

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

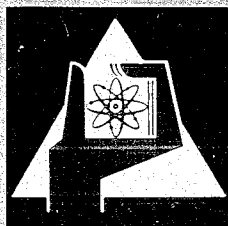
Dezember 1968

KFK 917

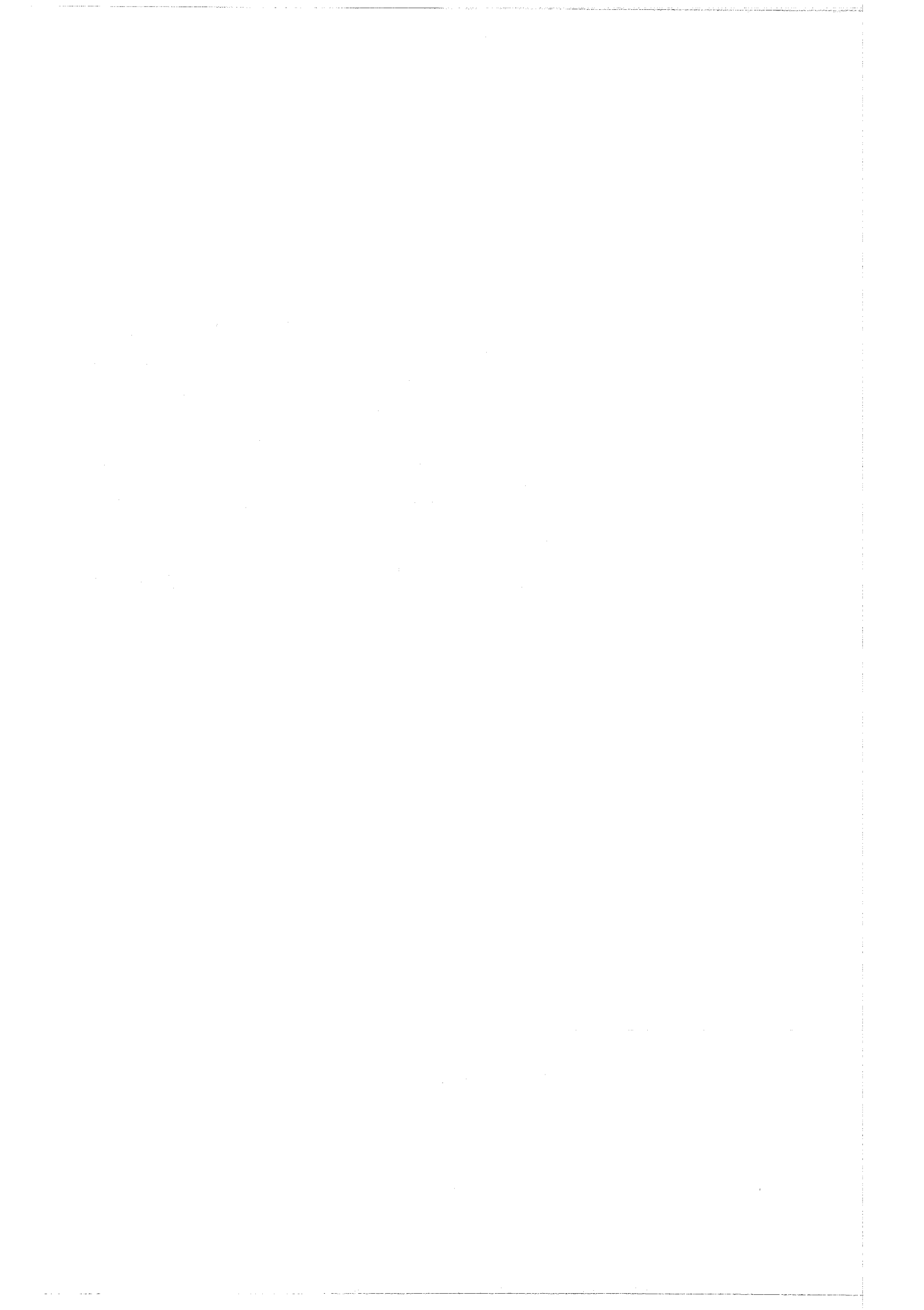
Abteilung Strahlenschutz und Dekontamination

Entfernung von kondensierten Phosphaten aus radioaktiven Abwässern

S. Drobnik, W. Kluger, H. Hepp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Dezember 1968

KFK 917

ASD - Dekontamination

Entfernung von kondensierten
Phosphaten aus radioaktiven Abwässern

S. Drobnik, W. Kluger, H. Hepp

Gesellschaft für Kernforschung mbH

Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis		Seite
1.	<u>Einführung</u>	1
2.	<u>Die kondensierten Phosphate, ihre Wirkungsweise und ihre Anwendung</u>	1
3.	<u>Einfluß der Polyphosphate auf die Abwasserdekontamination</u>	3
4.	<u>Methoden zur Entfernung kondensierter Phosphate aus Abwässern</u>	5
4.1	Adsorption	5
4.2	Ionenaustausch	8
4.3	Chemische Fällung	8
5.	<u>Versuche zur Entfernung der kondensierten Phosphate durch Fällung</u>	9
5.1	Fällung von Diphosphat	10
5.2	Fällung von Triphosphat	12
5.3	Fällung von hochkondensierten Phosphaten	12
5.4	Fällung von Trimetaphosphat	12
5.5	Fällung von Tetrametaphosphat	19
5.6	Fällung von kondensierten Phosphaten mit Calciumhydroxid	19
6.	<u>Entfernung von Radionukliden bei der Polyphosphatfällung</u>	23
6.1	Fällung mit Calciumhydroxid	23
6.2	Fällung mit Al^{3+} - und Fe^{3+} - Ionen	28
7.	<u>Fällversuche in der Betriebsanlage</u>	29
8.	<u>Versuche zur Filtrierbarkeit der Polyphosphatniederschläge</u>	30
9.	<u>Vorschlag für ein Betriebsverfahren zur Polyphosphatenentfernung aus großen Mengen radioaktiver Abwasser</u>	30
10.	<u>Zusammenfassung</u>	31
11.	<u>Literatur</u>	34

1. Einführung

Die Erfahrung bei der Dekontamination radioaktiver Abwässer zeigt, daß die Wirksamkeit der Fällungsverfahren durch verschiedene Komplexbildner stark beeinträchtigt bzw. zum Teil sogar aufgehoben werden kann [1-4]. Auch die kondensierten Phosphate, von denen bekannt ist, daß sie die konventionelle Abwasseraufbereitung durch chemische Fällung stören [5], zeigen diese Wirkung, indem sie Metallionen komplex binden und sie auf diese Weise der chemischen Fällung entziehen. Die komplex gebundenen Metallionen haben andere Eigenschaften angenommen und sind nicht mehr durch die für sie typischen Reaktionen zu erfassen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, eine Methode zu finden, mit deren Hilfe eine wirksame Entfernung der kondensierten Phosphate aus radioaktiven Abwässern vor ihrer Aufbereitung möglich ist.

2. Die kondensierten Phosphate, ihre Wirkungsweise und ihre Anwendung

Man unterscheidet drei Typen von kondensierten Phosphaten [6]:

- die Metaphosphate (z.B. das Tri- und Tetrametaphosphat) mit ringförmiger Struktur
- die Polyphosphate mit kettenförmiger Struktur (bis zu 10^6 Phosphoratome im Molekül)
- die Ultraphosphate mit einer Netzstruktur (eine Kombination von Ketten sowie Ketten und Ringen)

Die Metaphosphate verhalten sich wie die Salze starker Säuren und reagieren in wässrigen Lösungen neutral. Die wässrigen Lösungen der Alkalimetallsalze von niederkon-

densierten Polyphosphorsäuren reagieren alkalisch. Erst mit steigender Zahl der Phosphoratome im Molekül, d.h. bei einer großen Zahl mittelständiger starker Säuregruppen im Verhältnis zu den beiden schwach sauren Endgruppen, zeigen die Polyphosphate das Verhalten von Neutralsalzen. Während die Metaphosphate kaum die Fähigkeit zur Bindung von Kationen aufweisen, ist es die besondere Eigenschaft der Polyphosphate, mehrwertige Kationen zu maskieren. Diese Komplexbildung ist den mittelständigen Säuregruppen zuzuschreiben. Wenn größere Mengen an mehrwertigen Kationen in der Lösung vorliegen, dann werden auch die schwach dissoziierten endständigen Wasserstoffatome ausgetauscht, und es kommt zur Ausfällung der Polyphosphate. Über die Einzelheiten des Verhaltens der kondensierten Phosphate wird in der Literatur ausführlich berichtet [7,8a,9].

Die Eigenschaft der Polyphosphate, mehrwertige Kationen komplex zu binden, führte besonders in den vergangenen 10 - 20 Jahren zu einer sprunghaften Entwicklung ihrer Verwendung. So können die modernen Waschmittel bis zu 50 % an kondensierten Phosphaten zur Weichmachung des Wassers enthalten. Vielfach werden sogar reine kondensierte Phosphate eingesetzt.

In der Kerntechnik erwiesen sich die Polyphosphate (z.B. Calgon) als gute Reinigungsmittel für kontaminierte Arbeitskleidung [10]. Zum Teil finden sie auch für die Dekontamination von Geräten und Oberflächen Verwendung. Da für diese Wasch- und Reinigungsprozesse reine Polyphosphate bis zu Konzentrationen von 100 g/l eingesetzt werden, sind in den entstehenden radioaktiven Abwässern Störungen bei der chemischen Fällung zu erwarten.

3. Einfluß der Polyphosphate auf die Abwasserdekontamination

Zunächst wurde der störende Einfluß von Polyphosphaten auf die Dekontamination radioaktiver Abwässer durch chemische Fällung quantitativ untersucht. Kleine Mengen an Polyphosphat (unter 25 mg P/l) stören die Abwasserdekontamination durch chemische Fällung nicht. Sie reagieren mit den Ca^{2+} -Ionen (Härtebildner) des Wassers und werden bei der Einstellung eines höheren pH-Wertes ausgefällt. Dies wurde nachgewiesen, indem Leitungswasserproben mit 25 und 50 mg Calgon-W (ein Gemisch von Grahamsalz, Di-, Tri- und Ortho-phosphaten) pro Liter Wasser (16° dH) versetzt und jeweils ein anderer pH-Wert mit NaOH eingestellt wurde. Nach 24-stündigem Stehen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle 1 Entfernung von Polyphosphaten aus Leitungswasser

Polyphosphatgehalt vor der Fällung		Entfernung von Polyphosphaten aus Leitungswasser (16° dH; 11° Carbonathärte) bei verschiedenen pH-Werten [%]		
Calgon-W [mg/l]	Phosphor [mg/l]	pH 9	pH 10	pH 12
25	6	25	83	86
50	12	4	60	

Um die Störung der Dekontamination durch anwesende Polyphosphate auch rechnerisch erfassen zu können, wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$St = 100 \left(1 - \frac{D_2}{D_1} \right) [\%] \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

St = Störung in [%]

D_1 = Dekontaminationsgrad in [%] ohne Polyphosphatzusatz

D_2 = Dekontaminationsgrad in [%] mit Polyphosphatzusatz

Der Dekontaminationsgrad D ergibt sich aus der Gleichung (2):

$$D_1 = 100 \frac{A_0 - A_1}{A_0} [\%] \quad (2)$$

Die Störung der Fällung läßt sich auch durch eine weitere Gleichung ausdrücken, die aus einer Verbindung der Gleichungen (1) und (2) entsteht:

$$St = 100 \frac{A_2 - A_1}{A_0 - A_1} [\%] \quad (3)$$

Darin bedeuten:

A_0 = Aktivitätskonzentration der Ausgangslösung

A_1 = Aktivitätskonzentration der Lösung nach der Fällung ohne Anwesenheit von Polyphosphaten

A_2 = Aktivitätskonzentration der Lösung nach der Fällung bei Anwesenheit von Polyphosphaten

Zur Bestimmung der störenden Polyphosphatmengen wurden Modell-Lösungen nach zwei in der Praxis angewandten Fäll-

verfahren - der Eisenhydroxid-Phosphat-Fällung und der Nickelferrocyanid-Fällung - dekontaminiert. Dazu wurden Probelösungen mit α - und β -Strahlern kontaminiert, mit wechselnden Mengen an Calgon-W versetzt und anschließend nach den genannten Verfahren dekontaminiert. Zum Vergleich erfolgte die Fällung von Probelösungen ohne Calgonzusatz.

An der Abb. 1 ist die Störung der Eisenhydroxid-Fällung in Abhängigkeit von der Polyphosphatmenge aufgezeichnet, wobei die Kurve A die Störung der β -Aktivitätsentfernung und die Kurve B die der α -Aktivitätsentfernung angibt. In gleicher Weise wird in Abb. 2 der störende Einfluß auf die Nickelferrocyanid-Fällung dargestellt. Die Versuche zeigen, daß bei der Abwasserdekontamination durch chemische Fällung die Anwesenheit von kondensierten Phosphaten mit einem Gesamtphosphorgehalt von mehr als 250 mg/l die Niederschlagsbildung verhindert.

4. Methoden zur Entfernung kondensierter Phosphate aus Abwässern

Aus Versuchsergebnissen und Erfahrungsberichten der Literatur ergibt sich, daß die Entfernung der kondensierten Phosphate aus Abwässern im Prinzip durch drei Methoden - die Adsorption, den Ionenaustausch und die chemische Fällung - möglich ist.

4.1 Adsorption

Schon die Orthophosphate zeigen eine beachtliche Neigung zur Adsorption. Die mehrfach aufgeladenen Polyphosphat-Anionen werden in einem noch stärkeren Maß sowohl an suspendierte als auch an emulgierte Teilchen gebunden. Verschiedene anorganische Stoffe wie

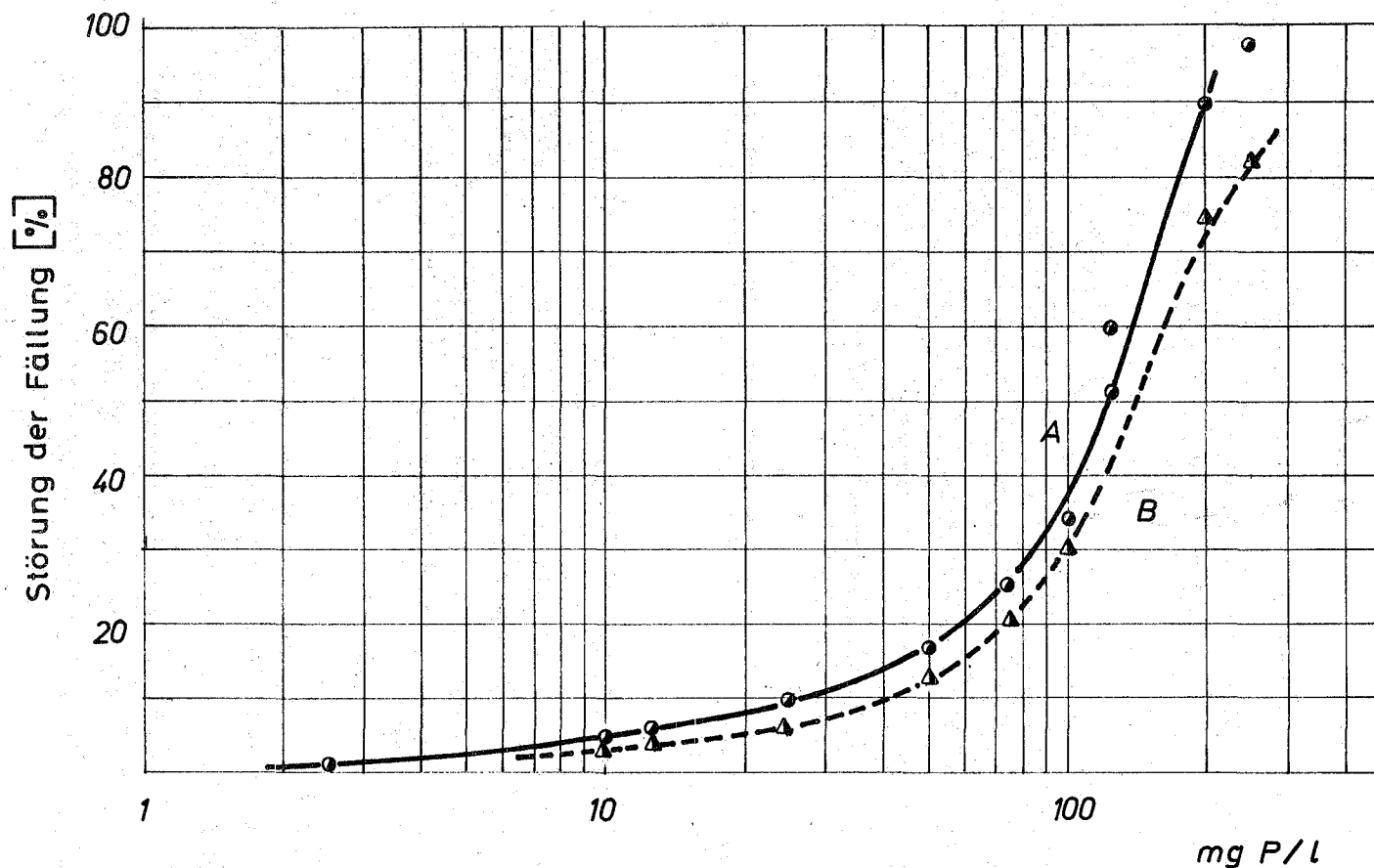


Abb.1 Störung der Eisenhydroxid-Phosphat-Fällung durch Polyphosphate
 A: Störung der Dekontamination von β -Strahlern
 B: " " " " α - "

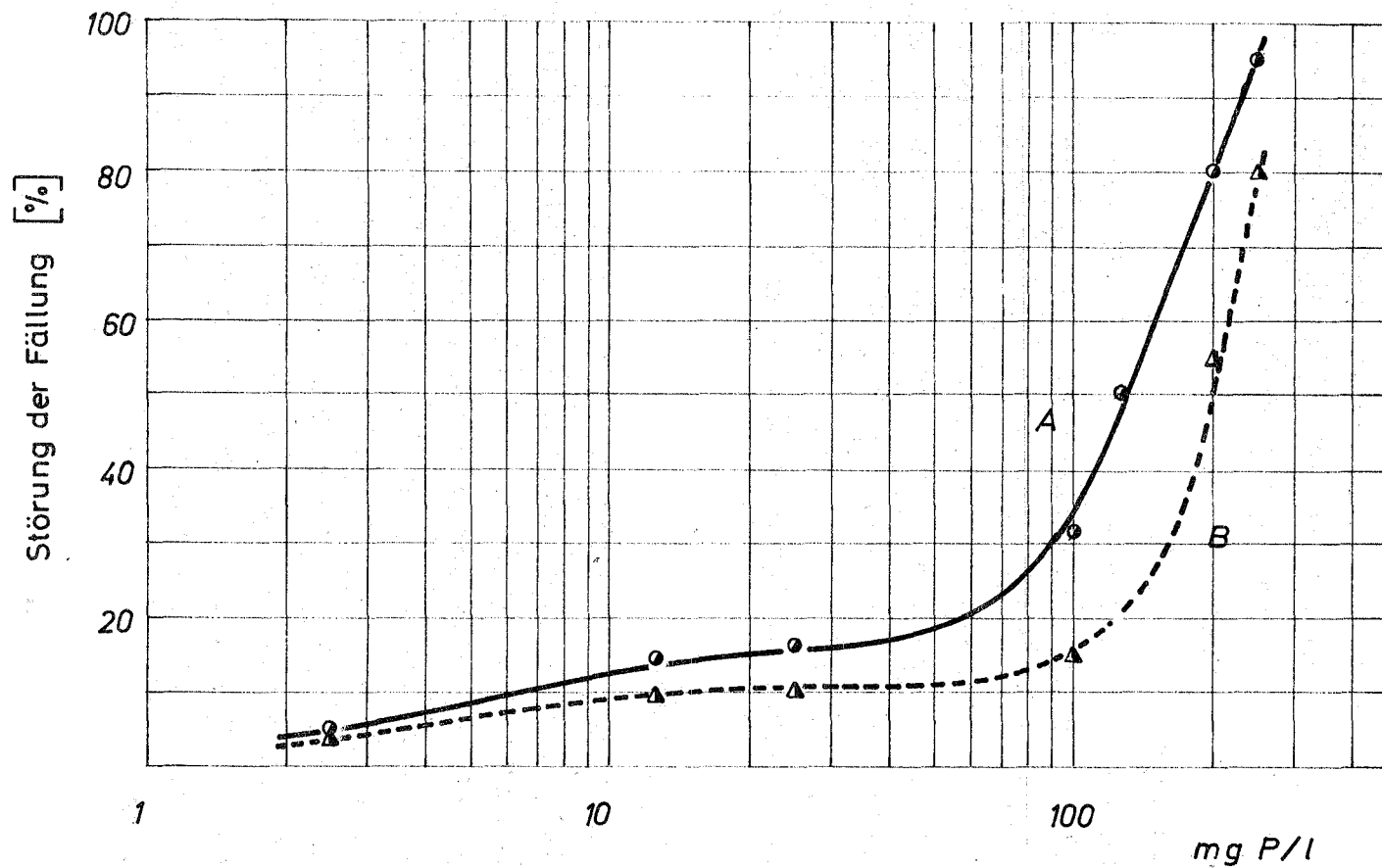


Abb.2 Störung der Nickelferrocyanid-Fällung durch Polyphosphate.

A: Störung der Dekontamination von β - Strahlern.

B: " " " " α - " "

CaCO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Silicagel und Tone adsorbieren die kondensierten Phosphate [7]. Für eine Entfernung von Polyphosphaten aus radioaktiven Abwässern in größerem Maßstab eignet sich die Adsorption jedoch nicht, da die erforderlichen Mengen an Adsorptionsmitteln unverhältnismäßig groß gegenüber den Mengen an adsorbiertem Material sind und letztlich zu erheblichen Volumina an radioaktiven Rückständen führen würden.

4.2 Ionenaustausch

Die kondensierten Phosphate werden auf Anionenaustauschern stark gebunden [11]. Die Regenerierung der Austauscher erfordert dementsprechend konzentrierte Regeneriermittel sowie erhöhte Temperaturen. Diese Methode kann somit für die Entfernung von kondensierten Phosphaten aus radioaktiven Abwässern keine Verwendung finden, da sie zu unwirtschaftlich arbeitet und außerdem zu große Volumina an radioaktiv verunreinigten Regeneraten liefern würde.

4.3 Chemische Fällung

Wie schon erwähnt, kann man mit einem Überschuß an mehrwertigen Kationen die kondensierten Phosphate aus wässrigen Lösungen ausfällen. Vorversuche ergaben, daß sich nach dieser Methode die kondensierten Phosphate am besten aus radioaktiven Abwässern entfernen lassen. Da die chemische Fällung wirtschaftlicher durchzuführen und dabei die Menge radioaktiver Rückstände bedeutend geringer ist als bei den beiden erstgenannten Verfahren, entscheiden wir uns für die Ausarbeitung einer Methode zur Entfernung der kondensierten Phosphate mit Hilfe der chemischen Fällung.

5. Versuche zur Entfernung der kondensierten Phosphate durch Fällung

Aus der Literatur ist nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen die kondensierten Phosphate mit mehrwertigen Kationen auszufällen sind. Die Angaben verschiedener Autoren können häufig nicht miteinander verglichen werden [6,7,8b,12]. Die Schwierigkeit für präzise Angaben geht u.a. daraus hervor, daß das Bindevermögen für mehrwertige Kationen von der Art und der Konzentration der Reaktionspartner (vorhandene Neutralsalze beeinträchtigen das Bindevermögen), von der Temperatur und anderen Faktoren abhängt. Es wäre deshalb erforderlich, die Fällungsbedingungen für die verschiedenen Typen der kondensierten Phosphate festzulegen. Von der technischen Anwendung her gesehen ist dabei nur die Untersuchung der Polyphosphate von Bedeutung. Die seltener sowie meist nur in kleinen Mengen in Wasch- und Reinigungsmitteln anzutreffenden Metaphosphate wurden jedoch der Vollständigkeit halber ebenfalls überprüft.

Für die Versuche wurden 0,1 %-ige wässrige Lösungen der verschiedenen kondensierten Phosphate, deren Reinheit papierchromatographisch ⁺⁾ nachgewiesen worden war, verwendet. Zu je 100 ml der Phosphatlösungen wurden unterschiedliche Mengen an Kationen gegeben und mit HCl bzw. NaOH verschiedene pH-Werte eingestellt. Die so vorbereiteten Proben wurden zwei Stunden geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Aus den überstehenden klaren Lösungen wurden Proben zur Messung der pH-Werte und zur Bestimmung der verbleibenden kondensierten Phosphate entnommen.

Die Ermittlung des Phosphorgehaltes erfolgte nach Hydrolyse der Polyphosphate mit Schwefelsäure durch eine eigens modifizierte spektralphotometrische Methode [14].

⁺⁾ Für die Auftrennung der einzelnen Polyphosphate dienten saure und für die Trennung der Metaphosphate basische Laufmittel [5,13].

Proben bis zu 5 ml (mit 1 - 70 $\mu\text{g P}$) werden in einen 50 ml Meßkolben pipettiert und mit 1,5 ml 96 %-iger H_2SO_4 eine Stunde lang bei 90°C (offener Meßkolben) hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 1 ml 10 %-ige wässrige $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu und verdünnt mit ca. 40 ml destilliertem Wasser. Dazu wird 1 ml einer 10 %-igen, frisch angesetzten Ascorbinsäurelösung als Reduktionsmittel hinzugefügt. Die so hergestellte Lösung wird 20 Minuten lang bei 90°C gehalten. Danach läßt man die Lösung wieder auf Raumtemperatur abkühlen, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und mißt die Extinktion mit einem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 820 $\text{m}\mu$ gegen eine Blindprobe. Die Farbintensität des gebildeten Molybdänblaukomplexes ändert sich auch nach mehrstündigem Stehen nur unwesentlich. Die relative Genauigkeit der Bestimmungen beträgt in dem angegebenen Bereich $\pm 3 \%$.

5.1 Fällung von Diphosphat

Für diese Versuche stand ein Tetranatriumpyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (p.a.) der Firma Merck, Darmstadt zur Verfügung. Die Fällung des Diphosphats wurde mit verschiedenen Mengen an Ca^{2+} -Ionen durchgeführt. Die Ergebnisse der Fällversuche, d.h. der Diphosphatentfernung, sind in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Abb. 3 aufgetragen. Aus dem Verlauf der Kurve A, die die $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Fällung mit der äquivalenten Menge an Ca^{2+} -Ionen darstellt und dem der Kurve B, die diese Fällung mit 75 % der erforderlichen Ca^{2+} -Ionenmenge zeigt, ist zu vermuten, daß bei niedrigem und hohem pH Verbindungen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung ausfallen [15a]. In den Kurven C bis F sind die Ergebnisse der Fällung mit steigenden Ca^{2+} -Ionenmengen (C:110 %, D:120 %, E:130 % und F:150 % der äquivalenten Menge) aufgetragen.

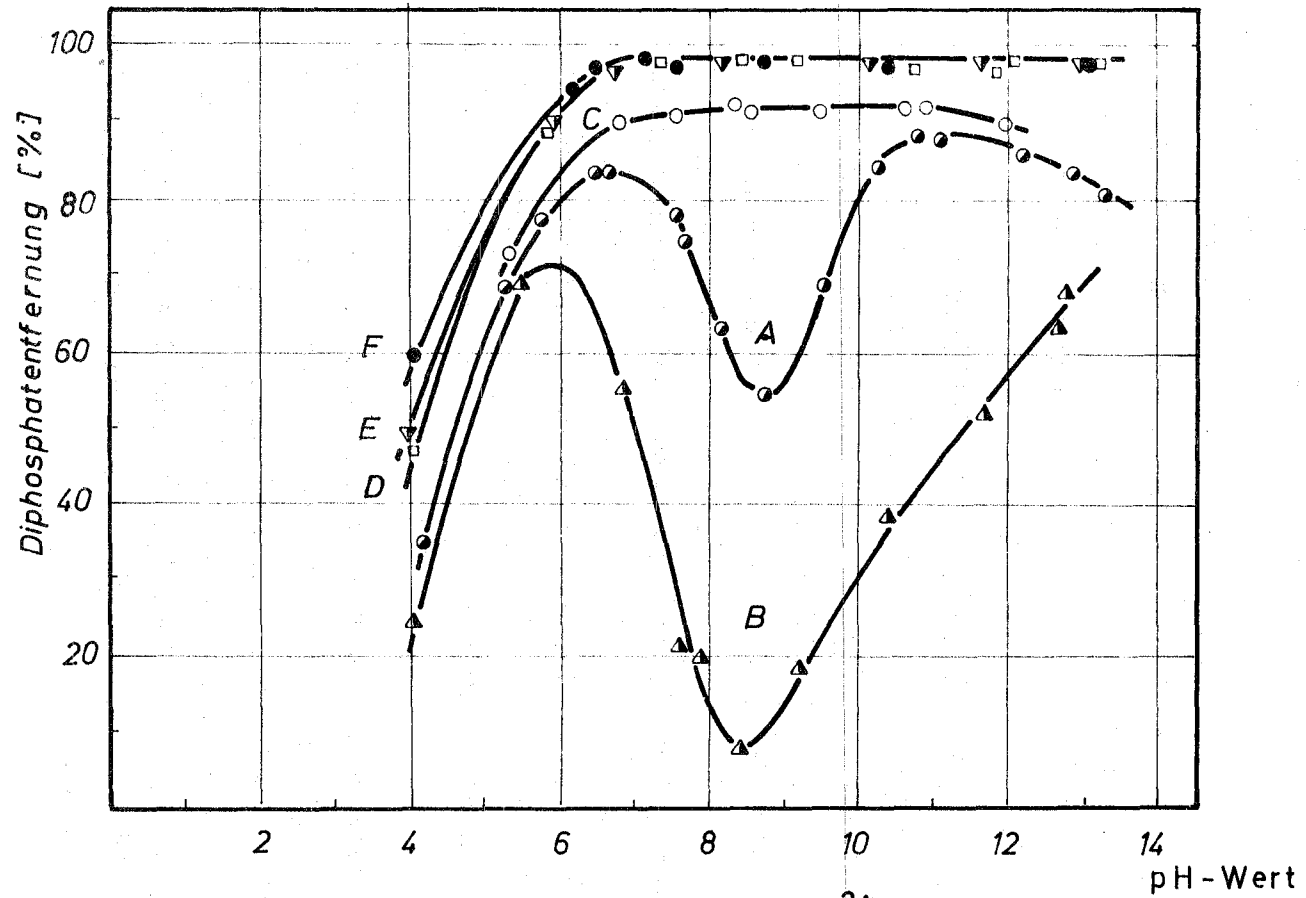


Abb.3 Entfernung von Diphosphat mit Ca^{2+} - Ionen.

- A: Fällung mit 100% der äquivalenten Menge.
- B: " " 75% " " "
- C: " " 110% " " "
- D: " " 120% " " "
- E: " " 130% " " "
- F: " " 150% " " "

5.2 Fällung von Triphosphat

Diese Versuchsreihe wurde mit Triphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, einem technischen Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim, das mit Ortho-, Di- und Tetraphosphat verunreinigt ist, durchgeführt. Der Verlauf der Kurven in Abb. 4 gibt Auskunft über die Entfernung von Triphosphat aus der vorliegenden Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Für die Fällung waren 50 (Kurve A), 30 (Kurve B) und 15 mVal $\text{Ca}^{2+}/\text{g Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kurve C) eingesetzt worden.

5.3 Fällung von hochkondensierten Phosphaten

Für die Fällversuche wurden "Budex 6", ein Produkt der Chemischen Fabrik Budenheim, und "Hexametaphosphat", ein Produkt der Chemischen Fabrik Buchs SG (Schweiz), eingesetzt. Beide Produkte enthielten noch einen geringen Anteil an niedrig kondensierten Phosphaten und Orthophosphaten. Metaphosphate waren nicht nachzuweisen. Die Fällung erfolgte mit 30 mVal Ca^{2+}/g Polyphosphat. Da zwischen beiden Produkten praktisch keine Unterschiede im chemischen Verhalten festzustellen waren, wurde für die weiteren Untersuchungen nur noch Hexametaphosphat verwendet.

Als Fällungsreagenzien wurden neben den Ca^{2+} -Ionen noch andere mehrwertige Kationen erprobt. Aus den Kurven der Abb. 5 ist die Entfernung der Polyphosphate in Abhängigkeit vom pH mit Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} zu ersehen. In der Tabelle 2 sind die pH-Werte aufgeführt, bei denen eine maximale Ausfällung der Polyphosphate erzielt wurde.

5.4 Fällung von Trimetaphosphat

Nach verschiedenen Literaturangaben läßt sich Trimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) mit mehrwertigen Kationen nicht ausfällen [6,7,12]. An anderen Stellen wird auf eine Fällung

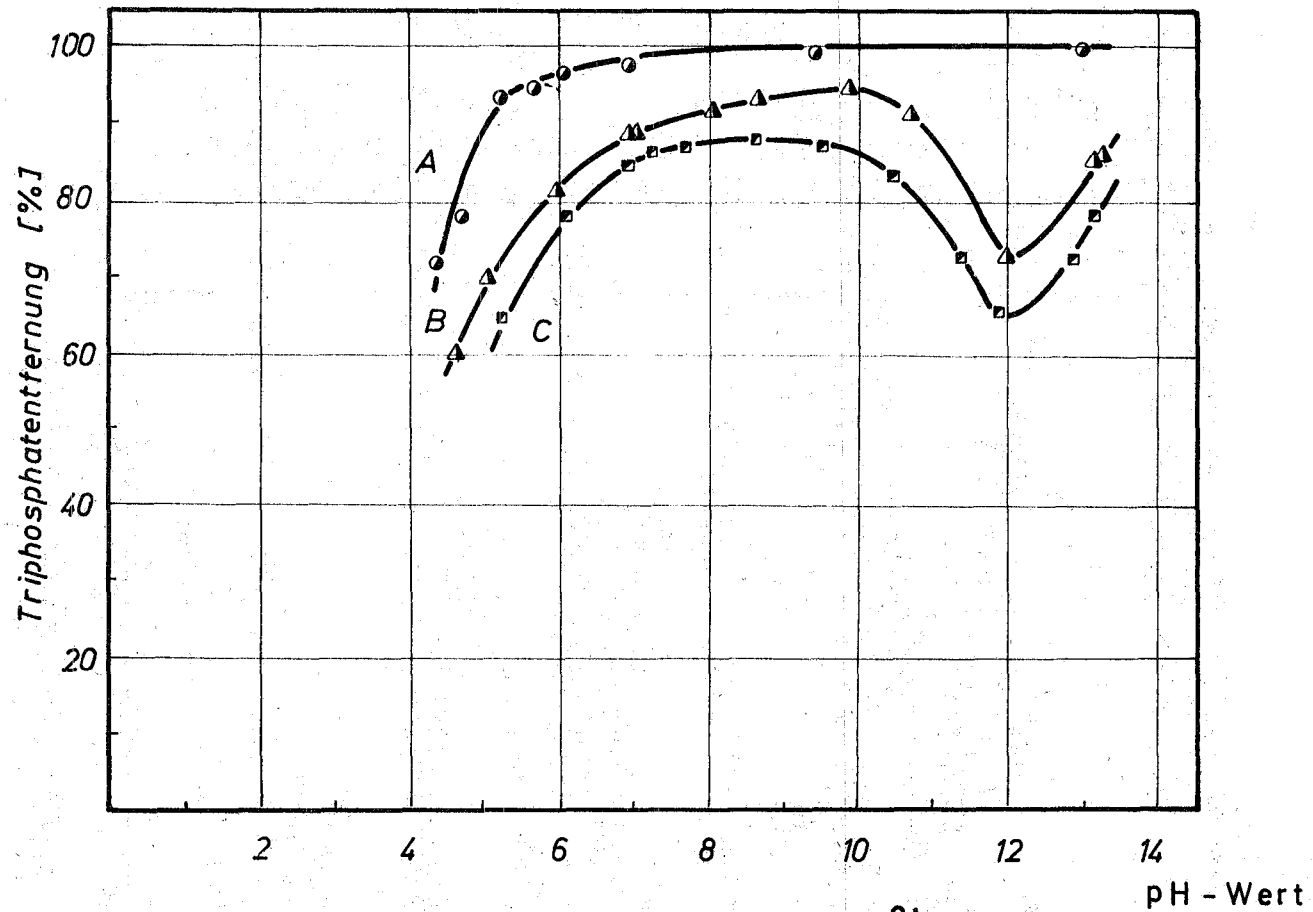


Abb.4 Entfernung von Triphosphat mit Ca^{2+} -Ionen.

A: 50 mVal Ca^{2+} /g $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_{10}$

B: 30 " " " "

C: 15 " " " "

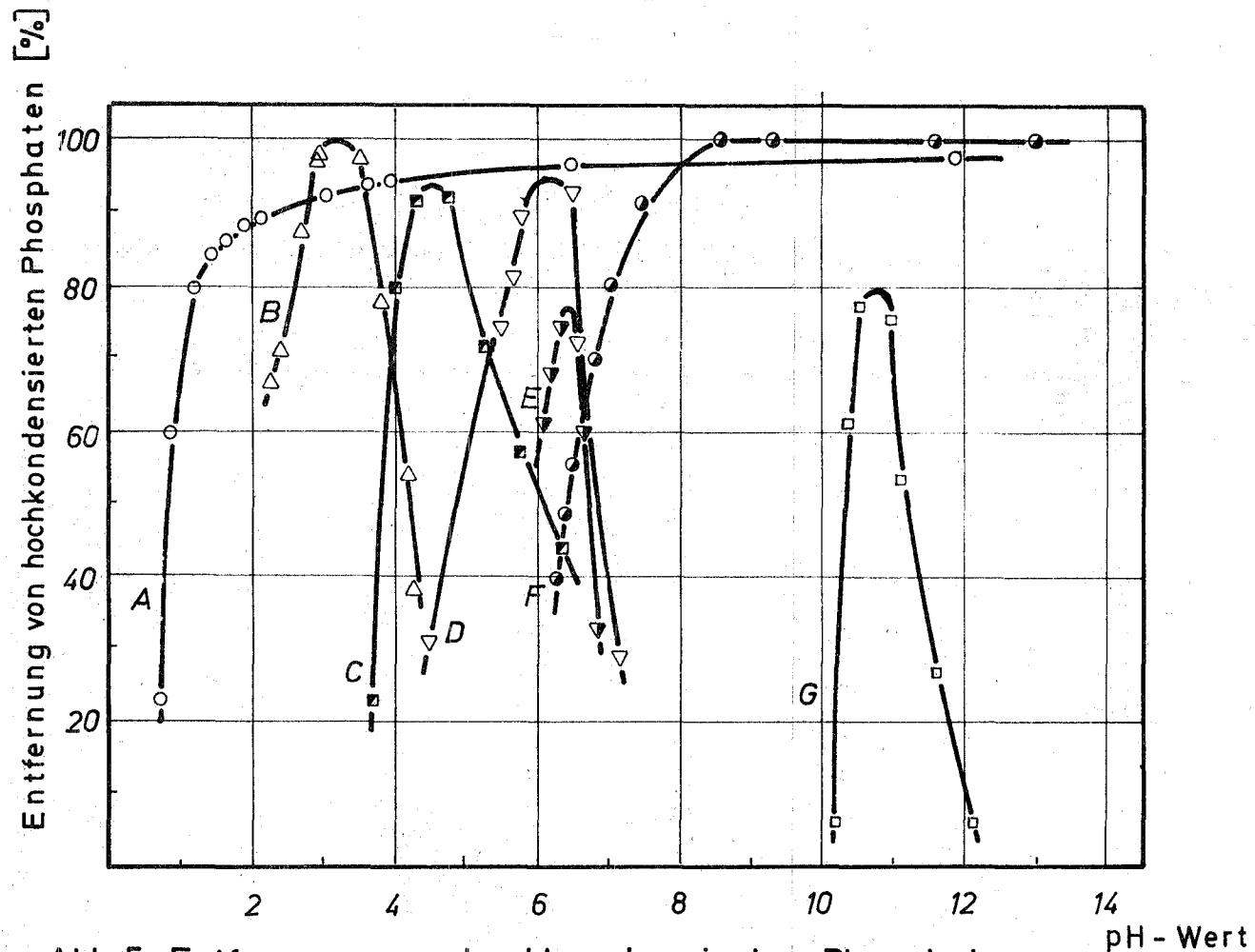


Abb. 5 Entfernung von hochkondensierten Phosphaten mit Kationen (je 30 mVal/g Polyphosphat).

- | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A: Ba ²⁺ | C: Al ³⁺ | E: Zn ²⁺ | G: Mg ²⁺ |
| B: Fe ³⁺ | D: Fe ²⁺ | F: Ca ²⁺ | |

mit Pb^{2+} -Ionen aus konzentrierten Lösungen hingewiesen [15b]. Nachfolgend wird über eine Fällung des Trimetaphosphats mit Ca^{2+} -Ionen berichtet.

Die Versuche wurden mit technischem Natrium-trimeta-
phosphat der Firmen Chemische Fabrik Budenheim und
J.A. Benckiser, Ludwigshafen, durchgeführt. Die Produkte
der beiden Firmen enthielten noch Spuren an Ortho- und
Polyphosphaten, die abgetrennt ⁺⁾ wurden.

Für die Fällversuche wurden 30 und 50 mVal Ca^{2+} /g Tri-
metaphosphat eingesetzt. Es ergab sich, daß bei höheren
pH-Werten Niederschläge entstanden und Trimetaphosphat
entfernt wurde.

Tabelle 2 pH-Werte für die maximale Ausfällung der
Polyphosphate mit verschiedenen Kationen

Ion	pH	Bemerkung
Fe^{3+}	3	gelber Niederschlag
Al^{3+}	4,6	weißer Niederschlag
ZrO^{2+}	4	weißer Niederschlag
Ag^+	4,7	weiß-gelber Niederschlag
Fe^{2+}	6,2	grün-grauer Niederschlag
Zn^{2+}	6,4	weißer Niederschlag
Sr^{2+}	6,5	weißer Niederschlag
Mg^{2+}	10,8	weißer Niederschlag
Y^{3+}	aus 3 n HNO_3	weißer Niederschlag
La^{3+}	aus 3 n HNO_3	weißer Niederschlag
Ce^{3+}	aus 3 n HNO_3	weißer Niederschlag
UO_2^{2+}	aus 3 n HNO_3	gelber Niederschlag

⁺⁾ Die Abtrennung der Ortho- und Polyphosphate gelang
mit Hilfe einer BaCl_2 -Fällung. Der Überschuß an Ba^{2+} -
Ionen wurde mit Sulfat-Ionen beseitigt, das Natrium-
trimetaphosphat anschließend mit Äthanol abgeschieden.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 6 eingezeichnet. Beim Einsatz von 30 mVal Ca^{2+} -Ionen/g Trimetaphosphat erreicht man die maximale Entfernung beim pH-Wert von 12,6. Eine weitere Zugabe von Lauge bewirkt die Auflösung des Phosphatniederschlages, wie sich in einem rapiden Anstieg des Phosphorgehaltes in der Lösung zeigt. Dieser Vorgang unterbleibt bei der Verwendung von 50 mVal Ca^{2+} /g Trimetaphosphat. Hier löst sich auch bei Zugabe größerer Laugenmengen das ausgefallene Phosphat nicht mehr auf.

Der mit 30 mVal Ca^{2+} /g Trimetaphosphat bei einem pH-Wert von 12,6 erhaltene Niederschlag wurde näher untersucht und mit einem unter gleichen Bedingungen gefällten Triphosphat verglichen. Der erstgenannte Niederschlag hatte ein flockiges Aussehen, der letztere war pulverförmig. Die papierchromatographischen, röntgenographischen und IR-spektroskopischen ^{+) Untersuchungen der im Vakuum getrockneten Niederschläge lassen vermuten, daß es sich um die gleichen Verbindungen handelt. Wahrscheinlich kommt es in der stark alkalischen Lösung zunächst zu einer Aufspaltung des Trimetaphosphatringes und anschließend zur Fällung des gebildeten Triphosphates. Dafür sprechen die IR-Spektren der ausgefallenen Produkte von Trimeta- und Triphosphat, die in Abb. 7 miteinander verglichen werden. A ist das Spektrum von Natriumtrimetaphosphat, C das Spektrum von Natriumtriphosphat und B das Spektrum des mit Ca^{2+} -Ionen gefällten Produkts des Trimetaphosphats sowie D das Spektrum des mit Ca^{2+} -Ionen gefällten Produkts von Triphosphat.}

^{+) Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen bzw. die Aufnahmen der IR-Spektren möchten wir an dieser Stelle Herrn Dr. Hein vom Institut für Material- und Festkörperforschung und Herrn Dr. Barzynski vom Institut für Strahlenchemie danken.}

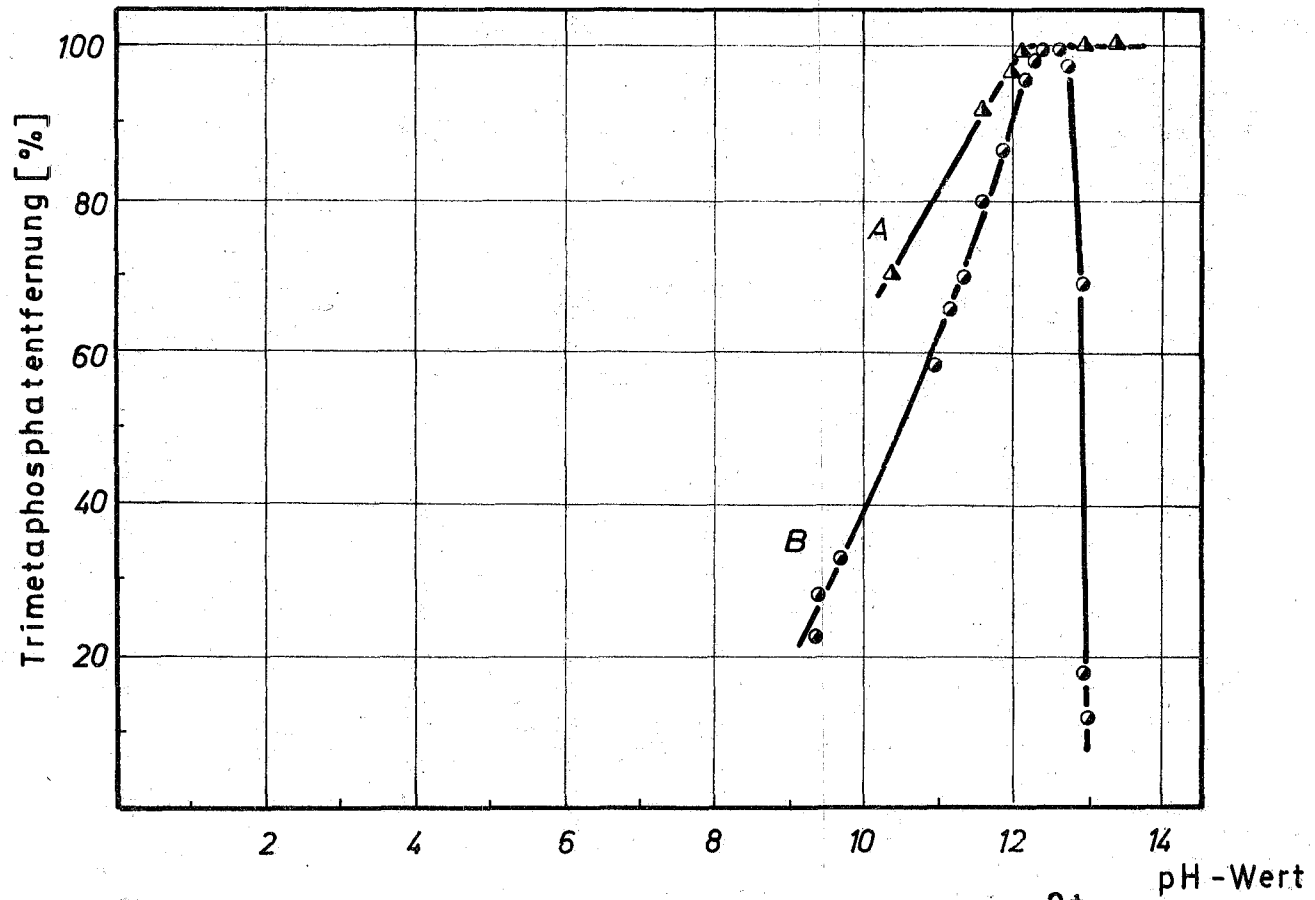


Abb.6 Entfernung von Trimetaphosphat mit Ca²⁺ - Ionen
 A: 30 mVal Ca²⁺ /g Trimetaphosphat
 B: 50 " " " "

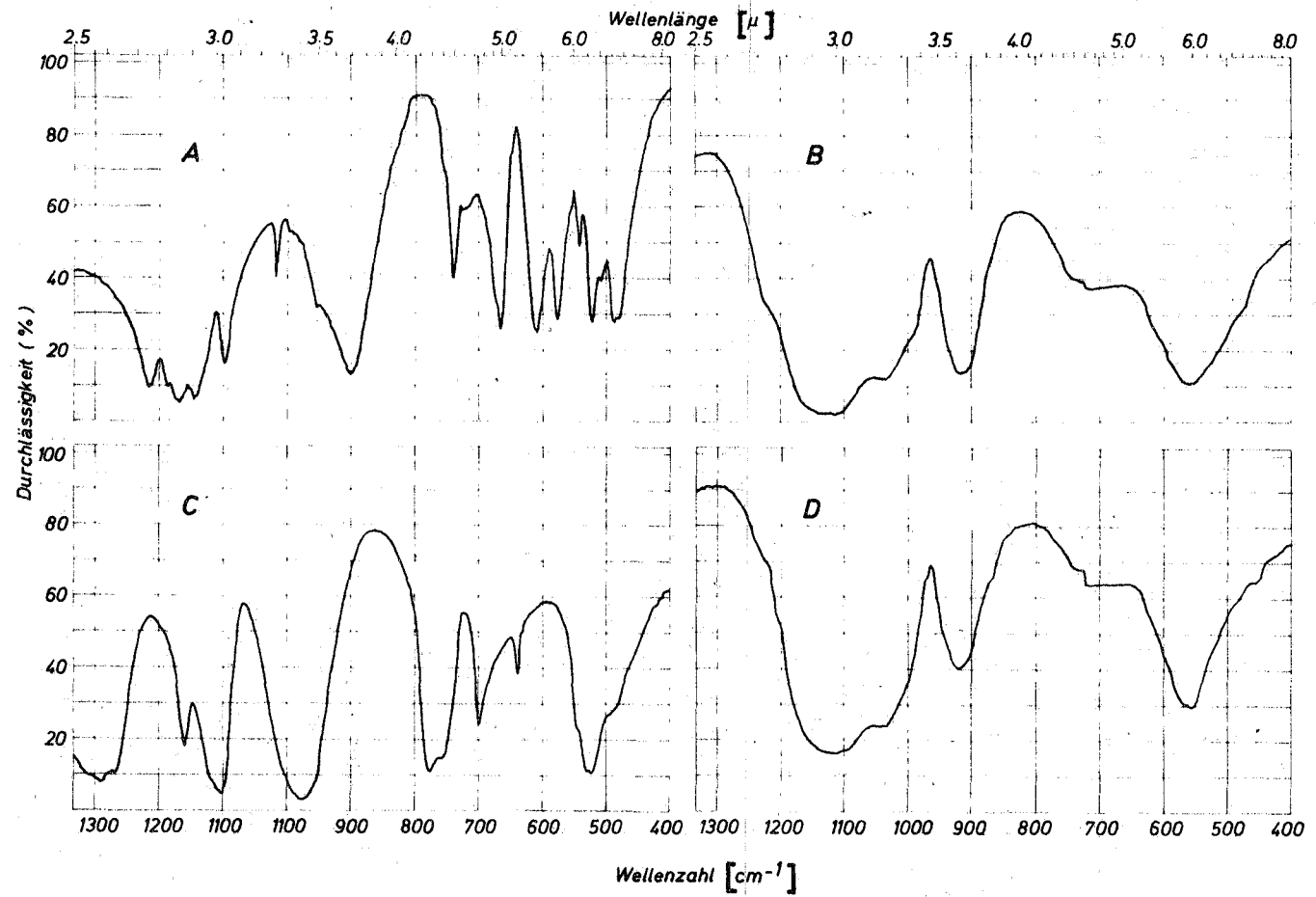


Abb.7: IR- Spektren von Natriumtrimetaphosphat (A) und Natriumpolyphosphat (C) und der mit Calcium ausgefällten Produkte (B und D).

5.5 Fällung von Tetrametaphosphat

Für die Fällversuche stellte uns die Firma Chemische Fabrik Budenheim ein technisches Natriumtetrametaphosphat zur Verfügung, das mit anderen kondensierten Phosphaten verunreinigt war. Die Fällung wurde mit 30 bzw. 50 mVal Ca^{2+} -Ionen/g Tetrametaphosphat durchgeführt. Der Verlauf der Entfernung des Tetrametaphosphates in Abhängigkeit vom pH-Wert ist aus der Abb. 8 ersichtlich.

5.6 Fällung von kondensierten Phosphaten mit Calciumhydroxid

Aus den bisherigen Fällversuchen mit mehrwertigen Kationen geht hervor, daß sich Ca^{2+} -Ionen am besten für die Fällung der verschiedenen kondensierten Phosphate eignen. Um eine vollständige Fällung zu erzielen, müssen die Ca^{2+} -Ionen im Überschuß zugefügt und pH-Werte > 9 eingehalten werden. Deshalb wurden in einer neuen Versuchsreihe die Polyphosphate aus Lösungen mit 1 g Calgon-W/1 (= 250 mg P/1) mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausgefällt.

Zu den Probelösungen wurden verschiedene Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Pulverform gegeben. Nach Umrühren und längerem Stehen wurde filtriert und im Filtrat der Phosphorgehalt bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 9 graphisch dargestellt. Mit einem Überschuß an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (insgesamt 1,5 g/l) wurde praktisch eine vollständige Fällung der Polyphosphate erreicht, auch wenn der pH-Wert der Ausgangslösungen in dem Bereich zwischen 1 und 10 schwankte. Lagen die Ausgangs-pH-Werte über 10, dann fielen schlecht filtrierbare Niederschläge aus.

Die Ergebnisse der Polyphosphatfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus Lösungen mit nur 100 mg Calgon-W/1 (= 25 mg P/1) sind aus der Abb. 10 zu ersehen. Auch hier sind die

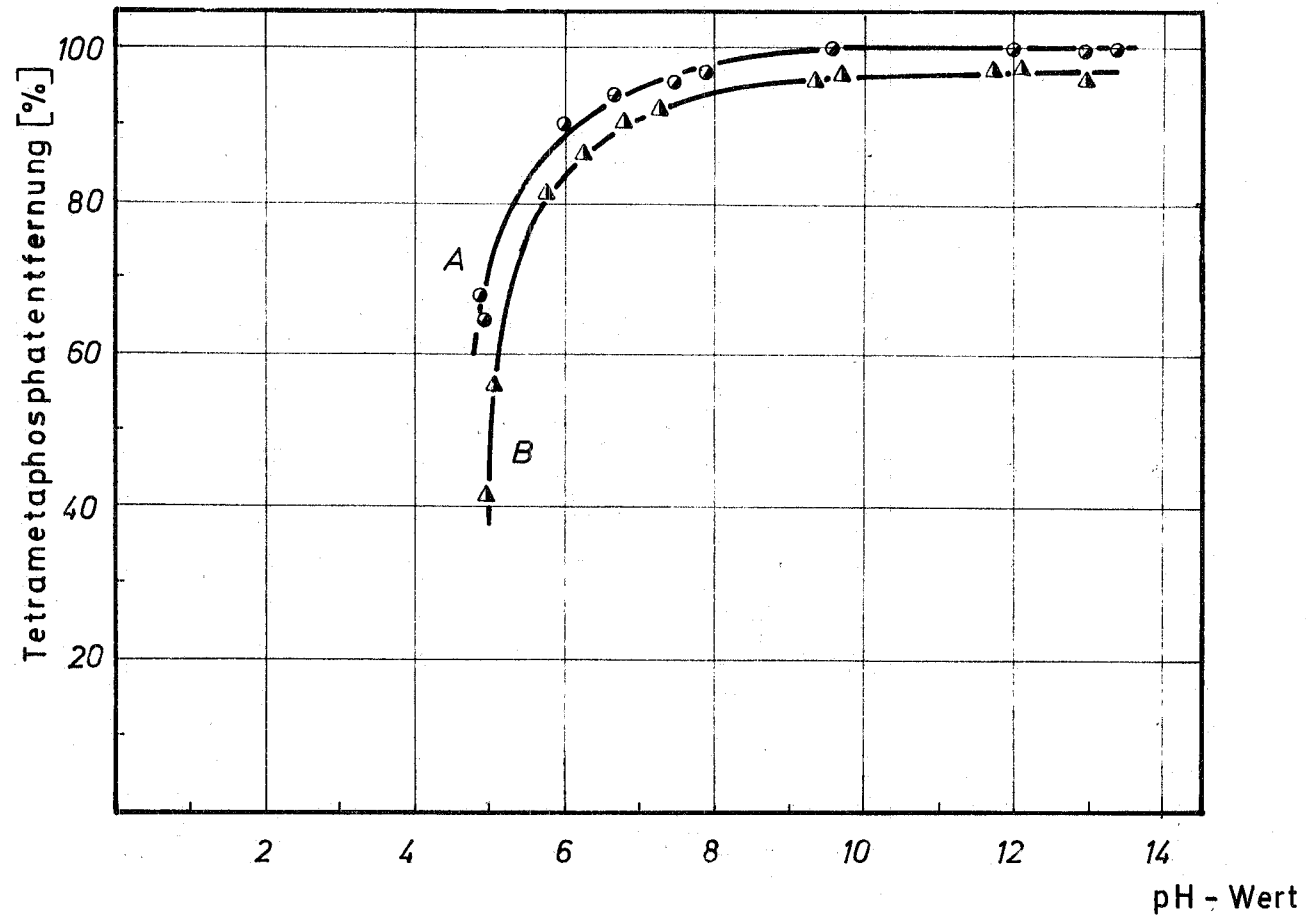


Abb. 8: Entfernung von Tetrametaphosphat mit Ca^{2+} - Ionen
 A: 50 mVal Ca^{2+} /g Tetrametaphosphat
 B: 30 " " " "

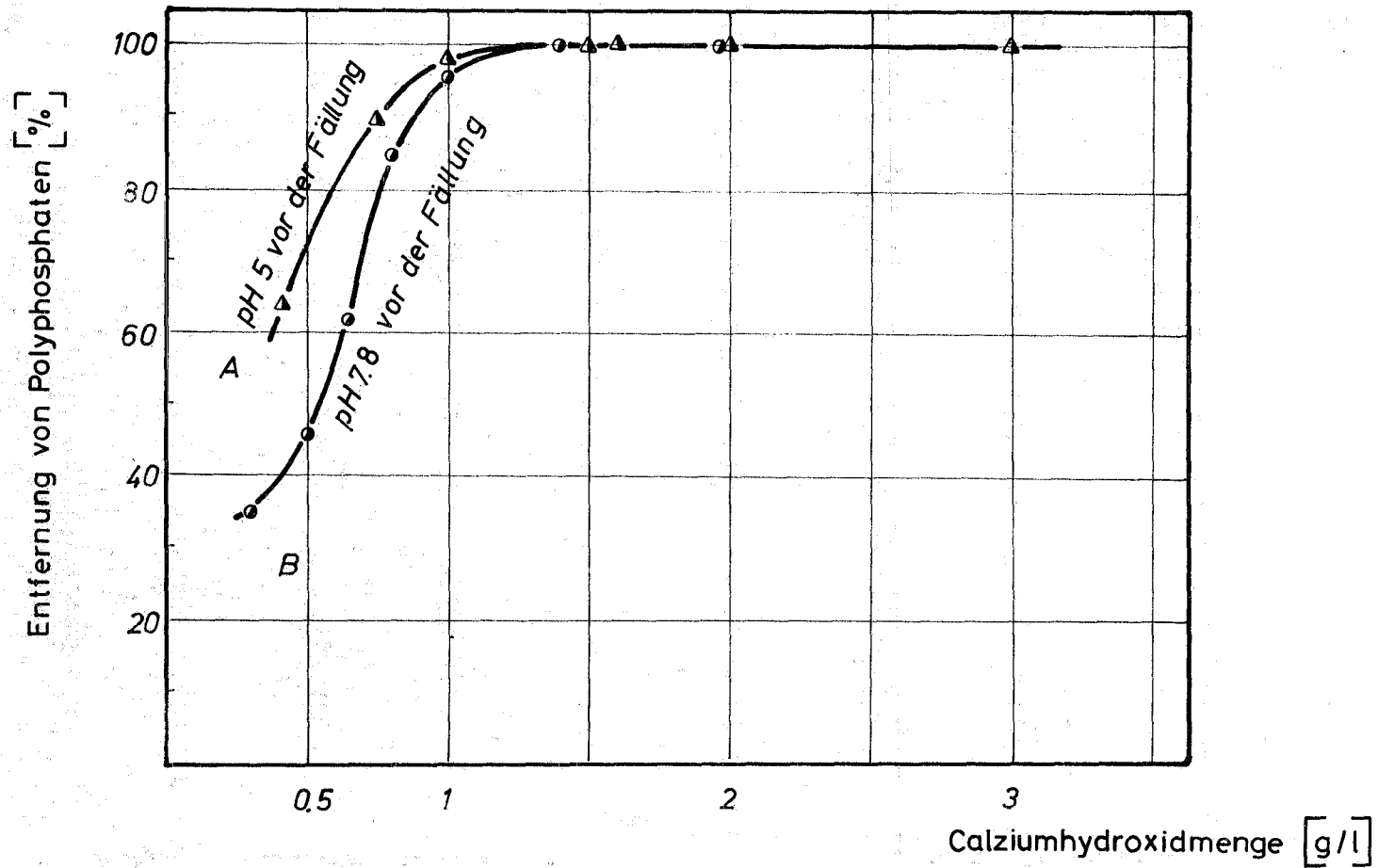


Abb.9 Entfernung von Polyphosphaten (1g Calgon - W/l) mit $Ca(OH)_2$

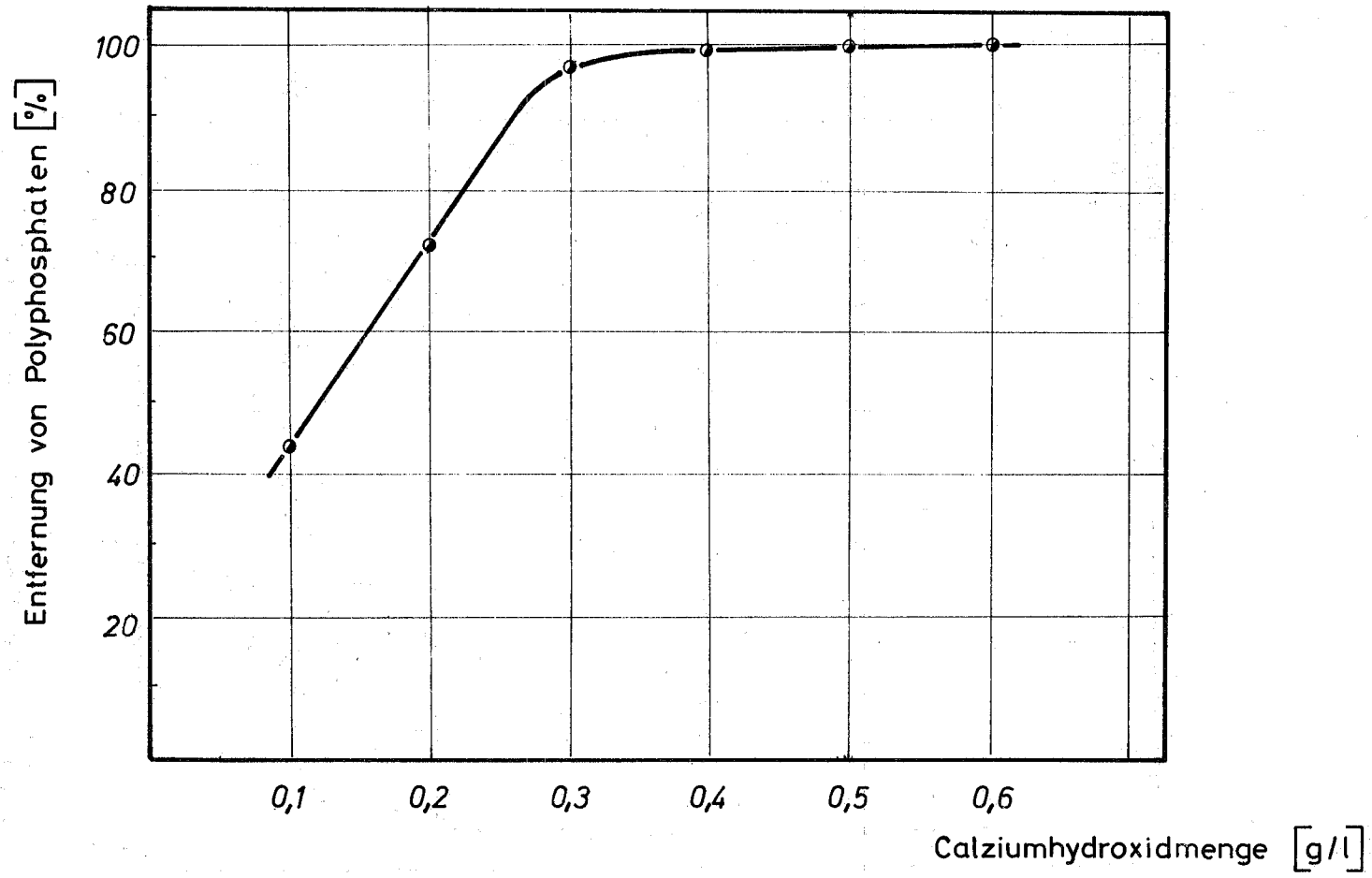


Abb.10 Entfernung von Polyphosphaten (0,1g Calgon - W/l) mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

entfernten Mengen Polyphosphat in Abhängigkeit vom Ca(OH)_2 -Zusatz aufgetragen. Die Versuche zeigen, daß die Polyphosphatentfernung von der Ca(OH)_2 -Menge und dem pH-Wert abhängt. Es war weiterhin festzustellen, daß die Form des Ca(OH)_2 -Zusatzes (pulverförmig oder wässrige Suspension) keinen Einfluß auf die Fällung hat.

6. Entfernung von Radionukliden bei der Polyphosphatfällung

6.1 Fällung mit Calciumhydroxid

Bei der Polyphosphatfällung war eine gleichzeitige Entfernung von Radionukliden aus der Lösung zu beobachten. Um diesen Vorgang eingehender zu erfassen, wurden aus einer Calgon-W-Lösung, die mit Strontium-90 kontaminiert worden war, die Polyphosphate mit Ca(OH)_2 ausgefällt. Dazu wurden Modell-Lösungen mit unterschiedlichen Ca(OH)_2 -Mengen versetzt und nach Umrühren sowie längerem Stehen die Aktivität im Dekantat gemessen. Durch die bei der Fällung auftretende Verschiebung des radioaktiven Gleichgewichts von Strontium-90/Yttrium-90 war zunächst keine Aussage darüber möglich, ob die Dekontamination auf der Entfernung von Sr-90 oder Y-90 beruht. Deshalb wurde die Aktivität der Proben nach der Einstellung des Gleichgewichtes von Sr-90/Y-90 nach 24 Tagen erneut ausgemessen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 11 eingezeichnet. Die erzielten Dekontaminationsfaktoren (DF-Wert: Verhältnis der Aktivitätskonzentration vor und nach der Dekontamination) wurden in Abhängigkeit von den zugegebenen Ca(OH)_2 -Mengen aufgetragen. Aus dem Verlauf der beiden Kurven (Kurve A: DF-Werte unmittelbar nach der Fällung; Kurve B: DF-Werte nach erneuter Messung nach

Dekonta-
minations-
faktor
[DF]

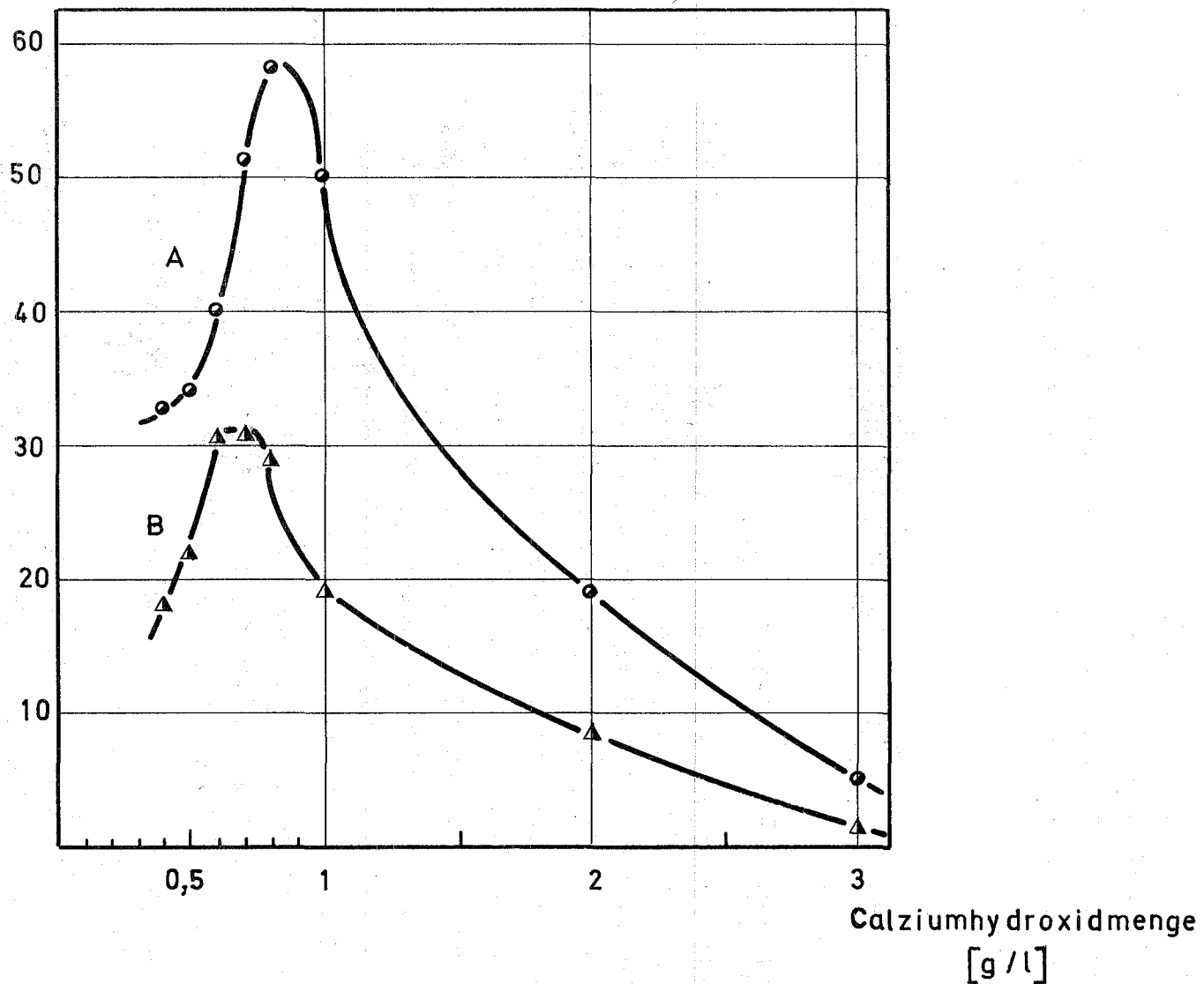


Abb.11 Entfernung der Radionuklide (Sr-90; Y-90) in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der Polyphosphat-Entfernung.
A: unmittelbar nach der Fällung - B: nach 14 Tagen

24 Tagen) ist zu ersehen, daß das dreiwertige Yttrium bevorzugt gefällt wurde. Weiterhin ist festzustellen, daß sich mit steigendem Zusatz an Ca^{2+} -Ionen die Ausfällung des Sr-90/Y-90-Gemisches zunehmend verschlechtert.

Die Fällungsversuche wurden auch in Gegenwart anderer Radionuklide mit jeweils verschiedenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zugaben ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Entfernung von Radionukliden bei der Polyphosphatfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Radionuklid	Verhältnis Calgon-W : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]				Bemerkungen
	1 : 1		1 : 3		
	DF	(%)	DF	(%)	
Spalt- produkte	10,6 5,3	90,6 81,5	39,6 4,4	97,5 77	
Sr-90/Y-90	19	94,8	2,2	55	Messung 24 Tg. nach d.Fällung
Cs-137	1,05	3,8	1,05	3,8	
Ru-106	1,24	20	2,7	63	
Co-60	10,8	90,1	50,5	98	
I-131	1	0	1	0	

Die Anwesenheit anderer Ionen, wie Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , und Zn^{2+} bei der Polyphosphatfällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ brachte keine Verbesserung der Dekontaminationsfaktoren.

Zur Prüfung der Verhältnisse bei echten radioaktiven Abwässern wurden mehrere Proben mit jeweils 1 g Calgon-W/1 versetzt und die Polyphosphate mit einem Zusatz von 2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l ausgefällt. Die erzielten Dekontaminationsfaktoren (α und β) lagen zwischen 2 und 20. Mit einer anschließenden Eisenhydroxid-Phosphatfällung konnte keine weitere Dekontamination erreicht werden. Da nach der Polyphosphatentfernung im Filtrat noch eine ziemlich große Härte verblieb, war anzunehmen, daß die Ca^{2+} -Ionen die Dekontamination durch die nachfolgende Eisenhydroxid-Fällung möglicherweise störten (die bei der Polyphosphatfällung zurückbleibende Härte in Abhängigkeit von der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zugabe ist in Abb. 12 graphisch dargestellt). Eine Enthärtung mit Na_2CO_3 vor der Hydroxid-Phosphat-Fällung führte jedoch zu keiner Verbesserung der Dekontamination. Die durch die Polyphosphatfällung erreichbaren Dekontaminationsfaktoren sind also vergleichbar mit denen der Eisenhydroxid-Phosphatfällung. Eine Fällung mit Nickelferrocyanid im Anschluß an die Polyphosphatfällung brachte dagegen DF-Werte bis zu 50, was durch die Entfernung von Cs-137 zu erklären ist. Die DF-Werte ließen sich hier durch eine Enthärtung vor der Nickelferrocyanidfällung noch etwas erhöhen.

Suspendierte Öle, Kolloide und feste Verunreinigungen störten die Polyphosphatfällung nicht und wurden bei der Fällung entfernt. Das Filtrat blieb immer klar. Der Niederschlag war grobflockig, schwer und setzte sich rasch ab. Durch die Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und CaCO_3 im Calciumpolyphosphat-Niederschlag wurden die

Calcium -
hydroxid-
menge
[g/l]

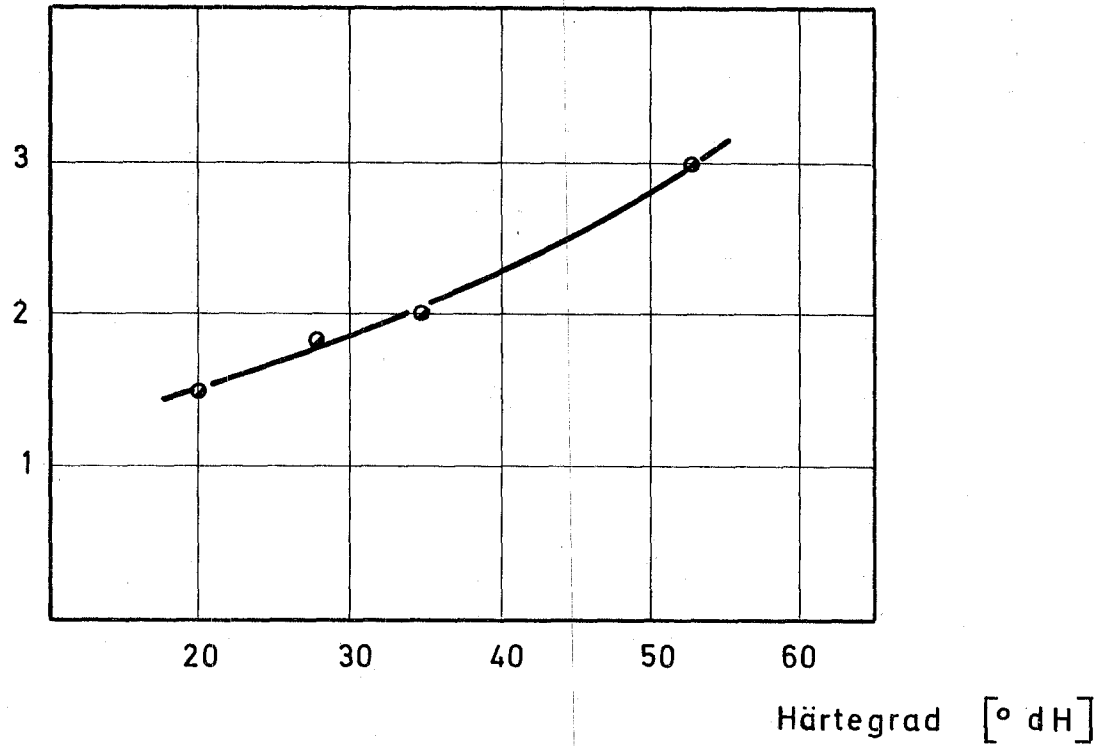


Abb.12 Härte nach der Polyphosphatentfernung aus einer Modellösung (250 mg P/l) in Abhängigkeit von der zugesetzten Ca(OH)_2 Menge.

Flocken vergrößert und die Absetzgeschwindigkeit verringert.

6.2 Entfernung von Radionukliden bei der Polyphosphat-Fällung mit Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen

Einige Autoren beschrieben die Polyphosphatfällung in Abwässern mit Hilfe von Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen [16,17]. Nach eigenen Untersuchungen wurden bei einer Zugabe von Al^{3+} -Ionen (bis zu 0,2 g Aluminiumsulfat pro Liter) und einem pH-Wert zwischen 7,1 und 7,7 93 bis 97 % der Polyphosphate entfernt. Die maximale Entfernung von 98 % ergab sich bei einem pH-Wert von 6 (25 mVal/g Calgon-W). Bei pH-Werten zwischen 7,1 und 7,7 wurden mit Fe^{3+} -Ionen keine Polyphosphate gefällt, während bei pH 4,5 eine maximale Entfernung von 99,9 % zu beobachten war (25 mVal/g Calgon-W).

Unter diesen optimalen Bedingungen wurde anschließend das Polyphosphat aus kontaminierten Modell-Lösungen gefällt. Bei der Fällung mit Al^{3+} -Ionen wurden folgende Dekontaminationsfaktoren erhalten:

$$\text{DF}_{\alpha} = 20 \text{ (95 \%)}; \quad \text{DF}_{\beta} = 2,85 \text{ (65 \%)}$$

und bei der Fällung mit Fe^{3+} -Ionen:

$$\text{DF}_{\alpha} = 20 \text{ (95 \%)}; \quad \text{DF}_{\beta} = 2,5 \text{ (60 \%)}.$$

Die Al^{3+} -Ionen sind allerdings für die Fällung von Polyphosphaten aus radioaktiven Abwässern wenig geeignet, da sich die Niederschläge sehr langsam absetzen, schlecht filtrieren lassen und im Vergleich zu den Eisen- und Calciumpolyphosphaten ein großes Volumen einnehmen. Die Eisenpolyphosphat-Niederschläge sind ebenfalls schlecht filtrierbar, setzen sich allerdings schnell ab und haben ein geringeres Volumen als das Calciumpolyphosphat.

7. Fällversuche in der Betriebsanlage

Die Versuche im Labormaßstab ergaben, daß sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen am besten für die Polyphosphatfällung eignet. Das im Laboratorium erarbeitete Fällungsverfahren wurde in zwei Großversuchen in den Anlagen der Abwasserdekontamination erprobt. Zu je 10 m^3 radioaktiver Abwässer wurden 10 kg Calgon-W (entsprechend 250 mg P/l) zugegeben, gerührt und nach dem Auflösen 20 kg Weißkalkhydrat (technisches Calciumhydroxid) zugesetzt. Nach einer Rührdauer von einer Stunde und Stehen über Nacht wurde die überstehende klare Lösung abgezogen und der Schlamm filtriert. Die nachfolgende Tabelle 4 enthält Angaben über den Phosphorgehalt und die Aktivität der Abwässer vor und nach der Fällung.

Tabelle 4 Fällversuche in der Betriebsanlage

	1. Versuch		2. Versuch	
	vor der Fällung	nach der Fällung	vor der Fällung	nach der Fällung
pH-Wert	7,8	12,8	8,2	12,7
Phosphorgehalt [mg/l]	252,3	0,9	255,4	0,15
α -Aktivität [$\mu\text{Ci/ml}$]	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
β -Aktivität [$\mu\text{Ci/ml}$]	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
Polyphosphat- entfernung (%)		99,8		99,95
DF_α		30		18
DF_β		2		4,2
Niederschlags- volumen nach der Filtration [l]		400		400
Volumenreduktions- faktor		25		25

Die Versuche zeigten, daß die Polyphosphatentfernung durch die Fällung mit Ca(OH)_2 in der Praxis mit großen Abwassermengen durchführbar ist. Allerdings ist das verwendete Kerzendruckfilter nicht besonders gut für die Filtration von Niederschlägen dieser Art geeignet. Es müssen große Mengen an Filterhilfsmitteln eingesetzt werden, die das Volumen der radioaktiven Rückstände beachtlich erhöhen.

8. Versuche zur Filtrierbarkeit der Polyphosphatniederschläge

Für die Filtrationsversuche im Labormaßstab standen zwei Apparaturen zur Verfügung. Mit der einen wurde unter vermindertem Druck (100 bis 400 mm Hg) und mit der zweiten Apparatur (Druckfilter der Firma Chemap) bei einem Druck bis zu 3 atü gearbeitet. Die Versuche ergaben, daß sich der Calciumpolyphosphat-Niederschlag gut filtrieren läßt. Der Filterwiderstand ließ sich durch Zusätze von Filterhilfsmitteln wie Perlit oder CaCO_3 weiter herabsetzen. Versuche mit einer halbtechnischen Funda-Filteranlage, die bei der Firma Chemap durchgeführt wurden, zeigten ebenso wie die Laborversuche, daß die Calciumpolyphosphat-Niederschläge besser zu filtrieren sind als die Eisenhydroxidphosphat- und Nickelferrocyanid-Niederschläge.

9. Vorschlag für ein Betriebsverfahren zur Polyphosphatentfernung aus großen Mengen radioaktiver Abwässer

Anhand der Versuche im Laboratorium und im technischen Maßstab kann folgendes Verfahren zur Entfernung von Polyphosphaten aus radioaktiven Abwässern empfohlen werden:

Vor der Fällung müssen der pH-Wert und die Gesamtphosphormenge bestimmt werden. Der pH-Wert in der Ausgangslösung sollte in einem Bereich zwischen 1 und 10 liegen, da sich bei Werten >10 Niederschläge bilden, die schwieriger zu filtrieren sind. Bei Abwässern mit einem Phosphorgehalt >25 mg/l (geringere Mengen stören nicht) wird die für die Fällung erforderliche Menge Weißkalkhydrat entsprechend dem Diagramm in der Abb. 13 zugesetzt. Sie wird in wenig Wasser angerührt und zum Abwasser in den Fällbehälter zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren und sechsstündigem Absetzen wird das überstehende klare Wasser abgezogen und der Fällschlamm über ein geeignetes Filter abfiltriert. Sollte in dem behandelten Abwasser noch eine größere Restaktivität verblieben sein, kann man zur weiteren Dekontamination noch eine Nickelferrocyanidfällung anschließen.

10. Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren zur Entfernung von kondensierten Phosphaten, die die Dekontamination radioaktiver Abwässer durch chemische Fällung stören können, ausgearbeitet. Die Störungen treten erst bei einem Gehalt an kondensierten Phosphaten von mehr als 25 mg P/l auf, so daß in der Praxis nur spezielle Abwässer, wie sie z.B. bei der Dekontamination von Arbeitskleidung und Geräten anfallen, vorbehandelt werden müssen. Die Überprüfung der radioaktiven Abwässer von sämtlichen Instituten des Kernforschungszentrums über mehrere Wochen zeigte, daß nur sehr geringe Gesamtphosphorgehalte in den normalen Abwässern vorhanden sind. Nur die Abwässer aus der Wäscherei und Gerätedekontamination bildeten mit Werten bis zu ca. 80 mg P/l eine Ausnahme.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, daß alle kon-

Phosphor -
gehalt
[mg / l]

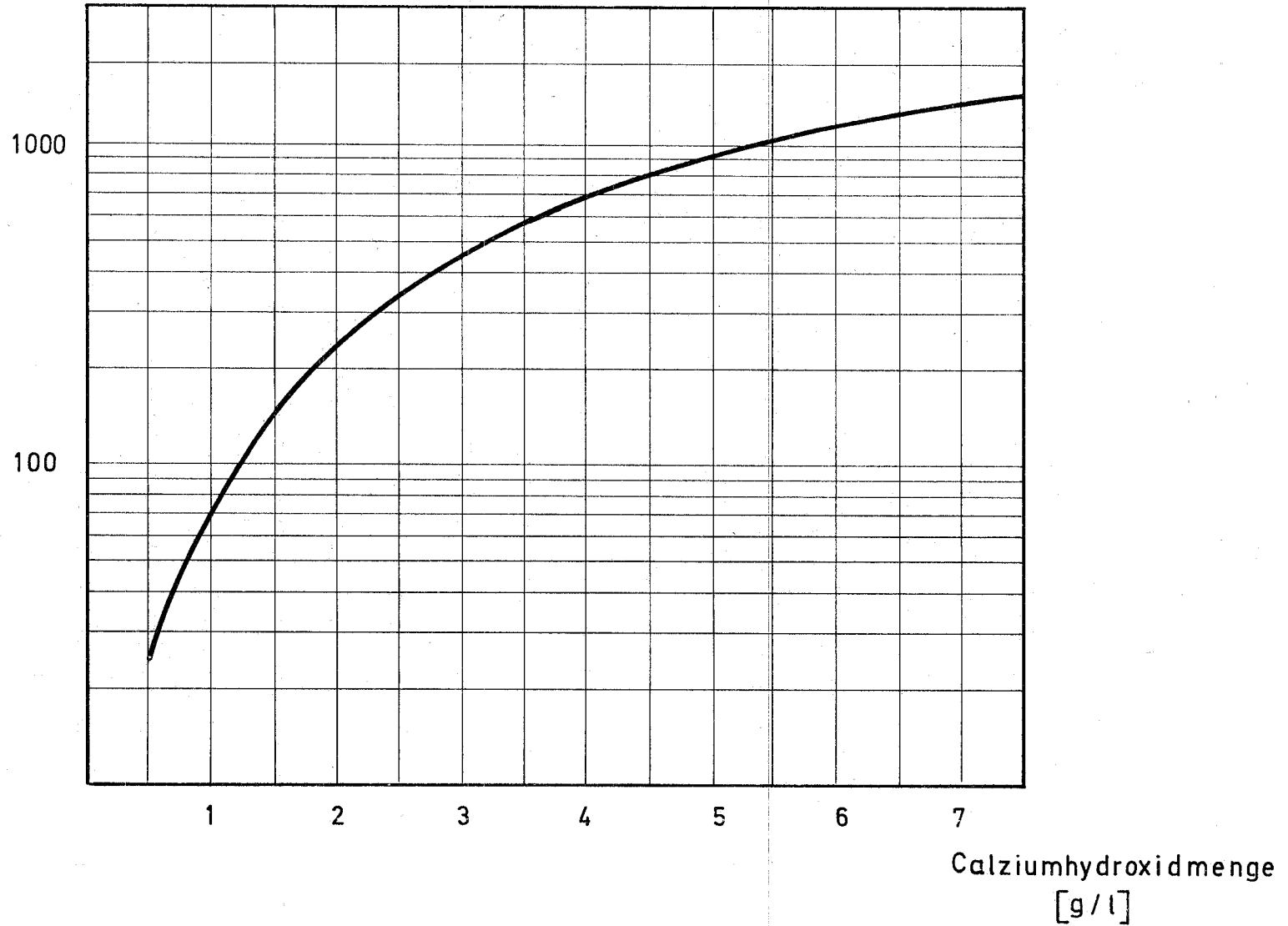


Abb.13 Erforderlicher Zusatz an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Entfernung der Polyphosphate aus Abwässern in Abhängigkeit von dem ermittelten Gesamtphosphatgehalt.

densierten Phosphate mit mehrwertigen Kationen ausfällbar sind. Mit jedem Kation erfolgt die maximale Ausfällung der kondensierten Phosphate nur bei einem bestimmten pH-Bereich. Eine weitere Voraussetzung für die Fällung ist das Vorhandensein einer ausreichenden Menge Kationen. Beim Ansteigen des pH über den optimalen Wert kommt es zur Wiederauflösung der Niederschläge. Nur bei der Fällung mit Ba^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen unterbleibt die Auflösung der Niederschläge bei hohen pH-Werten. Die Ba- und Ca-Niederschläge der kondensierten Phosphate sind flockig und setzen sich rasch ab.

Polyphosphate fallen quantitativ aus; der dazu erforderliche pH-Wert steigt mit der Kettenlänge. Die Metaphosphate (Ringphosphate) sind ebenfalls mit Ca^{2+} -Ionen ausfällbar. Trimetaphosphat ergibt mit Ca^{2+} -Ionen einen Niederschlag, dessen Untersuchungen nach mehreren Verfahren darauf hindeuten, daß sich wahrscheinlich durch Umwandlung bei der Fällung Calciumtriphosphat gebildet hat.

Mit dem angegebenen Fällverfahren wird gleichzeitig ein Teil der Radionuklide aus den Abwässern entfernt. Ein weiterer Vorteil liegt in der Mitfällung fester, öliger sowie kolloidal verteilter Verunreinigungen.

11. Literatur

- [1] H.R. von Gunten Neue Technik (1962)
4, S. 395-403
- [2] S. Krawczynski Atompraxis (1960)
6, S. 320-322
- [3] H. Krause Kerntechnik (1964)
6, S. 97-104
- [4] H. Krause, H. Hepp,
W. Kluger KFK 287 (1964)
- [5] H.E. Klotter,
R. Neussel Jahrbuch "Vom Wasser",
Bd. 26 (1959), S. 110-145
- [6] E. Thilo "Inorganic Polymers" Inter-
national Symposium, Notting-
ham 1961, Spec. Publ. No. 15,
The Chemical Society London
(1961) S. 33-49
- [7] H. Rudy "Altes und Neues über konden-
sierte Phosphate". Fa. Benckiser,
Ludwigshafen (1960)
- [8] H. Stüpel "Synthetische Wasch- und
Reinigungsmittel". Konradin-
Verlag Robert Kohlhammer,
Stuttgart, (1957)
a) S. 210-227
b) S. 477
- [9] K. Lindner "Textilhilfsmittel und Wasch-
rohstoffe". Wissenschaftliche
Verlagsgesellschaft, Stuttgart,
(1954) S. 783-813
- [10] G. Siewert Kernenergie (1963)
Th. Schikora 6, S. 595-607
- [11] J. Beukenkamp,
W. Rieman III,
S. Lindenbaum Analytical Chemistry (1954)
26, S. 505-512

- [12] E. Thilo Advances in Inorganic
Chemistry and Radio-Chemistry
(1962), 4, S. 1-75
- [13] G.G. Berg Analytical Chemistry (1958)
30, S. 213-216
- [14] D.N. Fogg,
N.T. Wilkinson Analyst (1958) 83, S. 406-414
- [15] Gmelins Handbuch Phosphor, Teil C
der Anorganischen a) S. 236, b) S. 286
Chemie
- [16] G.A. Rohlich J. Water Pollut. Control
Federation (1962) 34, S. 238
- [17] W.L. Lea,
G.A. Rohlich,
W.J. Katz Sew. ind. Wastes (1954)
26, S. 261-275