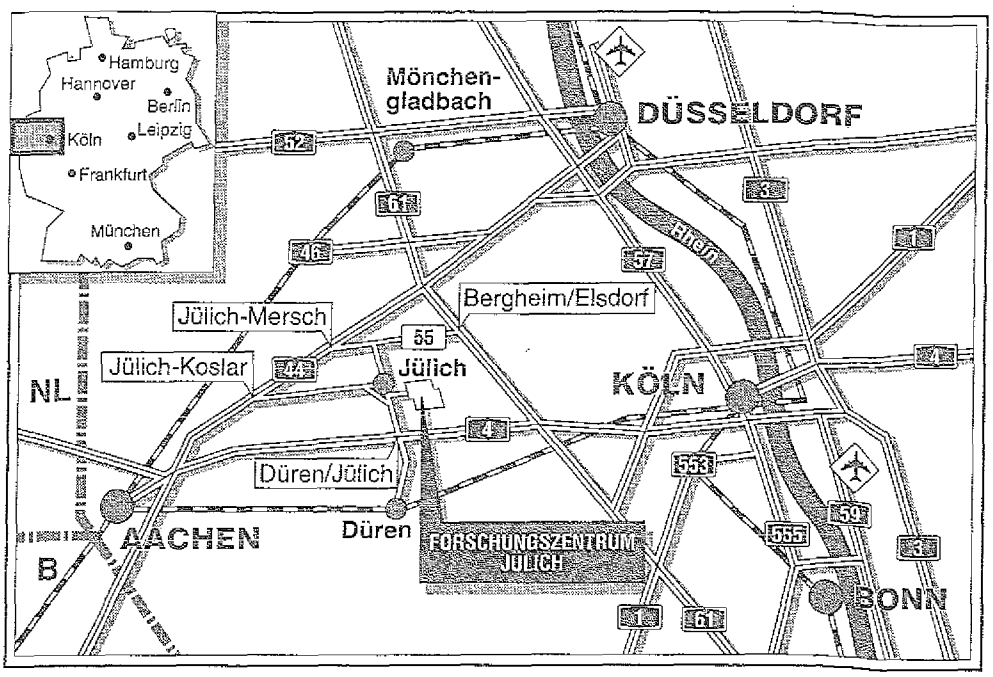
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Chemische Technologie

Entsorgung eines Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionen-austauscherharzes

Doris Aßmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2626
ISSN 0366-0885
Institut für Chemische Technologie Jül-2626

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Entsorgung eines Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionen-austauscherharzes

Doris Aßmann

Die Studie wurde mit finanzieller Unterstützung des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit unter dem Kennzeichen SR 2004 durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

Diese Arbeit wurde im Institut für Chemische Technologie (ICT) des Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Folgenden Damen und Herren möchte ich für ihre Unterstützung danken:

Frau Herz für die Hilfe bei der Durchführung der zahlreichen Experimente,
Herrn Michulitz (ZCH) für die zahlreichen Trimethylaminbestimmungen,
Herrn Brandt (IBT) für die mikrobiologischen Untersuchungen,
Herrn Hein für die Cyanid- und CSB-Bestimmungen sowie den
Herren Wetzler, Nau und Frommelt für die Konstruktion und die Hilfe beim Aufbau der Anlagen.

Weiter gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Technologie, die mich tatkräftig unterstützten.

Die Konditionierungsexperimente wurden von Herrn Dipl.-Ing. Lammertz (ICT) in Zusammenarbeit mit der ZFK-DE der KFA-Jülich durchgeführt.

Disposal of a whey-loaded $Cu_2[Fe(CN)_6]$ polystyrene ion exchanger resin

by

Doris Aßmann

Abstract

The Chernobyl reactor accident in 1986 also led to large-area releases of ^{134}Cs and ^{137}Cs which were passed into the food chain through fallout. As a consequence, milk produced on the first days after the accident was not put on the market, but was decontaminated in the form of whey with a $Cu_2[Fe(CN)_6]$-loaded ion exchanger.

This whey-loaded ion exchanger is characterized by considerable digestibility and fermentability. Studies concerning the removal of this biological activity by drying revealed that considerable amounts of cyanide and trimethylamine were released during the drying process.

Conditioning experiments with sodium silicate and $AlPO_4$ hardener have shown that water glass solidification can be used to obtain a product with very high leaching resistance.

Forschungszentrum Jülich
ICT

Jül-2626
Mai 1992

Entsorgung eines Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzes

von

Doris Aßmann

Kurzfassung

Bei dem Reaktorunfall von Tschernobyl 1986 wurden u.a. weiträumig ^{134}Cs und ^{137}Cs freigesetzt, die durch den Fallout in die Nahrungskette gelangten. Das hatte zur Folge, daß die Milch, die in den ersten Tagen nach dem Unfall produziert wurde, nicht in den Handel gebracht, sondern in Form von Molke mit einem $Cu_2[Fe(CN)_6]$ beladenen Ionenaustauscher dekontaminiert wurde.

Dieser Molke beladene Ionenaustauscher zeichnet sich durch eine starke Faul- und Gärfähigkeit aus. Untersuchungen, diese biologische Aktivität durch Trocknen zu beseitigen, ergaben, daß während des Trocknungsvorgangs beträchtliche Mengen an Cyanid und Trimethylamin freigesetzt wurden.

Konditionierungsexperimente mit Natronwasserglas und $AlPO_4$-Härter zeigten, das mit der Wasserglasverfestigung ein Produkt mit sehr hoher Laugungsresistenz zu erhalten ist.

Inhalt

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit dem Reaktorunfall in Tschernobyl am 26. April 1986 und der weiträumigen Freisetzung von u.a. $4{,}8 \cdot 10^{16}$ Bq ^{134}Cs und $2{,}4 \cdot 10^{16}$ Bq ^{137}Cs [1] fielen bei der Dekontamination von Milch [2] in der Bundesrepublik Deutschland beträchtliche Mengen an Molke belandenem $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz an, die jetzt zu entsorgen sind.

Der eingesetzte Ionenaustauscher ist ein Polystyrol-Kugelharz, das in 2 Fabrikationsschritten zuerst mit $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ und in einem 2. Schritt, nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, mit $Cu\ (NO_3)_2$ beladen wurden, sodaß die Polystyrolkugeloberfläche mit $Cu_2[Fe(CN)_6]...(NH_4)_2\ Cu[Fe(CN)_6]$ beladen ist. Der eigentliche Ionenaustausch während der Molkepermeatdekontamination findet zwischen Cu und Cs statt. Die Aktivität der nach der Molkedekontamination anfallenden Ionenaustauscher beträgt 200000 - 400000 Bq/kg. Diese Ionenaustauscher müssen in einem tiefengeologischen Endlager für radioaktive Abfälle eingelagert werden. Für diese Einlagerung gibt es verschiedene Endlagerungsbedingungen [3]. Einer der im vorliegenden Falle zutreffende Forderungen, die nicht Faul- und Gärfähigkeit des endzulagernden Materials, ist hier besonders Rechnung zu tragen.

Die verbrauchten Cs-haltigen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher sind aber ihrerseits dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) 40 - 50 % Wasser,
b) Mokereststoffe wie Spuren von Protein, Casein, Fett, Lactose, Milchsäure u.a.m. [4] enthalten.

Gerade die Kombination aus den Molkereststoffen in Wasser impliziert eine Faul- und Gärfähigkeit dieses Ionenaustauschermaterials, die eine direkte Endlagerung des feuchten Materials in Fässern verbietet. Aus diesem Gund wurde nach einem geeigneten Konditionierungsverfahren gesucht.

---

* Permeat enthält Salze und Lactose in hohen Konzentrationen.

2. Charakterisierung des Molke beladenen Polystyrolionenaustauschers

2.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen werden sowohl an molkefreiem wie Molke beladenem Material durchgeführt.
Hierfür wurde das sehr feuchte Material 4 Tage an Luft getrocknet und anschließend mit einem Mörser pulverisiert. Die Bilder 1 und 2 zeigen Diffraktogramme den Cu_2 $[Fe(CN)_6)]$-Polystyrolionenaustauscher molkefrei (Bild 1) und molkehaltig (Bild 2). Eine exakte Identifikation dieses technischen Produkts ist nicht möglich. Es könnte sich sowohl um einen reinen $(NH_4)_2$ Cu $[Fe(CN)_6]$-Komplex oder um eine Kombination von $(NH_4)_2$ Cu $[Fe(CN)_6]$ und Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ mit 2, 4 oder 7 H_2O handeln. Das Hauptproblem ist der unbekannte Anteil an Kristallwasser in dem sehr feuchten bzw. nassen Material, der eine genauere Identifikation verhindert. In den folgenden Kapiteln wird der Ionenaustauscher unabhängig von den Diffraktometerergebnissen einfach Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher genannt.

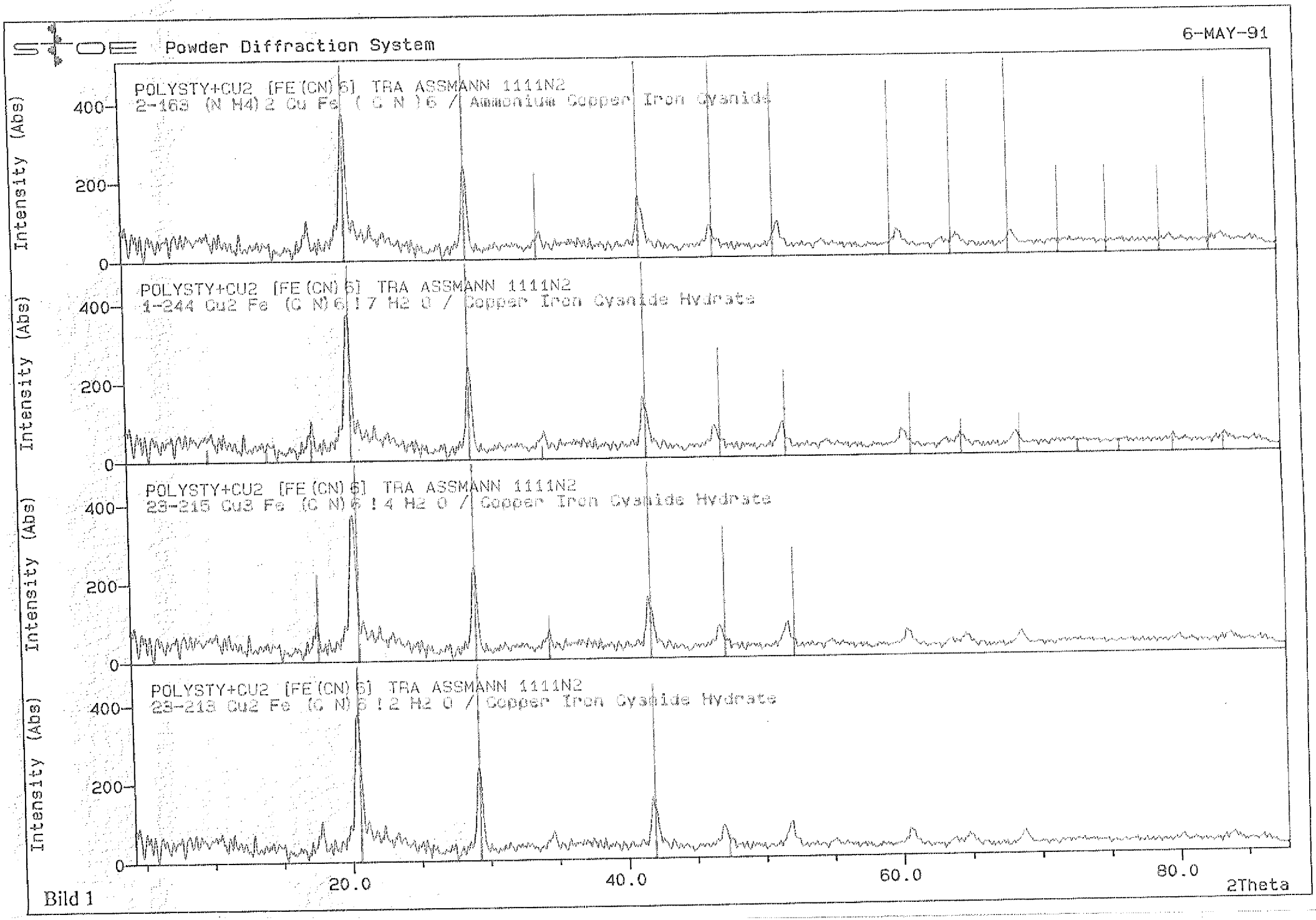

STOE Powder Diffraction System
6-MAY-91
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6] TRA ASSMANN 1111N2
2-163 (N H4) 2 Cu Fe (C N)6 / Ammonium Copper Iron Cyanide
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6] TRA ASSMANN 1111N2
1-244 Cu2 Fe (C N)6 ! 7 H2 O / Copper Iron Cyanide Hydrate
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6] TRA ASSMANN 1111N2
23-215 Cu3 Fe (C N)6 ! 4 H2 O / Copper Iron Cyanide Hydrate
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6] TRA ASSMANN 1111N2
23-213 Cu2 Fe (C N)6 ! 2 H2 O / Copper Iron Cyanide Hydrate
Intensity (Abs)
400
200
0
20.0
40.0
60.0
80.0
2Theta

Bild 1

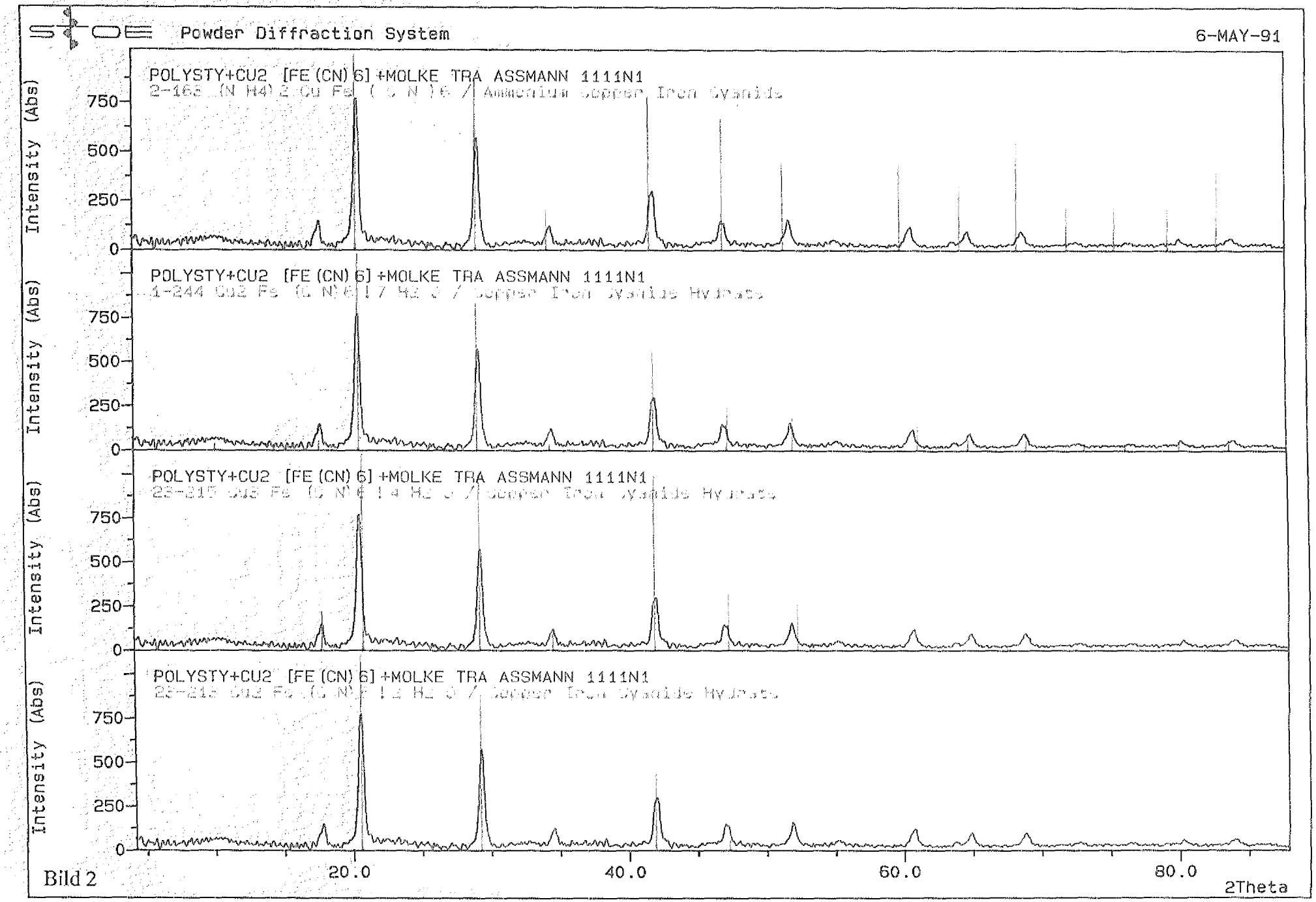

STOE Powder Diffraction System
6-MAY-91
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6]+MOLKE TRA ASSMANN 1111N1
2-162 (NH4)2 Cu Fe (C N)6 / Ammonium Copper Iron Cyanide
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6]+MOLKE TRA ASSMANN 1111N1
1-244 Cu2 Fe (C N)6 (7 H2 O) / Copper Iron Cyanide Hydrate
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6]+MOLKE TRA ASSMANN 1111N1
POLYSTY+CU2 [FE(CN)6]+MOLKE TRA ASSMANN 1111N1
Intensity (Abs)
750
500
250
0
20.0
40.0
60.0
80.0
2Theta

Bild 2

2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Bei der Gefügeanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop kommt es im wesentlichen darauf an, die Veränderungen der Polystyrolkugeloberfläche einmal nach der Komplexbehandlung und zum zweiten die Veränderung des Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers nach der Molkebehandlung zu untersuchen.

Die Bilder 3 und 4 zeigen den reinen Polystyrolionenaustauscher IRA 904, der die Basis für die Komplexbehandlung war. Die relativ glatt erscheinende Oberfläche ist durchzogen von einigen Vertiefungen, die eine kugelige Innenstruktur haben. Bei stärkeren Vergrößerungen 4000fach wird deutlich, daß in den Vertiefungen sehr kleine (ca. 0,1 μm) Polystyrolkugeln liegen, aus denen sich die 0,4 mm bis 0,7 mm großen Polystyrolkugeln aufbauen.

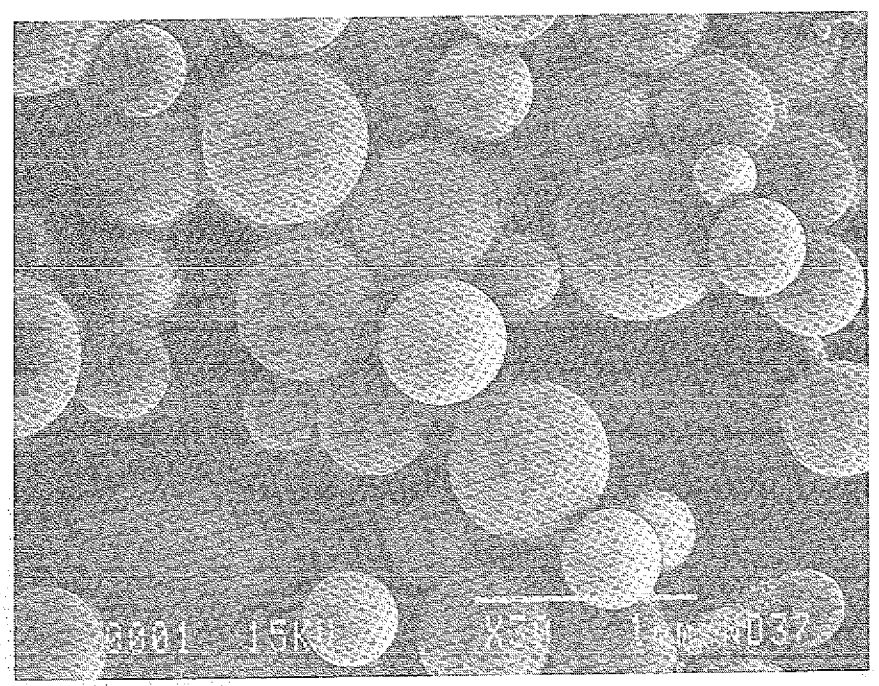


Bild 3: Unbehandelter Polystyrolionenaustauscher IRA 904 (Rohm & Haas)

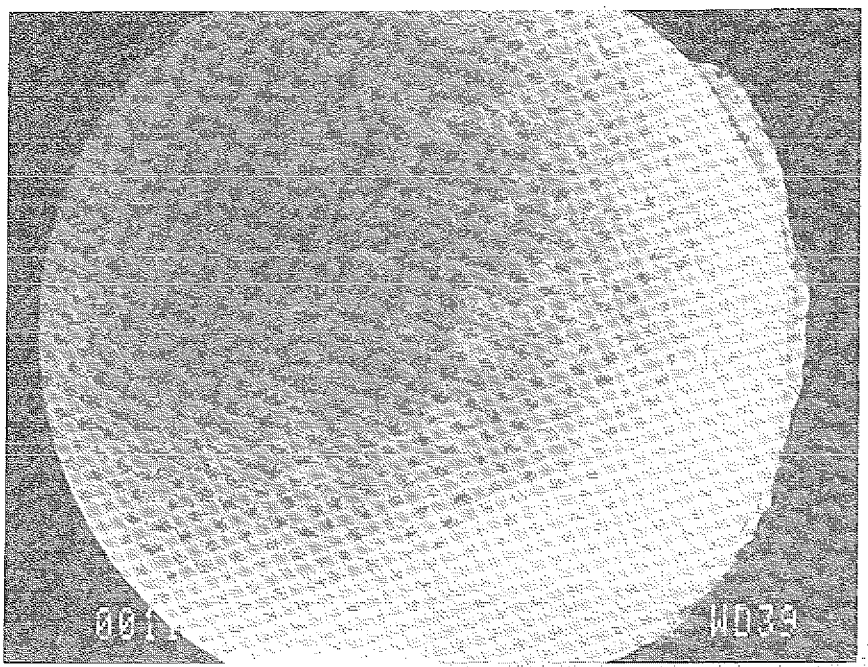


Bild 4: Kugeloberfläche des nicht behandelten Polystyrolionenaustauschers IRA 904

Ist dieser Basisionenaustauscher mit dem Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Komplex beladen worden, so ist die Kugeloberfläche übersät mit Nadelbüscheln (Bilder 5 und 6). Bild 7 zeigt ein solches Nadelbüschel in 1000facher Vergrößerung. Die dazu gehörende qualitativen EDAX-Analysen weist auf hohe Kupfergehalte hin, während die Analyse der blanken Kugeloberfläche ein ausgeglichenes Eisen zu Kupfer-Verhältnis aufweist (Bild 8). Zahlreiche Wiederholungsmessungen an verschiedenen Kugeln ergaben das gleiche Ergebnis. Das aber bedeutet, daß die Polystyrolkugel vollständig mit dem Komplex belegt ist und überschüssiges $Cu(NO_3)_2$ der zweistufigen Komplexierung des Polystyrolionenaustauschers als stark Kupfer angereicherte Büschel auf den Kugeloberflächen liegen.

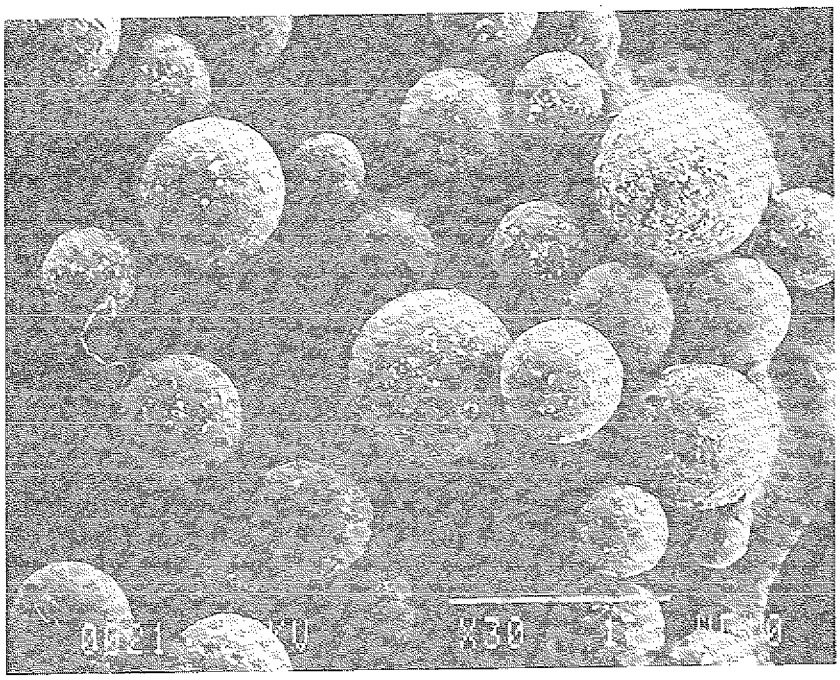


Bild 5: $Cu_2[Fe(CN)_6]$ beladener Polystyrolionenaustauscher

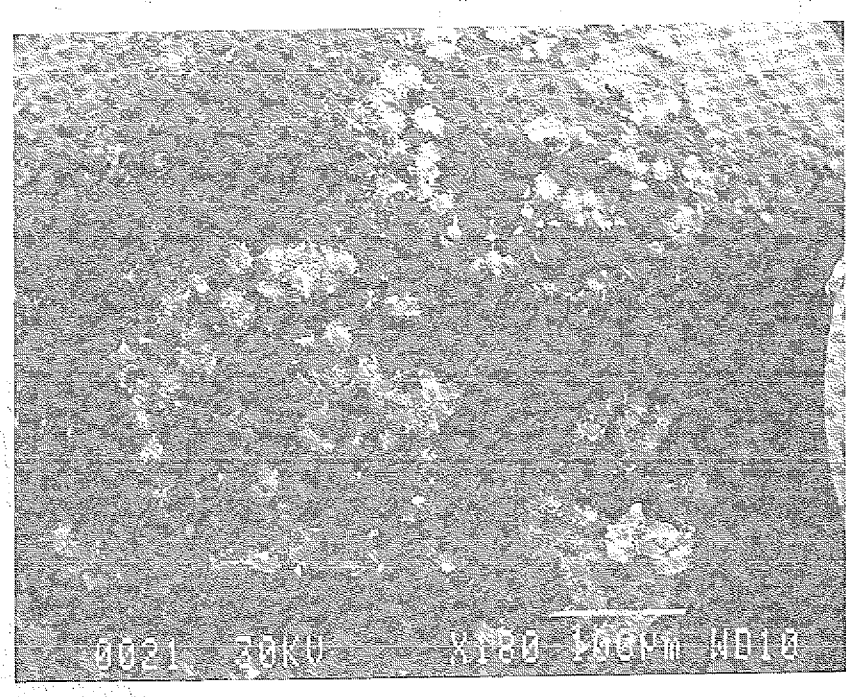
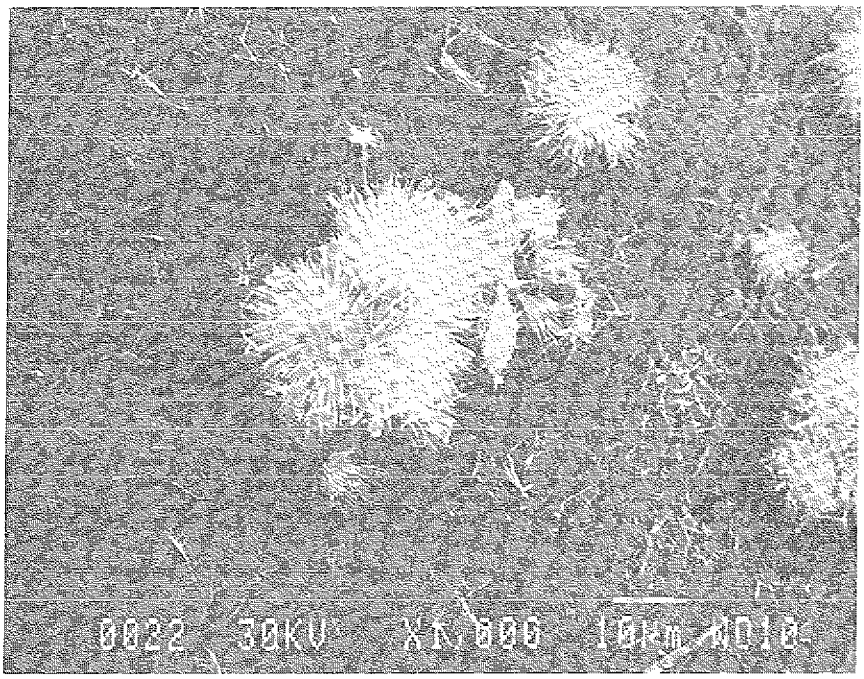


Bild 6: Oberfläche einer Kugel nach der $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Beladung



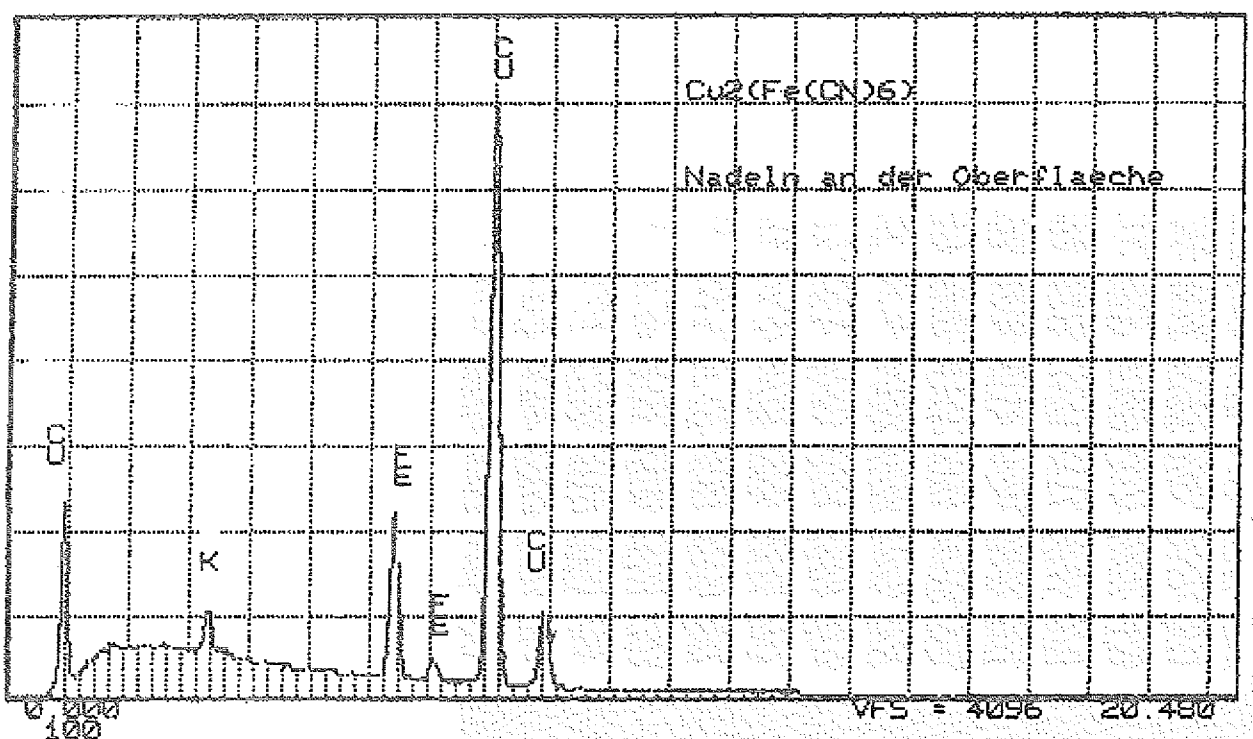


Bild 7: Nadelbüschel mit dazugehöriger EDAX-Analyse

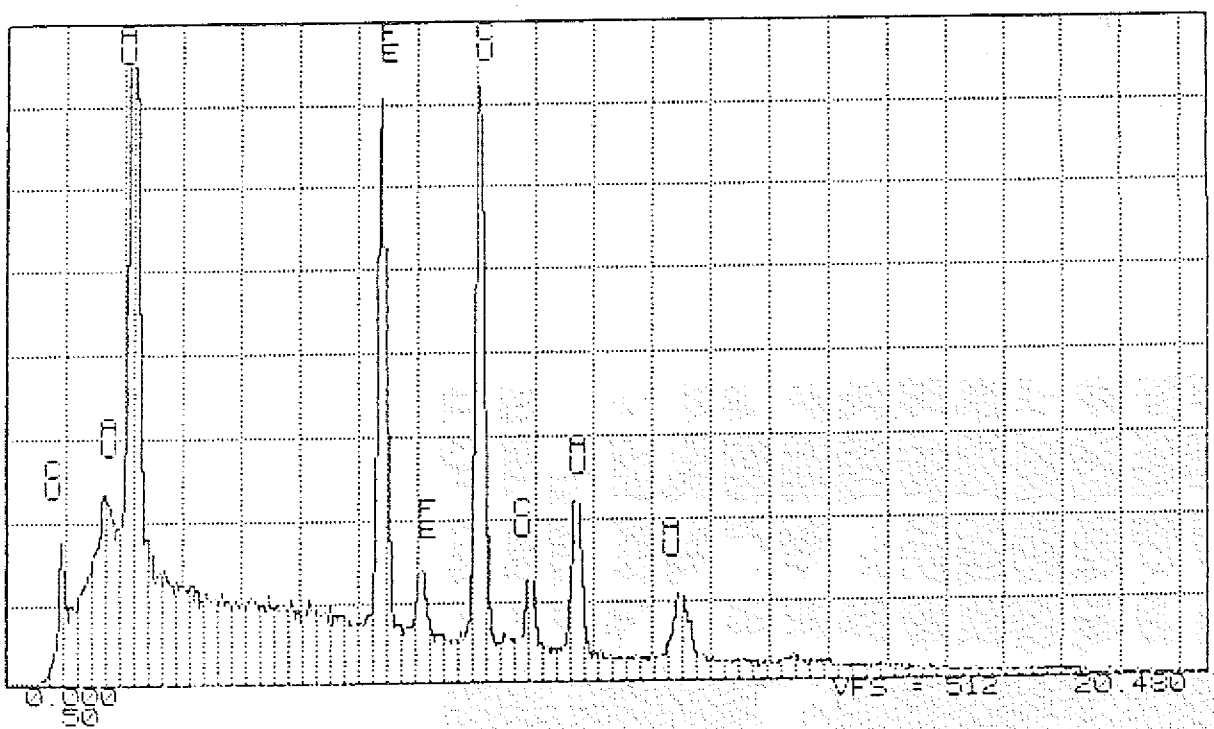


Bild 8: EDAX-Analyse einer nadelfreien $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscheroberfläche

Wird dagegen der Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher nach einer simulierten Molkedekontamination untersucht, so fällt auf, daß die Ionenaustauscherkugeln eine fast polierte Oberfläche haben (Bilder 9 und 10). Die qualitative EDAX-Analyse zeigt ein unausgeglichenes Eisen zu Kupfer-Verhältnis (Bild 11). Der hohe Chloridgehalt der Kugeloberfläche rührt von der Molkelösung her. Zusätzlich treten erhöhte Kaliumgehalte auf. Die Kupferkonzentration auf den Ionenaustauscheroberflächen ist um 18,8 % gesunken, während

die Eisenkonzentrationen konstant geblieben sind. Diese Kupferabnahme ist auf den Ionenaustausch zwischen Kalium und Kupfer zurückzuführen. Kalium ist zu etwa 4 Gew.-% im Molkepulver enthalten. Da die blanke Kugeloberfläche des molkefreien Ionenaustauschers kaliumfrei war, können 5,4 Gew.-% Kalium, die nach der Molkebehandlung nachweisbar sind, nur von der Molkepermeatlösung kommen. Unter Berücksichtigung, daß der $K_4[Fe(CN)_6]$-Komplex wesentlich stabiler als ein $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Komplex ist, erscheint der Ionenaustausch plausibel.
In ähnlicher Weise findet der Austausch zwischen Caesium und Kupfer bei der ^{134}Cs-, ^{137}Cs-belasteten Original Molkepermeatlösung statt.

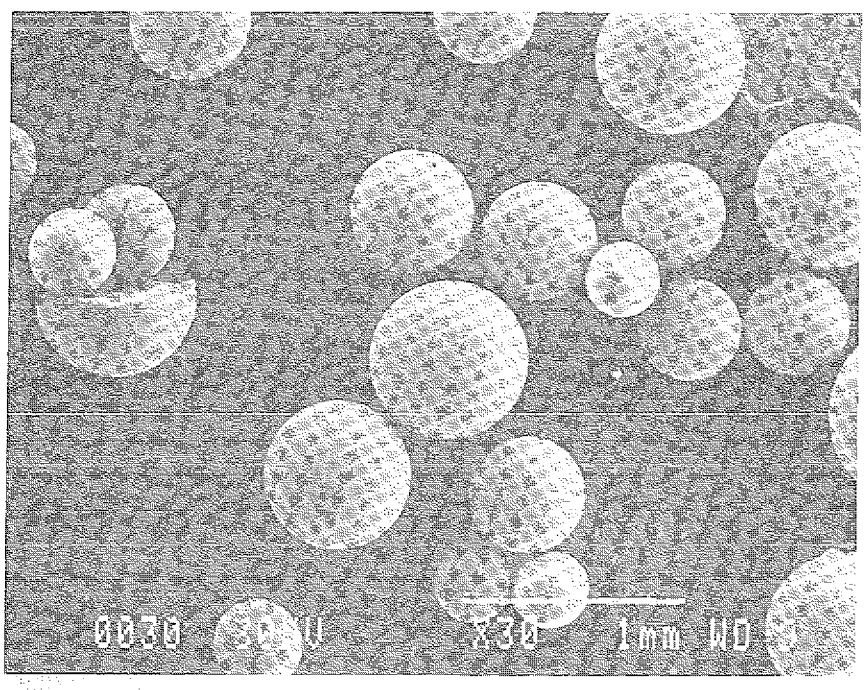


Bild 9: $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher nach der Molkedekontamination

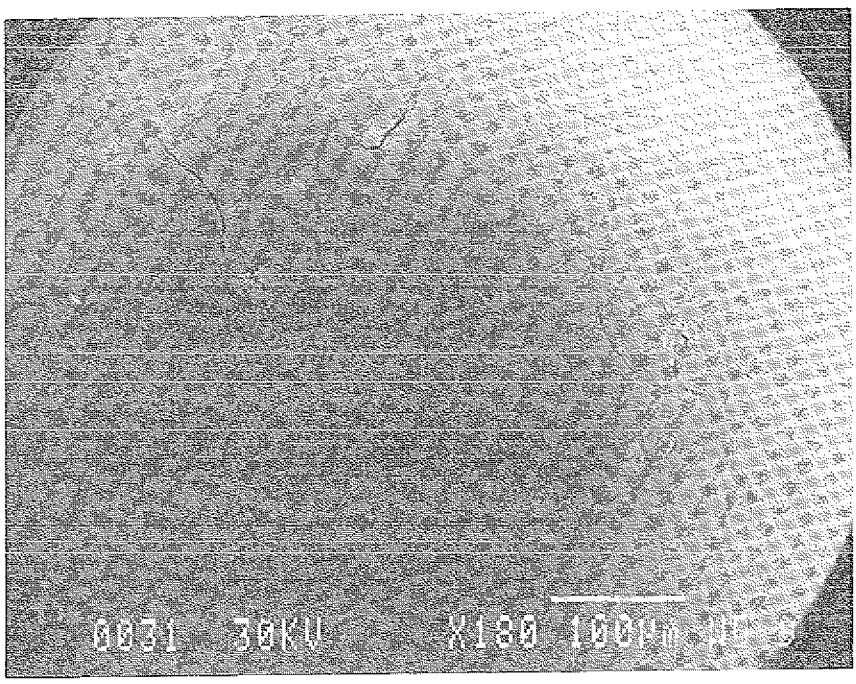


Bild 10: Kugeloberfläche eines $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers nach der Molkedekontamination

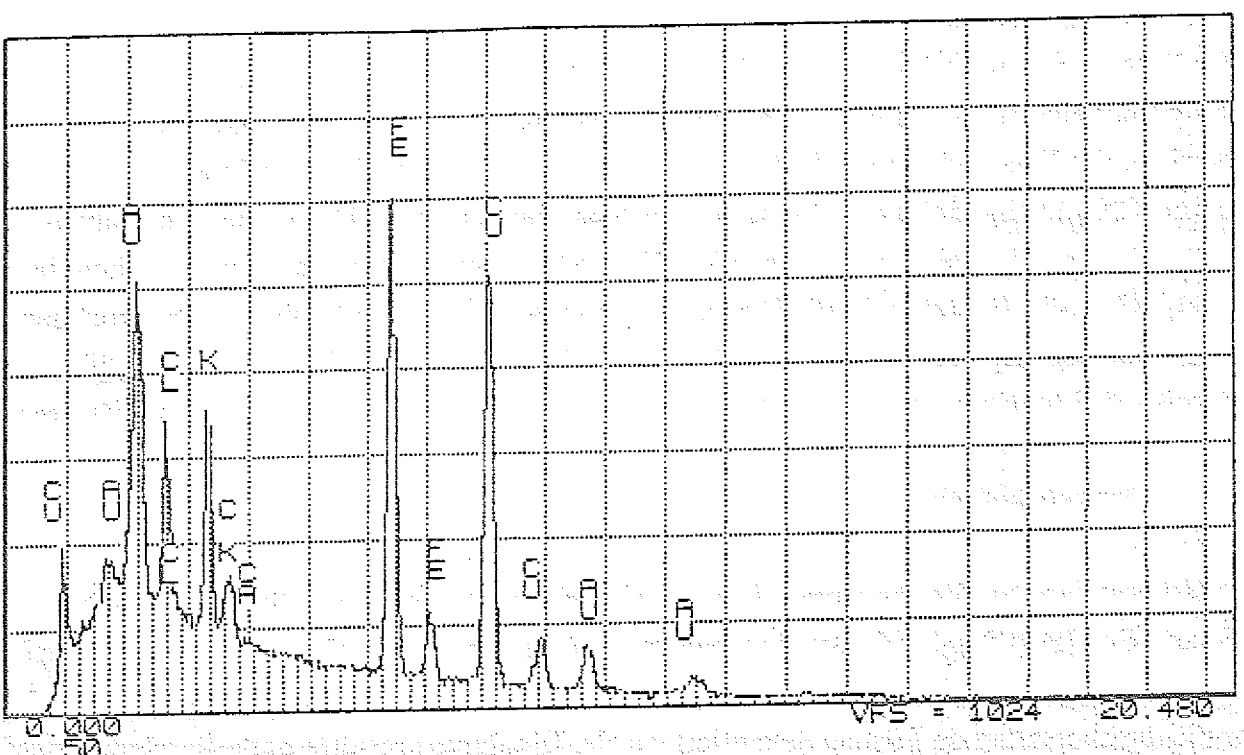


Bild 11: EDAX-Analyse einer Kugeloberfläche (Bild 10) nach der Molkedekontamination

3. Trocknung des Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ Polystyrolionenaustauschers

In den "Anforderungen an Abfallgebinde, Abfallprodukt und Abfallbehälter" [3] für eine Untertagedeponierung von radioaktiven Abfällen ist eine der Hauptforderungen die nicht Faul- und Gärfähigkeit des endzulagernden Materials. Eine Möglichkeit, die Gärfähigkeit dieses Ionenaustauschermaterial zu beseitigen, ist die Trocknung des Materials.

Für eine Trocknung des Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers stehen grundsätzlich 2 Verfahren zur Verfügung:
die Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung
die Gefriertrocknung.

Im folgenden soll nur auf die Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung eingegangen werden, da sie für dieses Ionenaustauschermaterial von besonderem Interesse ist. Das zu trocknende Ionenaustauschermaterial besteht im wesentlichen aus bis zu 40 % Wasser bzw. allg. Feuchtigkeit und 60 % Trockensubstanz (Basis dieser Betrachtung ist die 100°C Trocknung).

Die Trockensubstanz ist im wesentlichen ein Polystyrolionenaustauscherharz (mit produktionsbedingten Spuren von Trimethylamin) der Firma Rohm & Haas (Amberlite IRA-904) bzw. ein vergleichbares Produkt der Firma DOW Chemicals (Ch 03300), das in mehreren Teilschritten mit Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ beladen wurde. Der feuchte Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher hat einen Fe-Gehalt von 6,5 - 7 %. Genauere Angaben sind produktionsbedingt nicht möglich, da der Ionenaustauscher nach der Beladung mit Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ keine definierte Menge dieses Komplexes enthält. Der dadurch nur abzuschätzende Cyanidgehalt des feuchten Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers liegt bei 10 - 11,5 Gew.-%. Es stellt sich die Frage, ob und wenn ja, wieviel Cyanid bei der Trocknung durch Erhitzen freigesetzt wird. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie [5] gibt erste Hinweise, daß feuchtes Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ durch Erhitzen nicht zersetzungsfrei zu entwässern ist.

3.1 Versuchsaufbau

Die Experimente zur Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung wurden an Molke beladenem Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzen durchgeführt. Hierfür wurde der Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher 4 Tage in einer Molkepemeatlösung gelagert, bevor die darüberstehende Lösung dekantiert wurde. Die daraus resultierende Beschaffenheit des Ionenaustauschers entspricht in etwa dem Cs-beladenen Ionenaustauscher.

Anlage zur Temperung von Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$ - haltigen Polystyrolkugelharzen

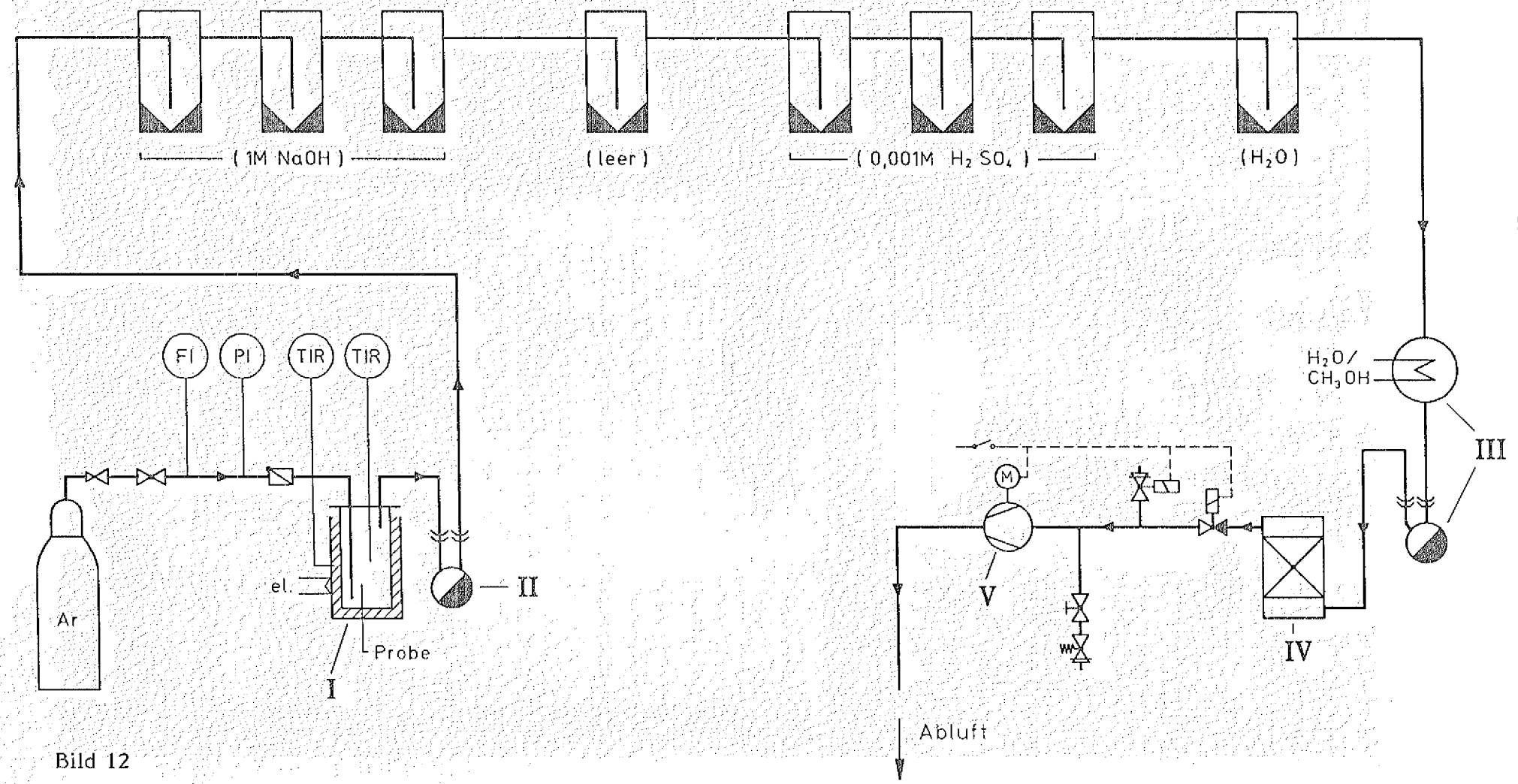


Bild 12

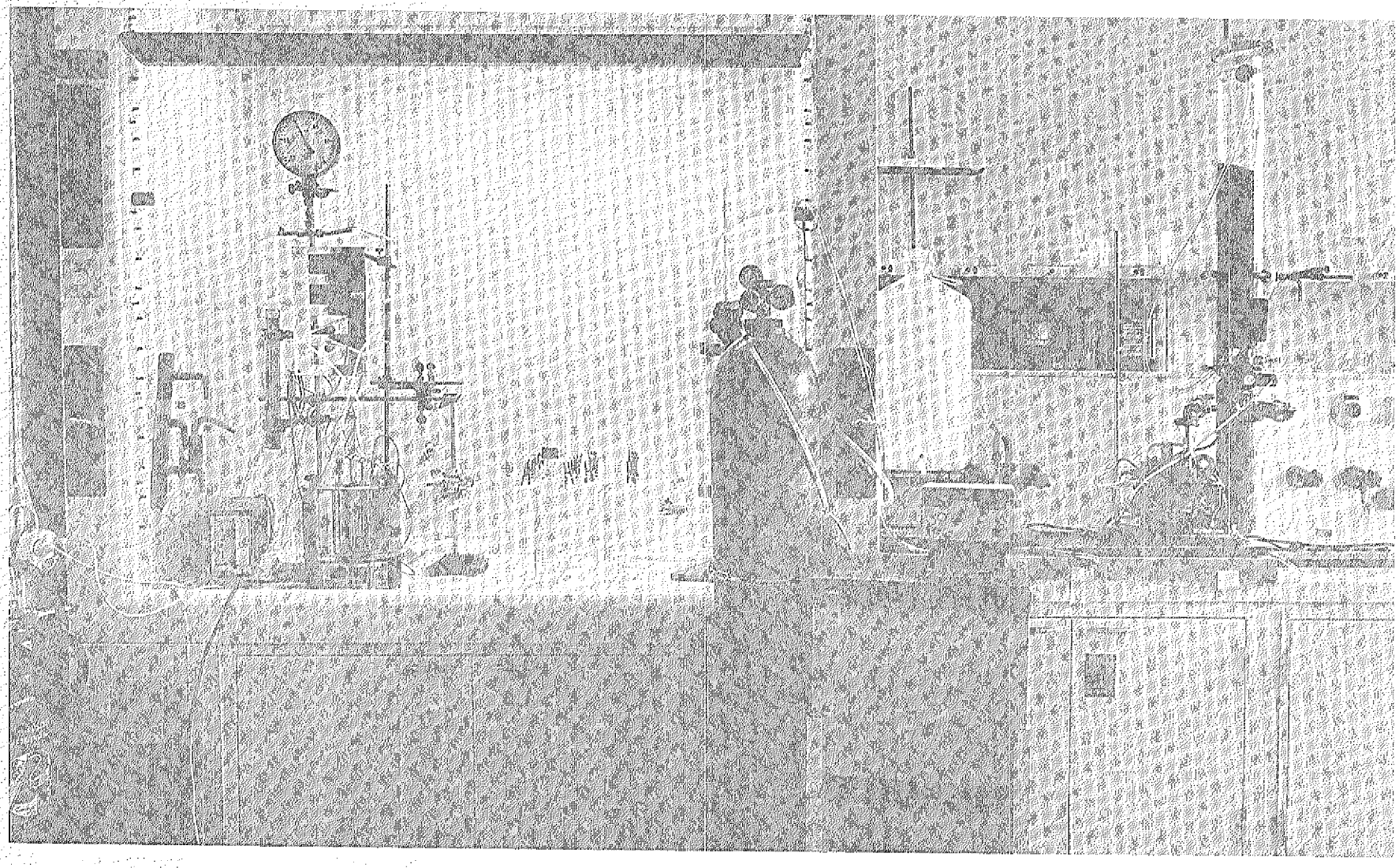
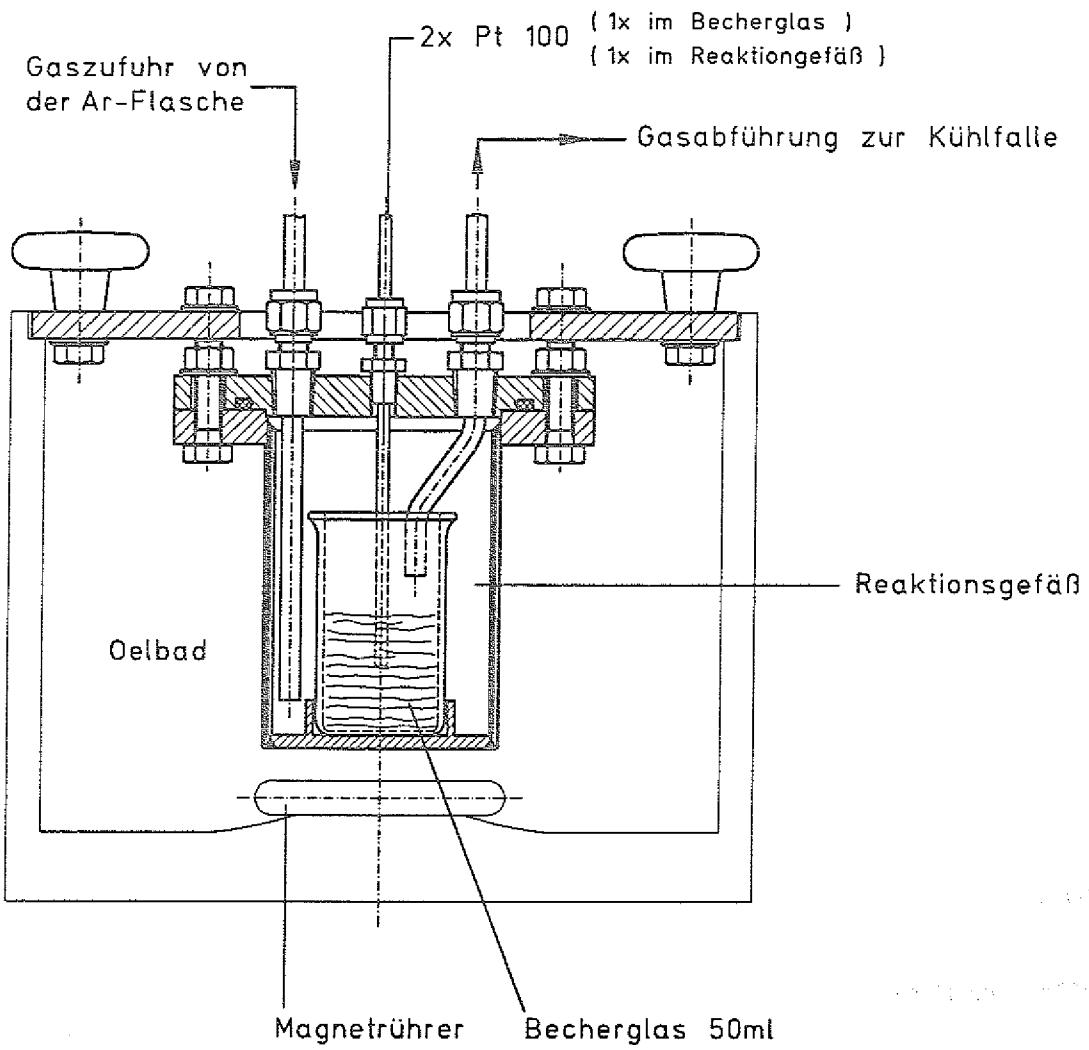


Bild 13: Apparatur zur Trocknung des Molke beladenen $Cu_2 Fe(CN)_6$ -Polystyrolionenaustauschers



He-Lecktest $\leq 10^{-6}$ mbar x l/s

Bild 14: Reaktionsgefäß

Bilder 12 und 13 zeigen die Apparatur in der die Trocknungsversuche durchgeführt wurden. Aus einer Ar-Gasflasche strömt Gas in ein Reaktionsgefäß (I), das über ein Ölbad beheizt wird. In dem Reaktionsgefäß (Bild 14) steht ein Becherglas mit der Probe. Die während der Temperung aus der Probe frei werdenden Gase werden mit dem Ar-Gasstrom aus dem Reaktionsgefäß in eine Kühlfalle (II) (Bild 12) transportiert. Von dort aus passiert der Gasstrom 3 mit 1 m NaOH und 3 mit 0,001 m H_2SO_4 gefüllte Gaswaschflaschen. Die ungefüllte Flasche zwischen den NaOH und H_2SO_4 Waschflaschen ist eine Sicherheitswaschflasche, die ein eventuelles Ineinanderlaufen von Säure und Lauge verhindert. Die mit Wasser gefüllte Waschflasche am Ende der Kolonne soll die verbleibenen Säurepartikel aus dem Gasstrom auswaschen.
In den mit NaOH gefüllten Waschflaschen werden die Cyanide aus dem Gasstrom entfernt, während die H_2SO_4-Füllung das Gas von seinen Trimethylaminanteilen reinigt.

Nach den Waschflaschen passiert der Gasstrom einen mit einer Mischung aus Wasser und Methanol betriebenen Kühler (III). Hier kondensiert bei 2,6°C ein Teil der Feuchtigkeit des Gases, bevor der Gasstrom durch einen mit Silicagel gefüllten Trockenturm IV strömt, um die verbliebene Restfeuchte zu absorbieren. Das so gereinigte Gas verläßt die Apparatur über den Abgasstutzen der Pumpe (V).
Die Apparatur wurde aus Sicherheitsgründen bei 0,4 bar Unterdruck betrieben. Die eingesetzte Probenmenge betrug pro Versuch 20,5 g Ionenaustauschermaterial.

3.2 Analytik

3.2.1 Cyanidbestimmung

Die Cyanid-Bestimmung erfolgte photometrisch mit dem Küvetten-Test LCK 315 der Firma Dr. Lange [6]. Die cyanidhaltige NaOH wird mit HCl auf pH 7 gebracht und mit einer salzsauren Pyridinlösung versetzt. Dabei bildet sich in einem 1. Reaktionsschritt aus dem $(CN)^-$-Ionen und dem Cl-Ion Chlorcyan. Das Chlorcyan reagiert seinerseits mit dem Pyridin zu einem Glutacondialdehyd. Bei der Zugabe von 1,3-Dimethylbarbitursäure reagiert dieses Aldehyd zu einem rotvioletten Polymethinfarbstoff. Die Farbintensität dieses Farbstoffs, die mit einem Zwei-Strahlphotometer gemessen wird, ist ein Charakteristikum für die Cyanid Konzentration der zu analysierenden Lösung.

3.2.2 Trimethylaminbestimmung

Die Bestimmung des Trimethylamingehalts wurde mit Ionenpaar-Chromatographie durchgeführt.
Das hierbei eingesetzte Austauschmittel war 2 m Hexansulfonsäure, das Laufmittel Acetonitril.
Die 0,001 m H_2SO_4-Lösung der Waschflaschen sowie das Kondensat aus dem 1. Kühler (III, Seite 13), konnten direkt analysiert werden. Die ebenfalls analysierte 1 m NaOH (um die Trimethylaminverschleppung vom Kondensat in die NaOH zu überprüfen) mußte aufgearbeitet werden. Die zu analysierende NaOH wurde in einer Waschflasche 1 Stunde mit Argon durchströmt. Trimethylamin geht mit NaOH keine Bindung ein und kann somit ausgetrieben werden. Das Trimethylamin beladene Argon wurde anschließend in eine Waschflasche mit 0,001 m H_2SO_4 geleitet, wo Trimethylamin aus dem Gasstrom ausgewaschen werden kann. Anschließend wurde die H_2SO_4 auf Trimethylamin untersucht.

3.3 Ergebnisse

Bei dem Trocknen des Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ haltigen Polystyrolionenaustauschers besteht die Problematik, daß neben dem toxischen HCN auch Trimethylamin während der Trocknung freigesetzt werden kann.

Mit einer kleinen Versuchsapparatur, beschrieben in Kapitel 3.1, wurden die $(CN)^-$- und Trimethylaminfreisetzungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Trocknung des Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzes wurde im Temperaturbereich von 60°C - 140°C immer unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Aufheizzeit von 20°C auf die gewünschte Endtemperatur (60, 70, 80, 85, 90, 100, 120, 140°C) betrug 80 - 90 Minuten. Die Standzeit bei der betreffenden Endtemperatur betrug 240 Minuten und die Abkühldauer auf 27°C 120 Minuten.

Die Kondensate im Kühler (II) (Bild 12, Seite 13), sowie der Inhalt der ersten beiden NaOH-Waschflaschen wurden auf Cyanid untersucht. Der Trimethylamingehalt wurde stichprobenartig im Kondensat des Kühler (II) und in den H_2SO_4 Waschflaschen analysiert.

Bei 20,5 g Probeneinwaage und einem nach dem Versuch anfallenden Kondensatanteil von 1,3 g - 8,1 g war es nur ganz vereinzelt möglich, Trimethylaminbestimmungen aus dem Kondensat vorzunehmen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei der Cyanidbestimmung.

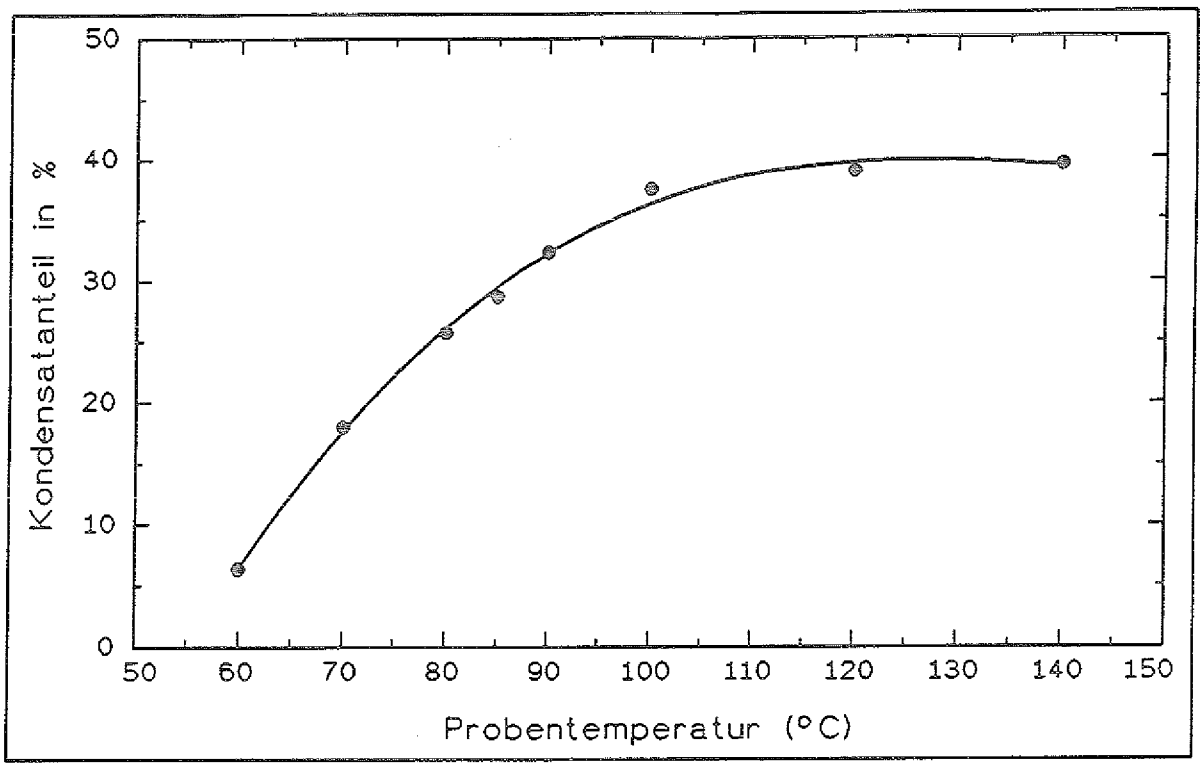


Bild 15: Kondensatanfall bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen

Bild 15 zeigt den Kondensatanfall bei den verschiedenen Trocknungstemperaturen. Deutlich zu erkennen ist die deutliche Kondensatanteilzunahme im Temperaturbereich zwischen 60°C und 100°C von 6,34 % auf 37,6 % (jeweils bezogen auf die Probeneinwaage), bei 120°C beträgt der Kondensatanteil 39,0 % und 39,5 %.

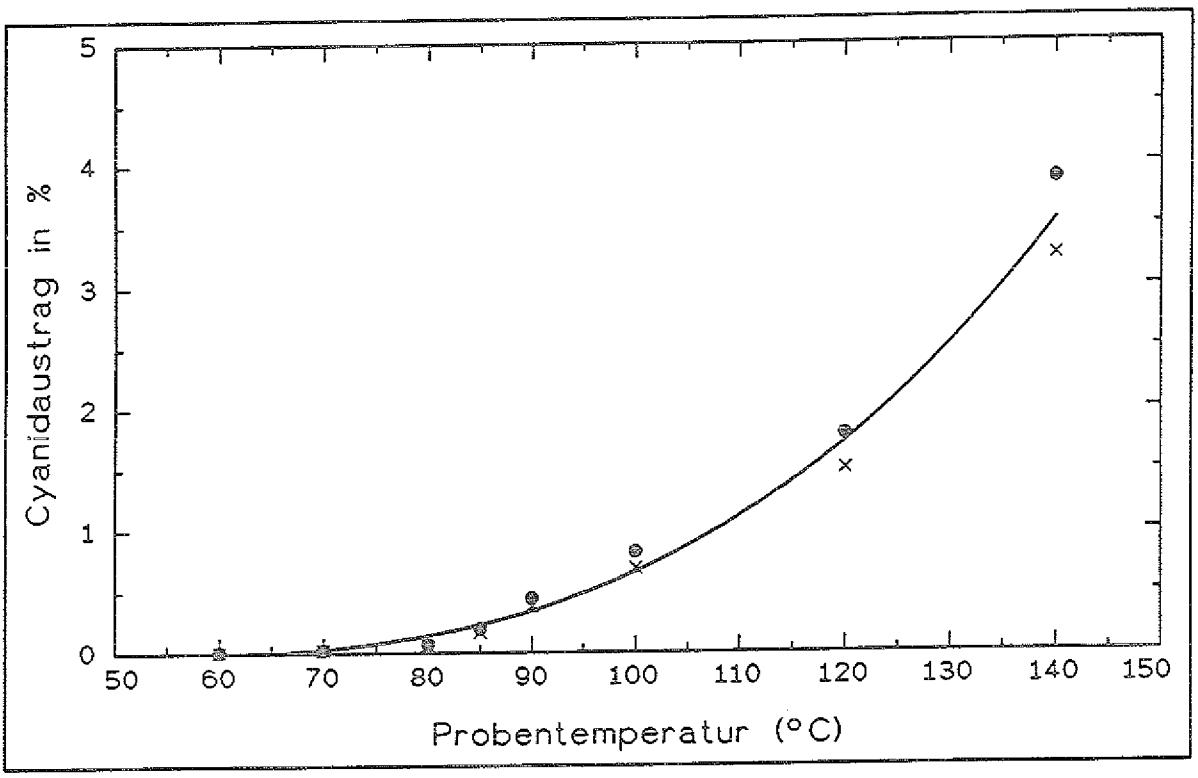


Bild 16: Cyanidaustrag bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen

Analog verläuft auch der $(CN)^-$-Austrag aus dem Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-haltigen Polystyrolionenaustauschern, wie aus Bild 16 zu ersehen.

Bei 60°C Versuch werden nur geringfügige Mengen an $(CN)^-$- freigesetzt, 0,0048 %, die Probe hat aber auch noch einen Restfeuchtegehalt von 33,16 %. Ein Temperaturanstieg um 10°C läßt aber schon die $(CN)^-$-Freisetzung um das 5-fache ansteigen, auf 0,0212 Gew.-%.

Die zweistündige Trocknung des Probenmaterials bei 90° bzw. 100°C liefert schon 0,448 bzw. 0,822 Gew.-% $(CN)^-$-Austrag des Gesamtcyanids des Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzes.
Noch extremer sieht die $(CN)^-$-Freisetzung bei der 120°C respektive 140°C Trocknung aus. Hier werden bereits 1,79 Gew.-% bzw. 3,87 Gew.-% des Gesamtcyanids freigesetzt.

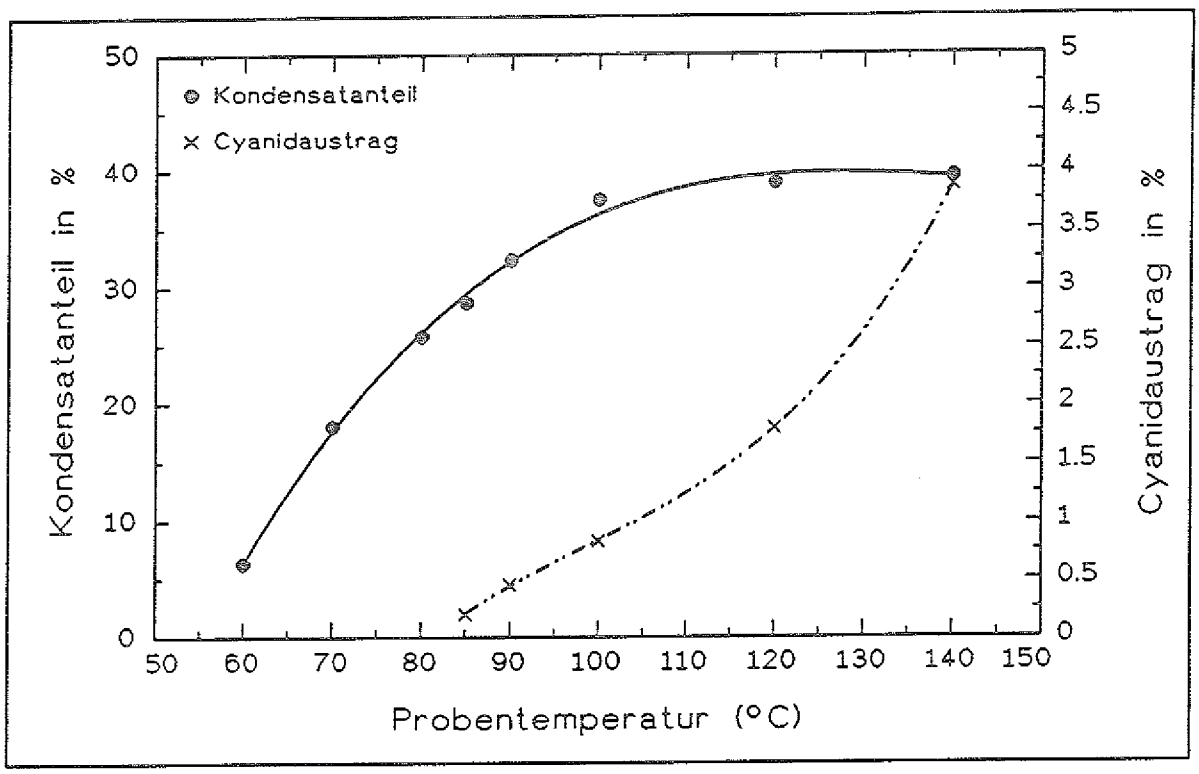


Bild 17: Korrelation Kondensatanfall und Cyanidfreisetzung bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen

Betrachtet man nun vergleichend die Cyanidfreisetzung mit der Kondensatbildung im 1. Kühler, die charakteristisch für Trocknung der Probe ist (Bild 17), so fällt auf, daß die merkliche CN-Freisetzung aus dem Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz erst bei einer Temperatur von 90°C einsetzt. Im Temperaturbereich von 60 - 85°C steigt der Kondensatanteil von 6,34 auf 32,40 % (Restfeuchte der Probe sinkt von 32,66 auf 6,6 %) und der dazugehörige CN-Austrag bewegt sich zwischen 0,0048 und 0,196 Gew.-%. Diese CN-Werte sind in Bild 17 nicht mehr dargestellt. Bei der 90°C Trocknung steht einem Kondensatanteil von 32,40 Gew.-%, das entspricht einer Restfeuchte von 6,6 %, bereits ein $(CN)^-$-Austrag von 0,448 Gew.-% gegenüber. Bei der 100°C Trocknung stehen 0,822 Gew.-% Cyanidaustrag einer Restfeuchte von 1,5 % gegenüber.

Eine Trocknung bei höheren Temperaturen 120°C respektive 140°C liefert zwar wasserfreies Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz, aber die dabei freigesetzten $(CN)^-$-Mengen sind schon beachtlich.

Bei einer Trocknungstemperatur von 120°C über 2 Stunden werden bereits 1,79 % CN und bei 140°C bereits 3,87 % des Gesamtcyanids des Ausgangsmaterials ausgetragen.

Die Trimethylaminbestimmung an den Kondensaten konnte nur ganz vereinzelt durchgeführt werden, da die Kondensatmengen nicht immer sowohl für die Cyanid-, als auch die Trimethylaminbestimmungen reichten.

Im Temperaturbereich von 80 - 120°C wurden 1,3 - 2,8 x 10^{-5} g Trimethylamin pro 20,5 g Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz frei. Da weder von Amberlite IRA 904 (Rohm & Haas) noch vom adäquaten DOW-Material (Ch 03300) die Trimethylamingehalte des Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzes bekannt sind, können keine Angaben über die prozentuale Trimethylaminfreisetzung während der Trocknung im Temperaturbereich von 60° bis 140°C gegeben werden.

Obwohl die dargestellten Ergebnisse lediglich in Laborversuchen ermittelt wurden, lassen sie mit Einschränkungen eine Abschätzung über die zu erwartende $(CN)^-$-Menge bei der großflächigen Trocknung des Inhalts eines 200 l Fasses unter den auf Seite 17 beschriebenen Versuchsbedingungen zu. Die Trocknung im Faß selbst erscheint ziemlich unwahrscheinlich, da die Wärmeverteilung im Faß, während der Trocknung, recht ungünstig ist.
Würde dagegen der Inhalt eines 200 l Fasses ausgeschüttet und das Material großflächig zu einer Schütthöhe von 2,5 cm verteilt, würde die Trocknung durch Erhitzen mit heißer trockner Luft oder Ar-Strom unter folgenden Heizbedingungen ablaufen:
- Aufheizdauer von 20°C auf gewünschte Endtemperatur: 80 - 90 Minuten
- Heizdauer bei der gewünschten Temperatur: 240 Minuten
- Abkühldauer bis zu einer Solltemperatur von 27°C: 120 Minuten

Der Gasdurchfluß von Ar sollte ~ 60 l/Std. betragen, so ist mit den in Tabelle 1 aufgeführten Cyanidfreisetzungen zu rechnen:

Proben-temperatur	$(CN)^-$-Austrag pro 200 l Faß $Cu_2[Fe(CN)_6]$ Polystyrol-ionenaustauschers *	Restfeuchte des $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers
80°C	9,5 - 10,5 g	13,15 %
85°C	27,4 - 30,4 g	10,22 %
90°C	62,7 - 69,4 g	6,6 %
100°C	115,0 - 127,4 g	1,5 %
120°C	250,0 - 277,3 g	keine

* Der Konzentrationsbereich resultiert aus dem Eisengehalt von 6,5 - 7,0 % des $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers

Tabelle 1: Berechneter Cyanidaustrag aus 200 l Polystyrolharz bei unterschiedlichen Materialtemperaturen bei 25 mm Schütthöhe und 2 Stunden Heizen bei der betreffenden Temperatur

Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigen ganz deutlich, daß bei einer Temperatur von 85 °C auf 90° mit einer Verdopplung der Cyanidfreisetzung zu rechnen ist, gleiches gilt auch für die Temperaturerhöhung von 90 auf 100°C für die Materialtemperatur. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die betreffenden Materialtemperatur nur 2 Stunden gehalten wurden.

Vielleicht sollte, wenn die Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung überhaupt in Frage kommt, eine Trocknung bei 60 - 85°C angestrebt werden unter Verlängerung der Standzeiten bei der betreffenden Temperatur. Die dabei freigesetzte $(CN)^-$-Menge liegt in diesem Temperaturbereich sicher über der in Tabelle 1, aber wahrscheinlich deutlich unter der der 120°C Trocknung. In diesem Zusammenhang kann dann auch die tatsächlich freiwerdende Trimethylaminmenge bestimmt werden. Beide, HCN-Gas, $(CN)_2$ und gasförmiges Trimethylamin sind giftig.

Der MAK-Wert für HCN-Gas liegt bei 10 ppm bzw. 22 mg/m^3 und der Trimethylamin TLV (USA)TWA 10 ppm; STEL 15 ppm (MAK-Werte existieren hierfür noch nicht).
Ergänzend muß angeführt werden, daß bei einer 120°C-Trocknung das Trimethylamin des Ionenaustauschers nicht vollständig freigesetzt wird. Das Material behält seinen stechenden charakteristischen Geruch.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse stellt sich die Frage, ob nicht grundsätzlich auf eine Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung verzichtet werden soll, denn der Betrieb einer solchen Anlage muß mit Wäschern erfolgen, wobei die cyanid- und trimethylaminhaltigen Wässer als Sonderabfall anfallen und entsprechend aufgearbeitet bzw. entsorgt werden müssen.

Die ebenfalls zu Beginn dieses Kapitels erwähnte Gefriertrocknung dürfte wegen der erheblich längeren Trocknungszeiten im Vergleich zur Verdunstungstrocknung nicht in Frage kommen. Die Kosten sind hier sehr hoch und verbieten einen Einsatz.

4. Fixierung des Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers

Die Fixierung des nach der Dekontamination, anfallenden Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers ist eine gute Alternative zur Trocknung des Ionenaustauschermaterials. Sie ist allerdings immer mit einer Volumenzunahme, im Vergleich zum unfixierten Material, verbunden.

Ziel der folgenden Untersuchungen war, eine Matrix zu finden, die eine Volumenzunahme des fixierten Materials von maximal 50 % nicht überschreitet und die so hergestellten Monolithe sollten sowohl einer Laugung in Wasser als auch in quinärer Lauge ohne äußerliche Veränderungen und ohne Caesiumauslaugung überstehen. Mit den beiden Laugungsmedien Wasser und quinärer Lauge werden sowohl ein Wassereinbruch im Bergwerk Konrad (olithische Eisenerzgrube) als auch in einem Salzbergwerk simuliert.

Die quinäre Lauge hat folgende chemische Zusammensetzung (Tabelle 2).

$MgCl_2$	24,7 Gew.-%
$MgSO_4$	2,3 Gew.-%
NaCl	1,9 Gew.-%
KCl	3,3 Gew.-%
H_2O	67,8 Gew.-%

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der quinären Lauge

Das in der Kerntechnik häufig eingesetzte Fixierungsmittel für schwach- und mittelaktive Abfälle ist der Zement. Anhand von Vorversuchen mit dem Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher und verschiedenen Zementen stellte sich heraus, daß bei der Herstellung von einigermaßen laugungsresistenten Monolithen eine Volumenzunahme von etwa 100 % in Kauf genommen werden muß.

Daher wurde die Fixierung mit Zement nicht weiter verfolgt, sondern die Konditionierung mit Natronwasserglas und Härtern, die sich schon bei der Konditionierung von Sondermüllverbrennungsrückständen bewährt hat [7], favorisiert.

4.1 Versuchsdurchführung

Die Konditionierung von Sondermüllverbrennungsrückständen, das in [7] und [8] beschriebene Verfahren, basiert auf Wasserglaslösungen, da das Ausgangsmaterial (Salz und Kesselasche) in trockner Form vorlag. Bei dem Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher handelt es sich um feuchte bis nasse Massen mit ca. 40 Gew.-% Wasser. Bei der Fixierung dieses Molkeionenaustauschers wurde sowohl Wasserglaslösung als auch festes Wasserglas eingesetzt. Als Härter wurden verschiedene Aluminiumphosphate und Alumosilicophosphate der "Chemischen Fabrik Budenheim" eingesetzt. Tabellen 3 und 4 geben eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Fixierungsmaterialien.

Natronwasserglas			
	SiO_2 [Gew.-%]	Na_2O [Gew.-%]	H_2O [Gew.-%]
Portil AW (Pulver)	54	27	19
48/50 HF Lösung	31,0 - 32,0	11,8 - 12,2	55,8 - 57,2

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Wassergläser

Härter			
	Al_2O_3 [Gew.-%]	P_2O_5 [Gew.-%]	SiO_2 [Gew.-%]
Fabutit 748	ca. 35	ca. 62	-
Fabutit 749	ca. 12	ca. 50	ca. 34
Fabutit 277	ca. 23	ca. 40	ca. 35

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Härter

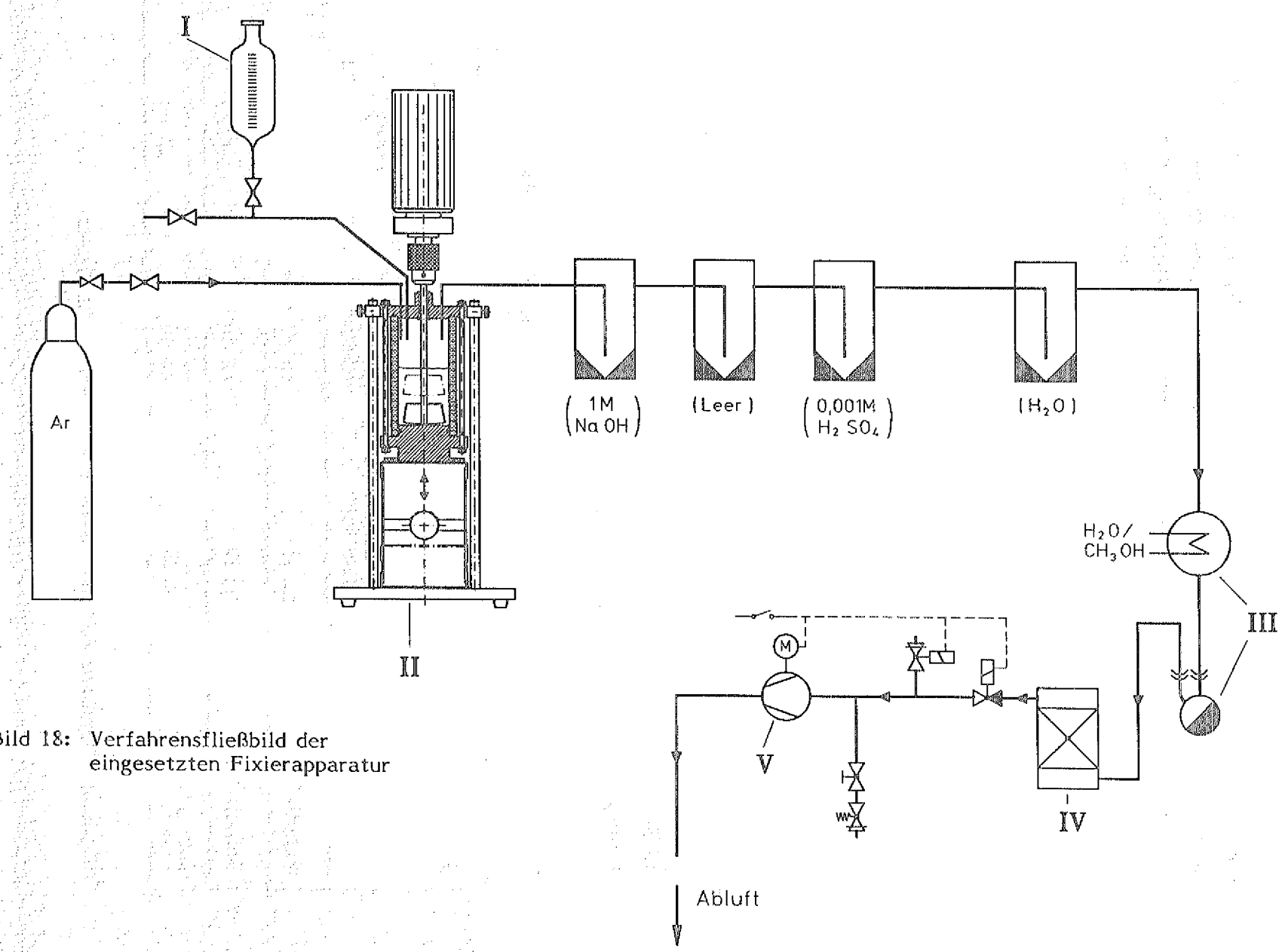


Bild 18: Verfahrensfließbild der eingesetzten Fixierapparatur

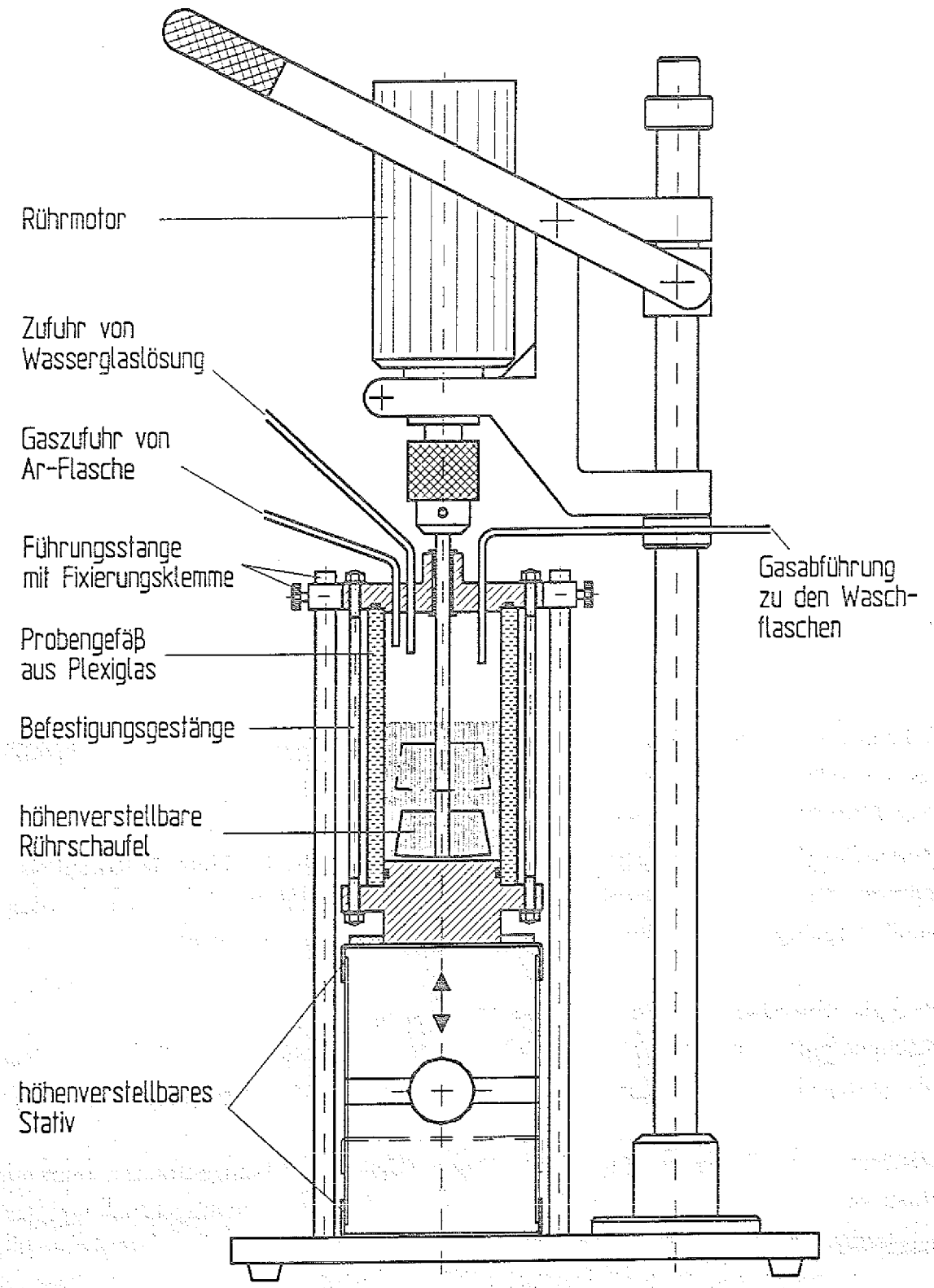


Bild 19: Rührteil der Fixierapparatur

Bild 18 zeigt ein Verfahrensfließbild der eingesetzten Anlage. Das wichtigste ist das Rührteil (II), das in Bild 19 noch einmal vergrößert dargestellt ist. Das eigentliche Probengefäß ist ein Plexiglasrohr das mit einen V2A-Boden und einem mehrfach durchbohrten V2A-Deckel (Gaszufuhr und -abfuhr, Wasserglaslösungzufuhr und Führung des Rührgestänges mit Rührschaufel) über 4 Befestigungsgestänge verspannt ist. Es wurde ein durchsichtiges Probengefäß gewählt, um die Konsistenz der Mischungen während des Rührens besser beurteilen zu können.

Das Probengefäß seinerseits ist auf einem höhenverstellbaren Stativ montiert und wird mit Hilfe von Fixierungsklemmen zentrisch unter dem Rührmotor auf der Bodenplatte in den 4 Führungsstangen verankert.

Das Probengefäß des Rührteils (II), Bild 18, wird kontinuierlich mit Argon aus der Gasflasche gespült. Das aus dem Probengefäß abgeführte Gas passiert nacheinander die 1 m NaOH Waschflasche (Cyanidwäsche) eine Sicherheitswaschflasche, eine 0,001 m H_2SO_4 Waschflasche (Trimethylaminwäsche) und eine mit Wasser gefüllte Waschflasche. Nach den Waschflaschen passiert der Gasstrom einen mit einer Mischung aus Wasser und Methanol betriebenen Kühler (III). Hier kondensiert bei 2,6 °C ein Teil der Feuchtigkeit des Gases, bevor der Gasstrom durch einen mit Silicagel gefüllten Trockenturm (IV) strömt, um die verbliebene Restfeuchte zu absorbieren. Das so gereinigte Gas verläßt die Apparatur über den Abgasstutzen der Pumpe (V). Die Apparatur wurde aus Sicherheitsgründen bei 0,4 bar Unterdruck betrieben.

Da die Fixierung sowohl mit flüssigem als auch mit pulverförmigen Wasserglas durchgeführt wird, wurde ein Tropftrichter (I) für die flüssige Wasserglasaufgabe an die Rührapparatur gebaut. Die Bilder 20 und 21 zeigen noch einmal einige Details der Anlage.
Der Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher, der Härter, 1 Gew.-% Eiweiß als Molkepulver, die 50 ppm Cs-Lösung und bei Bedarf das pulverförmige Wasserglas wurden im Rührgefäß vorgelegt und anschließend unter Ar-Spülung 10 Minuten gerührt.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die getesteten Mischungen.
Die Mischung I_{30} scheint im Bezug auf ihre Herstellung die Beste zu sein. Sie hat mit 15 - 22 % die geringste Volumenzunahme und läßt sich auch sehr gut verarbeiten.

Alle Mischungen wurden in 25 ml Becher (ø 40 mm, Höhe 30 mm) eingefüllt, mit einer inerten Schnur versehen und verdichtet. Nach 7 Tagen wurden die Proben ausgeschalt und der Laugung unterzogen.

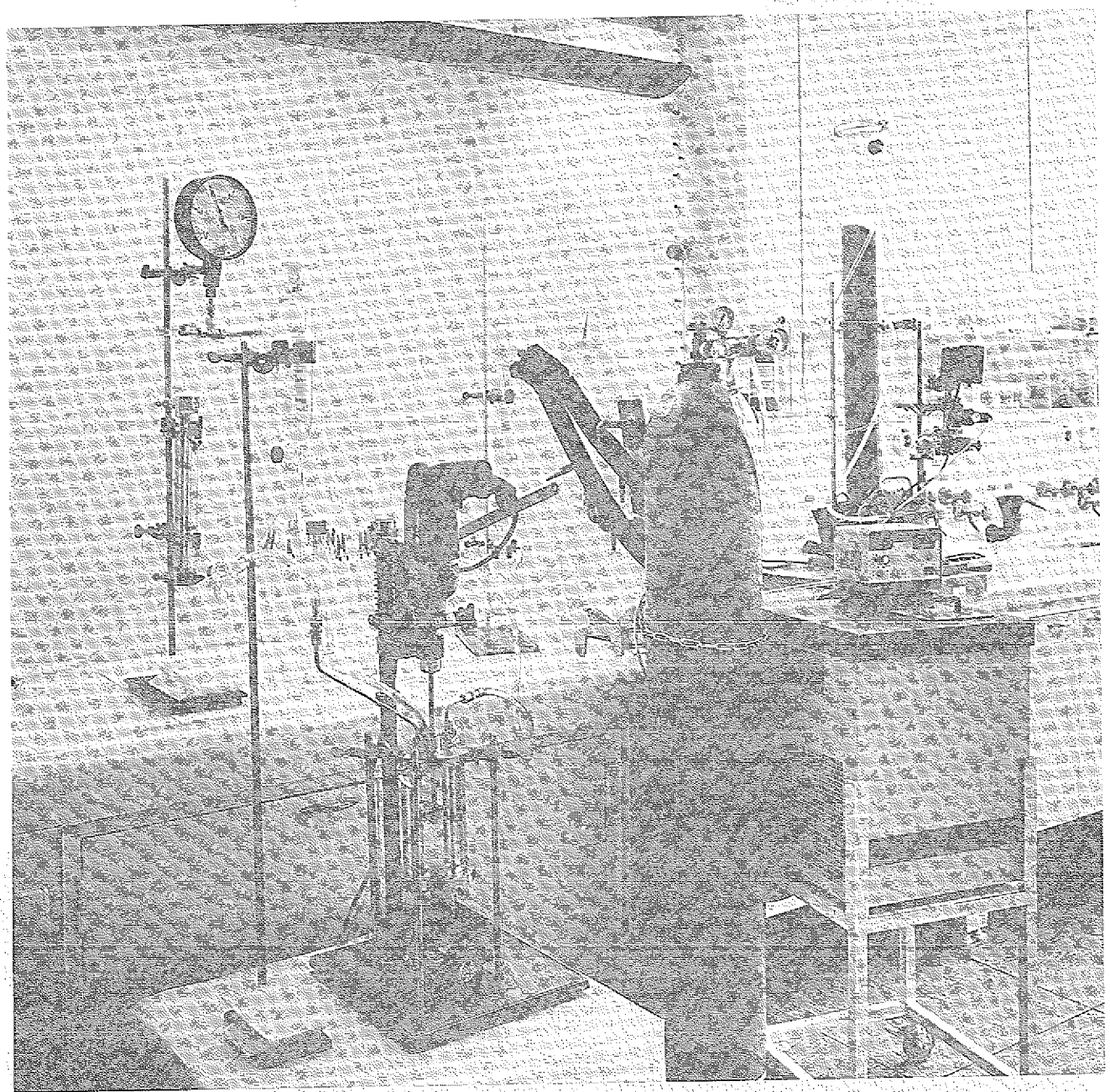


Bild 20: Apparatur zur Fixierung des Molke beladenen Polystyrolionenaustauschers

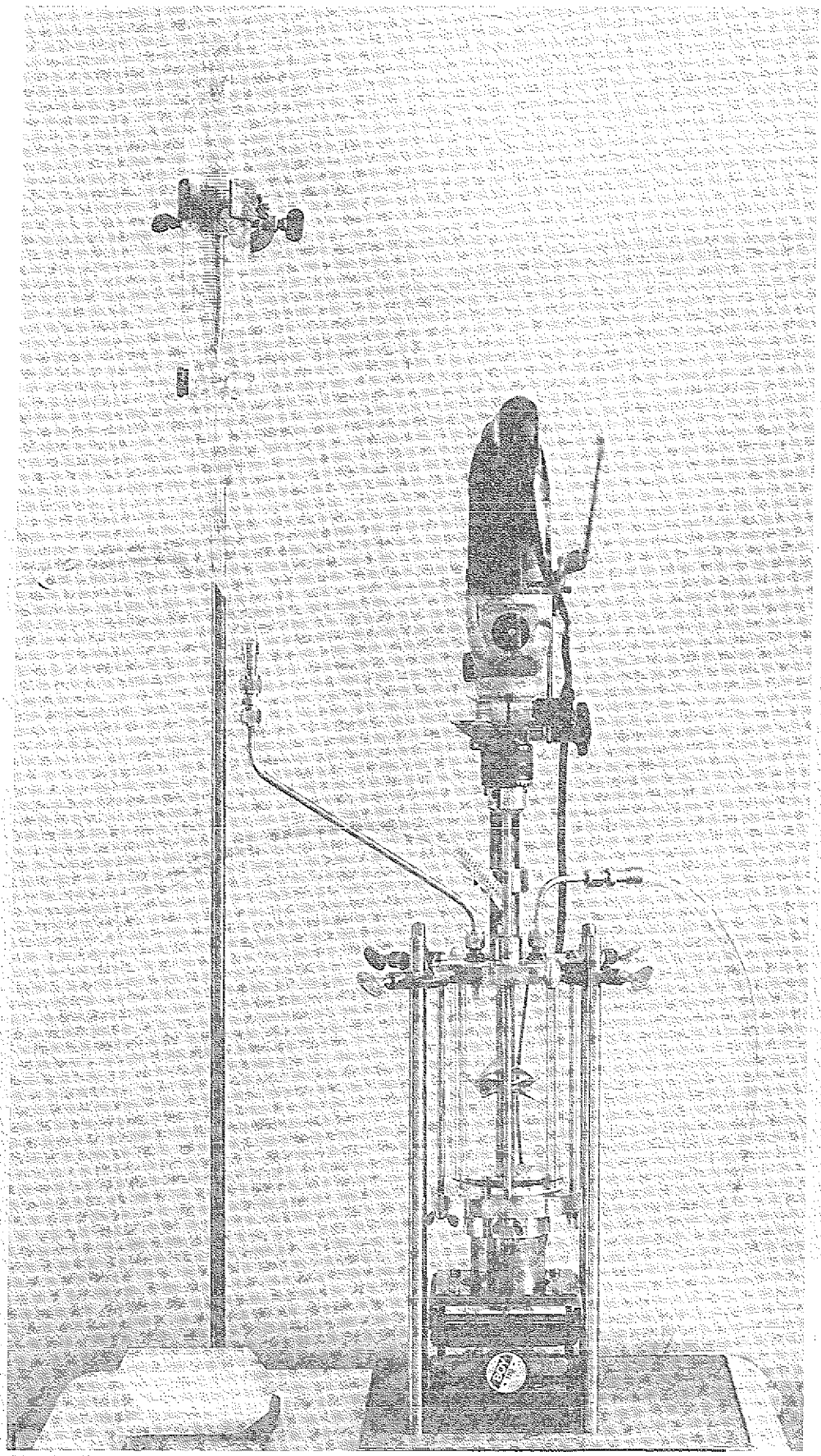


Bild 21: Rührteil mit Fixierapparatur

Mischung		Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher	Portil AW	Fabutit	Molke	Cs-Gehalt der Mischung	Bemerkung	Volumenzunahme fixiert/ unfixiert
	I_{30}	80 g	24,0 g	7,2 g	3,12 g	50 ppm	pastöse Masse sehr gut verarbeitet	15 - 22 %*
Fabutit	I_{45}	80 g	36,0 g	10,8 g	3,12 g	50 ppm	leicht zähe Masse	
748	I_{60}	80 g	48,0 g	14,4 g	3,12 g	50 ppm	sehr zähe Mischung kaum verarbeitbar	
Fabutit	II_{30}	80 g	24,0 g	7,2 g	3,12 g	50 ppm	dünnbreiig sehr gut verarbeitbar	30 %
277	II_{45}	80 g	36,0 g	10,8 g	3,12 g	50 ppm	erstarrt beim Rühren, nicht verarbeitbar	
	II_{60}	entfällt wegen II_{45}						
Fabutit	III_{30}	80 g	24,0 g	7,2 g	3,12 g	50 ppm	sehr pastös, erstarrt schnell	27 %
479	III_{45} III_{60}	waren nicht verarbeitbar						
Fabutit 748	IV	80 g	26,8 g + 100 g 48/50 HF	38,0 g	3,12 g	50 ppm	pastöse bis dünnbreiige Masse, sehr gut verarbeitbar	60 %

* : Der eingesetzte Ionenaustauscher hatte starke Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt

Tabelle 5: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ionenaustauscher-Wasserglas Mischungen

4.2 Laugung der Probekörper

Die Proben wurden frei schwebend sowohl in deionisierten Wasser als in quinären Laugen gelaugt. Das Laugungsvolumen betrug 1000 ml, d.b. etwa das 40 fache des Probenvolumen. Alle 7 Tage wurden Flüssigkeitsproben gezogen und auf ihren Cs-Gehalt untersucht. Die Proben enthielten eine Cs-Konzentration von 50 ppm.

Während des gesamten Laugungszeitraums (Laugung in Wasser: 70 Tage, Laugung in quinärer Lauge: 63 Tage) fand kein Laugenwechsel statt.
Der pH-Wert des Laugungsmediums erhöht sich von pH 7 auf pH 11 bei der Wasserlagerung; er bleibt dagegen konstant bei pH 5 unbeeinflußt von den Proben bei der Lagerung in quinärer Lauge.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen in kurzer Form die Ergebnisse der Laugungsexperimente. Alle Mischungen, mit Ausnahme von I_{45}, I_{60}, II_{45}, die bei der Wasserlagerung etwas quellen und III_{30}, die bei der Lagerung in quinärer Lauge etwas quillt, sind alle Proben laugungsresistent, unabhängig vom Laugungsmedium. Desweiteren konnte bei keiner der 3 Mischungen eine Cs-Auslaugung nachgewiesen werden. Berücksichtigt man zusätzlich noch die in Tabelle 5 aufgelisteten Mischungsverhältnisse, so ist für die Fixierung des Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers die Mischung I_{30} zu empfehlen, d.h. das Verhältnis Portil AW + Härter/Molke Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher sollte 1/2,56 betragen. Der geeignete Härter hierfür ist Fabutit 748, der dem Wasserglaspulver Portil AW zu 30 Gew.-% zugemischt ist.

Mischung I_{30} hat mit 15 - 22 % die geringste Volumenzunahme und zeigt keinerlei Cs-Auslaugung und Probenveränderung bei der Laugung in Wasser bzw. quinärer Lauge.
Die starken Schwankungen in der Volumenzunahme der Mischung I_{30} resultieren daraus, daß absichtlich mit stark schwankenden Feuchtigkeitsgehalten des Ionenaustauschers gearbeitet wurde, so wie er in der Praxis anfällt. Die 15 % Volumenzunahme beziehen sich auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 39 % und die 22 % Volumenprozentzunahme auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 52 %. Die Volumenzunahmen der übrigen in Tabelle 5 aufgeführten Mischungen bezieht sich auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 39 %.

Probe	Zustand	Cs-Auslaugung
I_{30}	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*
I_{45}	erste Spannungsrisse nach 7 Tagen, die sich in den 2 folgenden Wochen geringfügig verstärken zu kleineren Abplatzungen (trübe Lösung), danach keine weiteren Veränderungen.	n.n.*
I_{60}	Probe quillt etwas in den ersten 7 Tagen, dieses Verhalten bleibt während der Gesamtlaugungszeit.	n.n.*
II_{30}	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*
II_{45}	Probe quillt nicht so stark wie I_{45}	n.n.*
III_{30}	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*
IV	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*

n.n.: nicht nachweisbar, Nachweisgrenze: 0,5 ppm

Tabelle 6: Laugung von fixiertem Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher in Wasser, Probenveränderung und Cs-Auslaugung. Laugungsdauer: 70 Tage

Probe	Zustand	Cs-Auslaugung
I_{30}, I_{45} I_{60}	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*
II_{30}, II_{45}	keine Probenveränderung während der Laugung	n.n.*
III_{30}	Probe zeigt nach einer Woche Quellrisse, die sich mit weiterer Laugungszeit nicht verändern.	n.n.*

n.n.: nicht nachweisbar, Nachweigrenze: 0,5 ppm

Tabelle 7: Laugung von fixiertem Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher in quinärer Lauge, Probenveränderung und Cs-Auslaugung Laugungsdauer: 63 Tage

4.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen soll geklärt werden, wie die Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherkugeln in der Wasserglas/Härter Matrix vorliegen.

In Kapitel 2 wurde bereits der unfixierten Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher charakterisiert.
Wird dieser Ionenaustauscher mit Portil AW und Fabutit 748 gemäß Mischung I_{30} kondinioniert, Tabelle 5, so zeigt sich die in Bild 22 dargestellte Matrix. Die Polystyrolkugeln liegen, umgeben von einem Saum in einer krusseligen Matrix (der Hohlraum zwischen Saum und Kugel ist bedingt durch die Vakuumtrocknung). Vereinzelt sind Krater zu erkennen, in denen Kugeln gelegen haben, die mit Nädelchen belegt waren und deren Nadeln nun im Krater zurückgeblieben sind.

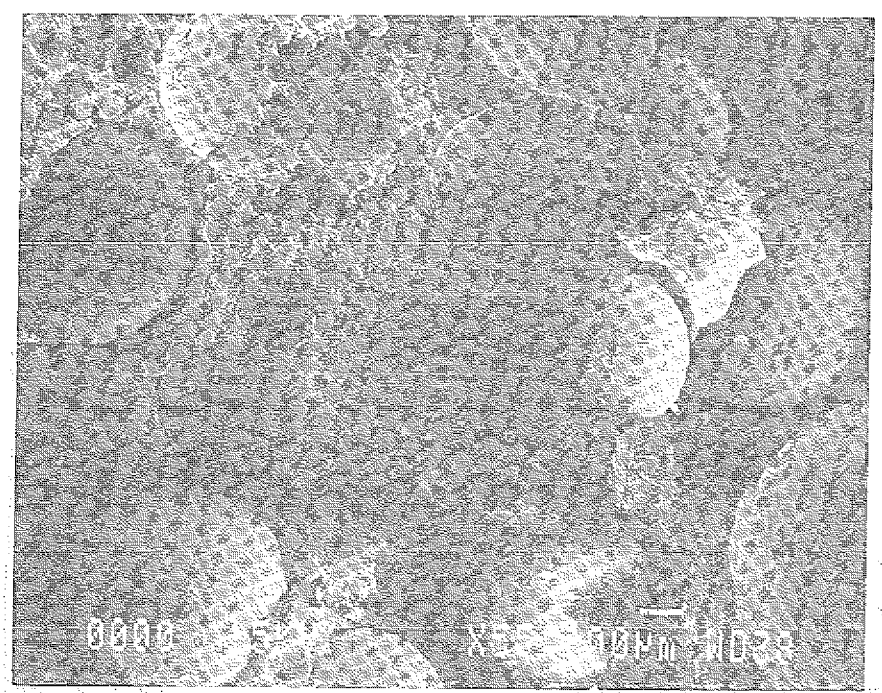
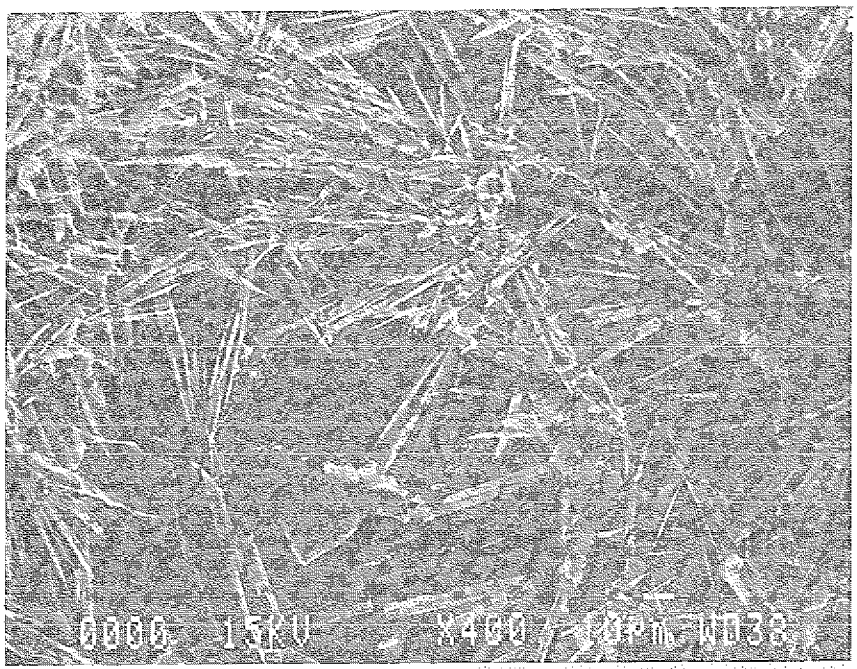


Bild 22: Matrix des fixierten Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers (Mischung I_{30})



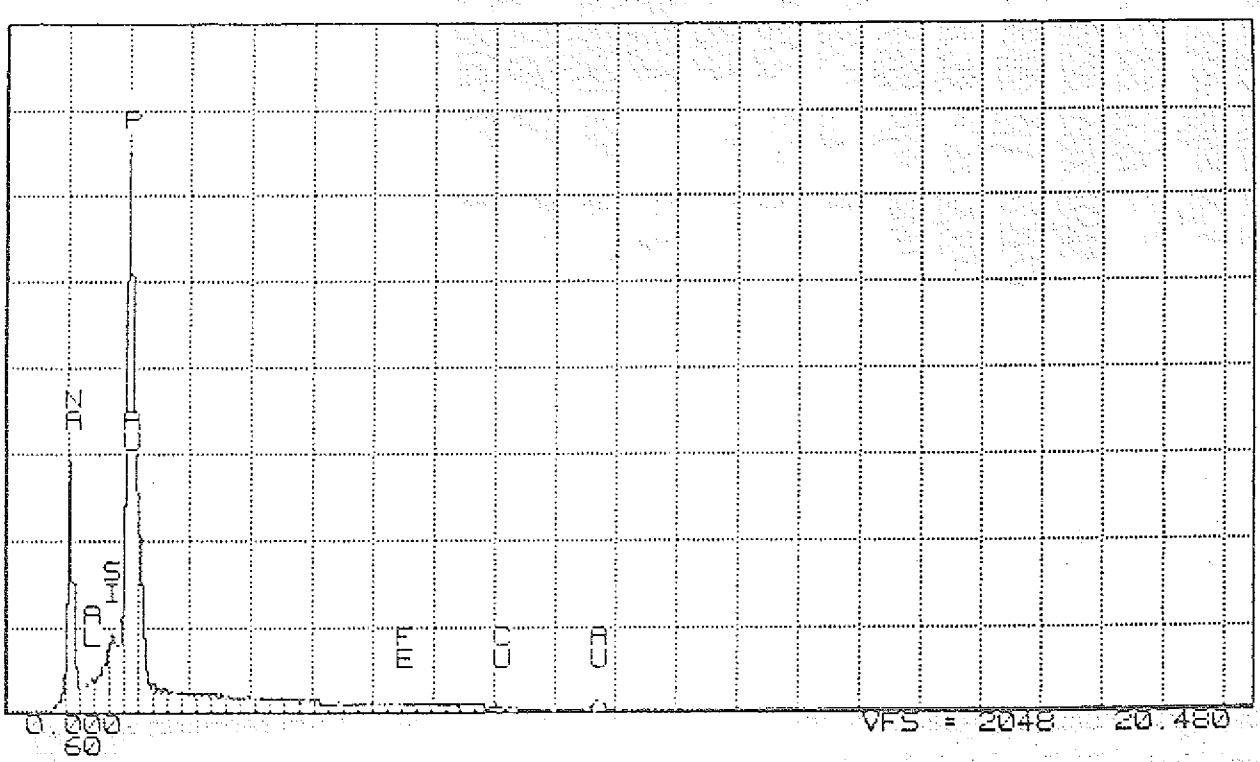


Bild 23: Natriumphosphatnadeln mit EDAX-Analyse

Bild 23 zeigt diese Nadeln in 400facher Vergrößerung mit dazugehöriger Analyse. Danach könnte es sich hier bei den Nadeln um ein Natriumphosphat handeln. Ergänzend dazu durchgeführte Röntgendiffraktometeruntersuchungen konnten keine genaueren Aussagen liefern, da die Kristalle zu klein und zu vereinzelt in einer röntgenamorphen Matrix liegen. Bild 24 zeigt noch einmal etwas genauer den Übergang Kugel - Matrix. Der dazwischen liegende feine Saum, mit Pfeilen gekennzeichnet, ist stark Na und Fe angereichert.

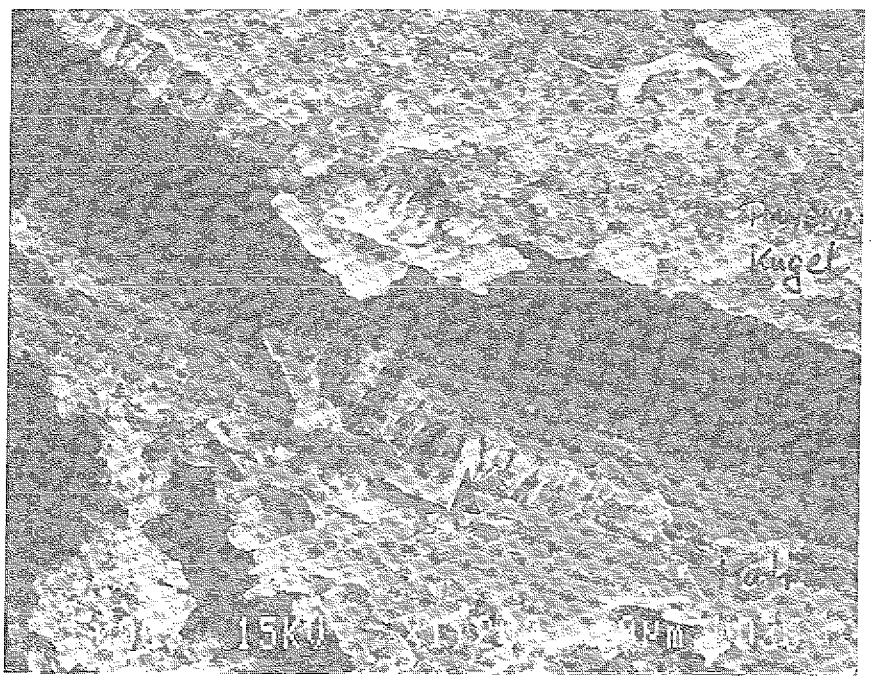


Bild 24: Übergang Kugel-Matrix

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der übrigen in Tabelle 5 aufgeführten Mischungen ergaben sehr ähnliche Bilder. Nur der Übergang Kugel - Matrix, mit dem dazwischenliegenden Saum, und die vereinzelten Nadeln auf der Kugeloberfläche bzw. in den Kugelkratern waren nicht bei allen Proben so gut ausgebildet.

Als Ergebnis der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen kann vermerkt werden, daß es keine Bindung zwischen Molke beladener Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolkugel und Wasserglas-Härter Matrix gibt. Die Ionenaustauscherkugeln liegen frei in der Matrix, die in der direkten Kugelnachbarschaft einen ca. 5 μm starken Saum um die Kugel aufweist. Dieser Saum ist stark Fe und Na angereichert.

5. Gärfähigkeit des Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers

Die wichtigste Frage, die sich bei der Endlagerung des Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Ionenaustauschers stellt:
Ist dieser Ionenaustauscher nach der Molkedekontamination gärfähig und wenn ja, kann diese Gärfähigkeit durch Verarbeitung vermindert oder beseitigt werden?

Die wichtigsten Kriterien für die Gärfähigkeit von Materialien sind generell:
- Mikroorganismen, die das vorhandene Material abbauen und dabei die Gärung in Gang setzen
- genügend Nahrung für diese Mikroorganismen
- das richtige Lebensmilieu für die betreffenden Mikroorganismen; hierbei sind besonders wichtig:
- Feuchtigkeit
- Temperatur
- pH-Wert

Der Abbau von Molkereiprodukten vollzieht sich, nach Sixt [9, 10] anaerob, d.h. durch Gärung. Jeweils spezifische Mikroorganismen steuern diesen Prozeß. Bild 25 gibt eine Übersicht über diesen aneoroben Stoffwechsel, der auch bei der Reinigung von Molkereiabwässern von Bedeutung ist.

Die organischen Ausgangssubstanzen wie z. B. Kohlehydrate, Fette und Eiweiße, werden während der Hydrolysephase durch anaerobe und fakultativ anaerobe Bakterien zu Bruchstücken und gelösten Polymeren abgebaut. In der sich anschließenden Versäuerungsphase werden H_2, CO_2, organ. Säuren, Essigsäure und Alkohole gebildet.

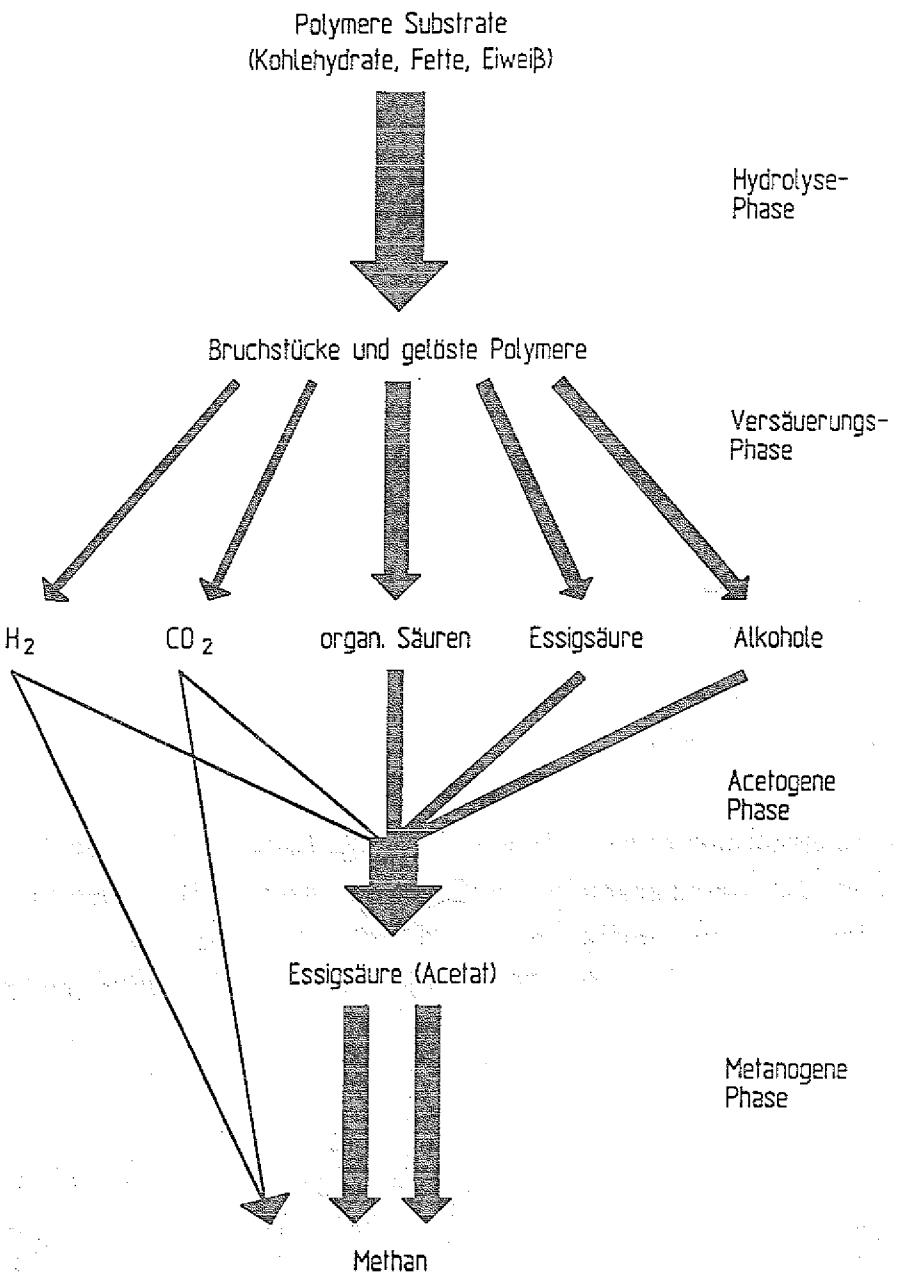


Bild 25: Schema des anaeroben Stoffwechsels nach Sixt [10]

In dem darauffolgenden Reaktionsschritt, der acetogenen Phase werden diese Produkte zu Essigsäure umgesetzt, die zum Schluß zu Methan abgebaut wird.

Mit Hilfe dieser Abbauprodukte wurde die Gärfähigkeit des Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers beurteilt.

Desweiteren können hohe CSB-Werte der Molkepermeatlösung, die den Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher umgibt, einen Hinweis auf erhöhte organische Anteile in diesem Permeat geben.

5.1 Versuchsdurchführung

Für die Bestimmung der Abbauprodukte während der Molkegärung wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt:
40 g des zur Verfügung gestellten Molke $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschermaterials wurden mit 0 - 1,568 g Molkepulver (das entspricht 0,8 - 1,08 Gew.-% Eiweiß) und 7 ml destilliertem Wasser versetzt und luftdicht verschlossen. Die Proben wurden 7 Wochen bei 25 °C gelagert.

5.2 CSB-Bestimmung

< Unter dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) eines Abwassers versteht man die volumen-bezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen der Verfahren mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert > [11]
1 mol $K_2Cr_2O_7$ = 1,5 mol O_2

Im Prinzip beruht diese Bestimmung auf der Oxydationsreaktion von schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung, unter Anwesenheit eines Silbersulfat-Katalysators, mit den in der Analysenlösung vorhandenen oxydierbaren organischen Substanzen.

Die Grünfärbung des Cr^{3+}, als sichtbares Ergebnis dieser Oxydationsreaktion, ist ein Maß für die volumenbezogene Menge an Sauerstoff, die mit den in der Analysenlösung vorhandenen oxydierbaren Stoffen reagiert.

Für die CSB-Bestimmung wurde die Lösung, die über dem Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz steht, abgegossen und filtriert um eine klare Lösung zu erhalten. Die eigentliche CSB-Bestimmung erfolgte photometrisch nach Dr. Lange [6] mit dem Küvettentest LCK 014.

5.3 Ergebnisse

Zur Beurteilung der Gärfähigkeit von Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Ionenaustauscher im unkonditionierten bzw. konditionierten Zustand, wurden:

- das Filtrat der überstehenden Lösung des mit Molkepermeat beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzes und
- die Laugungsmedien (Wasser, quinäre Lauge) nach der Laugung der konditionierten Proben

mittels GC auf die Abbauprodukte der Gärung untersucht, sowie der CSB-Wert der betreffenden Proben bestimmt.

Die mit Natronwasserglas und $AlPO_4$ fixierten Proben enthielten ca. 1 Gew.% Eiweiß, das in Form von Molkepulver unter den Ionenaustauscher gemischt worden war.
Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte immer nur mit Molkepermeatsimulat mit dementsprechend wahrscheinlich zu niedrigen Eiweißgehalten gearbeitet werden. Das Molkesimulat hat die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Caesium kontaminierte Molkepulver und wurde auch in der gleichen Verdünnung (20 % Molkepulverlösung) wie die Originalmolkelösung angesetzt. Die Standzeiten auf dem Ionenaustauscher sind nicht simulierbar, da ein Ionenaustauscherwechsel aufgrund zu geringer Dekontaminationsraten bei inaktivem Material entfällt. Aus diesem Grund können die maximalen Einweißgehalte nicht erfaßt werden.

Der Eiweißgehalt des Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers wurde durch Molkezugabe erhöht, um das chemische Verhalten des Ionenaustauschers bei höheren Eiweißgehalten zu untersuchen. Der tatsächliche Eiweißgehalt des Caesium kontaminierten Molke- Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers ist nicht bekannt.

Das Simulat des verbrauchten Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$ -Polystyrolionenaustauschers hatte einen Eiweißgehalt von ~ 0,08 Gew.-%, der bei 2 weiteren Proben auf ~ 0,58 bzw. ~ 1,08 Gew.-% Eiweiß mit Molkepulver aufgestockt wurde.

Filtrate von	Abbauprodukte CH_3CH_2OH [mmol/l]	Acetat [mmol/l]	CSB Wert [g/l]
Molke Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolsimulat	25,81	90,21	6,0
Molke Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolsimulat + 0,5 % Eiweiß als Molkepulver	29,31	101,62	6,2
Molke Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolsimulat + 1,0 % Eiweiß als Molkepulver	37,60	112,21	6,6

Tabelle 8: CSB-Werte und Abbauprodukte der Gärung von Molkepermeatfiltraten des Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers nach 7 Wochen Gärung bei 25°C

Tabelle 8 zeigt die Abbauprodukte während der Gärung, CH_3CH_2OH und Acetat, mit den dazugehörenden CSB-Werten der Molkepermeatfiltrate. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit steigendem Molke- bzw. Eiweißgehalt des Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolsimulats der Gehalt von CH_3CH_2OH von 25,81 m mol/l auf 37,60 m mol/l und der Acetatgehalt von 90,21 m mol/l auf 112,21 m mol/l ansteigt. In gleicher Weise verhalten sich die CSB-Werte der Lösungen; sie steigen von 6,0 g/l auf 6,6 g/l.

Die CSB-Werte sowie die hohen Gehalte an CH_3CH_2OH und Acetat (nach 7 Wochen Gärung bei 25°C), weisen auf eine hohe biologische Aktivität der Molkepermeatfiltrate des nicht konditionierten Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers und damit auf die Gärfähigkeit dieses verbrauchten Ionenaustauschermaterials hin. In der Praxis dürften diese Werte für den ^{134}Cs, ^{137}Cs beladenen Molke-Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher über denen des Molke Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolsimulats ohne Eiweiß- bzw. Molkezudotierung liegen. Es ist aber auch möglich, daß sie sich in dem getesteten Bereich bewegen. Für diese Untersuchungen konnte kein Originalmaterial zur Verfügung gestellt werden. Daher sind nur Hinweise auf die biologische Aktivität, sprich die Gärfähigkeit, möglich.

In einem 2. Versuch wurde die Gärfähigkeit der Laugungsmedien (Wasser und quinäre Lauge) nach einer 59 tägigen Laugung der mit Natronwasserglas und Härtern konditionierten Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. (Die Probenzusammensetzungen sind in Tabelle 5, Seite 31 beschrieben und die Laugungsbedingungen in Kapitel 4.2). Unabhängig von der Probenzusammensetzung und dem Laugungsmedium ist in fast allen Proben, Ausnahme I_{60} quinäre Lauge, weder CH_3CH_2OH noch CH_3 COOH nachweisbar. Das heißt, diese Proben haben keinerlei biologische Aktivität mehr. Der CSB-Wert der Laugungsmedien ist mit 2680 ppm bis 3620 ppm noch recht hoch, aber der pH-Wert von 11 bei den in Wasser gelaugten Proben und die hohe Salzfracht bei den in quinärer Lauge gelagerten Proben verhindert eine Gärfähigkeit des konditionierten Materials.

Als Ergebnis der Gärfähigkeitsuntersuchungen ist zusammenzufassen, daß bei dem nicht konditionierten Molke beladenen Cu_2 $[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz mit einer hohen biologischen Aktivität, d.h. einer starken Gärfähigkeit zu rechnen ist, die aber durch die Konditionierung mit Natronwasserglas und $AlPO_4$- bzw. Alumosilikat Härtern unterbunden wird.

Laugungsmedien Probekörper	CSB Wert [ppm]
Wasser I_{30}	3620*
Wasser III_{45}	2680*
quinäre Lauge III_{45}	n. m.*
Wasser I_{60}	2780*
quinäre Lauge I_{60}	n. m.*

n. m.: nicht meßbar wegen Störung durch quinäre Lauge
*: in allen Proben waren keine Abbauprodukte der Gärung nachweisbar

Tabelle 9: CSB-Werte von Wasser bzw. quinärer Lauge nach 59 Tagen Laugungen der konditionierten Molke-Cu_2-$[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharzen

6. Konditionierungsexperimente im 200 l Maßstab

In einem Technikumsversuch wurde die praktische Anwendbarkeit der Wasserglaskonditionierung im 200 l Maßstab untersucht.

Hierzu wurden 2 200 l Fässer mit jeweils 100 kg radioaktivem Original Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscherharz gefüllt. Da die Konsistenz des Ausgangsmaterials recht unterschiedlich war, mußte der Wassergehalt der Mischungen angepaßt werden.

Mischung 1		Mischung 2
100 kg	Originalionenaustauschermaterial	100 kg
30 kg	Portil AW [1]	30 kg
9 kg	Fabutit 748 [2]	9 kg
20 l	Wasser	35 l

[1] Firma Henkel KG aA, Düsseldorf
[2] Chemische Fabrik Budenheim, Mainz-Budenheim

Vor dem Konditionierungsvorgang muß die Härtermischung bestehend aus den Pulvern Portil AW und Fabutit 748 gut vorgemischt werden. Eine Homogenitätsprüfung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, z.B. sollte durchgeführt werden, wenn die Mischung für die Konditionierung mehrerer Fässer hergestellt wird, da die Dichte der beiden Pulver sehr unterschiedlich ist.

Für die Konditionierungsexperimente stand ein mobiler Planetenrührer für 200 l Fässer zur Verfügung. Das mit Wasser verflüssigte dünnbreiige Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschermaterial wurde, unter Umrühren auf der höchsten Rührgeschwindigkeit, kontinuierlich mit der Härtermischung versetzt. Die Härterzugabe war nach ca. 3 Minuten beendet, anschließend wurde die Mischung noch 10 Minuten durchgerührt, das Rührgestänge aus der breiigen Masse herausgezogen und das Faß sofort verdeckelt. Bereits nach 1 Stunde war die Mischung an der Oberfläche erstarrt.

Die Temperatur im Faß steigt während des Erstarrungsprozesses von 20°C auf 36°C.
Die Volumenzunahme des unverflüssigten Original Molke-$Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschermaterials im Vergleich zum konditionierten Material beträgt 10 %.

7. Zusammenfassung und Bewertung

Bei dem Reaktorunfall von Tschernobyl 1986 wurden u. a. $4{,}8 \cdot 10^{16}$ Bq ^{134}Cs und $2{,}4 \cdot 10^{16}$ Bq ^{137}Cs freigesetzt, die durch den Fallout in die Nahrungsmittelkette gelangten. Der süddeutsche Raum war davon besonders betroffen, was zur Folge hatte, daß die Milch, die in den ersten Tagen und Wochen nach dem Reaktorunfall produziert wurde, nicht in den Handel gebracht, sondern zu Molkepulver verarbeitet wurde. Dieses Molkepulver wurde 1990 nach einem Verfahren von Roimer und Giese mit einem Kupferhexacyanoferratkomplex beladenen Polystyrolionenaustauscher dekontaminiert.

Die vorliegende Arbeit untersuchte die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Molke beladenen Polystyrolionenaustauschers.

Die Röntgendiffraktometeruntersuchungen ergaben keine eindeutige Klärung, ob es sich bei dem Kupferhexacyanoferratkomplex um einen $(NH_4)_2$ Cu $[Fe(CN)_6]$ oder um einen $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 2$ oder 4 oder 7 H_2O Komplex auf dem Polystyrolionenaustauscher handelt. Der unbekannte Anteil an Kristallwasser in dem sehr feuchten bzw. nassen Material verhindert, trotz vorsichtigen Trocknen des Materials, eine genauere Bestimmung.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Polystyroloberfläche eines $Cu_2[Fe(CN)_6]$ freien Ionenaustauschers glatt ist. Ist dieser Ionenaustauscher mit dem Kupferhexacyanoferratkomplex beladen worden, so treten auf den Kugeloberflächen stark kupferhaltige Nadelbüschel auf, während im Gegensatz dazu die büschelfreien Kugeloberflächen ein ausgeglichenes Kupfer zu Eisen Verhältnis aufweisen. Das bedeutet, daß die Polystyrolkugeln vollständig mit dem Komplex belegt sind und überschüssiges $Cu(NO_3)_2$ der zweistufigen Komplexbeladung auskristallisiert auf den Polystyrolkugeloberflächen liegt. Nach der Molkedekontamination zeigt der Ionenaustauscher polierte Kugeloberflächen mit einem ausgeglichenen Kupfer zu Eisen Verhältnis. Diese glatten Oberflächen sind entweder auf das Aneinanderreiben der Ionenaustauscherkugeln während der Dekontamination oder auf eine teilweise Molkefeststoffbeladung des Ionenaustauschers während der Dekontamination zurückzuführen. Die Schichtdicke dieser Beladung, die im wesentlichen aus C, H, N, O haltigen Verbindungen besteht, ist mit der EDAX-Analyse nicht analysierbar.

In weiteren Versuchen wurde das Verhalten des Ionenaustauschers während der Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß bei einer zweistündigen Trocknung einer Ionenaustauscherschichtdicke von 25 mm bei 60°C 0,0048 % des Gesamtcyanids bei einer Restfeuchte von 33,16 % ausgetragen werden. Bei 90°C werden schon 0,448 % Cyanid bei 6,6 % Restfeuchte freigesetzt und bei 120°C 1,79 % des Gesamtcyanidgehalts ohne Restfeuchte. Parallel dazu muß mit einer Trimethylaminfreisetzung gerechnet werden. Diese ist aber nicht so einfach quantifizierbar, da nicht genau die Trimethylamingehalte des $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers bekannt sind. Berücksichtigt man, daß ein 200 l Faß gefüllt mit Molke beladenem $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher ca. 14,0 - 15,5 kg reines Cyanid enthält, so können die frei werdenden Cyanidmengen bei der Verdampfungs- bzw. Verdunstungstrocknung je nach gewählter Trocknungstemperatur beachtlich sein.
Aus diesem Grund sollte überlegt werden, ob nicht der Fixierung des Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers der Vorzug gegeben werden sollte.
Die Konditionierung des Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers, dessen Eiweißgehalt bis zu 1,08 Gew.% betrug, wurde mit Portil AW (pulverförmiges Natronwasserglas) und dem Härter Fabutit 748 durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß 30 Gew.% Fabutit 748 dem Portil AW zugemischt und diese Mischung dem Ionenaustauscher untergemischt, ein sehr gutes Produkt ergibt. Sowohl in Wasser als auch in quinärer Lauge ist kein Caesium nachweisbar.Die Proben zeigen während der Laugung keine Auflösungserscheinungen. Die Volumenzunahme des konditionierten im Vergleich zum unkonditionierten Molke $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher beträgt 10 % wie bei Konditionierungsexperimenten im 200 l Maßstab nachgewiesen werden konnte.

Die Untersuchungen zur Gärfähigkeit des Molke beladenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauschers zeigten, daß der nach der Molkedekontamination anfallende Ionenaustauscher eine recht hohe biologische Aktivität besitzt (siehe Tabelle 8, Seite 41). Diese kann durch die Konditionierung mit Wasserglas und $AlPO_4$-Härter beseitigt werden, da in diesem stark alkalischen Milieu (pH11) kein bakterielles Leben mehr möglich ist. Die Analyse der Laugungswasser wies CSB-Werte von 2680 ppm bis 3620 ppm auf. Auch hier scheint kein bakteriologisches Leben mehr möglich zu sein, denn es konnten keine Abbauprodukte des anaeroben Stoffwechsels in den Laugungsmedien nachgewiesen werden.

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen kann für die Endlagerung des Molke beladenen ^{134}Cs-, ^{137}Cs-haltigen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Polystyrolionenaustauscher folgender Schluß gezogen werden: Der Ionenaustauscher darf nach der Molkedekontamination nicht feucht endgelagert werden, da er eine sehr hohe biologische Aktivität besitzt. Damit erfüllt er nicht die Grundanforderung für ein tiefengeologisches nukleares Endlager. Die Trocknung des Ionenaustauschers mit Verdunstungs- bzw. Verdampfungstrocknung ist nicht zu empfehlen, da der Anteil der dabei freiwerdenden Cyanide und Trimethylamine in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer doch beachtlich sein kann.

Die vielversprechenste Variante, um zu einem endlagerfähigen Produkt zu kommen, scheint die Fixierung mit Portil AW und Fabutit 748 zu sein. Die Volumenzunahme des konditionierten Produkts im Vergleich zum unkonditionierten beträgt nur 10 - 15 %. Das Produkt zeichnet sich durch eine hohe Cs-Laugungsbeständigkeit aus, sowohl bei einer Lagerung in Wasser, als auch in quinärer Lauge. Äußerliche Probenveränderungen während der Laugungsexperimente konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Zusätzlich konnte mit Konditionierungsexperimenten im 200 l Maßstab die technische Machbarkeit nachgewiesen werden.

8. Literatur

/1/ P. F. Sauermann
Ingestions-Strahlenbelastung der Bevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland, Österreich und der Schweiz in den ersten beiden Jahren nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl
Vortrag im Strahlenschutz-Kolloquium der KFA Jülich am 26. Okt. 1988

/2/ Langori, H.; Paakkola, O.; Petos, K. H.
Untersuchungen über die quantitative Verteilung radioaktiver Falloutprodukte in Milch
Milchwissenschaft 18, Heft 7/1963, S. 340 - 344

/3/ W. Wurtinger
Anforderungen an Abfallgebinde, Abfallprodukt und Abfallbehälter
Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, Vorträge des 85. PTB Seminars am 17. - 18. Juli 1989 in der PTB, Braunschweig
PTB-SE 25
Braunschweig, Sept. 1989

/4/ T. Sienkiewicz, C.-L. Riedel
Molke und Molkeverwertung
VEB Verlag Leibzig 1986

/5/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Kupfer, Teil B - Lieferung 3, System NR 60, 1965

/6/ Handbuch der Photometrischen Präzisionsanalytik
Dr. B. Lange GmbH, Düsseldorf
Ausgabe: 1989

/7/ D. Aßmann
Verfahren zur Konditionierung von Rückständen einer Sondermüllverbrennungsanlage für die Endlagerung auf einer Übertagedeponie
Jül-Bericht 2372, Juli 1990

/8/ P 39 38 885.9
"Verfahren zum Verfestigen korn- oder pulverförmiger Abfälle"

/9/ H. Sixt
Anaerobe biologische Verfahren
aus: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Bd. V
Organisch beschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie
ES, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften Berlin, 1985

/10/ Sixt, H.; Wernecke, S.; Mudrack, K.
Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserbehandlung
Korresp. Abwasser 27 (1980) S. 22 - 27

/11/ DIN 38409
Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)
Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) Teil 41, Dez. 1980

9. Abkürzungen

Bq	Einheit für Radioaktivität
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
TWA	Time Weighted Average (Zeitgewichteter Mittelwert)
TLV	Threshold Limit Values (amerikanische <<MAK>> Werte)
STEL	Short Term Exposure Limit (Kurzzeitwert)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2626
Mai 1992
ISSN 0366-0885