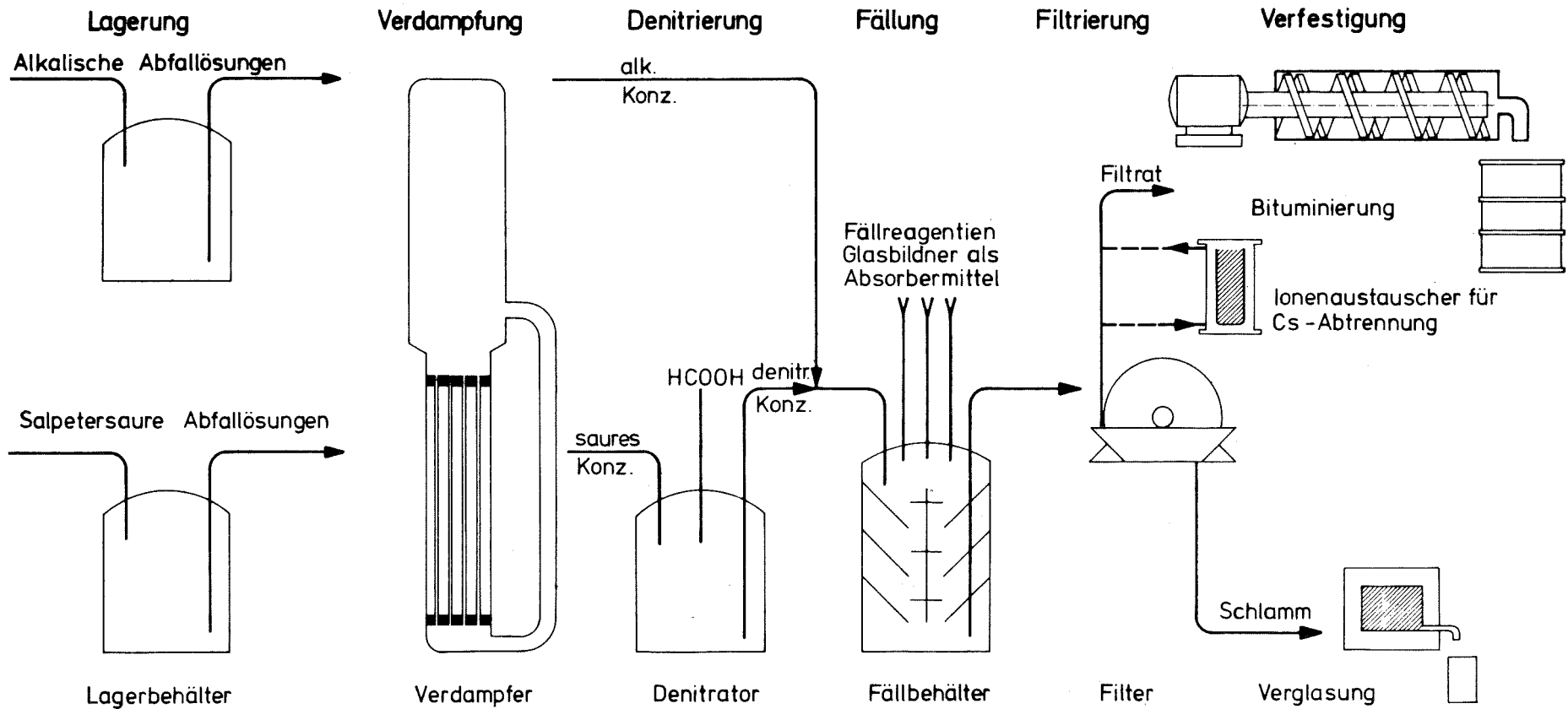


Tabelle 1: MAW-Modellösung (Lösungsmittelwäsche)

Zusammensetzung	Molarität	[g/l]
HNO <sub>3</sub>	2,0	126
NaNO <sub>3</sub>	0,5	42,7
NaNO <sub>2</sub>	0,01	0,7
Uran	0,02	5
Fe	Korro- sions- produkte	0,01
Ni		
Cr		
TBP		gesättigt
DBP		200 mg/l

Spaltproduktgehalt:

	[mg/l]		[μCi/l]
Cs	4	Cs-137	100
Ru	3	Ru-106	100
Ce	4	Ce-144	100
Zr	5	Zr- 95	100
Nb	0,03	Nb- 95	100
Sr	3	Sr- 85	100

## Fixierung von DWR- und Dekontaminations-Abfällen in Bitumen mit Hilfe der Extrudertechnik

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

Für die Kraftwerksunion (KWU) wurden Versuche zur Einbettung simulierter Abfälle aus Leistungsreaktoren in Bitumen mit Hilfe des Extruderverdampfers ZDS-T 28 durchgeführt. Über die Ergebnisse der Versuche wurde auf der Nuclex 1975 im Detail berichtet [1].

### 1. Fixierung von beladenem organischen Mischbettaustauscher

Der Mischbettaustauscher aus S 100 (Li-Form) und M 500 (Boratform) im Gewichtsverhältnis 1:1 wurde zunächst bei 60°C auf einen Restwassergehalt von 35 Gew. % zu einem rieselfähigen Produkt vorgetrocknet. Er wurde mittels einer Dosierschnecke (Präzisionsdosiergerät GAC 1210/II Gericke) in das offene Einspeisegehäuse des Extruders dosiert, wobei auf die Schneckenwellen zuerst flüssiges Bitumen und danach der Austauscher aufgegeben wurde.

In Anlehnung an die Ergebnisse der Vorversuche [2] wurde zur Unterdrückung des thermischen Abbaus des basischen Austauschers der Extruder bei relativ niedrigen Temperaturen gefahren (letzte Zone des Extruders 110°C). Pro Stunde wurden unter diesen Bedingungen etwa 1,1 kg eines homogenen Bitumenproduktes mit der Zusammensetzung: 48,6 Gew. % (Ebano 15), 40,5 Gew. % Mischbettaustauscher und 11 Gew. % Restwassergehalt hergestellt. Beim Ausfließen des Produktes aus der Maschine traten keine Schwierigkeiten auf.

## 2. Fixierung von borsäurehaltigen und stark detergentienhaltigen Verdampferkonzentraten

Unter den für die Herstellung von Bitumen/Salz-Gemischen üblichen Arbeitsbedingungen (ansteigendes Temperaturprofil im Extruder von 100°C auf etwa 170°C) wurden beim Einrühren der in Tabelle 1 und 2 angegebenen stark tensid- bzw. borsäurehaltigen Verdampferkonzentrate in Bitumen homogene gut ausfließende Produkte (Salzgehalt 45-50 %) hergestellt. Wie aus den Tabellen 1 und 2 zu erkennen ist, handelt es sich bei den Versuchslösungen um Simulate extremer Zusammensetzung: Lösung V zeichnete sich durch einen sehr hohen Gehalt an Waschmitteln aus (mehr als 37 % der Inhaltsstoffe bestanden aus Detergentien); Lösung IV zeigte hohe Borsäuregehalte (mehr als 50 % der Inhaltsstoffe) und war durch Zugabe von Natronlauge auf  $p_H$  12 alkalisiert.

Aus den Versuchen konnte geschlossen werden, daß die Einbettung von borsäurehaltigen Verdampferkonzentraten ohne Verkrustung in den Domen und Verstopfung im Austragsteil des Extruders möglich ist, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Die Boratlösung muß während der Bituminierung im Vorlagebehälter ständig gut gerührt werden.
- Die Dosierrate von Bitumen und Boratlösung muß während des Betriebes konstant gehalten werden.
- Der Salzgehalt des Endproduktes sollte nicht über 45 Gew. % liegen.
- Auslauf und Dome des Extruders müssen überwacht werden.
- Der Extruder muß einen Zwangsausstragsteil besitzen.

Eventuell auftretende Salzverkrustungen in den Domen und auf den Schnecken lassen sich leicht durch sporatisches Einspritzen von Wasser entfernen, was bei einer technischen Anlage über die eingebaute Reinigungsdüsen automatisch geschehen kann.

Ld

### 3. Produkteigenschaften

Die Eigenschaften der beim Einrühren des Ionenaustauschers und der Lösungen IV und V in Bitumen erhaltenen Produkte sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden neben DTA-Analysen (Tabelle 4) von jedem Bitumenprodukt jeweils 1 g auf einer flachen Edelstahlschale in einem Sandbad in Gegenwart einer fächernden Flamme erhitzt.<sup>\*)</sup> Die nach dieser nichtstandardisierten Methode gemessenen Brennpunkte der Produkte lagen alle in dem Temperaturbereich, in dem bei der DTA-Analyse das Auftreten eines zweiten exothermen Peaks beobachtet wurde ( $\geq 400^{\circ}\text{C}$ ). Aus den Untersuchungen folgt, daß alle Abfallsorten zu homogenen Produkten in Bitumen eingebettet werden können, deren Brennpunkte sowie exotherme Reaktionen genügend weit oberhalb der Arbeitstemperatur des Extruders liegen. Bei der Untersuchung der Strahlenbeständigkeit wurde nach der Bestrahlung der Produkte mit  $\gamma$ -Strahlen im Brennelementlagerbecken bis auf eine integrale Dosis von 80 Mrad (mittlere  $\gamma$ -Dosisleistung ca.  $10^5$  R/h) eine Porosität von 0,03 - 0,04 ermittelt. Als Hauptbestandteil der Radiolysegase des Bitumen/Ionenaustauschergemisches mit 10 Gew. % Restwassergehalt wurde Wasserstoff gefunden. Die Freisetzungsrates von Wasserstoff ist mit  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei 80 Mrad vergleichbar mit den Werten, die bei der Bestrahlung von Bitumen-Salzgemischen gemessen wurden [3].

Bei der Untersuchung der Auslaugbeständigkeit ergab sich, daß abgesehen von dem Ionenaustauscher-Bitumengemisch, die

---

\*) Dimension der Edelstahlschale:  $\varnothing_{\text{innen}} = 50 \text{ mm}$ , Höhe 9 mm, Wandstärke 0,4 mm. Mittlere Aufheizgeschwindigkeit des Sandbades: ca.  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  im Temperaturbereich  $20^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ , ca.  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  im Temperaturbereich  $200^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ , ca.  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  im Temperaturbereich  $400^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement unter der Stahlschale im Zentrum gemessen.

beiden anderen Produkte in der Auslaugbeständigkeit nicht dem gewohnten Standard von Bitumenprodukten entsprechen (vgl. Tab. 4). Im Zusammenhang damit weisen diese Produkte auch eine relativ starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser auf. Diese Eigenschaften sind auf den hohen Anteil an Alkalien bzw. Detergentien in den Konzentraten zurückzuführen. (Beim Bituminieren einer Borsäurelösung von  $p_H = 7$  wurde z.B. ein Bitumen-Salzgemisch (8:5) hergestellt, welches mit  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  eine gute Auslaugbeständigkeit in destilliertem Wasser zeigte). Die Tenside fungieren aufgrund ihrer chemischen Struktur als Emulgatoren bzw. Dispergiermittel.

Zur Erzielung von Produkten mit besserer Auslaugbeständigkeit müßten die Konzentrate deshalb einer besonderen chemischen Vorbehandlung unterzogen werden. Auch durch eine Umhüllung der Bitumenprodukte mit einer Schicht aus reinem Bitumen kann die Auslaugbeständigkeit wesentlich verbessert werden, wie durch fünfjährige Auslaugversuche mit einer umhüllten Bitumen-Natriumnitrat-Probe (8:5) demonstriert wurde, die in dieser Zeit eine mittlere Auslaugrate von  $3 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  aufwies.

#### 4. Untersuchungen zum Einbinden von Beizpaste in Bitumen

Die im Kernforschungszentrum zu Dekontaminationszwecken verwendete Beizpaste enthält neben  $\text{TiO}_2$  und Polyäthylen (Vestolen AX 763) als Trägermaterial  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HF}$ . Zur Klärung der Frage, ob  $\text{TiO}_2$  zu einer Beeinträchtigung des Betriebs der Bitumenanlage (Verstopfung im Austragsteil) führen kann wurde die Beizpaste neutralisiert und bei  $p_H = 8,8$  in wässriger Suspension im Extruder-Verdampfer ZDS-T28 mit Bitumen B 15 verfestigt. Die Temperatur des zähflüssig aber störungslos aus dem Extruder auslaufenden Produktes (55 % neutralisierte Beizpaste, 45 % Bitumen) betrug  $170^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1: Konzentratzusammensetzung (Lösung V,  
extrem hoher Tensidgehalt)

2,65	kg	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
3,00	kg	NaCl	
0,42	kg	NaOH	
0,50	kg	Pril	} Detergentien
2,00	kg	Burpal	
1,60	kg	Faro	
1,00	kg	BPS	
0,40	kg	Oxygenol	
2,00	kg	Handwaschpaste "Tuppix"	
0,50	kg	Calgon W	} Komplexbildner
0,50	kg	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}^* \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
1,00	kg	Silikon-Antischaumemulsion SE41 (Wacker)	
1,00	kg	Diacel 150 (Organisches Filterhilfsmittel) mit Leitungswasser auf 100 l aufgefüllt.	

$\text{p}_\text{H}$  - Wert = 9,5  
Dichte = 1,107 g/cm<sup>3</sup>  
Eindampfrückstand = 136 g/l (150°C)

\*)  
 $\text{H}_4\text{Y}$  = Aethylendiamintetraessigsäure



Tabelle 2: Konzentratzusammensetzung (Lösung IV, hoher Borsäuregehalt)

0,80 kg	Feststoffrückstand von der inaktiven Waschlauge der GfK-Wäscherei
0,20 kg	BPS
15,00 kg	$H_3BO_3$
0,50 kg	$Na_2SO_4$
0,50 kg	NaCl
0,50 kg	$Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$
1,00 kg	$KNO_3$
1,00 kg	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$
0,50 kg	$Na_2H_2Y^* \cdot 2 H_2O$
0,25 kg	Betonstaub
0,50 kg	Silikon-Antischaumemulsion SE41 (Wacker)
10,00 ml	$NH_4OH$ -Lösung (25 ‰)
8,26 kg	NaOH

mit Leitungswasser auf 100 l aufgefüllt.

$p_H$  - Wert = 12

Dichte = 1,164 g/cm<sup>3</sup>

Eindampfrückstand = 280 g/l (120°C), 225 g/l (180°C)

\* )  $H_4Y$  = Aethyldiamintetraessigsäure

Tabelle 3: Produkteigenschaften I

Abfallsorte Eigenschaften	Beladener Mischbettaustauscher	Borhaltiges Konzentrat $p_H = 12$	Konzentrat mit extrem hohen Anteil an Wasch- mitteln $p_H = 9,5$
Zusammensetzung des Produktes ( Gew. % )	~ 40 % Austauscher ~ 50 % Bitumen ~ 10 % Restwasser	~ 47 % Salz ~ 53 % Bitumen (0,2 % H <sub>2</sub> O)	~ 50 % Salz ~ 50 % Bitumen ( 0,1 % H <sub>2</sub> O)
Erweichungspunkte ( Ring und Kugel ) ( °C )	89/89,5	88,5/89	85/87
Dichte ( g/cm <sup>3</sup> )	1,17	1,45	1,34

Tabelle 4

## Produkteigenschaften II (Thermische-Auslaug- und Strahlenbeständigkeit)

Produkt Eigenschaften	~ 40% Austauscher ~ 50% Bitumen ~ 10% Restwasser	~ 47% Salz (borsäure- haltig) ~ 53% Bitumen	~ 50% Salz (hoher Tensidanteil) ~ 50% Bitumen
DTA-Analyse	Bei 425°C Kleiner exothermer Peak. Ab 460°C stark exo- thermer Anstieg.	Ab 275°C schwach exo- thermer Anstieg. Bei 320°C erster exothermer Peak. Bei 430°C zweiter exothermer Peak.	Ab 250°C schwach exothermer Anstieg. Bei 300°C erster exothermer Peak. Bei 410°C zweiter exothermer Peak.
Auslaugbarkeit Mittelwerte in dest. H <sub>2</sub> O über 100 d g · cm <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	2,9 · 10 <sup>-5</sup> (Li) 7,8 · 10 <sup>-4</sup> (H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> )	6,4 · 10 <sup>-3</sup> (H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> ) 7 · 10 <sup>-3</sup> (Eindampf- rückstand)	1,5 · 10 <sup>-2</sup> (Eindampf- rückstand)

Tabelle 4

- Fortsetzung -

Produkt Eigenschaften	~ 40% Austauscher ~ 50% Bitumen ~ 10% Restwasser	~47% Salz (borsäure- haltig) ~53% Bitumen	~ 50% Salz (hoher Tensid- anteil) ~ 50% Bitumen
Porosität der mit $\gamma$ -Strahlen auf 80 Mrad bestrahlten Produkte	0,038	0,032	0,030
Radiolysegasfrei- setzung der $\gamma$ -be- strahlten Pro- dukte ( $\text{cm}^3/\text{g}$ u. 80 Mrad) (Mittelwerte)	$\text{H}_2$ = 0,32 $\text{CH}_4$ = 0,01 $\text{C}_2\text{H}_6$ = 0,005 $\text{C}_3\text{H}_8$ = 0,001 $\text{NO}$ = 0,01  (in 4 von 8 be- strahlten Proben)	nicht gemessen	nicht gemessen

Bei den Einbettungen konnte keine Beeinflussung des Extruders durch  $\text{TiO}_2$  festgestellt werden. Dagegen wurde eine partielle Zersetzung und Verflüchtigung des Polyäthylens beobachtet, das sich bevorzugt an den kalten Teilen der Dampfdome absetzt. So waren die Schaugläser der Dome 2 und 3 des Extruders nach Stunden vollständig mit einem weißen Belag bedeckt (Abbildung 1).

Wegen dieser Zersetzung des Polyäthylen bei der Bituminierung wird von ABRA derzeit ein rein anorganischer Träger für die Beizpaste entwickelt.

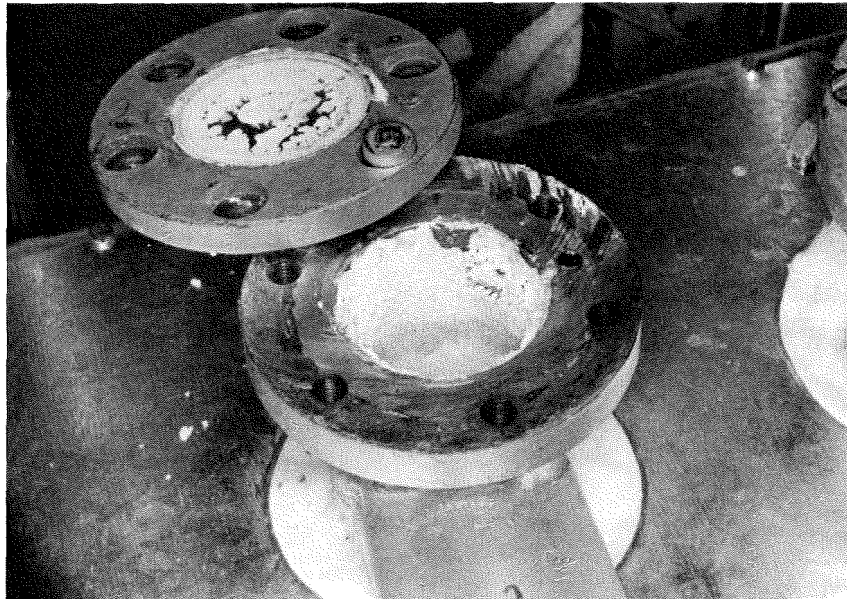


Abbildung 1: Ablagerungen von Polyäthylen-Zersetzungsprodukten im Dom II des Laborextruders ZDS-T28.

Literatur:

- [1] W. Hild, W. Kluger, H. Krause  
Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe  
D. Meichsner, A. Puthawala  
Kraftwerk Union AG, Erlangen  
  
Verfestigung radioaktiver Abfallkonzentrate aus  
Leistungsreaktoren durch homogene Einbettung in  
Bitumen.  
  
Kolloquiumsreferat D3/04, Nuclex, Basel  
7-11. Oktober 1975
- [2] Jahresbericht 1974 der Abteilung Behandlung  
radioaktiver Abfälle (ABRA)  
KFK 2212, Seite 16 ff (1975)
- [3] Jahresbericht 1973 der Abteilung Dekontaminations-  
betriebe (ADB)  
KFK 2126, S. 8 ff. (1975)

## Untersuchung zur Naßverbrennung von brennbarem $\alpha$ -Abfall

H. Wieczorek, J. Amend, W. Hild

### 1. Einleitung

Ein für brennbare  $\alpha$ -Abfälle geeigneter Behandlungsprozeß, der eine weitgehende Volumenreduktion, die Überführung in eine nicht brennbare Form und die Wiedergewinnung von spaltbarem Material gestattet, ist die Naßverbrennung. Darunter versteht man allgemein eine oxidative Behandlung der Abfälle in einem flüssigen Medium, das im günstigsten Fall die Eigenschaften hat, ohne externe Erwärmung, die Abfälle chemisch zu zersetzen, zu gasförmigen Produkten zu oxidieren und die Metall-Ionen zusammen mit den anorganischen Inertstoffen der Abfälle als Rückstand abzuscheiden. Mineralsäuren wie die Schwefel- oder Phosphorsäure erfüllen teilweise diese Anforderungen. Für eine in der Technik realisierbare Behandlungsmethode ist jedoch bei beiden eine Abfall-Vorzerkleinerung, Wärmezufuhr und Zugabe eines Oxidationsmittels notwendig [1, 2].

Erste Untersuchungen der mechanischen Stoffzerlegungs- und chemischen Zersetzungseigenschaften in den beiden Medien Schwefel- und Phosphorsäure haben gezeigt, daß bei Phosphorsäure diese Eigenschaften erheblich schwächer ausgeprägt sind als bei der Schwefelsäure. Bereits bei der Temperatur von 200°C schmelzen z.B. die Thermoplaste Polyäthylen und Polyvinylchlorid zu größeren Klumpen zusammen, ohne jegliche sonstige Änderung. In Schwefelsäure dagegen erfolgt eine weitgehende Stoffzerkleinerung und ein partieller chemischer Abbau der Struktur [3].

## 2. Untersuchungen zur Kinetik der Carbonisierung

Für diese Untersuchungen wurden wie bei [3] die in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe verwendet. Es wurde im Labormaßstab in Batch-Versuchen gearbeitet. Gemessen wurde diejenige Zeit, die notwendig war, um den Stoff mit 65 % Salpetersäure (konstante Dosierung des Oxidationsmittels, ca. 0,5 ml/min) vollständig aufzuoxidieren. Der Indikator hierfür war das Verschwinden des beim Karbonisieren entstandenen Kohlenstoffs. Angestrebt wurde Klarheit und Farblosigkeit der Säure.

### 2.1 Temperaturabhängigkeit

Wie Abbildungen 1 und 2 zeigen, erfolgt die Stoffauflösung in Schwefelsäure in jedem Fall wesentlich schneller als in Phosphorsäure. Eine Badtemperatur von über 230°C verkürzt in der Schwefelsäure die Zeit bis zur Auflösung nur noch unwesentlich, während sie in der Phosphorsäure oberhalb dieser Temperatur eher länger wird. Oberhalb von 260°C kommt in Phosphorsäure die Oxidationsreaktion ganz zum Stillstand. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß im Bereich dieser Temperatur, bedingt durch die Kondensation zu Polysäuren und somit höheren Dichten, die eintropfende Salpetersäure trotz intensiver Durchmischung sofort zersetzt wird, bevor sie mit dem Stoff in Berührung kommt.

Unterhalb 200°C läuft das zunächst enge Bündel der Kurven der einzelnen Stoffe sowohl in der Phosphor- als auch in der Schwefelsäure weit auseinander. PVC läßt sich in Schwefelsäure bei Temperaturen ~ 170°C nicht mehr aufoxidieren. In Phosphorsäure kann dieses Material auch bei höheren Temperaturen praktisch überhaupt nicht aufoxidiert werden.

### 2.2 Bestimmung der Verweilzeit

Alle Untersuchungen zur Bestimmung der Verweilzeit sind bei optimalen Behandlungstemperaturen durchgeführt worden und



gelten für eine Versuchsanordnung, bei der das Oxidans über der Oberfläche der Säure  $H_3PO_4$  bzw.  $H_2SO_4$  eingetragen wurde.

Auch hinsichtlich der Dauer der Wärmebehandlung zur Karbonisierung und Auflösung klaffen die Meßergebnisse in beiden Säuren weit auseinander, wie z.B. die Abbildungen 3 und 4 für Neopren-Gummi zeigen. So ist in der Phosphorsäure die Verweilzeit mindestens um den Faktor 6 länger als in Schwefelsäure. In Schwefelsäure zeigen alle untersuchten Materialien eine Abhängigkeit bis zu ca. 30 min und sind dann konstant. Eine Verkürzung der Karbonierungs-Behandlungsdauer auf 10 min. würde die Zeit bis zur Auflösung um den Faktor 1,5 verlängern, was im Absolutmaßstab jedoch unbedeutend ist. Demzufolge kann man für Auslegungsberechnungen einer Behandlungsanlage von einer Verweilzeit von etwa 30 min. ausgehen (rund 20 min. Karbonisierungszeit sowie rund 10 min. Oxidations- und Auflöszeit).

In Phosphorsäure zeigen die Materialien ein von der Schwefelsäure abweichendes Verhalten. Kurze oder extrem lange Behandlungsdauer haben eine insbesondere bei Neopren-Gummi und PE-Gemisch lange Auflöszeit zur Folge. Die optimalen Verweilzeiten lassen sich in etwa abschätzen zu:

Zellstoff	10 min.
Ionenaustauscher	25 min.
PE-Gemisch	80 min.
Neopren-Gummi	100 min.

#### Literatur:

- [1] R.E. Lerch  
HEDL-TME 75-7, Mai 1975
  
- [2] H. Wieczorek, W. Hild  
KFK-Bericht 2250 (im Druck)
  
- [3] H. Wieczorek, W. Hild,  
KFK-Jahresbericht ABRA 1974, KFK 2212, Nov.1975, S.86

Tabelle 1: Untersuchte brennbare Stoffe, ihre Herkunft und Vorbehandlung

	Herkunft	Vorbehandlung
Zellstoff	Zellwolle, Papier Kartonage	zerkleinert in Schneidemühle mit Windsichtung durch Sieb $\varnothing$ 5 mm
Neopren- Gummi	Glove-Box Hand- schuhe, schwarz	behandelt wie oben Siebfraktion 0,8 bis 2,5 mm
PVC- Mischung	weich- und hart, gefärbt und farblos (Folien, Über- schuhe, Platten)	behandelt wie Neopren
PE- Mischung	Folien, Behälter	behandelt wie Neopren
Ionenaus- tauscherharz, Mischbett	nicht beladen, trocken, Lewatit E 995/74	keine Vorbe- handlung

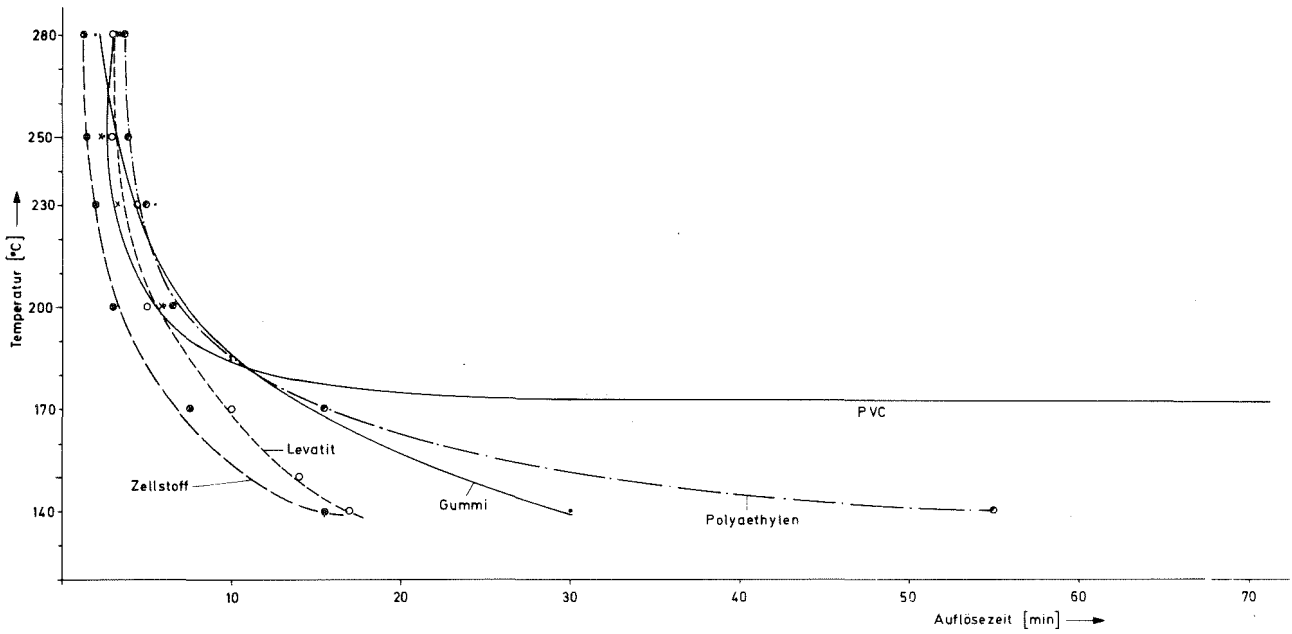


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Auflöszeit (während der Oxidation) von einigen organischen Materialien.  
 System:  $H_2SO_4$  konz.  
 Oxidans:  $HNO_3$  65%; Dosierung = 0,5 ml/min  
 Carbonisierungszeit: 30min  
 org. Stoff vorgesiebt: PVC, Neopren-Gummi, PE-Siebfraktion 0,8 - 2,5mm  $\phi$

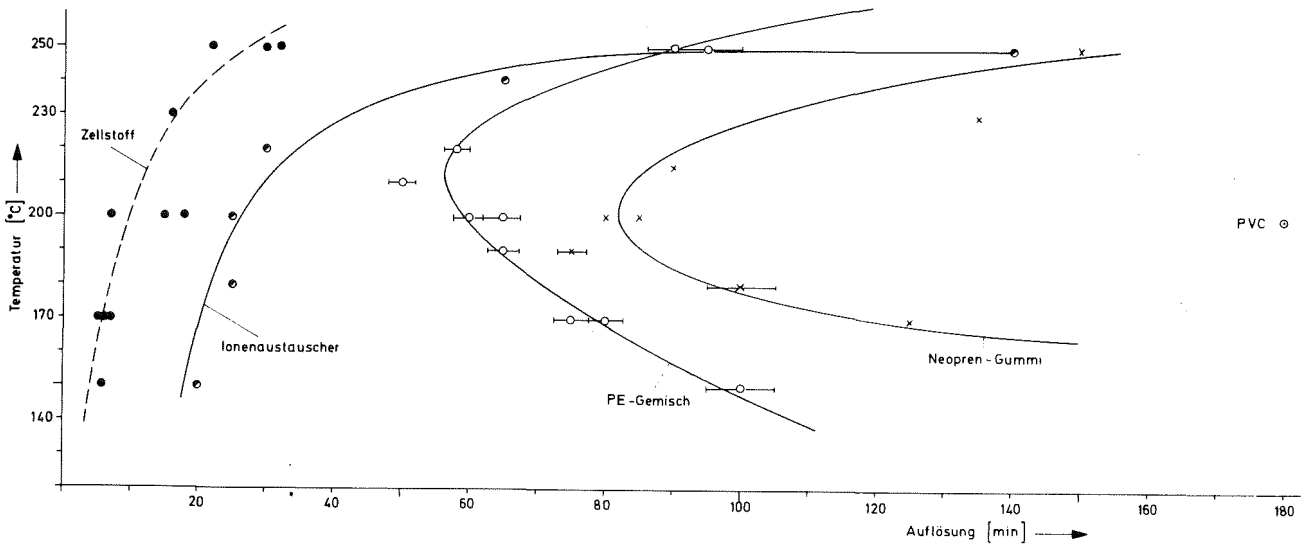
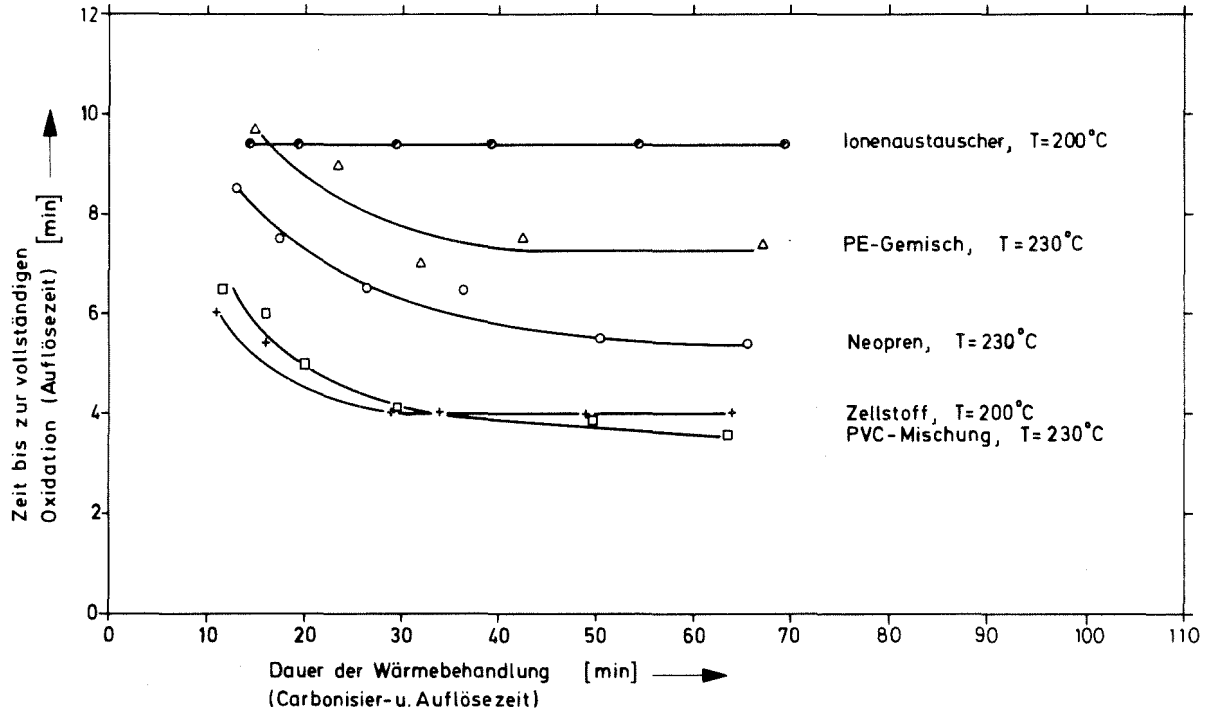


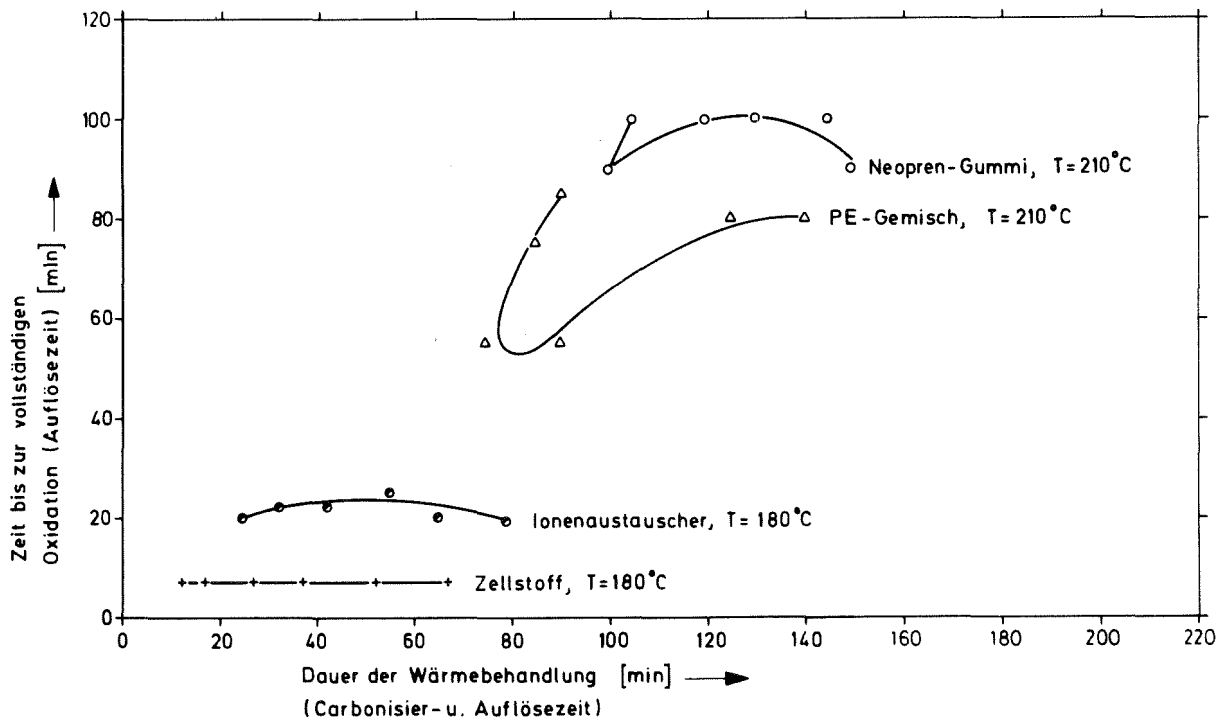
Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der Auflöszeit (während der Oxidation) von einigen organischen Materialien.  
 System:  $H_3PO_4$  85 %  
 Oxidans:  $HNO_3$  65%; Dosierung 0,43 ml/min  
 Carbonisierungszeit: 30 min  
 org. Stoff vorgesiebt: PVC, Gummi, PE-Siebfraktion 0,8 - 2,5mm  $\phi$



3

Naßverbrennung von  $\alpha$ -Abfall in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

GfK, ABRA 1975  
Vorhaben 5561



4

Naßverbrennung von  $\alpha$ -Abfall in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

GfK, ABRA 1975  
Vorhaben 5561

## Optimierung von Dekontaminationsverfahren für große und schwere Komponenten

Th. Dippel, D. Hentschel, S. Kunze

### 1. Aufgabenstellung

Die erfolgreiche Dekontamination von Komponenten aus kern-technischen Anlagen ist seit einiger Zeit Stand der Technik [1]. Sie geschieht in der Regel in speziell dafür geschaffenen Einrichtungen. Beim Dekontaminationsprozess werden die flüssigen Dekontaminationsmittel im allgemeinen durch Tauchen mit den kontaminierten Oberflächen in Berührung gebracht. Die Anwendbarkeit der Tauchtechnik ist durch die maximale Größe der Tauchbäder begrenzt. Außerdem entstehen bei den Tauchverfahren verhältnismäßig große Volumina radioaktiver Abfalllösungen. Für die Dekontamination nicht transportierbarer Komponenten, wie sie bei der Stilllegung von Kernkraftwerken oder bei Störfällen auftreten, waren daher Dekontaminationsverfahren zu entwickeln. Das Ziel dabei war, zu solchen Verfahren zu gelangen, die unabhängig von fest installierten Anlagen eingesetzt werden können und dabei möglichst geringe Mengen leicht zu verarbeitender Dekontaminationsabfälle erzeugen.

### 2. Frühere Arbeiten

Eine Sichtung der Dekontaminationsverfahren, die zu einem großtechnischen Einsatz geeignet sind [2], ergab, daß von den chemischen Dekontaminationsverfahren diejenigen ein großes Optimierungspotential besitzen, die mit Pasten oder geschmolzenen Salzen arbeiten. Diese Pasten sind mit den Reinigungspasten der konventionellen Beiztechnik identisch und wurden ohne weitere Modifikation zu Dekontaminationszwecken übernommen. Sie enthalten als wirksamen Bestandteil

anorganische Säuren. Ihre Dekontaminationswirkung ist jedoch selbst bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Salzsäure mäßig (Tabelle 1).

Geschmolzene Salze wurden bisher nur in wenigen speziellen Fällen als Dekontaminationsmittel eingesetzt [3, 4]. Sie haben wegen der hohen Arbeitstemperaturen jedoch bisher keine praktische Bedeutung erlangt. Außerdem wurde eine Tauchbadtechnik benutzt, die unvermeidbar zu großen Mengen kontaminierter Salzabfälle führte. Durch eigene Versuche ließ sich zeigen, daß sich geschmolzene Salze in dünnen Schichten auftragen lassen, ebenso wie die Pasten. Auf dieser Basis waren Dekontaminationsverfahren zu entwickeln, bei denen die Dekontaminationsabfallmengen klein blieben.

### 3. Arbeitsergebnisse

Optimierte Dekontaminationsverfahren müssen selbstverständlich eine gute Dekontaminationswirkung zeigen. Da sich nach der Dekontamination als radioaktiver Abfall aufgearbeitet werden müssen, dürfen sie die dort angewandten Konzentrierungs- und Verfestigungsprozesse nicht stören. Ferner sind alle Chemikalien auszuschließen, die im Fall der Wiederverwendung dekontaminierter Komponenten deren Betriebssicherheit durch Werkstoffschädigungen einschränken. Darüber hinaus sind Chemikalien vorzuziehen, die billig sind und problemlos vorgehalten werden können.

### 4. Dekontaminationspasten

Ausgehend vom allgemeinen Aufbau einer Beizpaste, die sich aus einem Trägermaterial, einem Füllstoff und Säuren zusammensetzt, ergab eine Analyse der Pasten auf die oben genannten Anforderungen, daß der Salzsäuregehalt und das Verhalten bei der Bituminierung der radioaktiven Konzentrate die beiden wesentlichen zu beachtenden Parameter sind.

Aufgrund der Tatsache, daß Salzsäure an rostfreien Stählen Lochfraß auslöst, wurden die Arbeiten zur Dekontaminationswirkung der Paste in der Weise angelegt, daß eine Paste ohne Salzsäure zur Dekontamination wieder einzusetzender Komponenten und eine Paste mit minimalem Salzsäuregehalt für Dekontaminationsarbeiten an zu verschrottenden Teilen entwickelt wurden. Die Einbettung der im Konzentrat der Dekontaminationsabwässer durch Neutralisation mit Natronlauge entstehenden Nitrate, Chloride und Fluoride in Bitumen ist problemlos. Sie erfolgt bei Temperaturen bis zu 200°C. Für die Trägermaterialien und Füllstoffe kann dies jedoch nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden. Die häufig als Füllstoff verwendeten organischen Granulate zersetzen sich im Bereich dieser Temperatur. Die dabei freiwerdenden Stoffe können im Bitumen Folgereaktionen auslösen.

Unter Beibehaltung des allgemeinen Aufbaus wurde in der ersten Versuchsphase eine Paste mit Polyäthylen als Füllstoff und Titandioxid als Trägermaterial untersucht. Mit Säurekombinationen aus Salpetersäure und Flußsäure, denen auch noch Salzsäure zugemischt wurde, wurden Dekontaminationsversuche an autoklavenkontaminierten Edelstahlproben durchgeführt [5]. Salzsäurehaltige Gemische zeigten dabei eine sehr gute Dekontaminationswirkung; ohne Salzsäure erreichten diese Pasten dagegen nicht einmal die Wirkung üblicher Beizpasten (Tabelle 1).

Bei der technischen Erprobung der salzsäurehaltigen Paste in der Abteilung Dekontaminationsbereiche der GfK konnte die Dekontaminationswirkung dieser neuen Pastenformulierung bestätigt werden. Wegen der dabei eingesetzten großen Menge wurde ein Verarbeitungsproblem erkannt. Beim Abspülen wird die Paste unvermeidbar verdünnt, wodurch das Polyäthylengranulat aufschwimmt. Dadurch entstehen Schwierigkeiten bei der Förderung der Dekontaminationsabwässer. Größere Polyäthylenmengen neigen außerdem dazu, bei der Bituminierung aus dem Bitumen-Konzentrat-Gemisch auszusublimieren und dadurch Leitungen, Schaugläser usw. zu verlegen.

Da Polyäthylengranulate in technischen Mengen nicht ohne weiteres erhältlich sind, wurde nach einem Material gesucht, daß die Rolle des Trägers und des Füllstoffes übernehmen kann.

Ein solches Material wurde in einer barytähnlichen Substanz gefunden. Setzt man Pasten mit diesem Material im Verhältnis 1:1 mit Salzsäuremischungen an und fügt zur besseren Benetzung der Oberflächen noch Fluorcarbonsäure zu, so gelangt man zu Dekontaminationsergebnissen gemäß Abschnitt B der Tabelle 1. Schon Pasten ohne Salzsäure erbringen hier eine höhere Dekontaminationswirkung als Beizpasten. Diese wird bei Zusatz von Salzsäure noch erheblich weiter verbessert. Aus Probenmaterial aus den Kernkraftwerken Lingen und Obrigheim wurden die mit selbst kontaminierten Proben erhaltenen Ergebnisse an echtem Material bestätigt (Abbildung 1). An diesen Versuchen wurden die Entwicklungsarbeiten an Beizpasten abgeschlossen. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß mit Pasten selbst bei sehr festsitzenden Korrosionsschichten Restaktivitäten  $< 0,01 \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$  erhalten wurden. Bei salzsäurefreien Pasten beträgt die Dekontaminationszeit ca. vier Stunden, in Gegenwart von Salzsäure jedoch nur ca. zwei Stunden.

### Salzschmelzen

Die Dekontaminationspasten sind in Bezug auf die entstehenden Mengen an radioaktiven Salzkonzentraten insofern noch nicht optimal, als sie zur Hälfte aus nicht dekontaminationswirksamen Begleitstoffen bestehen. Auf der Suche nach Dekontaminationsmitteln, die nur aus dem Wirkstoff bestehen gelangt man zu den Salzschmelzen. Aus der großen Zahl untersuchter Schmelzen haben die Alkali-Phosphate, -Chloride und -Hydroxide mit Peroxiden die besten Dekontaminationswirkung gezeigt (Tabelle 2). Für diese Auswahlexperimente wurden wiederum autoklaven-kontaminierte Edelstahlproben verwendet [6].



Im Gegensatz zu den Dekontaminationspasten, für die maschinelles Auftragen in dünnen Schichten einfach zu realisieren ist, mußte untersucht werden, ob sich für die Schmelzen eine Sprühtechnik entwickeln läßt, mit der sich Salzpartikel in geschmolzenem Zustand auf vorgewärmten Oberflächen in dünner, geschlossener Schicht auftragen lassen. Ein solches Sprühverfahren wurde gefunden [7].

Für die Auswahl der Salzschnmelzen zu weiterführenden Experimenten galten die gleichen Kriterien wie für die Dekontaminationspasten. Die Chloride wurden wegen des Lochfraßproblems ausgeschieden, das hier auch in Bezug auf die Werkstoffe der Aufbereitungsanlage von Bedeutung ist. Bei den alkalischen Schmelzen ist mit Korrosionsschäden an der Sprühanlage zu rechnen. Bei den Phosphaten mußte auf die Ammoniumphosphate verzichtet werden, damit die Bildung von Ammoniumnitrat in den Abfall-Endprodukten verhindert wird.

Die Abbildung 2 zeigt die Aktivitätsabnahme von Materialsproben aus Reaktoren bei der Dekontamination mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Schmelzen. Die Unterschiede in den Dekontaminationszeiten und den Restaktivitäten sind dadurch bedingt, daß bei den aus dem Primärkreis des KKW Obrigheim stammenden Proben die aktivierten Korrosionsprodukte in festsitzenden, schwerlöslichen Korrosionsschichten eingebaut sind. Die Proben des KKW Lingen stammen dagegen aus einem Kondensatableitrohr eines Dampformers. Dort sind die Korrosionsschichten offenbar von geringerer Festigkeit.

##### 5. Abschätzung der Abfallmengen

Zur Abschätzung der bei der Dekontamination mit Pasten und Salzschnmelzen nach der Fixierung in einzulagernde Abfallkonzentrate, wurden die mit den Proben aus dem KKW Obrigheim ermittelten Daten zugrunde gelegt und auf einen Quadratmeter zu dekontaminierende Fläche umgerechnet (Tabelle 3).

Die verwendete Dekontaminationspaste enthält, bezogen auf trockene Substanz, 50 % Trägermaterial, 12,5 %  $\text{HNO}_3$ , 2,5 % HF und 2,25 % HCL. Für die Salzschmelze wurde  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  eingesetzt. In der Spalte Vorbehandlung wird angegeben, wie durch Denitrierung der Abfalllösungen die bei der Neutralisation entstehenden Salzmengen reduziert werden können. Der Unterschied in den Abfallmengen läßt sich besser verdeutlichen, wenn man die Angaben der Tabelle 3 beispielsweise auf die Dekontamination eines kugelförmigen Behälters von 1 m<sup>3</sup> Volumen und 4,84 m<sup>2</sup> Oberfläche umrechnet. Die Zahlen für die letzte Zeile der Tabelle 3 lauten dann 1, 0,8 und 0,2 Standardlagereinheiten Bitumenprodukt.

## 6. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß bei der ABRA entwickelte Dekontaminationspasten eine hohe Dekontaminationswirkung besitzen. Sie können daher zur Dekontamination kerntechnischer Komponenten eingesetzt werden. Am einfachsten ist die Dekontamination dann, wenn die Geräte nicht weiterverwendet werden sollen, weil dann die aggressiven HCL-haltigen Pasten eingesetzt werden können. Aber auch mit HCL-freien Mitteln wurden gute Erfolge erzielt.

Kaliumdihydrogenphosphatschmelzen lösen ebenfalls festsitzende Korrosionsschichten auf rostfreien Stählen. Vorausgesetzt, daß sich die im Labor gefundene Sprühtechnik auch technisch realisieren läßt, ist dieses Verfahren ein für viele Probleme anwendbares Dekontaminationsmittel, bei dem nur ein Minimum an radioaktiven Abfällen entsteht.

Literatur:

- [1] W. Bähr, Th. Dippel, M. Kienhöfer  
Erfahrungen bei der Dekontamination von Reaktor-  
bauteilen  
KFK 2114, Dez. 1974
- [2] Th. Dippel, D. Hentschel  
Dekontaminationsverfahren zum großtechnischen Ein-  
satz in Kernkraftwerken nach Störfällen und bei  
der Stilllegung  
KFK 2195, S. 400, Sept. 1975
- [3] S. Mann, E.L. Youngblood  
Decontamination of the ORNL Molten Salt Fluoride-  
Volatility Pilot Plant after the Processing Irra-  
diated Zirconium Uranium Alloy Fuel,  
ORNL-3891, 1966
- [4] H.T. Fullam  
High Temperatures Methods for Disposal of Conta-  
minated Metal Equipment  
BNWL-B-277, 1973
- [5] H. Krause, G. Rudolph  
Jahresbericht 1974 der Abteilung Behandlung radio-  
aktiver Abfälle der GfK  
KFK 2212, S. 186, Nov. 1975
- [6] D. Hentschel  
Dekontamination metallischer Oberflächen mit  
Salzschmelzen  
KFK 2050, S. 249, Aug. 1974
- [7] D. Hentschel  
Dekontamination metallischer Oberflächen mit  
Salzschmelzen  
KFK 2195, S. 427, Sept. 1975

Tabelle 1: Dekontamination von Edelstahlproben mit Pasten

Zusammensetzung der Pasten	Restaktivität in % nach					
	1 h Einwirkzeit			2 h Einwirkzeit		
	Ce-144	Ru-106	Co-60	Ce-144	Ru-106	Co-60
<b>A. Polyäthylen-Titandioxid und</b>						
15 % HNO <sub>3</sub>	83	98	92	83	92	90
15 % HNO <sub>3</sub> + 3 % HF	75	90	90	70	79	81
15 % HNO <sub>3</sub> + 3 % HF + 12 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	87	53	36	83	46
15 % HNO <sub>3</sub> + 3 % HF + 3 % HCl	55	82	66	40	20	20
15 % HNO <sub>3</sub> + 3 % HF + 4,5 % HCl*	0,1	1,2	0,7	0,01	0,01	0,1
<b>B. Barytähnliches Material und</b>						
25 % HNO <sub>3</sub> + 5 % HF	50	90	58	31	84	40
10 % HNO <sub>3</sub> + 17,5 % HF	41	84	46	8	15	6
25 % HNO <sub>3</sub> + 5 % HF + 5 % HCl	29	66	46	4	4	3
25 % HNO <sub>3</sub> + 5 % HF + 2,5 % HCl	25	62	51	3	9	8
<b>C. Industripasten</b>						
Muster 1	18	55	45	10	34	25
Muster 2	36	78	49	32	73	42
Muster 3	42	52	60	32	41	56
Muster 4	53	76	70	48	73	68

\* Lizenzpaste

Tabelle 2: Dekontamination von Edelstahlproben mit Salzschnmelzen

Schmelze	Zusammensetzung [g]	T [°C]	Restaktivität nach 1 h Einwirkzeit			
			B- Strahler	Co-60	Ru-106	Ce-144
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$	51,75 / 6,8	240/280	0,1	0,7	0,4	0,1
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	-	220	0,1	1,6	8,6	1,9
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	-	280	0,3	1,3	0,4	2,3
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{KCl}$	38,33 / 24,87	200	0,6	0,7	0,9	0,7
$\text{NaOH}/\text{KOH}/\text{Na}_2\text{O}_2$	24,0 / 22,4 / 0,47	260/280	0,4	4,9	2,3	0,3
$\text{NaOH}/\text{KOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$	24,0/30,0/5,5/0,5	260/280	11,1	2,4	7,5	3,0
$\text{KCl}/\text{AlCl}_3$	7,0 / 27,0	180	3,2	3,9	8,9	4,3
$\text{NaCl}/\text{KCl}/\text{AlCl}_3$	11,7/14,9/26,6	130	6,2	4,0	3,5	0,6

Tabelle 3: Anfall an radioaktiven Abfallmengen bei der Dekontamination mit Pasten und Salzschnelzen

	Pasten		Salz
kg Dekontaminationsmittel pro m <sup>2</sup> und Dekontaminationsschritt	3,6		0,7
Zahl der Dekontaminationsschritte	8		9
kg Feststoff pro m <sup>2</sup> und Dekontaminationsschritt	nach Neutralisation	nach Denitrifizierung	0,7
	2,7	2,1	
kg einzulagernde Feststoffmenge nach dem Dekontaminationsprozess	22	17	6,2
Standardeinheiten mit Bitumenprodukt	0,2	0,2	0,1

Abb. 1: Verlauf des Dekontaminationsprozesses mit HCL-freier Paste (Probenmaterial KKO— und KKL---)

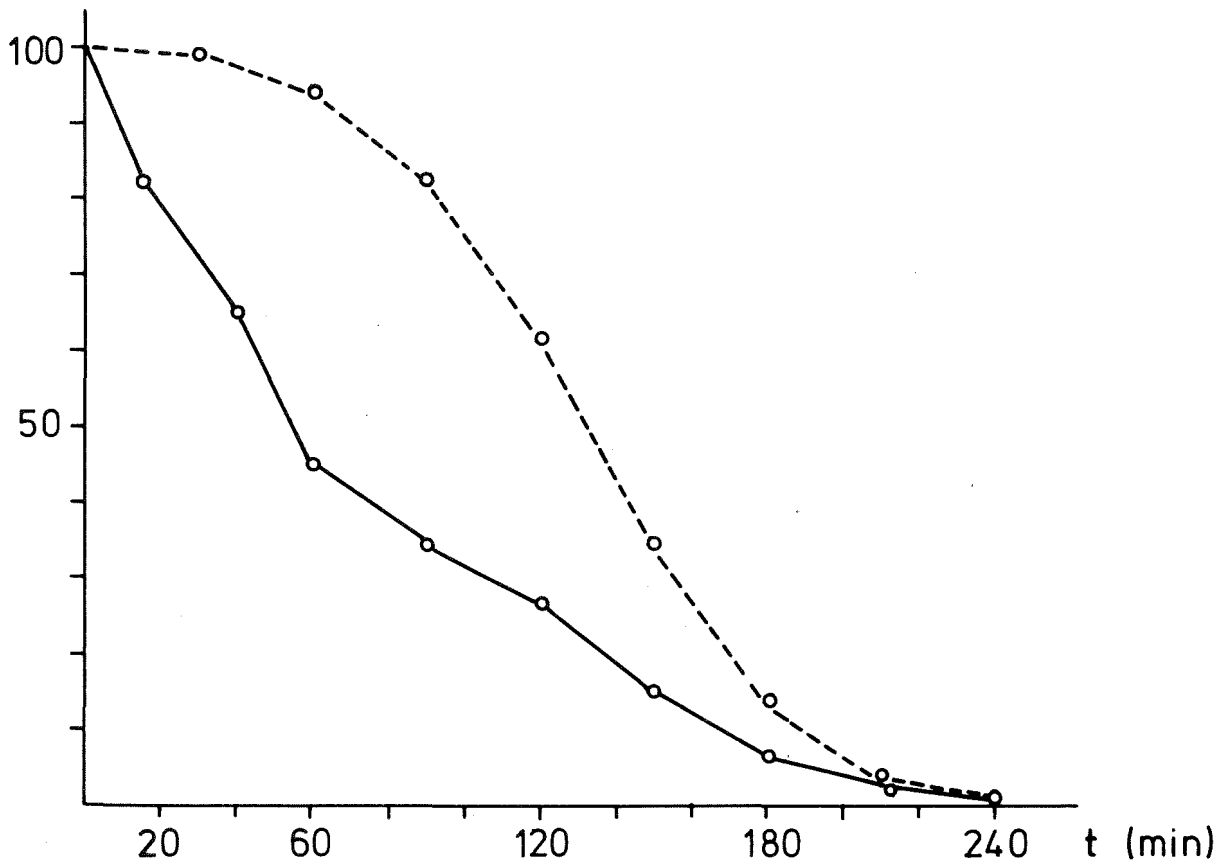
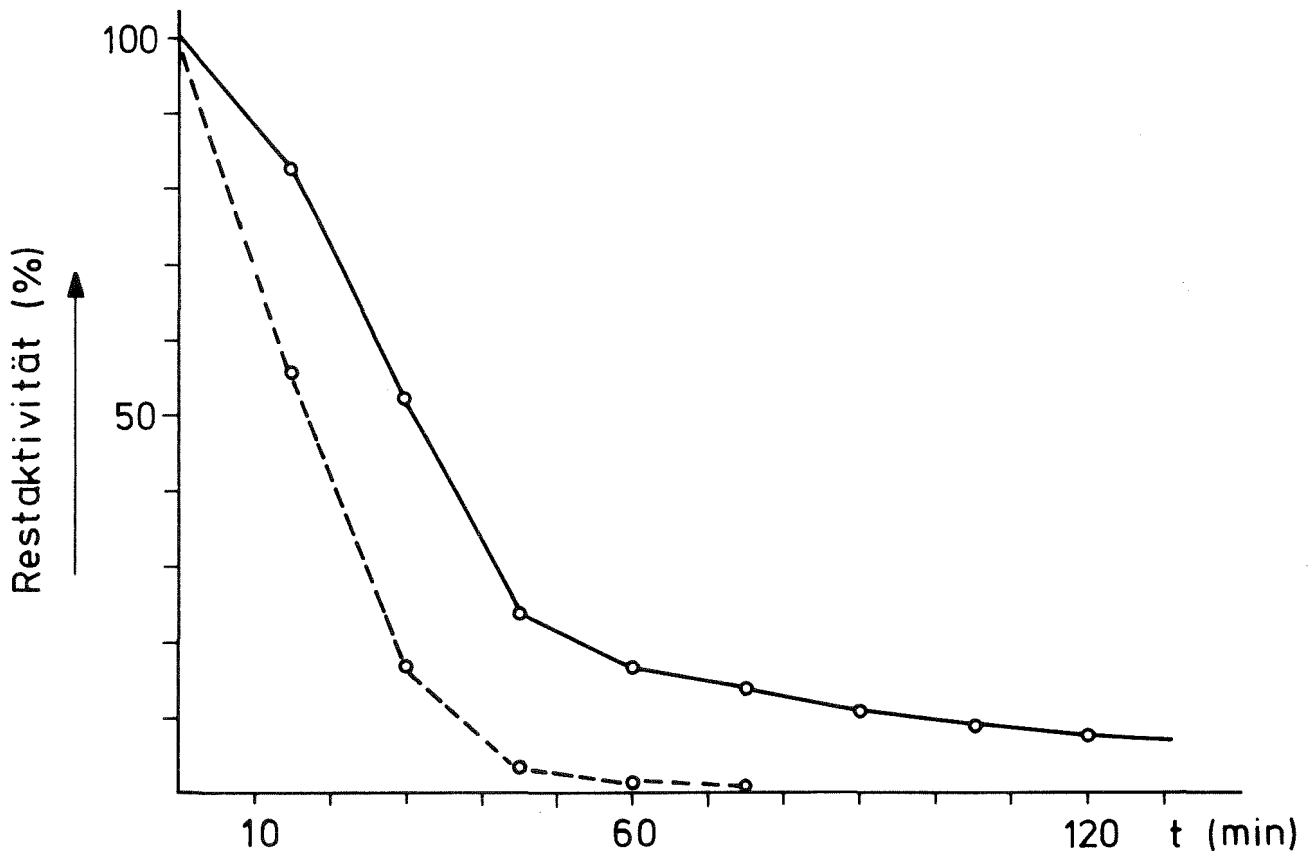


Abb. 2: Verlauf des Dekontaminationsprozesses mit Salzschnmelzen (Probenmaterial KKO— und KKL---)



Systematische Untersuchung zur Gesamtproblematik der  
Stillegung und Endbeseitigung von Kernkraftwerken

R. Köster, C.H. Leichsenring \*)

Der Sachverständigenkreis (SK) des BMFT und BMI "Geräte für den Notfall und Störfallfolgenbeseitigung" befaßt sich u.a. mit Problemen der Stillegung kerntechnischer Anlagen. Um die Gesamtproblematik der Stillegung und Endbeseitigung von Kernkraftwerken zu erfassen, wird eine systematische Untersuchung durchgeführt. Ziel und Zwischenschritte dieser Untersuchung sind:

1. Zusammenstellung der Möglichkeiten für die Stillegung und Endbeseitigung.
2. Herausarbeiten von günstigen Stillegungsschritten.
3. Aufzeigen von Kenntnislücken für die Realisierung dieser "Schritte".
4. Formulierung notwendiger F+E-Arbeiten.

Für die Untersuchung wurde eine Gliederung erarbeitet und in einem Unterausschuß des SK verabschiedet. Im folgenden wird hieraus ein kurzer, stichwortartiger Abriß gegeben.

1. Gründe für die Stillegung
  - 1.1 Technische Gründe
    - 1.1.1 Erreichen der Lebensdauer
    - 1.1.2 Stillegung nach Störfall

Die Ergebnisse der "Analyse der Auswirkungen schwerer Störfälle auf die Stillegung von KKW" (NIS-Studie) sind für Aussagen zu 1.1.2 Voraussetzung. Es wird angestrebt, das KKW nach einem Störfall zunächst in einen solchen Zustand zu bringen von dem aus eine im wesentlichen normale Stillegung ablaufen kann.

---

\*)Projektleitung, PNS



## 1.2 Beeinträchtigung der Sicherheit

- Entzug der Betriebsgenehmigung aufgrund z.B. von Mängeln der Anlage (Auslegungs- und Materialfehler), Störfällen, die zu schwerwiegenden Schäden geführt haben, deren Wiederholung nicht ausgeschlossen werden kann.
- Weiterentwicklung der "Sicherheitsphilosophie" (back-up).

## 1.3 Wirtschaftliche Gründe

Zu hohe Betriebskosten, Personalkosten, mangelnde Verfügbarkeit. Zu großer Aufwand für Reparaturen nach Störfall - diese sind die bisher häufigsten Ursachen für den Entschluß zur Stilllegung.

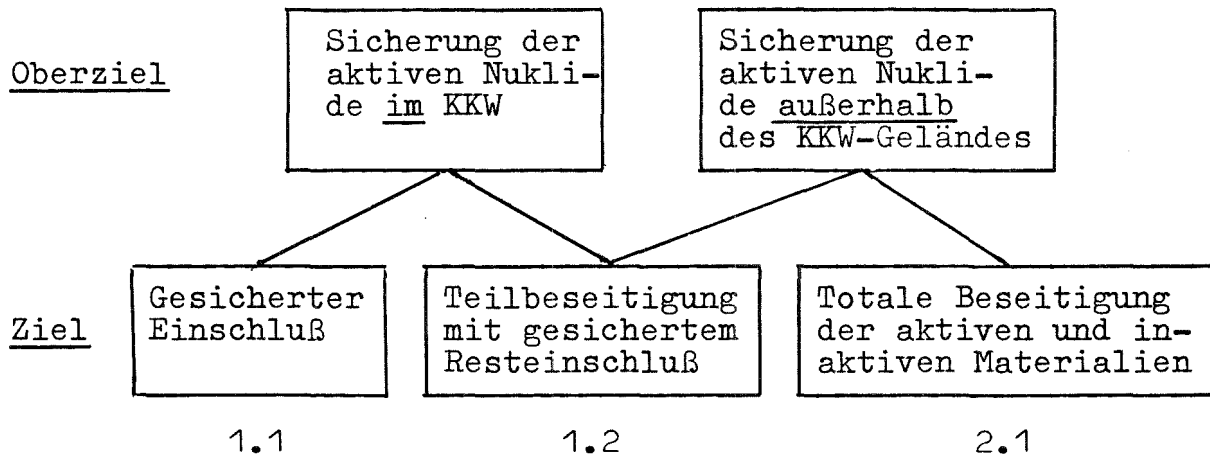
## 1.4 Stilllegung von Prototypreaktoren

Erfüllung der Ziele, wobei im allgemeinen wirtschaftliche Kriterien bei Prototyp-KKW's eine untergeordnete Rolle spielen.

## 2. Ziele "(Stilllegungsschritte)"

Die bisher üblicherweise als Alternativen dargestellten Stilllegungsschritte sind im Grunde Ziele, die zeitlich aufeinander folgen. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über mögliche Ziele.

Tabelle 1:



zu 1.1 Gesicherter Einschluß

Alle festen, aktiven Materialien werden in einer Sicherheitsumhüllung (Containment) am KKW eingeschlossen. Die Überwachung der Anlage sowie eine gefahrlose Begehung ist gewährleistet. Der gesicherte Einschluß schließt nicht aus, daß Dekontaminationsarbeiten, Demontage und Transporte von aktivierten oder kontaminierten Teilen innerhalb der Anlage vorgenommen werden.

zu 1.2 Teilbeseitigung mit gesichertem Resteinschluß

Ein Teil der aktiven und inaktiven Komponenten bzw. Materialien wird aus dem KKW entfernt und einem Lager zugeführt, die restlichen aktiven Materialien verbleiben in der Sicherheitsumhüllung.

zu 2.1 Totale Beseitigung

Alle aktiven und inaktiven Komponenten und Materialien einschließlich der Fundamente werden abgetragen. Die Anlage unterliegt nach der totalen Beseitigung nicht mehr den Bestimmungen des Atomgesetzes. Denkbare Ziele, wie z.B. Einschluß von aktiven, kontaminierten Materialien in Strukturen unter Flur oder Resteinschluß in biologischem Schild, würden die totale Beseitigung als Endziel der Stilllegung eher erschweren.

### 3. Randbedingungen und Genehmigungsfragen

Unter Randbedingungen sind die für die Stilllegung wichtigen Parameter des einzelnen KKW zu verstehen.

#### 3.1 Reaktortyp, Reaktorbaulinie

#### 3.2 Räumliche Anordnung der Komponenten

Ausbaubarkeit, Handhabung der Komponenten durch Hebezeuge.

#### 3.3 Aktivitätsinventar

Wesentliche Faktoren sind Art und Menge der aktiven Nuklide, das Abklingverhalten und die Art der Strahlung sowie die Verteilung der Aktivität.

Für die Praxis ist die Aufteilung des Aktivitätsinventars in 2 Gruppen sinnvoll:

3.3.1 Oberflächenhaftende Aktivität  
(z.B. aktivierte, haftende Korrosionsprodukte, Betriebsmedien, Spaltprodukte oder Kernbrennstoffe).

3.3.2 Volumenartig verteilte Aktivität  
(z.B. aktivierte Strukturmaterialien, d.h. alle der Neutronenstrahlung ausgesetzten Werkstoffe).

3.3.3 Zur Erfassung der örtlichen Verteilung muß die Lokalisierung der Hauptaktivitäten durchgeführt werden. Ordnung nach abnehmender Aktivität:

- Reaktordruckbehälter-Einbauten
- Reaktordruckbehälter (RDB)
- äußerer thermischer Schild
- biologischer Schild

- kontaminierte Primärkreislaufkomponenten
- kontaminierte Nebensysteme  
(auch Abluft, Abwassertanks)
- radioaktive Filterabfälle
- Sekundärabfälle bei Stilllegungsarbeiten

3.3.4 Quantitative Abschätzung der Dosisleistungsverteilung.  
Für die Festlegung des Vorgehens und der Maßnahmen  
im KKW von zentraler Bedeutung.

#### 3.4 Dekontaminationsmöglichkeiten vor Ort

Mechanische Verfahren (z.B. Schleifen), chemische  
Verfahren.

##### 3.4.1 Abfall-Behandlungsmöglichkeiten für

- feste Abfälle mit den Behandlungsschritten:  
Zerkleinern, Paketieren, Fixieren, Verpacken,
- flüssige Abfälle mit den Behandlungsschritten:  
Verdampfen, Ionenaustausch, Fällern, Fixieren,  
Verpacken.

#### 3.5 Transportmöglichkeiten ab KKW

Zur zentralen Konditionierungsanlage, zum Lager (Endlager).

Für den Transport großer Komponenten sind die maximalen  
Gewichte (incl. Abschirmung), die über den jeweiligen  
Transportweg (Straße, Schiene, Wasser) laufen können, eben-  
so wie maximal zulässige Abmessungen, wesentliche Para-  
meter.

#### 3.6 Lager (Endlager) für Stilllegungsabfälle (siehe auch 6.5)

- Zwischenlager (zentral oder am KKW)
- Endlager

Speziell für:

- 1) aktivierte Komponenten (-teile)
- 2) große Mengen schwachaktiver, fester Abfälle  
(Bauschutt, Beton)
- 3) fest konditionierte Abfälle aus der Abfallbehandlung.

### 3.7 Verfügbares Mittel

Eigene Mittel:

finanzielle Mittel (Rückstellungen), Personal, Infrastruktur, wie medizinische Versorgung, Strahlenschutz, Labors usw.

Fremde Mittel: Fremdfirmen:

Geschultes Personal mit ausreichender Dosisreserve.

Existenz einer Konditionierungsanlage (zentral oder vor Ort).

### 3.8 Genehmigungsfragen

Auflagen für die Stilllegung sind durch die folgenden wesentlichen rechtlichen Vorschriften gegeben:

#### 3.9.1 Atomrechtliche Vorschriften

Hierzu gehören:

- 3.9.1.1. Deutsches Atomgesetz
- 3.9.1.2. Atomanlagen Verordnung
- 3.9.1.3. 1. Strahlenschutzordnung (1.SSVO)
- 3.9.1.4. Sicherheitskriterien für KKW's des BMI vom 25.6.1974, Kriterien 2.10. betreffs Stilllegung und Beseitigung von KKW's.  
Kriterium 2.10. sagt im wesentlichen aus, daß bei der Stilllegung
  - 1) die SSVO erfüllt sein muß und
  - 2) ein Konzept zur Stilllegung vorgelegt werden muß.
- 3.9.1.5. Transportvorschriften für radioaktive Abfälle.
- 3.9.1.6. Endlagerungsbedingungen für radioaktive Abfälle.

#### 3.9.2 Weitere rechtliche Vorschriften:

Grundrecht, Bodenrecht, Landschaftsschutz.

4. Einrichtungen und Techniken für Stilllegungs-  
arbeiten

4.1 Ausbau- Zerkleinerungstechniken

4.1.1 Ausbau-Zerkleinerungstechnik für Stahlkomponen-  
ten und -teile.

Im wesentlichen können zur Anwendung kommen:  
Sägen, Trennschleifen, Brennschneiden (Plasma-  
schneiden), Unterwasserschneiden.

Als Werkzeugsystem kommt z.B. folgende Kombination  
in Betracht:

- Schneidbrennersystem
- Manipulator
- Kontrollsystem für Manipulation und Schneidprozeß
- Greifer, Unterstützungsmöglichkeiten
- Kontaminationskontrolle

Der Einsatz folgender Verfahren könnte in Zukunft  
in Betracht kommen:

- Funkenerosion für RDB-Plattierung
- Einschmelzen, induktiv, für RDB und RDB-Einbauten

4.1.2 Zerkleinerungstechniken für Beton

- Kernbohren
- hydraulisches Brechen
- Betonsägen (unter Wasserkühlung)
- Sauerstoffschneiden
- Sprengen

Wirksame Absaugsysteme sind bei der Anwendung dieser  
Techniken vorzusehen, um hinreichenden Schutz vor  
Staub- und damit Kontaminationsbelastung sicherzu-  
stellen.

## 4.2 Hilfssysteme

- 4.2.1 - Arbeitszelte, Absaugsysteme
  - Manipulations-, Transportgerät- abschirmbar
  - Abschirmmaßnahmen.
- 4.2.2 Mögliche Fernbedienungstechniken die zum Einsatz herangezogen werden können, sind:
  - Werkzeuge mit Abstützung
  - Arbeiten unter Wasser (insbesondere für RDB-Einbauten).
  - Ferngesteuerte Geräte.

## 4.3 Dekontaminationstechniken und Dekontaminations-einrichtungen

- 4.3.1 Für Systeme und Komponenten,
- 4.3.2 für Geräte, Bauteile
- 4.3.3 für Gebäude, Räume, Fußböden.
- 4.3.4 Die Techniken lassen sich in die 3 wesentlichen Gruppen aufteilen:
  - chemisches Dekontaminieren
  - mechanisches Dekontaminieren
  - chemisch-mechanisches Dekontaminieren.
- 4.3.5 Dekontaminationseinrichtungen
  - KKW-Einrichtungen
  - Behelfseinrichtungen
  - fahrbare Einrichtungen
  - zentrale Einrichtungen

## 4.4 Konditionierung von Abfällen

- 4.4.1 von festen Abfällen: Komponenten, Komponententeile

4.4.2 von flüssigen Abfällen (aus Dekontaminationsarbeiten):

- Behandlung der Chemikalienlösungen
- Behandlung der Spülwässer

Beide Abwässer sollten getrennt weiterbehandelt werden.

Für die Konditionierung kommen grundsätzlich folgende Möglichkeiten in Betracht:

- 1) Konditionierung ausschließlich mit Mitteln des KKW.
- 2) Konditionierung am KKW mit Fremdunterstützung (z.B. Kerntechnischer Hilfseinrichtungen).
- 3) Konditionierung am KKW mit zusätzlicher Behelfsanlage.
- 4) Konditionierung in zentraler Anlage.

#### 4.5 Typische Arbeitsabläufe

Aus den bisherigen Erfahrungen bei Reaktorstillegungen lassen sich die folgenden typischen Arbeitsabläufe angeben:

##### 4.5.1 Vorgehen beim Ausbau:

Ausrichtung der Arbeiten nach Bestrahlungsdosisleistungen:

Bei den Ausbau-Arbeiten wird in Bereichen hoher Dosisleistungen begonnen, weil bei den nachfolgenden Arbeiten das sonst u.U. zusätzlich vorhandene Strahlenfeld zu höheren Belastungen für das Personal führen würden. D.h., die Arbeiten werden in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- 1) Entfernen von Inneneinbauten des RDB
- 2) Entfernen des inneren thermischen Schilds
- 3) Zerlegung des RDB
- 4) Zerlegung des äußeren thermischen Schilds
- 5) Entfernen des biologischen Schilds
- 6) Abbau des Reaktorgebäudes.



5. Sicherheit, Risiken, Environmental impact statement

5.1 Strahlenschutzaspekte bei der Stilllegung für das eingesetzte Personal

- äußere Strahlenbelastung
- Strahlenbelastung durch Incorporation

5.2 Risiken beim Transport

5.3 Risiken bei der Lagerung (Endlagerung)

Je nach gewähltem Stilllegungsziel verlagern sich die potentiellen Risiken vom Standort des KKW zum Lager (Zwischen-, Endlager).

6. Optimierung - Strategie

6.1 Zeitpunkt der Stilllegung

Der Zeitpunkt der Stilllegung, bzw. die zeitliche Abfolge der Stilllegungsschritte sollte aufgrund der Aktivitätsabklingkurve optimal festgelegt werden. Die  $\gamma$ -Bestrahlungsdosisleistung, die für die Stilllegung besonders entscheidend ist, fällt stärker mit der Zeit ab als die relative Gesamtaktivität.

6.2 Konditionierung großer Komponenten

Bei der Konditionierung von großen Komponenten hängt die Entscheidung für Arbeiten vor Ort oder in einer zentralen Anlage entscheidend von den Transportmöglichkeiten- und Kosten ab (Transport von Abschirmmassen).

6.3 Standortnutzung

Es ist zu prüfen, ob nicht ein vorhandener Reaktorstandort durch einen neu zu errichtenden Reaktor genutzt werden kann,

auch wenn der alte Reaktor stehen bleibt (sicherer Ein-  
schluß für längere Zeit). Diese Frage ist durch die Platz-  
verhältnisse der konventionellen Einrichtungen bestimmt.

#### 6.4 Mehrfachstandort

Bei Mehrfachstandorten sollte die Zubauplanung das später  
zeitliche Aufeinanderfolgen der Stilllegung berücksichtigen.

#### 6.5 Transport, Lagerung

Maximal zulässige Abmessungen und Gewichte für den Trans-  
port und maximale Schachtdurchmesser eines möglicherweise  
benutzten Bergwerkes als Lager bestimmen den notwendigen  
Zerkleinerungsgrad und die Konfektionierung der Abfälle.  
Für die Lagerung großer Komponenten kommen in Frage:  
Geologische Formationen (Bergwerk), Meeresversenkung, Engi-  
neered storage, Lagerung vor Ort. Eventuelles Recycling des  
Materials (zu einem späteren Zeitpunkt) sollte bei der Aus-  
wahl berücksichtigt werden. Es muß geklärt werden, wie große  
Mengen schwachaktiven Bauschutts gelagert werden können.  
- Festlegung von Freigrenzen für zulässige Oberflächendosis-  
leistungen.

#### 6.6 Rück-Kopplung vor Stilllegungsaspekten auf die Genehmigung neuer KKW's

##### 6.6.1 Reaktorbauweise

Die räumlichen Bedingungen sollten eine leichte  
Ausbaubarkeit der Komponenten ermöglichen, dies er-  
fordert eine entsprechende Variabilität der Hebezeu-  
ge, genügend Platz für Zerlegarbeiten und eine vom  
Strahlenschutz her günstige Staffelung von Räumen  
verschiedener Strahlungsdosisleistungen.

Eine entsprechende Reaktorbauweise erleichtert ferner  
den Austausch ganzer Komponenten im Reparaturfall.

### 6.6.2 Systemdekontamination

- Durch die Anbringung von Stutzen bei der Herstellung von z.B. Behältern könnte die spätere Verrohrung für Dekontaminationen von Komponenten und Systemen sehr erleichtert werden.
- Geschliffene Oberflächen z.B. von Schweißplattierungen verbessern die Dekontaminationswirkung der späteren Dekontaminationen in starkem Maße.

### Literatur:

Bei der Zusammenstellung der Gliederung wurden im wesentlichen folgende Unterlagen herangezogen:

- [1] Elk River Reactor Dismantling  
WASH-1516, May 1972
- [2] Methoden und Verfahren zur Stilllegung und Endbeseitigung nuklearer Anlagen.  
1. Entwurf, gemeinsames Arbeitsprogramm für die  
4. Sitzung des BMFT-Sachverständigenkreises  
"Geräte für den Notfall und zur Störfallbeseitigung"  
von O. Berners, H. Dyroff, G.W. Köhler, G. Lukas  
(unveröffentlicht)
- [3] R.M. Becker, R. Blumberg, C.H. Wodtke  
The Remotely Operated Plasma Torch - A Tool for Nuclear  
Reactor Dismantling  
CONF-731105-2 (1973)
- [4] Studien der NIS zur Stilllegung von Kernkraftwerken  
z.T. veröffentlicht
- [5] Final Elk River Reactor Program Report  
COO-651-93, (Nov. 1974)
- [6] H.Wild  
Radioaktives Inventar und deren zeitlicher Verlauf  
nach Abschalten des Reaktors.  
KFK-1797 (Febr. 1974)

## Umladebehälter U2

H.J. Engelmann, K. Bätke, W. Diefenbacher

### 1. Einführung

Für den Überlandtransport der mittelaktiven Abfallfässer zum Endlager Asse II werden die Einzeltransportbehälter E1 und E2 und der Sammeltransportbehälter S7V in drei Abschirmvarianten (145 mm, 198 mm und 240 mm Stahlguß) eingesetzt. Der Sammeltransportbehälter kann infolge seines Gewichts und seiner Abmessungen nicht nach untertage gefördert werden. Es ist deshalb notwendig, die Abfallfässer in der Schachthalle der Asse vom Sammeltransportbehälter in Einzeltransportbehälter umzuladen und sie mit diesem über den Förderkorb zur Endlagerstelle Kammer 8a zu bringen.

Hierzu wurden bisher die Einzeltransportbehälter E1 und E2 eingesetzt. Da für eine Großzahl der Faßtransporte eine hohe Abschirmung benötigt wird, mußte überwiegend der stärker abschirmende Einzeltransportbehälter E2 zum Umladen eingesetzt werden. Die Verwendung des Behälters E2 zu diesem Zweck ist jedoch sehr aufwendig, da er als reiner Transportbehälter für den Überlandtransport konzipiert wurde und deshalb für den Umladebetrieb besonderer Zusatzeinrichtungen bedarf.

### 2. Standards für die Entwicklung des Umladebehälters

Dieser Grund, sowie die Tatsache, daß in näherer Zukunft mit dem Einsatz weiterer Sammeltransportbehälter zu rechnen ist, führten zur Entwicklung eines reinen Umladebehälters. Dabei wurden die vorliegenden konstruktiven Erfahrungen der bisher gebauten Einzeltransportbehälter berücksichtigt.

Für den Umlagebehälter vom Typ U2 wurden gemäß den Genehmigungs- und Zulassungsbestimmungen den Betriebsverhältnissen entsprechende Genehmigungsgrundlagen erarbeitet und den Genehmigungsbehörden vorgelegt. So war als ein denkbarer Schadenfall der Absturz des Behälters vom Sammelbehälter aus 4 m Höhe beim Umladevorgang anzunehmen. Der hierzu erforderliche Sicherheitsnachweis erfolgte durch Fallversuche, bei denen die Eignung der Konstruktion mit einem Modell im Maßstab 1:4 nachgewiesen wurde.

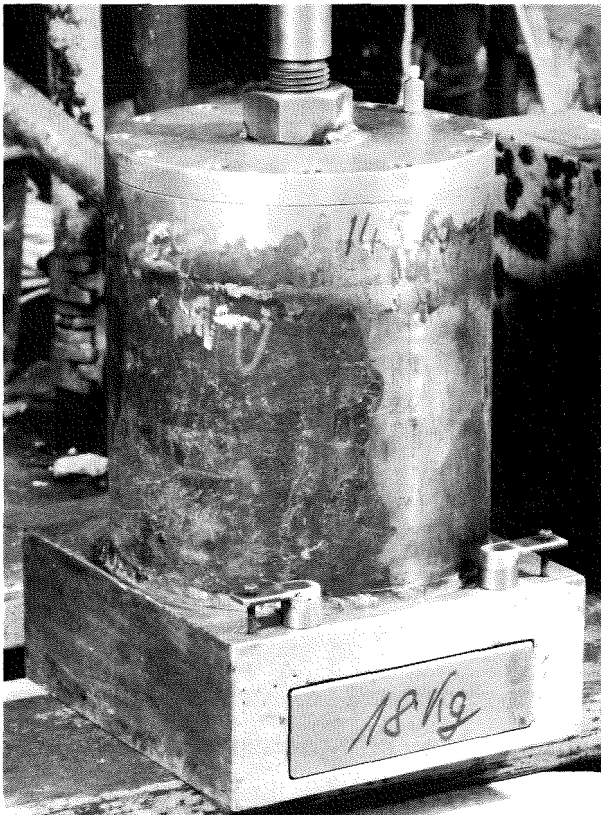


Abbildung 1:

Umladebehälter U2 als  
Modell im Maßstab 1:4  
vor dem Fallversuch

Als ein weiterer denkbarer Schadensfall wurde das Auftreten eines Schadenfeuers im Verlauf des Untertagetransports untersucht. Die Einwirkungsdauer des Schadenfeuer wurde auf 15 min. begrenzt, da Feuerverursachung (Zusammenstoß mit einem Dieselfahrzeug) und die im Einsatzbereich vorhandenen guten Feuerbekämpfungsmöglichkeiten eine längere Brandzeit nicht erwarten lassen. Die Ermittlung der Brandauswirkungen erfolgte durch Rechnung. Sie ergab, daß ein Anschmelzen

und ein anschließendes Austreten der Bleifüllung aus dem Mantel des Behälters durch ein Leck und damit ein Verlust von Abschirmwirkung mit Sicherheit auszuschließen ist.

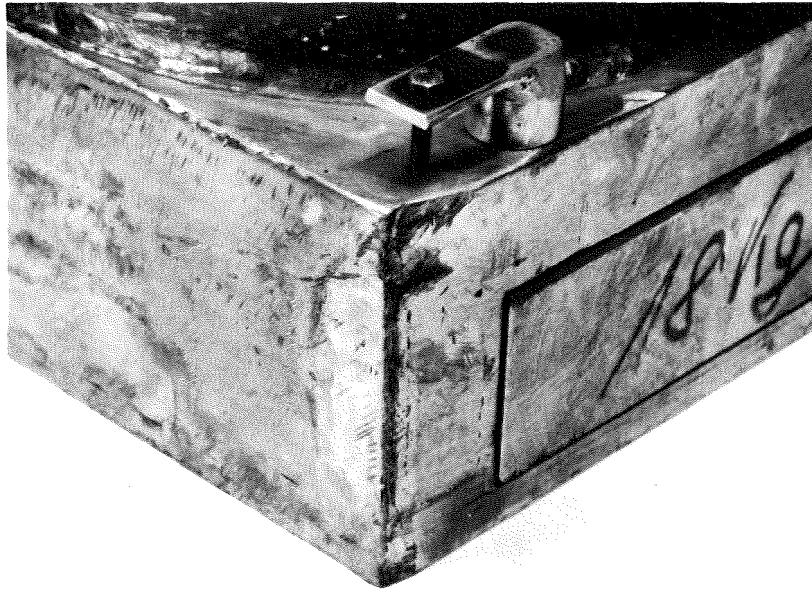


Abb. 2: Teilansicht des U2-Modells im Maßstab 1:4 nach dem Fallversuch

Da im Betriebsbereich des Behälters kein Wasser vorkommt, konnte auf Auslaugtest verzichtet werden.

Die Untersuchungen zur Vorlage der erforderlichen Unterlagen für die betriebliche Zulassung durch die Bergbehörde führten die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin sowie der TÜV Hannover (Durchstrahlungsprüfung) durch.

### 3. Technische Beschreibung

Für den Umladebehälter U2 wurde ähnlich dem Einzelbehälter E2 ein aus einer Bleischicht von 130 mm Dicke bestehender Abschirmmantel gefertigt und äquivalent dazu der Deckel und der Bodenschieber mit einer wirksamen Abschirmdicke von 230 mm aus Stahl ausgeführt.

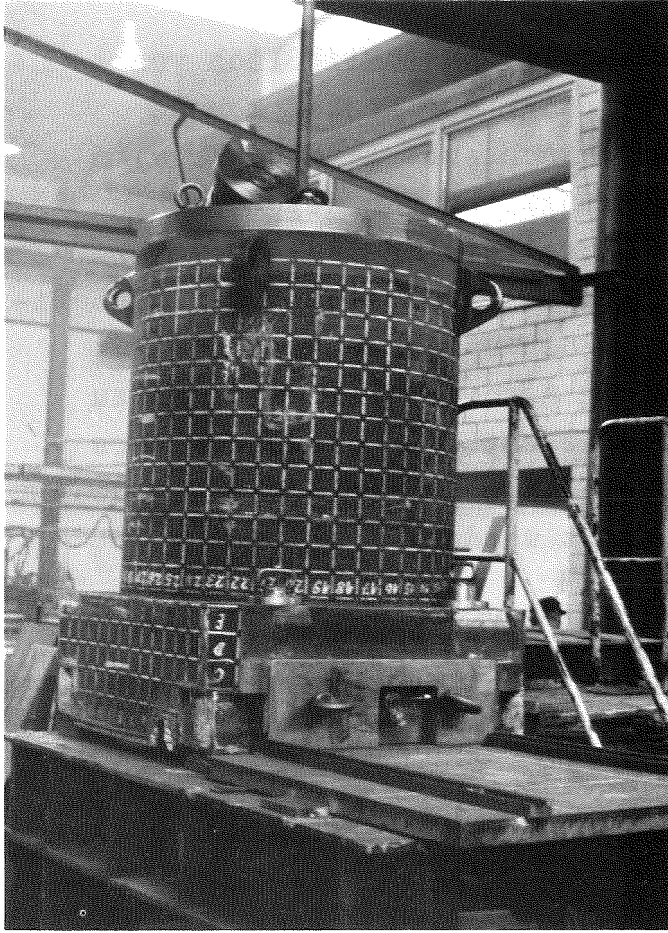


Abbildung 3:

Raster für Durchstrahlungsprüfung am Rohbehälter nach dem Bleiausguß

Da der U2 als reiner Umlade- und nicht als Transportbehälter konzipiert ist, erlaubte die Konstruktion eine vereinfachte Verriegelung für den Bodenschieber. Hier genügte die Anordnung von zwei, jeweils in einer Kulisse geführten Steckbolzen. Aus dem gleichen Grunde entfiel auch die normalerweise vorzusehende Hartholzauskleidung des Behälterinnenraumes.

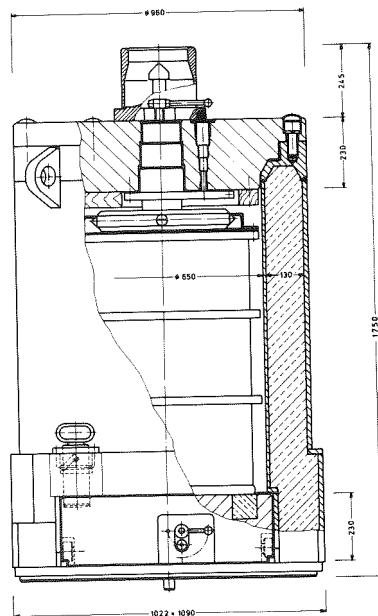


Abbildung 4:

Schnittbild durch den Umladebehälter U2

Die Beschickung des Behälters erfolgt ausschließlich von unten durch die Bodenschieberöffnung. Der Deckel konnte deshalb mit dem Behälterkörper verschraubt werden. Er wird nur bei Überhol- und Instandsetzungsarbeiten abgenommen. Die übrigen Bauelemente, wie Faßgreifer, Lastanhängevorrichtung, Bodenschieberkupplung etc. entsprechend den bisherigen Einzeltransportbehältern, um den Umladebehälter voll in das bestehende mittelaktive Transportsystem einfügen zu können. Durch das geringe Nettogewicht des Umladebehälters von 8,5 to können nunmehr mittelaktive Abfallfässer mit Gewichten bis zu 1000 kg eingelagert werden.

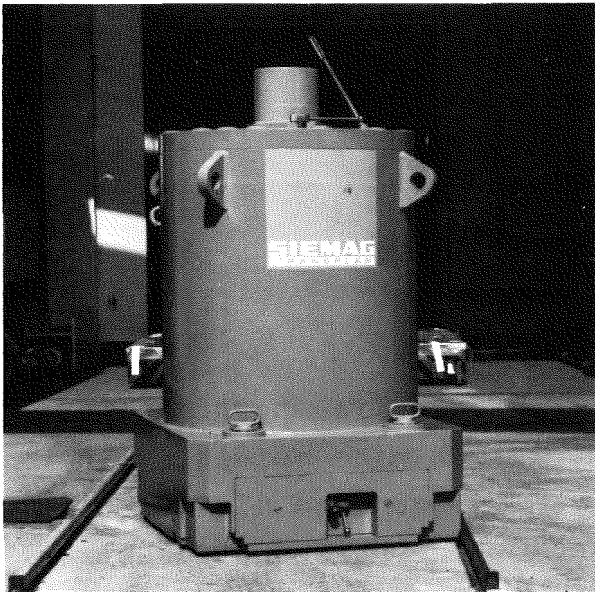


Abbildung 5:

Umladebehälter U2

#### 4. Einsatzmöglichkeiten

Um die Verweilzeit der Sammelbehälter bei der Entladung auf der Asse möglichst klein zu halten, und um einen rationellen Einsatz des Einlagerungspersonals zu erreichen, wurden drei Umladebehälter für den Entlade- und Einlagerungsbetrieb beschafft. Während z.B. der erste Behälter am Endlagerungsort in der Kammer 8a auf der 490 m-Sohle entladen wird, befindet sich der zweite auf dem Weg von der Belade- zur Entladestelle und der dritte wird aus dem Sammelbehälter beladen.



Die Umladebehälter sind von der Abschirmung her so ausgelegt, daß der Sammelbehälter S7V mit allen Abschirmvarianten mit einem in zulässigen Grenzen liegenden Dosisleistungswert entladen werden kann. Mit welchem Aktivitätsinventar der Sammelbehälter bei verschiedenen Abschirmvarianten beladen werden kann, wurde im ABRA-Jahresbericht 1975 bereits beschrieben.

Um die Grenzen der Einsatzmöglichkeiten der Umladebehälter aufzuzeigen, wurden für diesen Behältertyp mit 130 mm Bleiabschirmung umfangreiche Strahlenschutzrechnungen durchgeführt. Die Stahlmantelung der Bleifüllung fand hierbei keine Berücksichtigung. Die Einlagerungsbedingungen schreiben zwei Grenzwerte der Dosisleistung vor:  $D_1 = 10$  mrem/h in einem Meter Abstand von der Oberfläche des Behälters und  $D_2 = 200$  mrem/h an der Oberfläche. Die Rechnungen wurden für verschiedene Aktivitäten bei unterschiedlicher  $\gamma$ -Emissionsenergie für diese beiden Grenzwerte durchgeführt.

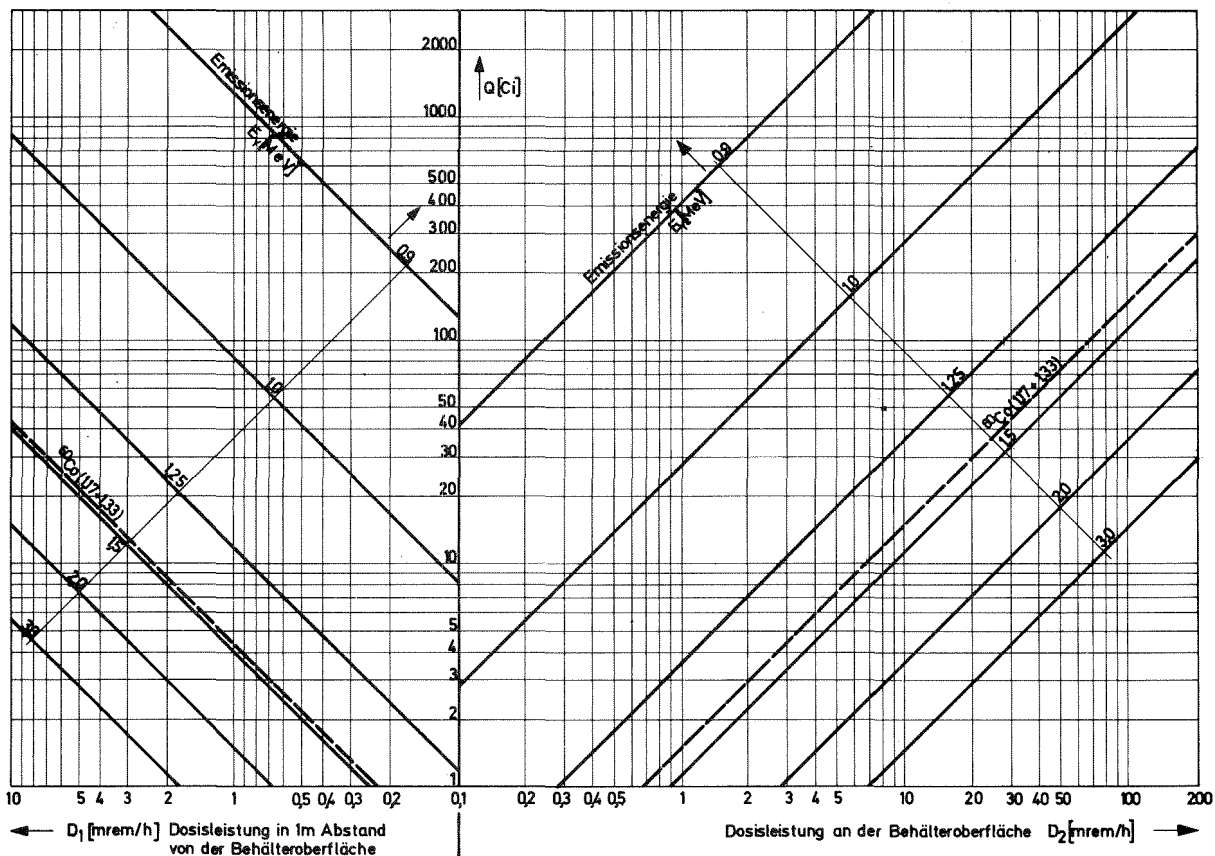


Abb.7 Dosisleistungen am Umladebehälter U2/Faßfixierung Beton  $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$

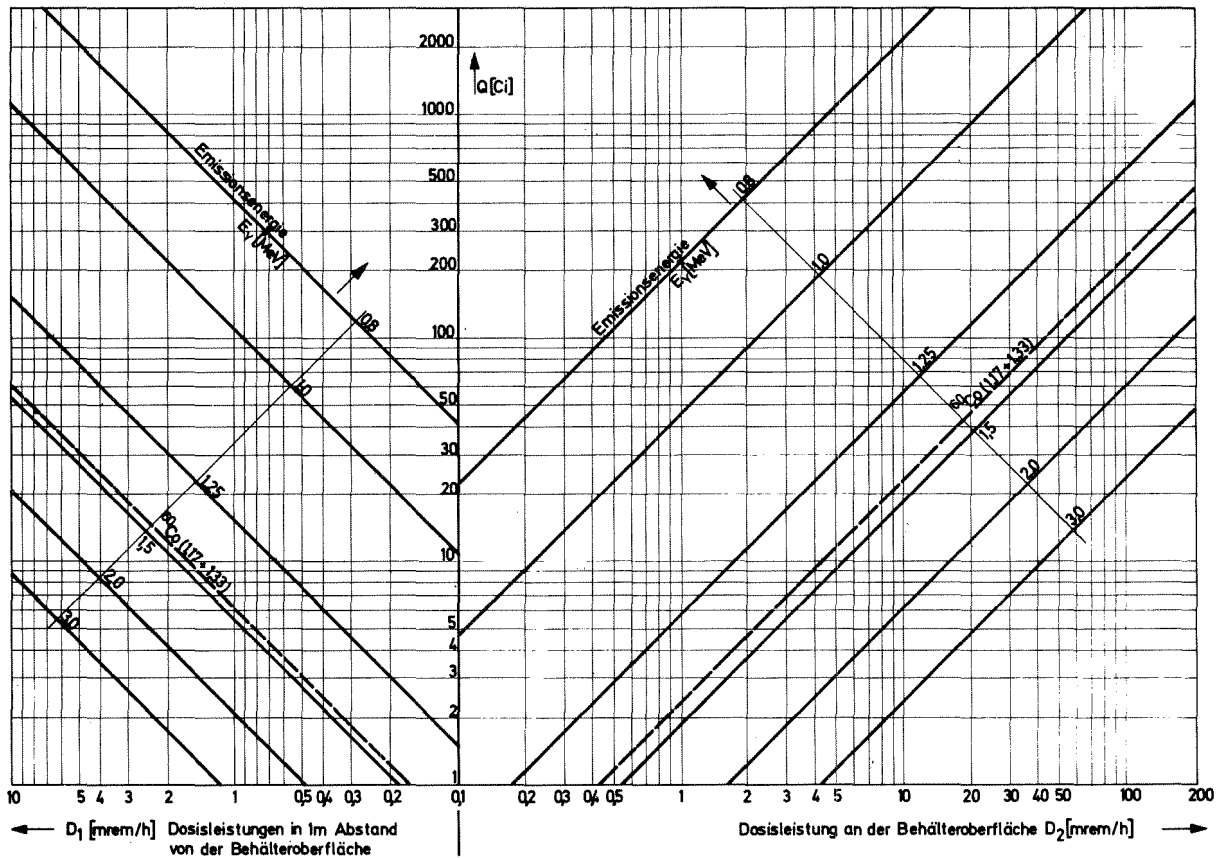


Abb.6 Dosisleistungen am Umladebehälter U2/Faßfixierung Bitumen  $\rho = 1,387\text{g/cm}^3$

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, daß der Grenzwert der Dosisleistungen in 1 m Abstand der Behälteroberfläche für alle Energien und Fixierungen restriktiver ist, als der Wert an der Behälteroberfläche.

Die für in den Einlagerungsbedingungen zulässigen Aktivitäten pro 200 l-Rollreifenfaß können alle bis auf aktivierte Teile und radioaktive Quellen, wenn ihre Aktivität aus 100 % Co-60 besteht, transportiert werden. Für diese Abfallkategorie beträgt die maximale Dosisleistung  $D_1$  bei Betonfixierung 45 Ci (Abbildung 6).

Für ein Spaltproduktgemisch mit einer  $\gamma$ -Emissionsenergie unter 0,8 MeV und mit einer Bitumenfixierung kann die zulässige Aktivität von 200 Ci transportiert werden, ohne daß die maximale Dosisleistung in einem Meter Abstand erreicht wird (Abbildung 7).

## 5. Weitere Arbeiten

Mit der Fertigstellung des Umladebehälters wurde das bestehende Transportsystem für mittelaktive Abfälle weiter ausgebaut, so daß die vorhandenen Einzeltransportbehälter nicht mehr als Umladebehälter verwandt werden müssen.

Die Weiterentwicklung des Umladebehältertyps bis zur Anpassung an die "IAEA-Transport-Regulations" und zur Erlangung eines Typ-B-Zertifikates der BAM, Berlin, macht die Konstruktion eines verbesserten Transportbehälters E3 möglich.

Zur Zeit wird für die Kavernenanlage Asse 4 ein weiterer Umladebehälter vom Typ U1 entwickelt, der nicht der Gewichtsbeschränkung des Schachtes Asse 2 unterliegen muß.

Untersuchungen zur Wärmeentwicklung aus spaltprodukt-  
haltigen mittelaktiven Bitumenprodukten bei der End-  
lagerung in einer Prototyp-Kaverne

E. Smailos, W. Diefenbacher

1. Ziel der Untersuchungen

Im Rahmen der Untersuchungen zur kerntechnischen Sicherheit bei der Endlagerung von mittelaktiven Abfällen in einer Prototyp-Kaverne ist zu klären, ob aufgrund der radiolytischen Zersetzung der Fixierungsmaterialien Bitumen bzw. Zement sowie der Zerfallswärme der fixierten Spaltprodukte Radiolyse- bzw. Wärmeprobleme auftreten, die zu einer Begrenzung der spezifischen Aktivität in den Abfallprodukten bei der Endlagerung in der Prototyp-Kaverne führen.

Ziel der Untersuchungen ist es, Grenzwerte für die spezifische Aktivität in bituminierten und zementierten Abfällen zu bestimmen, bei denen sowohl die Bildung eines zündfähigen Radiolysegas/Luft-Gemisches als auch eine unzulässige Erwärmung der Abfallprodukte während der gesamten Lagerzeit in der Kaverne mit Sicherheit vermieden wird.

Über die im Jahre 1974 abgeschlossenen Untersuchungen zur Radiolysegasbildung aus bituminierten und zementierten Abfällen wurde bereits berichtet [1, 2]. Es wurde gezeigt, daß aufgrund der Radiolyse des Fixierungsmaterials Bitumen bzw. Zement eine obere Grenze für die spezifische Aktivität in den Bitumen- bzw. Zementprodukten bei der Endlagerung in einer unbelüfteten Kaverne gesetzt werden muß.

Im Berichtszeitraum wurde die Wärmeentwicklung in mittelaktiven spaltprodukt-haltigen Bitumenprodukten und die sich daraus ggf. ergebende Begrenzung der spezifischen Aktivität in den Abfällen bei der Endlagerung in einer Prototyp-Kaverne untersucht.

Für die Berechnungen wurde als maximal zulässige Temperatur für die Bitumenprodukte der Erweichungspunkt von Bitumen Mexphalt 15 ( $70^{\circ}\text{C}$ ) angenommen, der etwa um  $20^{\circ}\text{C}$  niedriger liegt als der Erweichungspunkt der hier betrachteten Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemische.

## 2. Berechnung der Maximaltemperatur in einer Prototyp-Kaverne beim Lagern von Bitumenprodukten

Es wurde die maximal auftretende Temperatur in der Kaverne in Abhängigkeit von der Lagerzeit für verschiedene Befüllungsarten, verschiedene spezifische Aktivitäten und verschiedenes Alter der fixierten Spaltprodukte zum Zeitpunkt der Einlagerung berechnet. Für die Untersuchung wurden folgende Modellannahmen gewählt:

### Abfallart:

Fixierte Spaltprodukte aus LWR ( $33.000 \text{ MWd/t}$ ,  $30 \text{ MW/t}$ ); Bitumen Mexphalt 15/ $\text{NaNO}_3$ -Produkte (50 Gew. % Salze); Dichte  $1,5 \text{ kg/l}$ ; Spezifische Aktivität der Abfälle z.Zt. der Einlagerung  $0,1 \text{ Ci/l}$  bis  $1 \text{ Ci/l}$ ; Alter der Spaltprodukte (z.Zt. der Einlagerung)  $0,5 \text{ a}$ ,  $1 \text{ a}$ ,  $2 \text{ a}$ .

### Kaverne:

Durchmesser  $22,8 \text{ m}$ , Höhe  $36 \text{ m}$  (entsprechend den größten Abmessungen der Prototyp-Kaverne); Approximation der wirklichen Kavernenform (gestrecktes Ellipsoid mit aufgesetztem Kreiskegel) durch einen Zylinder; Befüllung kompakt (bis zum jeweiligen Füllstand); Wärmeleitfähigkeit der Befüllung  $0,31 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$  (entsprechend dem Abfallprodukt, ohne Berücksichtigung des miteingelagerten Faßwerkstoffes); kein Luftspalt zwischen Füllung und Kavernenwand; Anfangstemperatur des umgebenden Salzes  $37^{\circ}\text{C}$ .

Einlagerungsweise:

Instantan oder stufenweise in konstanten Einzelschritten während 10 Jahren.

Für die Temperaturberechnungen wurden 3 verschiedene instationäre Wärmeleitungsprogramme verwendet [3, 4].

Die Berechnungen sind aus folgenden Gründen konservativ:

- Die Annahme einer kompakten Füllung ergibt eine höhere Wärmeleistungsdichte als sie in Wirklichkeit auftreten wird.
- Durch die verwendete Approximation der wahren Kavernenform durch einen Zylinder wird eine ungünstigere Wärmeableitung unterstellt, als sie in der Praxis zu erwarten ist.
- Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kavernenfüllung wird höher sein als in den Rechnungen angenommen, da der Einfluß des Faßwerkstoffes auf die Wärmeableitung nicht berücksichtigt wurde.

### 3. Ergebnisse

Als Beispiel für die Ergebnisse zeigt Abbildung 1 den zeitlichen Verlauf der Maximaltemperatur in der Prototyp-Kaverne bei instantaner und stufenweiser Einlagerung von Bitumenprodukten mit einer spezifischen Aktivität der Produkte von 0,1 Ci/l und 0,3 Ci/l für 0,5 a alte fixierte Spaltprodukte. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß hinsichtlich der Maximaltemperatur kein gravierender Unterschied zwischen der instantanen und der stufenweisen Einlagerung der Abfälle besteht.

Die aus den Temperaturberechnungen abgeleiteten Grenzwerte für die spezifische Aktivität in den bituminierten Abfällen, bei denen unter den hier gemachten pessimistischen Modellannahmen während der gesamten Lagerzeit die für die Berechnungen angenommene maximal zulässige Temperatur von 70°C nicht überschritten wird, sind in Tabelle 1 in Abhängigkeit vom Alter der Spaltprodukte und von der Einlagerungsart angegeben.

Tabelle 1: Grenzwerte für die spezifische Aktivität in den Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen entsprechend einer Maximaltemperatur von  $70^\circ\text{C}$

Alter der Spaltprodukte [a]	Grenzwerte der spez. Aktivität [Ci/l]	
	instantane Einlagerung	stufenweise Einlagerung
0,5	0,60	0,70
1	0,45	0,45
2	0,35	0,30

#### 4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Wärmeentwicklung aus spaltproduktthaltigen Bitumenprodukten mit wachsendem Alter der Spaltprodukte (bei gleicher spezifischer Aktivität zum Zeitpunkt der Einlagerung) zunimmt. Hinsichtlich der maximal auftretenden Temperatur in der Kaverne ergeben sich zwischen instantaner und stufenweiser Einlagerung bei der hier betrachteten Abfallart keine wesentlichen Unterschiede. Bei anderen Kavernenabmessungen oder Abfalleigenschaften könnten jedoch größere Unterschiede auftreten. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen ferner, daß aufgrund der Wärmeentwicklung in bituminierten mittelaktiven Abfällen eine obere Grenze für die spezifische Aktivität in den Abfallprodukten gesetzt werden muß. Sie liegt zwar bei den hier gemachten konservativen Modellannahmen unter dem Wert von 1 Ci/l, der vom Standpunkt der Strahlenbeständigkeit des Fixierungsmaterials her zulässig wäre, entspricht aber damit noch z.B. den in den nächsten Jahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe zu erwartenden spezifischen Aktivitäten, die bei der Fixierung von MAW-Verdampferkonzentraten in Bitumen anfallen werden;

die Einlagerung dieser in Bitumen fixierten MAW-Verdampferkonzentrate in der Prototyp-Kaverne würde somit keine Wärme-probleme verursachen.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurde der Beitrag der als Verunreinigung in den Abfällen vorhandenen  $\alpha$ -Strahler zur Wärmeentwicklung nicht berücksichtigt. Die Bestimmung dieses Einflusses sowie Untersuchungen zur Wärmeentwicklung aus zementierten spaltproduktthaltigen mittelaktiven Abfällen bei der Endlagerung in einer Prototyp-Kaverne sind für 1976 geplant.

Literatur:

- [1] E. Smailos, W. Diefenbacher, in: H. Krause, G. Rudolph (Hrg.)  
KFK-2212 (1975) S. 135
  
- [2] E. Smailos, W. Diefenbacher, W. Comper  
Die Bildung von Radiolysegasen aus spaltproduktthaltigen mittelaktiven Abfällen und ihre Berücksichtigung bei der Endlagerung in einer Prototyp-Kaverne.  
Reaktortagung, Düsseldorf, 30.März - 2.April 1976,  
Deutsches Atomforum e.V.  
Kerntechnische Ges. im Dt. Atomforum e.V. Leopoldshafen 1976: ZAED. S. 385-88
  
- [3] E. Korthaus  
unveröffentlicht
  
- [4] H. Schmidt  
Dissertation, RWTH Aachen (1971)



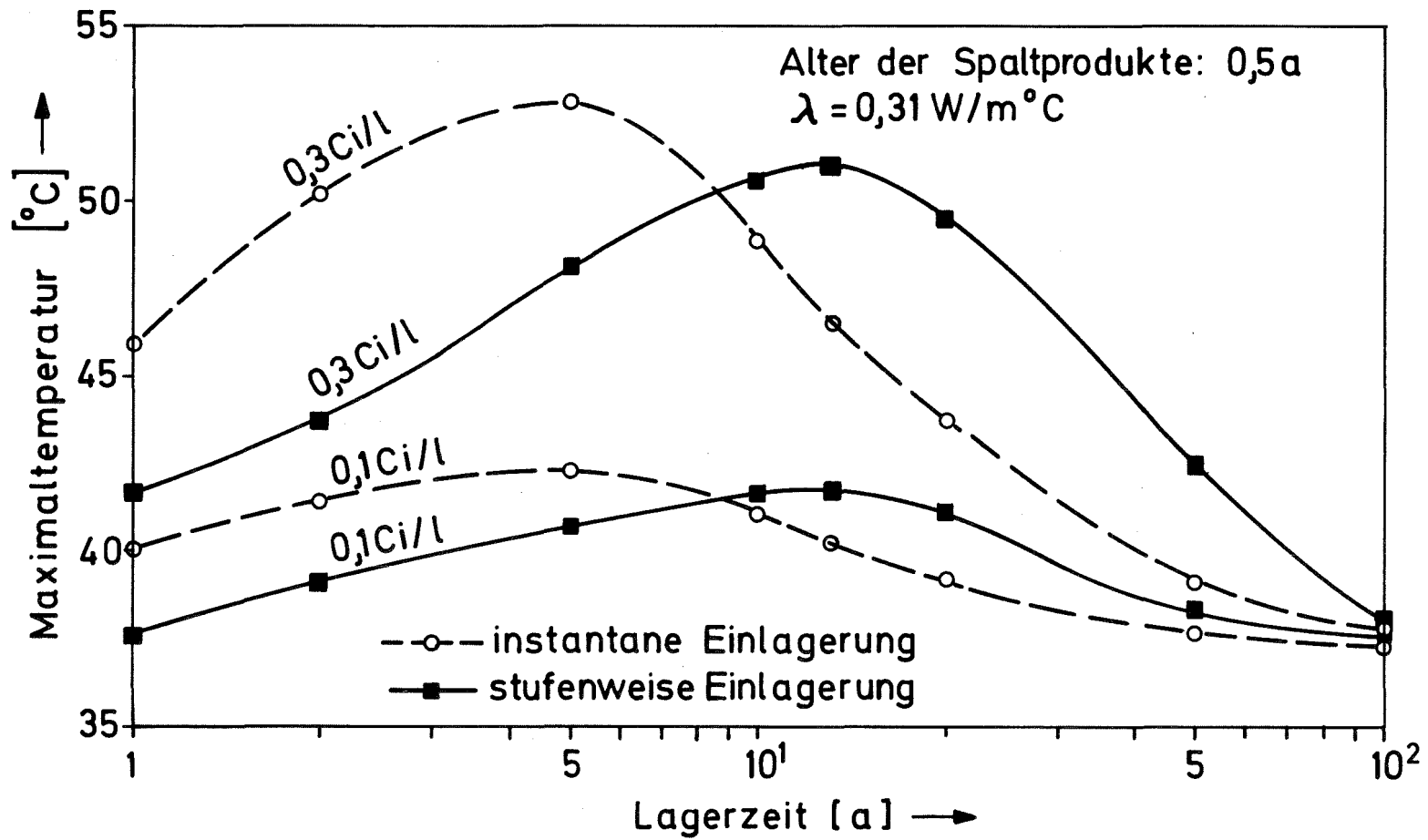


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Maximaltemperatur in der Prototyp-Kaverne beim Lagern von Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen (50 Gew. % Salze)

Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse

W. Bechthold, W. Diefenbacher

Die im Jahre 1971 vom Bergamt Goslar erteilte Genehmigung zur Einlagerung von schwachaktiven Abfällen in das Salzbergwerk Asse galt bis zum 31. Dezember 1975. Im Zusammenhang mit dem Antrag auf Verlängerung der Genehmigung wurden die Einlagerungsbedingungen gemeinsam mit der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF) novelliert und dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik angepaßt.

Nachdem der Entwurf von der GSF und der ABRA einem größeren Kreis von Interessenten vorgestellt worden war, wurde er überarbeitet und den Bergbehörden zur Genehmigung vorgelegt. Die neuen "Bedingungen für die Lagerung von schwachradioaktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse" sind am 1.1.1976 in Kraft getreten.

Entsprechend den beim Einlagerungsbetrieb in den vergangenen Jahren gemachten Erfahrungen wurden einige Änderungen vorgenommen, von denen die beiden wichtigsten im folgenden genannt werden:

1. Neben den bisher als Verpackung der Abfälle zugelassenen Behältern mit 200 l Inhalt (Blechtrommel, Rollsickenfaß, Rollreifenfaß) können nunmehr die Abfälle auch in den folgenden Behältern eingelagert werden:
  - Blechtrommel oder Rollsickenfaß, 400 l  
Deckel mit verschraubtem Spannringverschluß befestigt, Materialstärke mindestens 1,0 mm.
  - Rollreifen- oder Rollsickenfaß, 400 l, mit Flanschdeckel, Materialstärke mindestens 1,5 mm.
  - Blechtrommel oder Rollsickenfaß, 400 l, mit allseitiger Betonauskleidung (Betonstärke mindestens 75 mm).

Deckel mit verschraubtem Spannringverschluß, Materialstärke mindestens 1,0 mm.

- 200 l-Faß, zentrisch eingesetzt in ein 400 l-Rollreifen- oder Rollsickenfaß oder eine 400 l-Blechtrommel, Zwischenraum mit Beton ausgegossen. Der Deckel ist mit verschraubtem Spannring zu befestigen oder als Flanschdeckel auszuführen.
- Armierte Betonabschirmung mit eingesetztem Metall-Behälter von max. 200 l Volumen (sogenannte Verlorene Betonabschirmung).

2. Die Anlage I der Einlagerungsbedingungen, in der die zulässigen Aktivitätswerte pro Abfallbehälter angegeben werden, wurde umgearbeitet. Neben der Einführung der o.a. Abfallbehälter wurde eine Neueinteilung der Abfallkategorien gemäß den Erfahrungen der letzten Jahre vorgenommen (siehe Anlage I).

Die Ermittlungen der maximal zulässigen Aktivitäten in der Anlage I beruht auf folgenden Grundlagen:

- Es muß sichergestellt sein, daß eine Gefährdung der Grubenwetter durch Radionuklide auszuschließen ist.
- Es muß sichergestellt sein, daß auch nach einem unerwarteten Absaufen der Grube eine Gefährdung des Grundwassers durch Radionuklide auszuschließen ist.
- Die Strahlenbelastung des Personals muß so niedrig wie möglich sein.

Zur Ermittlung der zulässigen Aktivitäten wurden die Risiken, die infolge der Einlagerung radioaktiver Abfälle denkbar sind, verglichen mit Risiken, die in der Natur vorhanden sind. Ausgedehnte Lager mit überdurchschnittlich hohem Gehalt an radioaktiven Stoffen existieren in der Natur in den Uranerz-Vorkommen. In einem 3 %-igen Uranerz beispielsweise ist jedes Radionuklid der Uran-Zerfallsreihe mit einer

Aktivität von  $10^{-2}$  Ci/t (10 nCi/g) enthalten. Zu diesen Radionukliden gehören auch Ra-226, das Nuklid mit der geringsten maximal zulässigen Konzentration (MZK) in Wasser, sowie Rn-222, ein gasförmiges Radionuklid [1].

Bestimmend für die Begrenzung der Aktivität in unbehandelten Abfällen (Abfallkategorie A) war das Risiko der Inhalation von Radionukliden nach der Beschädigung eines Abfallbehälters während der Einlagerung. Die in Bezug auf die Inhalation gefährlichsten Radionuklide sind die  $\alpha$ -Strahler. Ihre Aktivität wurde begrenzt in Anlehnung an die Aktivität eines beliebigen Tochternuklides in der Uran-Zerfallsreihe von  $10^{-2}$  Ci/t, wobei davon ausgegangen wird, daß der Inhalt eines 200 l-Faßes 100 kg wiegt. Bei Behältern, die ein gegenüber Rollreifenfässern erhöhtes Maß an Sicherheit bieten, wurden höhere Aktivitäten zugelassen.

Im Verhältnis zu den  $\alpha$ -Strahlern haben  $\beta$ -Strahler eine um mindestens den Faktor 100 geringere Gefährlichkeit (siehe auch  $A_2$ -Werte aus [2]). Dementsprechend wird eine um diesen Faktor höhere  $\beta/\gamma$ -Aktivität zugelassen.

Wegen der zu geringen Widerstandsfähigkeit der Blechtrommeln und Rollsickenfässer gegenüber den Beanspruchungen beim Einlagerungsbetrieb werden unbehandelte Abfälle in diesen Behältern nicht angenommen.

Bei Abfällen, in denen die Radionuklide in schwerlöslichen Materialien fixiert sind und bei denen die Behälter durch den festen und formstabilen Inhalt eine zusätzliche Festigkeit erlangen, (Abfallkategorie C) ist nicht das Inhalations-Risiko maßgebend, sondern das Risiko der Ingestion von Radionukliden, die nach einem Absaufen des Endlagers aus den Abfällen gelöst werden könnten.

Ausgangswert für die Begrenzung der  $\alpha$ -Aktivität in diesen Abfällen war ebenfalls die Konzentration an Ra-226 in einem 3 %-igen Uran-Erz. Da jedoch die maximal zulässige Konzentration von Pu-239 in Wasser um den Faktor 500 höher ist als die maximal zulässige Konzentration von beispielsweise Ra-226 in Wasser, sind die Abfälle der Kategorie C als nicht gefährlicher als ein 3 %-iges Uranerz anzusehen, wenn ihr Plutoniumgehalt bei 5 Ci/t liegt. Das entspricht bei einem mittleren Gewicht eines 200 l-Abfallbehälters von 400 kg 2 Ci pro Abfallbehälter. Hierbei muß jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, daß die radioaktiven Abfälle nach der Einlagerung in ein Salzbergwerk besonders gut von der Biosphäre isoliert sind, während die Uranerz-Lagerstätten in vergleichsweise geringen Tiefen anzutreffen sind und häufig mit Wasser aus dem Biozyklus in Berührung stehen.

Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivität in den Abfällen der Kategorie C wird begrenzt zum einen durch die zulässige Dosisleistung von 200 mrem/h an der Oberfläche der Abfallfässer und zum anderen durch das Verhältnis von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivität in den Abfall-Nuklidgemischen. Durch die zulässige Dosisleistung wird die  $\beta/\gamma$ -Aktivität in einem unabgeschirmten 200 l-Faß auf 5 Ci begrenzt. Die biologische Gefährlichkeit eines verfestigten Abfalls mit der zugelassenen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivität von 5 Ci je 200 l-Faß ist bereits zum Zeitpunkt der Einlagerung weit niedriger als die von Uran-Erz.

#### Literatur:

- [1] Jahresbericht, ABRA 1974, KFK 2212, (1975) S. 148-151
- [2] Regulations for the Safe Transport of Radioactive Materials  
Safety Series No.6, 1973 Revised Edition.  
STI/PUB/323, IAEA, Vienna (1973)

A N L A G E "I"

ZULÄSSIGE AKTIVITÄT PRO ABFALLBEHÄLTER [Ci]  
(Beschreibung der Abfallbehälter siehe Abs. 2 der Bedingungen)

ABFALLKATEGORIE "A"

Feste, trockene Abfälle ohne Behandlung in beliebiger Form (keine Pulver, Granulate oder lösliche Produkte, die aus Abwasserdekontaminationsanlagen stammen).

BEHÄLTER	Blechtrommel oder Roll-sickenfaß, Deckel mit Spannring (verschraubt)		Blechtrommel oder Roll-sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung <sup>1)</sup> Deckel mit Spannring-verschluß (verschraubt) Rollreifen- oder Roll-sickenfaß mit Flansch-deckel		200-Liter Faß in 400-Liter Faß eingesetzt, Zwischenraum mit Beton vergossen	Verlorene Betonabschirmung mit Einsatzbehälter
	200 l	400 l	200 l	400 l		
Volumen	200 l	400 l	200 l	400 l	200 l	max. 200 l
Kennbuchstabe	a	b	c	d	e	f
max.zulässige* α-Aktivität	nicht zulässig	nicht zulässig	0,001	0,001	0,01	0,02
max.zulässige B/γ-Aktivität	nicht zulässig	nicht zulässig	0,1	0,1	1	2

ABFALLKATEGORIE "B"

Feste, trockene Abfälle in beliebiger Form in dicht schließenden, formstabilen Innenbehältern (z.B. Blech- oder Kunststoffbehälter) mit einem maximalen Volumen von 30 Litern verpackt. Raum zwischen Innen- und Außenbehälter (n) mit geeignetem Bindemittel<sup>2)</sup> allseitig ausgegossen (Bindemittelanteil mindestens 30 Vo. 0/o; Wandstärke des Bindemittels zum Außenbehälter mindestens 50 mm)

BEHÄLTER	Blechtrommel oder Roll-sickenfaß, Deckel mit Spannring (verschraubt)		Blechtrommel oder Roll-sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung <sup>1)</sup> Deckel mit Spannring-verschluß (verschraubt) Rollreifen- oder Roll-sickenfaß mit Flansch-deckel		200-Liter Faß in 400-Liter Faß eingesetzt, Zwischenraum mit Beton vergossen	Verlorene Betonabschirmung mit Einsatzbehälter
	200 l	400 l	200 l	400 l		
Volumen	200 l	400 l	200 l	400 l	200 l	max. 200 l
Kennbuchstabe	a	b	c	d	e	f
max.zulässige* α-Aktivität	nicht zulässig	nicht-zulässig	0,05	0,1	0,1	0,2
max.zulässige B/γ-Aktivität	nicht zulässig	nicht zulässig	1	2	2	5

ABFALLKATEGORIE "C"

In geeigneten Bindemitteln fixierte Abfälle<sup>3)</sup> (z.B. Schlämme, Verdampferkonzentrate, Ionenaustauscher, Aschen, formbeständige Abfälle wie aktivierte oder kontaminierte Teile)

BEHÄLTER	Blechtrommel oder Roll-sickenfaß, Deckel mit Spannring (verschraubt)		Blechtrommel oder Roll-sickenfaß mit allseitiger Betonauskleidung <sup>1)</sup> Deckel mit Spannring-verschluß (verschraubt) Rollreifen- oder Roll-sickenfaß mit Flansch-deckel		200-Liter Faß in 400-Liter Faß eingesetzt, Zwischenraum mit Beton vergossen	Verlorene Betonabschirmung mit Einsatzbehälter
	200 l	400 l	200 l	400 l		
Volumen	200 l	400 l	200 l	400 l	200 l	max.200 l
Kennbuchstabe	a	b	c	d	e	f
max.zulässige* α-Aktivität	0,2	0,4	2	4	4	10
max.zulässige B/γ-Aktivität	5	10	5	10	10	25

\* Für Kernbrennstoffe, Radium und Thorium gelten Sonderregelungen (siehe Anlage II)

1-3) siehe Erläuterungen zu Anlage 1

Berechnungen zum Gefährdungspotential der in ein Lager  
eingebrachten Abfälle

W. Bechthold, W. Diefenbacher

1. Einleitung

Als Gefährdungspotential wird das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklides zu seiner maximal zulässigen Konzentration in Wasser oder Luft bezeichnet:

$$G = \frac{A}{\text{MZK}} \quad [\text{m}^3]$$

Die Angabe dieses Gefährdungspotentials reicht nicht aus, um Aussagen über das von radioaktiven Stoffen tatsächlich ausgehende Risiko zu machen, da hierzu auch die physikalische und chemische Form der Stoffe und die Trennung von der Biosphäre durch mehrere Barrieren in die Betrachtungen einzubeziehen sind. Ein Risiko tritt erst auf, wenn nach einem Versagen aller Barrieren Radionuklide in die Biosphäre gelangen.

Das Gefährdungspotential ist jedoch geeignet für Vergleiche von gleichartigen Lagern oder Anlagen oder für Vergleiche der Gefährlichkeit einzelner Radionuklide in einem bestimmten Lager. Mit der vorliegenden Untersuchung soll gezeigt werden, welche Radionuklide bei der Lagerung von Abfällen, die ein typisches Nuklidgemisch aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen enthalten, in der Betriebsphase eines Lagers als bestimmend anzusehen sind und auf welche Radionuklide daher bei weitergehenden Sicherheitsbetrachtungen besonderes Augenmerk zu legen ist.

Die wichtigsten Daten der für diese Untersuchung wesentlichen Radionuklide sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es wird davon ausgegangen, daß in das Lager in gleichen Zeiträumen gleiche Mengen von radioaktiven Abfällen eingebracht werden.

Damit errechnet sich die Aktivität für die Phase der Befüllung des Lagers nach

$$A_t = A_0 \frac{1}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

## 2. Aktivität

Werden "junge" Abfälle eingelagert, d.h. Nuklidgemische mit kurzen Vorlagerzeiten, so überwiegen zunächst die Radionuklide mit kurzen Halbwertszeiten (Ce-144,  $T_{1/2} = 285$  d; Ru-106,  $T_{1/2} = 368$  d) (Abbildung 1,  $t_A = 90$  d). Mit zunehmender Vorlagerzeit nimmt ihr Anteil im einzulagernden Nuklidgemisch ab, und es überwiegen die Radionuklide mit längeren Halbwertszeiten (Cs-137,  $T_{1/2} = 30,1$  a; Sr-90,  $T_{1/2} = 28,5$  a) (Abbildung 1,  $t_A = 1$  a).

Nach der Beendigung der Einlagerung klingen die kürzerlebigen Spaltprodukte so schnell ab, daß bereits nach zehn Jahren die Aktivität im Lager praktisch nur noch von Cs-137, Sr-90 und den Aktiniden herrührt. Die Aktivität der Aktiniden in den Abfällen aus der Wiederaufarbeitung ist zunächst so gering, daß sie aus Abbildung 1 nicht zu entnehmen ist. Sie ist gesondert in Abbildung 2 aufgetragen, wobei angenommen wurde, daß bei der Wiederaufarbeitung eine 99,5 %ige Abtrennung der U- und Pu-Isotope erfolgt ist [1].

Nach hinreichend langer Einlagerungsdauer bleibt die Aktivität im Lager trotz weiterer Zulagerung konstant. So ist nach einer Einlagerungsdauer, die zehn Halbwertszeiten eines Radionuklids entspricht,  $e^{-\lambda t} < 10^{-3}$  und damit in Gleichung (1) der Ausdruck  $1 - e^{-\lambda t} \approx 1$ . Dies trifft in den bisher betrachteten Zeiträumen für die kürzerlebigen Spaltprodukte (Ce-144, Ru-106, Cs-134 und Pm-147) zu.



### 3. Vergleich der Gefährdungspotentiale

#### 3.1 Luft

Wegen der sehr niedrigen maximal zulässigen Konzentration der Aktiniden in Luft ist ihr Anteil am Gesamt-Gefährdungspotential des Abfalls ungefähr gleich dem Anteil der Spaltprodukte, obwohl die Aktivität der Aktiniden mehrere Zehnerpotenzen geringer ist als die der Spaltprodukte (Abb. 3).

Die für den "Ausbreitungspfad Luft" wesentlichen Radionuklide sind Sr-90 und Cm-244. Ihr Anteil am Gesamt-Gefährdungspotential ist zusammen ungefähr 85 0/o. Einen Beitrag von 6 0/o bzw. 5 0/o liefern die beiden  $\alpha$ -Strahler Pu-238 bzw. Am-241. Der Anteil aller übrigen Radionuklide zusammen beträgt nur ungefähr 4 0/o.

#### 3.2 Wasser

Das Gefährdungspotential für den "Ausbreitungspfad Wasser" eines typischen Nuklidgemisches aus der Wiederaufarbeitung wird praktisch allein durch den Gehalt an Sr-90 bestimmt. Alle übrigen Radionuklide zusammen liefern nach 10 Jahren nur einen Beitrag von weniger als 2 0/o (Abb. 4).

Das Gefährdungspotential der Aktiniden in Wasser ist in den hier betrachteten Zeiträumen so gering, daß es in Abbildung 4 nicht dargestellt werden kann.

#### Literatur:

- [1] Siting of Fuel Reprocessing Plants and Waste Management Facilities.  
ORNL-4451 (July 1970)

Tabelle 1: Daten der für Risikobetrachtungen wesentlichen Radionuklide

Radio-nuklid	Halb-wertszeit [a]	Aktivität*) [Ci/t]	MZK <sub>Luft</sub> [Ci/m <sup>3</sup> ]	MZK <sub>Wasser</sub> [Ci/m <sup>3</sup> ]
Sr -90	28,5	$7,59 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ru-106	1,01	$2,73 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cs-134	2,06	$1,75 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Cs-137	30,1	$1,05 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ce-144	0,78	$4,56 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pm-147	2,62	$8,51 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Pu-238	87,8	13,9	$7 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Pu-239	$2,44 \cdot 10^4$	1,65	$6 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Pu-240	6537	2,39	$6 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Pu-241	14,9	579	$3 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Am-241	433	172	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Am-243	7400	17,4	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cm-242	0,447	$1,93 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Cm-244	18,1	$2,5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-5}$

\*) Je Tonne Brennstoff (33 GWD/t), Abklingzeit 1 Jahr  
U- und Pu-Isotope zu 99,5 % abgetrennt.

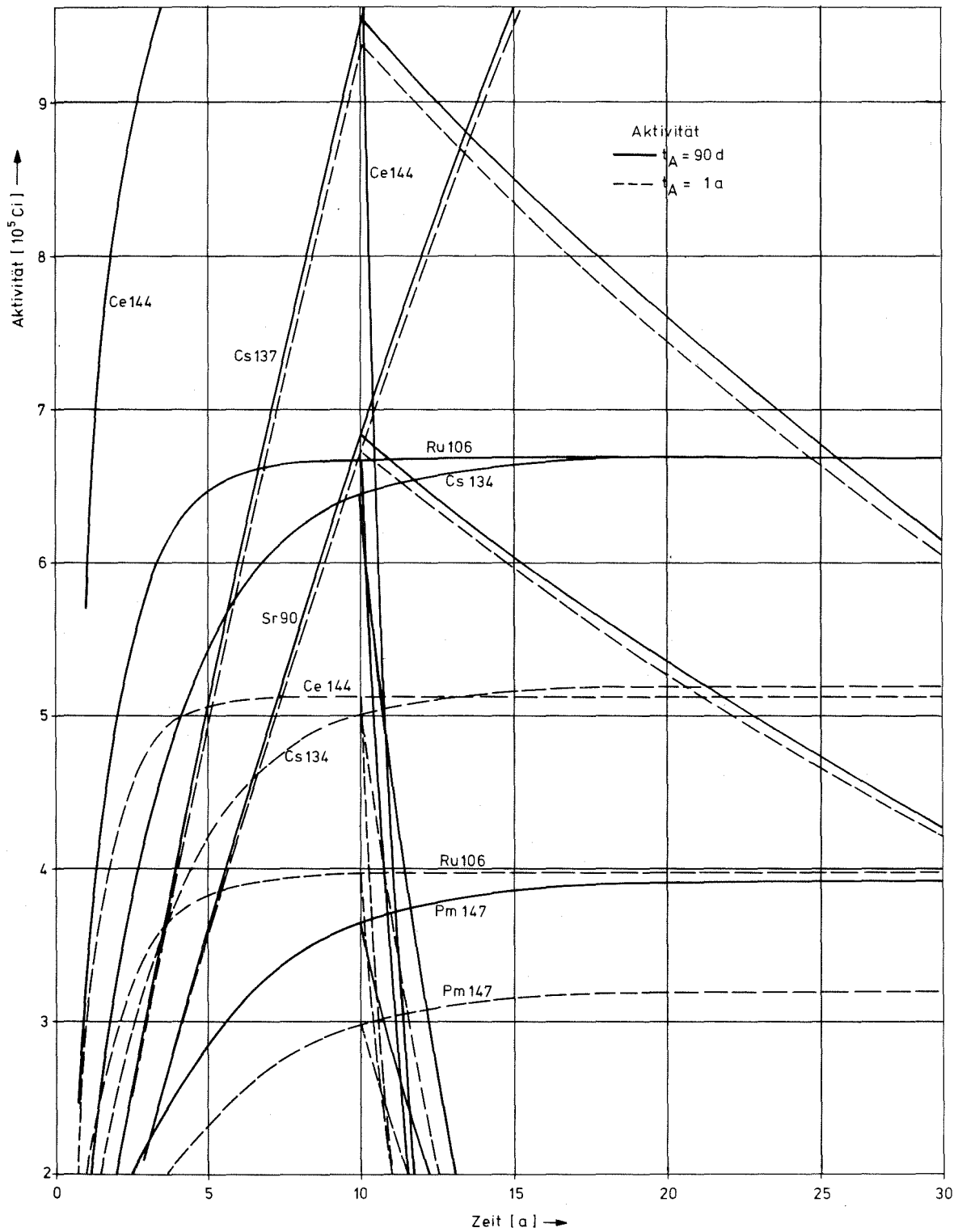


Abbildung 1: Spaltprodukt-Aktivität im Lager bei kontinuierlicher Zulagerung, bezogen auf 1 t Brennstoff (LWR, 33 Gwd/t, [1]).

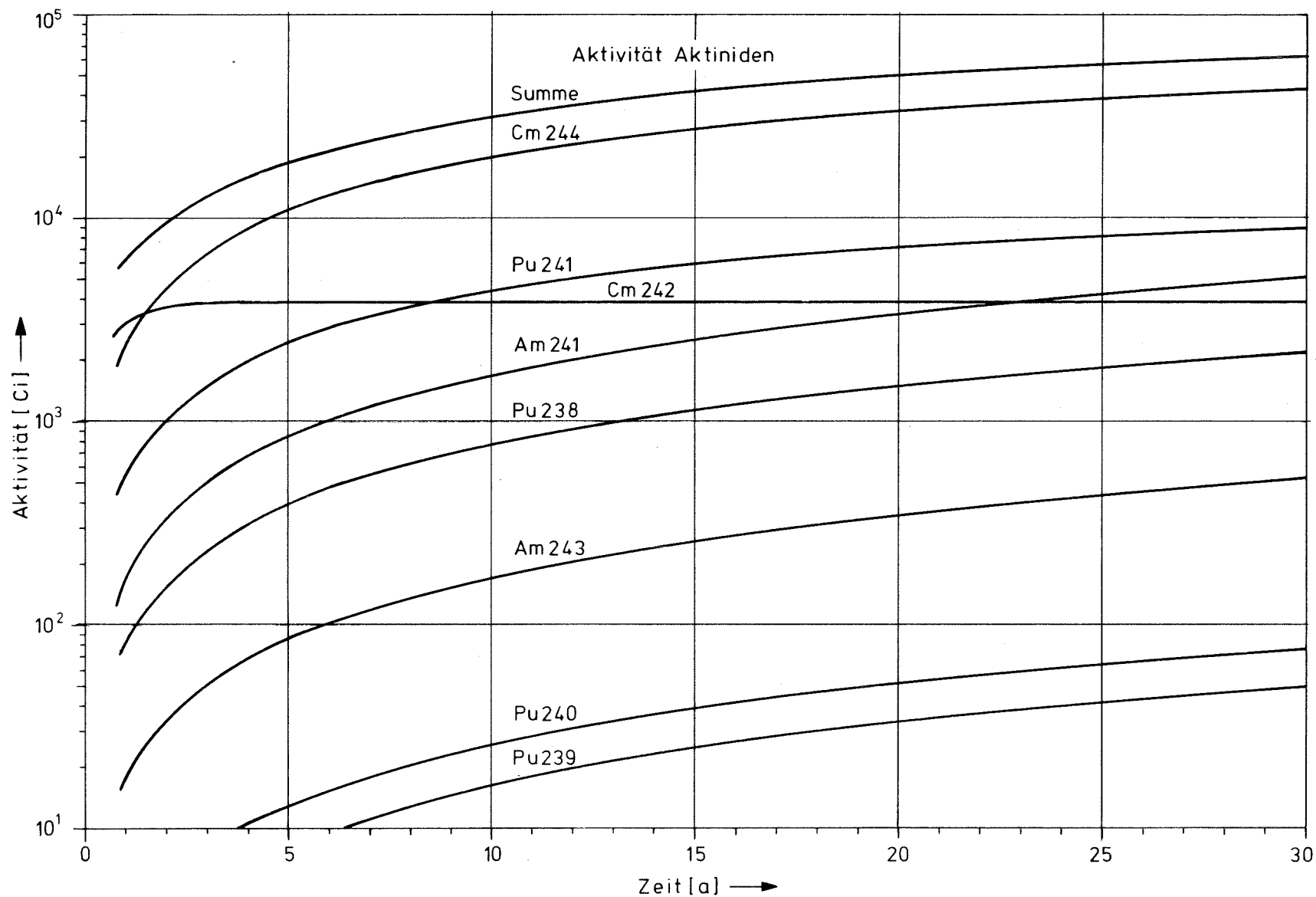


Abb. 2: Aktivität der Aktiniden im Lager bei kontinuierlicher Zulagerung, bezogen auf 1 t Brennstoff (LWR, 33 GWD/t, U- und Pu-Isotope zu 99,5 % abgetrennt [1]).

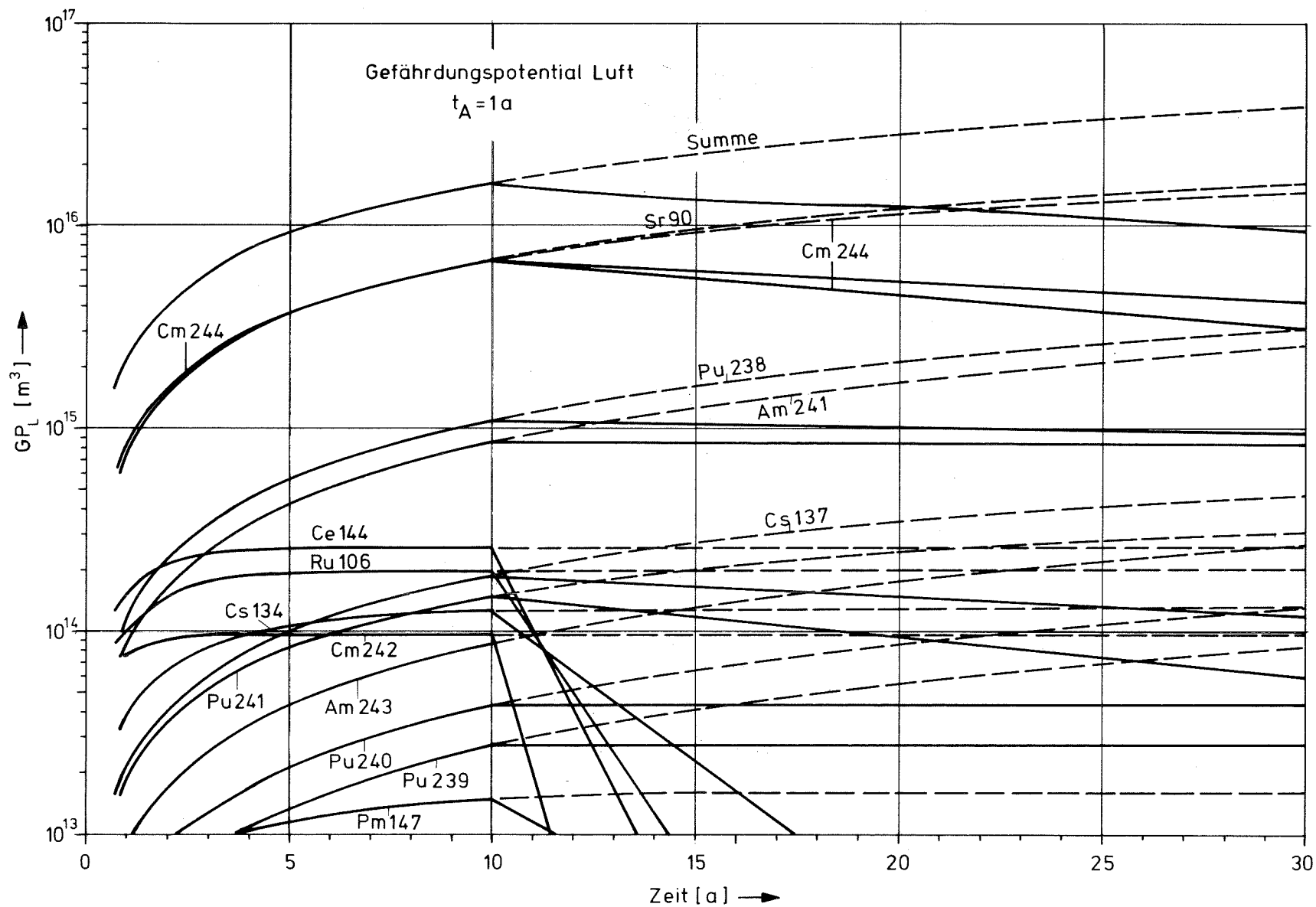


Abb. 3: Gefährdungspotential für den "Ausbreitungspfad Luft", bezogen auf 1 t Brennstoff (LWR, 33 GWd/t, U- und Pu-Isotope zu 99,5 % abgetrennt).

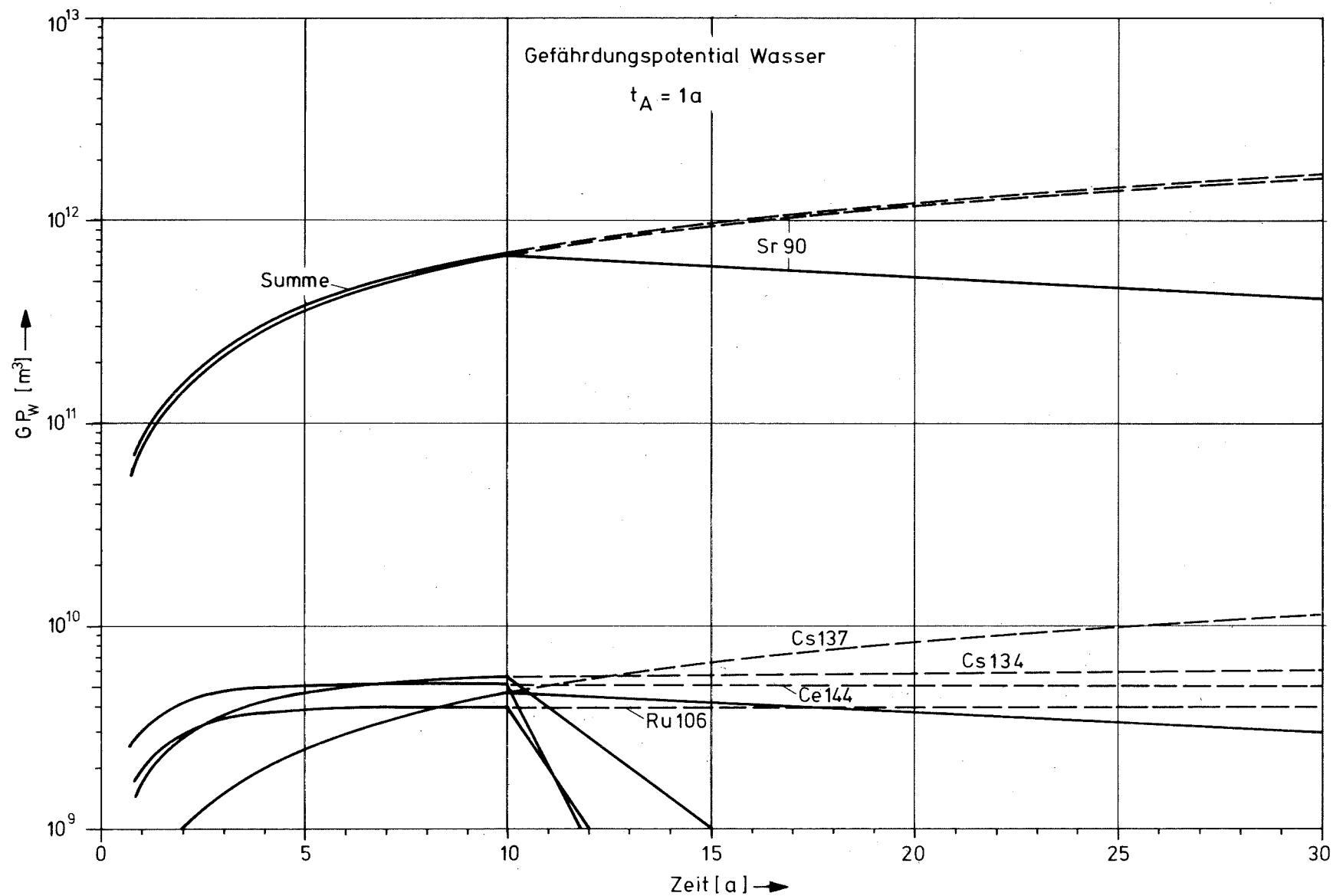


Abb. 4: Gefährdungspotential für den "Ausbreitungspfad Wasser", bezogen auf 1 t Brennstoff (LWR, 33 Gwd/t).  
(Das Gefährdungspotential der Aktiniden ist kleiner als  $10^9 \text{ m}^3$ ).

## Die Wanderung von Plutonium in natürlichen Böden

A.T. Jakubick

### 1. Aufgabenstellung

Zur quantitativen Beschreibung der Wanderung von Plutonium in natürlichen Böden für Sicherheitsbetrachtungen sind neben mathematischen Modellen, die z.B. den Übertritt von fall-out-Plutonium aus der Luft auf die Bodenoberfläche beschreiben [1], auch Angaben zur Verweilzeit des Plutoniums in einer Bodenschicht bestimmter Dicke und bestimmter Tiefe erforderlich. Da solche Angaben für die Bundesrepublik Deutschland nicht verfügbar sind, waren Literaturangaben auszuwerten, aus denen das Verhalten von Plutonium im Boden abgeleitet werden kann. Die für einen bestimmten Istzustand der Plutoniumverteilung im Boden für einen bestimmten Ort erhaltene Werte waren dann den wenigen für Orte in der Bundesrepublik verfügbaren Daten zur Plutoniumkonzentration gegenüberzustellen um die Übertragbarkeit der erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten abzuschätzen.

### 2. Frühere Arbeiten

Für diese Problemstellung verwertbare quantitative Daten liegen in Arbeiten von HASL [2, 3] vor. Darin ist die Plutoniumverteilung in 5 cm dicken Schichten von sandigem Lehmboden in der Nähe von New York für den Zeitraum von 1954 bis zur Gegenwart dargestellt. Diese Daten können zur Abschätzung der Wanderung von fall-out-Plutonium nach seiner Ablagerung auf der Erdoberfläche benutzt werden.

### 3. Arbeitsergebnisse

Mit Hilfe dieser Angaben läßt sich eine Plutoniumbilanz für jede Bodenschicht erstellen:

$$O = I - \Delta M \quad (1)$$

Dabei ist  $O$  die Plutoniummenge, die aus der betrachteten Bodenschicht in eine tiefere austritt;  $I$  ist die Plutoniummenge, die in die betrachtete Bodenschicht eintritt, und  $\Delta M$  ist die Änderung des Plutoniuminventars dieser Schicht im Zeitraum  $t_i - t_{i-t} = \Delta t$ .

Die in die oberste Bodenschicht eintretende Plutoniummenge ist durch die durchschnittliche jährliche Plutoniumablagerung gegeben. Für alle tieferen Bodenschichten ist die Austrittsmenge der oberen Schicht gleich der Eintrittsmenge der unteren. Geht man von endlichen Differenzen zwischen den Plutoniummengen aus, so kann man mit Gleichung (1) den relativen Kontaminationsdurchsatz je aus einer bestimmten Schicht (Tabelle 1) für die Zeit  $t = 1$  a einfach abschätzen. Dabei ist  $M(t)$  die Plutoniummenge beim Zeitpunkt  $t$ .

$$j = O/M(t)$$

Ordnet man die einzelnen Plutoniumdurchsatzwerte nach zunehmender Zeit, so erhält man eine Funktion  $j(t)$  [4], die sich einer Gleichgewichtsrate für den Plutoniumstrom nähert.

$$j_0 = \sum_i \left( \frac{\Delta j}{\Delta t} \right)_i$$

Eine Abschätzung von  $j_0$  für die oberste, 5 cm dicke Bodenschicht ergab annähernd den Wert 11 0/o.

Zu jedem Austrittselement  $\Delta j$  einer bestimmten Schicht gehört eine relative Plutoniummenge  $[O/M(t)]$  die einem Teil der Gesamtkapazität  $\Delta C = \Delta t \cdot \Delta j$  der Schicht entspricht.



Dementsprechend kann der Plutoniumaustritt aus einer Schicht in Beziehung zum relativen Abbau des Plutoniums in einer Schicht gesetzt werden, ausgedrückt als Teil der gesamten Kapazität.

$$c(t)/C_0 = \left(1 - \frac{j}{j_0}\right)_t \quad (2)$$

Dabei ist  $j$  der Plutoniumfluß,  $j_0$  der Gleichgewichtsplutoniumfluß und  $c(t)/C_0$  ein Teil der relativen Plutoniumkapazität einer Schicht.

Es kann nun gezeigt werden, daß der zeitliche Ablauf des Abbaus des Plutoniumgehaltes einer Schicht während des Zeitraumes 1954 bis 1972 exponentiell nach  $c(t)/C_0 = 0,85 \exp. (-0,17 t)$  verläuft. Dies ergibt eine Übertrittsrate (turn over rate) nach  $k = 0,17 \text{ a}^{-1}$  und eine charakteristische Übertrittszeit (turn over time) von  $= 1/k = 5,7 \text{ a}$ .

Neben dem Plutoniumaustritt gibt die Beziehung (1) auch die Durchtrittszeitverteilung (transit time distribution) für Plutonium in einer betrachteten Bodenschicht an. Für die mittlere Durchtrittszeit erhält man

$$t = \left( \sum_{i=1972}^{1954} t_i C_i \right) / \left( \sum_{i=1954}^{1972} C_i \right) \quad (3)$$

Diese mittlere Durchtrittszeit (transit time) scheint sehr gut mit der Übertrittszeit übereinzustimmen - theoretisch sollten sie gleich sein - die durch Ausgleichsrechnung erhalten wurde. Analysiert man jedoch die gesamte Durchtrittszeitverteilung, so erkennt man, daß die mittlere Durchtrittszeit für den Zeitraum von 1954 bis 1972 noch nicht den Gleichgewichtswert darstellt. Man hat vielmehr für Zeiträume von mehr als 19 Jahren mittlere Durchtrittszeiten in der Größe von 6 Jahren zu erwarten. Somit kann geschlossen werden, daß der

Transport von  $\text{PuO}_2$  in teilgesättigten, natürlichen Böden durch ein Exponentialgesetz bestimmt wird mit einer Übertrittszeit von 5 bis 6 Jahren, wenn man von 5 cm starken Bodenschichten ausgeht.

Wiewohl die Übertrittszeit sicherlich von der Menge des eingedrungenen Niederschlags beeinflusst wird, die von Ort zu Ort stark schwankt, kann man davon ausgehen, daß sie hinreichend übertragbar ist, um in erster Näherung die Wanderung von Fallout-Plutonium in der Bundesrepublik Deutschland zu beschreiben. Dies ist beispielsweise nach [5] möglich:

$$M(t) = M_0 / C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \sum_i R_i \tau / C_i \left\{ \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t-t_i}{\tau}\right) \right] H(t-t_i) - \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t-t_{i+1}}{\tau}\right) \right] H(t-t_{i+1}) \right\}$$

dabei ist  $H(t-t_i) = 0$ ; für  $t < t_i$   
 $1$ ; für  $t > t_i$

und  $C_i = j_0(t-t_1)$

$i$  bezeichnet die Anzahl der Zeitintervalle, alle anderen Parameter und Variabeln gelten wie zuvor definiert.

Die Plutoniumkonzentration in der obersten Bodenschicht kann nach der Eintrittsfunktion in [1] berechnet werden.

Für einen angenommenen Ort in der Nähe von Heidelberg ergibt sich eine Plutoniummenge von  $1,08 \text{ mCi/km}^2$  in der obersten, 5 cm starken Schicht. Dies entspricht der Konzentration von  $16,6 \text{ fCi Pu/g}$  Bodenmaterial von einer Durchschnittsdichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$ .

Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen kann der Mittelwert aus acht Plutoniumbestimmungen (Pu-239, 240) in Bodenmaterial aus der obersten Schicht herangezogen werden. Diese Proben stammen aus der Nähe von Karlsruhe. Die Entfernung zum Vergleichsort Heidelberg soll dabei unberücksichtigt bleiben. Die gefundene Plutoniumkonzentration beträgt  $8,5 \pm 4,7$  f Ci/g für die Zeit zwischen 1972 und 1974 [6]. Dieser analysierte Wert stimmt in Anbetracht der Unsicherheit der obigen Berechnung gut mit dem Rechenwert überein. Damit ist der Beweis erbracht, daß es zulässig ist, an anderer Stelle erarbeitete Gesetzmäßigkeiten der Wanderung von fall-out-Plutonium im Boden auf ausgewählte andere Standorte zu übertragen.

Tabelle 1: Abnahme der Plutoniumkonzentration (Pu-239, 240) in einer 5 cm dicken Bodenschicht

Jahr	Konzentration in der obersten Schicht (mCi/km <sup>2</sup> )	ausgetretene Teilmenge (°/o)*	verbliebene Teilmenge (°/o)**
1954	0.072	0.00	1
1955	0.158	4.43	0.608
1956	0.257	6.23	0.449
1957	0.347	7.49	0.337
1958	0.473	7.19	0.364
1959	0.651	7.37	0.348
1960	0.672	10.37	0.082
1961	0.628	9.87	0.127
1962	0.886	7.11	0,371
1963	1.415	6.31	0.442
1964	1.686	8.36	0.260
1965	1.659	10.19	0.098
1966	1.547	10.73	0.050
1967	1.431	10.76	0.048
1968	1.327	10.85	0.040
1969	1.235	10.53	0.068
1970	1.160	10.86	0.039
1971	1.070	10.89	0.041
1972	0.984	10.87	0.038

\* Gemäß Bilanz nach Gl. (1)

\*\* Gemäß Gl. (2)

Literatur:

- [1] Jakubick A.T.  
Migration of Plutonium in Natural Soils, Proc. of the  
Symp. an "Transuranium Nuclids in the Environment",  
San Francisco, 17.-21.11.1975, Wien (1976) S. 47-62
- [2] Hardy E.P.  
Depth Distribution Global Fall-out  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{Cs}$  and  
 $^{239}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  in Sandy Loam Soil  
Rep. HASL-286 (1974)
- [3] Environmental statement, Liquid Metal Fast Breeder  
Reactor Program II, "Fall-out plutonium",  
Rep. WASH-1535 (1974) 4.G-81
- [4] Eriksson E.  
"Water bodies as reservoirs and their characteristics  
as revealed by radioactive studies"  
Ch: Radioactivity in Hydrology, Nuclear Radiation in  
Geophysic  
(Israel, H. Krebs, Springer, Heidelberg (1962)).
- [5] Bunzl K.  
Kinetic theory for the accumulation of a radioactive  
sustance in a solid, applied variable rate to the  
surface  
Z. Phys. Chem. Neue Folge 81 (1972) 177-88
- [6] Frindik O.,  
Private Mitteilung

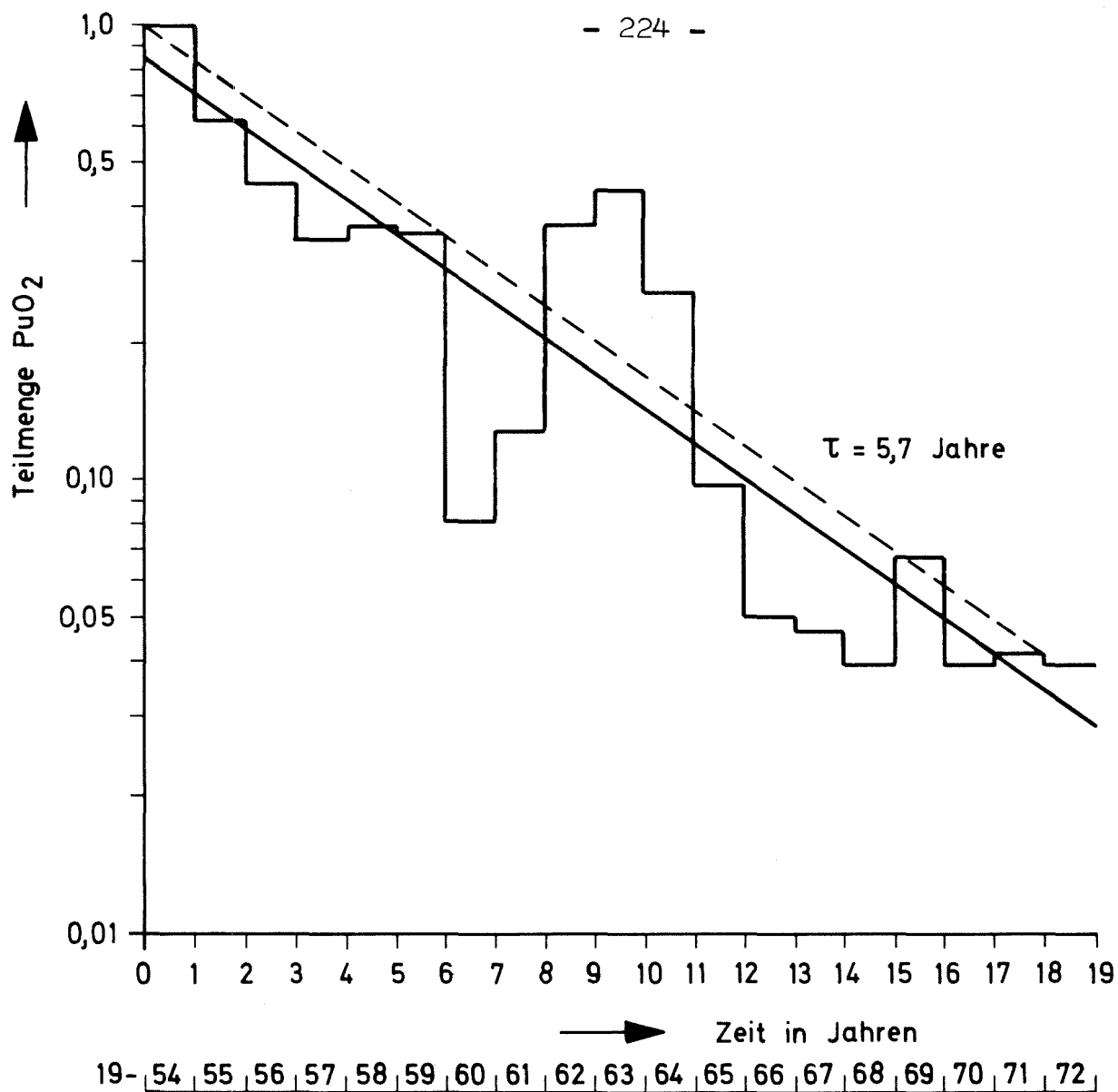


Abb. 1: Austritt von  $\text{PuO}_2$  aus einer 5 cm dicken Bodenschicht; durchschnittliche Niederschlagsmenge 1002 mm/a.