

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Fachlicher Schlussbericht des BMBF Forschungsvorhabens Verbundprojekt „PROcess of radioactive MErcury Treatment under EU Safety-standards (PROMETEUS)“, Förderkennzeichen 15S9266A-B

Larissa Klaß, Dr. Andreas Wilden, Prof. Dr. Giuseppe Modolo (Projektleiter)

Forschungszentrum Jülich GmbH – Institut für Energie- und Klimaforschung - Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

Marius Hirsch, Dr. John Kettler, Dr. Andreas Havenith (Projektleiter)

Aachen Institute for Nuclear Training GmbH (AiNT)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter Förderkennzeichen 15S9266A-B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

26.02.2020

Kurzfassung

Im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts „PROcess of radioactive MErcury Treatment under EU Safety-standards“ (PROMETEUS), Förderkennzeichen 15S9266A-B, wurde ein Entsorgungskonzept für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber aus dem Rückbau kerntechnischer Einrichtungen entwickelt.

Die aus dem Rückbau von kerntechnischen Einrichtungen in Jülich stammenden kontaminierten Quecksilberabfälle wurden gesichtet und einzelne Proben radiologisch charakterisiert. Hierfür wurde zunächst ein radiologisches Charakterisierungskonzept für radioaktiv kontaminierte Quecksilberabfälle entwickelt und verschiedene Dekontaminationsverfahren getestet. Die radioaktiven Verunreinigungen konnten mit verschiedenen, einfachen chemischen und mechanischen Verfahren abgetrennt und das Quecksilber so dekontaminiert werden. Für das dekontaminierte Quecksilber wurde ein Freigabekonzept entwickelt, um es der konventionellen Entsorgung oder Weiterverwendung zuführen zu können. Hierfür wurde eine gammaspektrometrische Messanlage konzipiert und aufgebaut. Anhand realer Quecksilberproben wurde die grundsätzliche praktische Realisierbarkeit der Dekontamination und anschließenden Freigabe von Quecksilberabfällen demonstriert. Für die quecksilberhaltigen Rückstände wurden Behandlungsverfahren untersucht, die das Einbinden in eine stabile Matrix und Untersuchungen zur Stabilität dieser Abfallform umfassen. In Auslaugversuchen konnte die Eignung von Quecksilbersulfid als Abfallform aufgrund seiner Schwerlöslichkeit demonstriert werden.

Die Förderung junger Nachwuchswissenschaftler stellte einen Schwerpunkt dieses Projekts dar und so konnten mehrere Studierende, Doktoranden und ein Postdoktorand gefördert werden. Ihre Ausbildung im Bereich der nuklearen Entsorgungsforschung stellt einen wichtigen Beitrag zum Kompetenzerhalt in Deutschland dar.

Abstract

A disposal concept for radioactively contaminated mercury from the decommissioning of nuclear facilities was developed in the framework of the joint project “PROcess of radioactive MErcury Treatment under EU Safety-standards” (PROMETEUS), funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under grant agreement numbers 15S9266A-B.

The contaminated mercury wastes from the decommissioning of nuclear facilities in Jülich were inventoried and a selection of samples was characterised radiologically. A characterisation concept was therefore developed for radioactively contaminated mercury wastes and different decontamination techniques for mercury were tested. The radioactive residues could be easily removed by different techniques and the elemental mercury thus be decontaminated. A clearance concept was developed to release the decontaminated mercury into re-use or conventional hazardous waste disposal. Therefore, a gamma-spectrometric measurement setup was built and the general feasibility of a decontamination procedure followed by the clearance of mercury was demonstrated on real mercury waste quotas. Treatment options were examined for the radioactive, mercury-containing residues that include the encapsulation in a waste matrix and examination of the stability of these waste forms. The suitability of the highly insoluble mercury sulphide as waste form could be demonstrated in leaching experiments.

The promotion of young scientists was an important focus of this project and as such, several university students, a doctoral student and a post-doctoral researcher were supported within the project. Their education within nuclear waste management research is an important contribution to sustaining this competence in Germany.

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangsbasis des Projekts	7
1.1	Aufgabenstellung	7
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	8
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	8
1.4	Stand von Wissenschaft und Technik.....	9
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	10
2	Ergebnisse des Projekts	11
2.1	Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses.....	11
2.1.1	AP-1 Codierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ) & AP-2 Inventarisierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ).....	11
2.1.2	AP-3 Erhebung nationaler und internationaler Abfallkontingente (AiNT)	16
2.1.3	AP-4 Charakterisierung der Abfallkontingente (FZJ & AiNT).....	20
2.1.4	AP-5 Experimentelle Untersuchungen für das physikalische oder chemische Konversionsverfahren (FZJ).....	24
2.1.5	AP-6 Vergleich, Bewertung und Auswahl von Dekontaminationsverfahren (FZJ & AiNT).....	26
2.1.6	AP-7 Anwendung und Optimierung der Dekontaminationsverfahren (FZJ) & AP-8 Konzipierung und Entwicklung des Freigabemessverfahrens (FZJ & AiNT).....	34
2.1.7	AP-9 Ablaufplanung Freigabeverfahren (AiNT).....	48
2.1.8	AP-10 Konventionelle Entsorgung (AiNT).....	49
2.1.9	AP-11 Konditionierungskonzept inklusive Ablaufplanung für die avisierte Qualifizierung (AiNT).....	52
2.1.10	AP-12 Immobilisierung in einer Matrix (FZJ).....	54
2.1.11	AP-13 Verpackungskonzept für endlagergerechte Abfallprodukte (AiNT).....	61
2.2	Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Verwendungsnachweises.....	64
2.3	Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	65
2.4	Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	65
2.5	Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	66
2.6	Veröffentlichungen	66
2.6.1	Abschluss- und Doktorarbeiten.....	66
2.6.2	Konferenzbeiträge.....	67
2.6.3	Sonstige Veröffentlichungen	68
3	Literatur	69

Abkürzungsverzeichnis

AiNT	Aachen Institute for Nuclear Training GmbH
AP	Arbeitspaket
ASTM	American Society for Testing and Materials
AtEV	Atomrechtliche Entsorgungsverordnung
AVR	Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH
AVV	Abfallverzeichnis-Verordnung
BET	Brunauer Emmet Teller Verfahren
BGE	Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
BRD	Bundesrepublik Deutschland
CMPO	Octyl(Phenyl)- <i>N,N</i> -diisobutylcarbamoylmethylphosphinoxid
COSY	Cooler Synchrotron
DIN	Deutsche Institut für Normung e.V.
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Europäische Gemeinschaft
ESS	European Spallation Source
EU	Europäische Union
EVU	Energieversorgungsunternehmen
EWN	Entsorgungswerk für Nuklearanlagen GmbH
FAP	Freigabeablaufplan
FH	Fachhochschule
FRM	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GMR	Gesellschaft für Metallrecycling mbH
GNS	Gesellschaft für Nuklear-Service mbH
HDB	Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe
HPGe	High Purity Germanium
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IEK-6	Institut für Energie- und Klimaforschung, Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit

IKP	Institut für Kernphysik
ISO	Internationale Organisation für Normung
JEN	Jülicher Entsorgungsgesellschaft für Nuklearanlagen mbH
JESSICA	Juelich Experimental Spallation Target Set-up In COSY Area
KKW	Kernkraftwerk
KONTEC	Internationales Symposium „Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle“
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
KTE	Kerntechnische Entsorgung Karlsruhe GmbH
LSC	Liquid Scintillation Counting
MARC	International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry
MCNP	Monte Carlo N-Particle Code
MUG	Mercury User Group
NDA	Nuclear Decommissioning Authority
NORM	Naturally Occurring Radioactive Material
PE	Polyethylen
PROMETEUS	Process of Radioactive Mercury Treatment Under EU Safety-Standards
RadChem	Radiochemical Conference
RCA	Radiochemische Analytik bei Betrieb und Rückbau kerntechnischer Anlagen, der Deklaration von Abfällen und im Strahlenschutz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RWE	Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG
RWM	Radioactive Waste Management
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
StrlSchV	Strahlenschutzverordnung
TBP	Tributylphosphat
TRU	Transurane
TU	Technische Universität
UK	United Kingdom
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
WM	Waste Management
XRD	X-ray diffraction

1 Ausgangsbasis des Projekts

1.1 Aufgabenstellung

Projektziel war die Ausarbeitung eines Entsorgungskonzeptes für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen. In Deutschland gibt es derzeit keinen geeigneten Entsorgungspfad und kein Entsorgungskonzept für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber.

Problematisch bei der Entsorgung von Quecksilber sind vor allem die hohe Chemotoxizität und Mobilität von Quecksilber und fast allen Quecksilberverbindungen sowie der flüssige Aggregatzustand von elementarem Quecksilber. Insbesondere organische Quecksilberverbindungen sind hochtoxisch, sehr flüchtig und können durch Mikroorganismen aus anorganischen Quecksilberverbindungen gebildet werden. Aufgrund dieser hohen chemischen Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen ist die Gesamtmenge für wasserlösliche Quecksilberverbindungen in der gehobenen wasserrechtlichen Genehmigung für Schacht Konrad auf 43,7 kg begrenzt. Theoretisch können elementares Quecksilber sowie Quecksilbersulfid in unbegrenzter Menge in Schacht Konrad eingelagert werden, die übrigen (als wasserlöslich definierten) Quecksilberverbindungen sind in der maximal einzulagernden Menge jedoch begrenzt. In jedem Fall muss Quecksilber jedoch gemäß den Annahmebedingungen von Schacht Konrad vor einer Endlagerung verfestigt werden, da es bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt und in der Form nicht endgelagert werden darf.

Weitere Herausforderungen insbesondere bei radioaktiv kontaminiertem Quecksilber sind die Inhomogenität der Abfälle sowie die hohe Dichte von Quecksilber, die zu einer hohen Selbstabsorption führen, was radiologische Messungen dieses Materials erschwert.

In dem vorliegenden Projekt wurde auf wissenschaftlicher Basis ein Entsorgungskonzept erarbeitet, das eine Dekontamination von Quecksilber mit anschließender Freigabe zur Weiterverwendung oder konventionellen Entsorgung des Quecksilbers vorsieht. Dazu wurde zunächst die Art und Höhe der Kontamination festgestellt und eine Aktivierung des Quecksilbers ausgeschlossen. Die Durchführbarkeit dieses Konzeptes wurde an realen Quecksilberabfällen aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen in Jülich demonstriert.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Beim Rückbau der Jülicher Chemiezellen sind etwa 600 kg radioaktiv kontaminierte Quecksilberabfälle angefallen, für die derzeit kein gesicherter Entsorgungspfad besteht. Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte eine wissenschaftliche Grundlage für einen solchen Entsorgungspfad erarbeitet werden. Die Abfälle befinden sich derzeit im Besitz der JEN Jülicher Entsorgungsgesellschaft für Nuklearanlagen mbH.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Am Vorhaben 15S9266 waren zwei Projektpartner beteiligt:

- Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ), Institut für Energie- und Klimaforschung, Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6); Teilprojekt 15S9266A
- Aachen Institute for Nuclear Training GmbH (AiNT); Teilprojekt 15S9266B

Das Vorhaben wurde am 01.06.2016 begonnen. Nach der planmäßigen Laufzeit von drei Jahren wurde von beiden Projektpartnern eine kostenneutrale Verlängerung um drei Monate beantragt. Das Vorhaben wurde somit am 31.08.2019 beendet.

Das Projekt gliederte sich in 13 Arbeitspakete:

- AP-1 Codierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ)
- AP-2 Inventarisierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ)
- AP-3 Erhebung nationaler und internationaler Abfallkontingente (AiNT)
- AP-4 Charakterisierung der Abfallkontingente (FZJ & AiNT)
- AP-5 Experimentelle Untersuchungen für das physikalische oder chemische Konversionsverfahren (FZJ)
- AP-6 Vergleich, Bewertung und Auswahl von Dekontaminationsverfahren (FZJ & AiNT)
- AP-7 Anwendung und Optimierung der Dekontaminationsverfahren (FZJ)
- AP-8 Konzipierung und Entwicklung des Freigabemessverfahrens (FZJ & AiNT)
- AP-9 Ablaufplanung Freigabeverfahren (AiNT)
- AP-10 Konventionelle Entsorgung (AiNT)
- AP-11 Konditionierungskonzept inklusive Ablaufplanung für die avisierte Qualifizierung (AiNT)
- AP-12 Immobilisierung in einer Matrix (FZJ)
- AP-13 Verpackungskonzept für endlagergerechte Abfallprodukte (AiNT)

1.4 Stand von Wissenschaft und Technik

Derzeit gibt es in Deutschland keinen geeigneten Entsorgungspfad und kein Entsorgungskonzept für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber. Die genaue Menge an quecksilberhaltigen Abfällen aus kerntechnischen Anlagen ist nicht bekannt und eine qualifizierte Behandlungsmethode nach dem derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik liegt derzeit noch nicht vor. Grundsätzlich sind Reinigungsverfahren für (konventionell, nicht radioaktiv) kontaminiertes Quecksilber bekannt und werden auch im großtechnischen Maßstab eingesetzt. Eine Dekontamination und anschließende Freigabe des elementaren Quecksilbers würde eine deutliche Reduzierung der Menge an Quecksilber bedeuten, die in ein nukleares Endlager verbracht werden müsste. Derzeit existiert jedoch kein qualifiziertes Freigabeverfahren für Quecksilber. Für die avisierte uneingeschränkte oder spezifische Freigabe von Quecksilber in flüssiger Form gemäß §§ 35-36 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) müssen zunächst geeignete abgeleitete Freigabewerte für Quecksilber definiert werden, da die Freigabewerte der StrlSchV Anlage 4 Tabelle 1 Spalte 3 oder Spalte 8 nur für feste Stoffe, Bauschutt sowie Öle und ölhaltige Flüssigkeiten, organische Lösungs- und Kühlmittel gelten. Die referenzierten Freigabewerte sind nur zulässig, wenn das Quecksilber vorab in eine feste Form überführt wird, z. B. Quecksilbersulfid. Feste Quecksilberverbindungen können jedoch nur mit einem erheblichen Mehraufwand dekontaminiert werden. Aus diesem Grund ist es zielführend, zunächst das Quecksilber in seiner flüssigen Form zu belassen und solange zu dekontaminieren, bis eine Freigabe möglich ist. Dieser Nachweis sollte mittels Kontrollmessungen erfolgen, bevor ein Konversionsverfahren zur Verfestigung durchgeführt wird. Bei Einhaltung der abgeleiteten Freigabewerte für flüssiges Quecksilber werden nach Verfestigung die Freigabewerte gemäß StrlSchV unterschritten. Hierzu muss bei Ableitung der Freigabewerte die Massenzunahme und Dichteverringerung berücksichtigt werden.

Bei größeren Reststoffmengen quecksilberhaltiger Abfälle ist es empfehlenswert, dass der Ablieferungspflichtige ein Freigabeverfahren im Einzelfall gemäß § 37 StrlSchV beantragt und für den Entsorgungspfad spezifische Freigabewerte herleitet.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine enge Zusammenarbeit ergab sich insbesondere mit der JEN Jülicher Entsorgungsgesellschaft für Nuklearanlagen mbH (Teil der EWN Gruppe), der derzeitigen Eigentümerin der kontaminierten Quecksilberabfälle in Jülich. Hier entwickelte sich im Rahmen des Vorhabens ein reger Wissens- und Erfahrungsaustausch. Von der JEN wurden Quecksilberproben bereitgestellt, die am IEK-6 untersucht wurden. Außerdem erfolgte ein Austausch mit der Kerntechnischen Entsorgung Karlsruhe (KTE) GmbH, welche ebenfalls radioaktive Quecksilberabfälle in Ihrem Besitz hat. Sowohl mit der JEN GmbH als auch mit der KTE GmbH wurden mehrere Meetings und Workshops innerhalb der Projektlaufzeit zum fachlichen Austausch durchgeführt. Beispielsweise fand am 12. März 2019 das “1st Mercury User Group (MUG) Meeting” in Karlsruhe statt.

2 Ergebnisse des Projekts

2.1 Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

Dieser Abschlussbericht enthält die wichtigsten Projektergebnisse. Weitere Details zu den einzelnen Themen liefern die unter Kapitel 2.6 aufgeführten Veröffentlichungen.

2.1.1 AP-1 Codierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ) & AP-2 Inventarisierung der Abfallkontingente in Jülich (FZJ)

Die Abfallkontingente an kontaminiertem Quecksilber befinden sich derzeit im Besitz der JEN Jülicher Entsorgungsgesellschaft für Nuklearanlagen mbH. Das Quecksilber stammt aus dem Rückbau von Heißen Zellen („Chemiezellen“) der JEN (ehemals Forschungszentrum Jülich GmbH), in denen es als Dichtungsmaterial eingesetzt wurde. Es ist daher mit verschiedenen Radionukliden kontaminiert. Im Zuge des Rückbaus der Chemiezellen wurde das Quecksilber abgesaugt (Abbildung 1), in einzelnen 1 L PE-Flaschen gesammelt (Abbildung 2) und wird derzeit bei der JEN aufbewahrt.

Innerhalb des Projekts wurden die vorhandenen Quecksilberproben inventarisiert und alle verfügbaren Informationen zu den Proben zusammengestellt. Die Kontaktdosisleistung jeder Probe wurde von 4 verschiedenen Seiten (0° , 90° , 180° , 270°), von der Ober- und Unterseite sowie aus 1 m Entfernung gemessen, um eine erste Orientierung über das Ausmaß der radioaktiven Kontamination zu erhalten.



Abbildung 1. Links: Absaugen des Quecksilbers beim Rückbau der Chemiezellen in Jülich. Rechts: Nahaufnahme von Quecksilberresten aus den Chemiezellen in Jülich.



Abbildung 2. Radioaktiv kontaminierte Quecksilberabfälle in Jülich.

Dabei wurde bereits festgestellt, dass die Proben sehr inhomogen sind und in den meisten Fällen wurde die höchste Dosisleistung an der Oberseite der Proben gemessen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Kontaminationen innerhalb der Quecksilbermatrix nicht gelöst sind und aufgrund der geringeren spezifischen Dichte in der Quecksilbermatrix aufschwimmen. Die maximal gemessene Kontaktdosisleistung betrug $475 \mu\text{S/h}$.

Insgesamt befinden sich bei der JEN etwa 600 kg Quecksilber aus den Chemiezellen in PE-Behältern. Zusätzlich befinden sich dort weitere Hg-haltige Abfälle in Form von Schutzanzügen, Wischtüchern, etc. mit quecksilberhaltigen Anhaftungen. Der formale Nuklidvektor dieses kontaminierten Quecksilbers aus Jülich ist aus dem Nuklidvektor des Entnahmeortes abgeleitet und in Tabelle 1 angegeben. Das tatsächliche Radionuklidinventar der Quecksilberproben wurde im Rahmen der radiologischen Charakterisierung genauer bestimmt (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Tabelle 1. Nuklidvektor der Quecksilberabfälle aus den Chemiezellen in Jülich.

Nuklid	Anteil
¹³⁷⁺ Cs	58,91%
⁹⁰⁺ Sr	36,93%
¹⁵⁴ Eu	0,22%
²⁴¹ Am	2,90%
²⁴³⁺ Am	0,10%
²³⁹ Pu	0,84%
²³⁸ Pu	0,10%
²⁴⁴ Cm	0,00%

Zusätzlich zu den radioaktiv kontaminierten Quecksilberabfällen aus den ehemaligen Chemiezellen befindet sich in Jülich ein Quecksilber-Spallationstarget mit 35 L (etwa 470 kg) flüssigem Quecksilber (Abbildung 3 und Abbildung 4). Das Spallationstarget wurde am Institut für Kernphysik (IKP) der Forschungszentrum Jülich GmbH am dortigen Teilchenbeschleuniger „COoler SYnchrotron“ (COSY) errichtet. Diese sogenannte JESSICA-Anlage (Juelich Experimental Spallation Target Set-up In COSY Area) fungierte als Prototyp für die geplante Europäische Spallationsquelle ESS.^[1-2] Experimente begleitet durch kernphysikalische Simulationen und Berechnungen haben gezeigt, dass in solchen Spallationstargets verschiedene Aktivierungsreaktionen stattfinden und diverse Aktivierungsprodukte entstehen, unter anderem auch radioaktive Quecksilberisotope wie das langlebigste Hg-Isotop ¹⁹⁴Hg (Halbwertszeit 444 Jahre).^[3-5]



Abbildung 3. JESSICA-Anlage am IKP in Jülich.

An dem Quecksilbertarget wurden an verschiedenen Stellen von außen radiologische Messungen mithilfe eines identiFINDERs sowie über eine längere Zeitspanne von 24 h bzw. 72 h mithilfe eines HPGe-Detektors (Abbildung 4) durchgeführt. Bei der Auswertung der akquirierten Gammaskpektren wurde die detektierte Gamma-Strahlung energieaufgelöst betrachtet und die Zählraten nachweisbarer Radionuklide bestimmt. Hierbei konnten keine Radionuklide oberhalb des natürlichen Untergrundes nachgewiesen werden. Von Interesse wäre eine radiologische Untersuchung von Proben aus diesem Quecksilbertarget. Da es sich um ein abgeschlossenes System handelt, das teilweise noch verwendet wird, war es jedoch nicht möglich zum Zwecke einer weiteren Analytik Proben zu nehmen.



Abbildung 4. Radiologische Messungen von außen am Quecksilbertarget der JESSICA-Anlage. Oben: Messung mithilfe eines identiFINDERs. Unten: Messung mithilfe eines HPGe-Detektors.

2.1.2 AP-3 Erhebung nationaler und internationaler Abfallkontingente (AiNT)

Seitens AiNT wurden im Arbeitspaket AP-3 Ablieferungspflichtige von radioaktiven Abfällen kontaktiert, um deren Inventare zu erfassen und sie über das Projekt PROMETEUS zu informieren. Den Ablieferungspflichtigen wurde das schriftliche Angebot unterbreitet, dass wenn sie ihre quecksilberhaltigen Reststoffe spezifizieren, sie kostenneutral über Ergebnisse des öffentlich geförderten Projektes informiert werden. Die Zielstellung der nationalen und internationalen Erhebung war es, mehr Informationen über die quecksilberhaltigen Abfallinventare zu erhalten. Zur Erstinformation wurde für die Kontaktaufnahme ein Steckbrief erstellt, der unter der Web-Adresse <https://www.nuclear-training.de/forschungsprojekte-details/prometeus.html> einsehbar ist. Die Rückmeldungen zu den vorhandenen Quecksilberkontingenten wurden in einer Datenbank aufgenommen und die Spezifikationen der Reststoffe wurden als Randbedingungen für das Verbundprojekt berücksichtigt, um ein möglichst abdeckendes Konzept für die Charakterisierung und anschließende Entsorgung zu erarbeiten.

Innerhalb der BRD wurden 42 Institutionen kontaktiert. Grundlage hierfür war das „Verzeichnis radioaktiver Abfälle“ (Bestand zum 31. Dezember 2014) des BMUB, das 59 Ablieferungspflichtige listet. Nicht berücksichtigt wurden bei der Kontaktaufnahme doppelte Nennungen, z. B. AVR GmbH, GNS mbH und FZJ GmbH in Jülich, anstelle dieser wurde die JEN mbH kontaktiert. Die Abfrage der Quecksilberkontingente der Kernkraftwerke Greifswald, Biblis, Gundremmingen, Obrigheim und Brunsbüttel erfolgte im Rahmen der direkten Kontaktaufnahme an die Zentrale der Betreiber, da seitens der EVUs abdeckende Aussagen für mehrere kerntechnische Anlagen getroffen wurden. So gab es beispielsweise seitens der RWE Power AG die Information, dass nur im KKW Emsland quecksilberhaltige Kontingente vorhanden sind. National wurde ebenfalls das Transportbehälterlager Ahaus nicht kontaktiert, da es ausschließlich über Abfälle mit nicht-vernachlässigbarer Wärmeentwicklung (Brennelemente) verfügt. Die Landessammelstellen der Bundesländer wurden ausnahmslos kontaktiert.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sind für die Erhebung der Abfallkontingente ebenfalls 60 Institutionen im europäischen Ausland angeschrieben und informiert worden. Hierzu zählen Energieversorgungsunternehmen, Forschungseinrichtungen und Behörden.

Sofern Rückfragen bzgl. der Erhebung erfolgten wurden diese ausführlich mitunter telefonisch erörtert. Darüber hinaus erfolgten mehrere persönliche Gespräche im Rahmen von Fachkonferenzen, Meetings und Workshops. Von den kontaktierten Ablieferungspflichtigen erhielten wir national 15 Rückmeldungen sowie vier Antworten aus dem europäischen Ausland. Von diesen

19 Rückmeldungen waren fünf positiv, d. h. in fünf Fällen ist (bisher) bekannt, dass die kerntechnische Anlage über radioaktives Quecksilber bzw. quecksilberhaltige Reststoffe verfügt. Von diesen fünf kerntechnischen Anlagen befinden sich vier innerhalb Deutschlands und eine in Großbritannien. Der Kontakt zu den fünf Eigentümern der quecksilberhaltigen Reststoffe wurde intensiviert und es wurde um genauere Spezifikation gebeten, um bei dem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben abfallspezifische Besonderheiten einzelner Verursacher bzw. Eigentümer berücksichtigen zu können. Die angefragte Spezifikation der quecksilberhaltigen Reststoffe bezog sich auf die radiologische Charakterisierung (Ortsdosisleistung, Nuklidvektor), die stoffliche Zusammensetzung und die Verpackung der Reststoffe.

Ein Grund, wieso aus der Erhebung eine nur geringe Anzahl von Rückmeldungen resultierte, könnte vor allem der sein, dass Ablieferungspflichtige nicht wissen, welche Quecksilbermassen sich in ihrem Abfallkontingent befinden und in welcher chemischen Verbindung das Quecksilber vorliegt. Die meisten von ihnen haben ihre Altabfälle noch nicht analysiert und kein Konzept zur Entsorgung von Altabfällen entwickelt. Infolgedessen wird ein größerer Umfang an radioaktiven Quecksilber- oder quecksilberhaltigen Abfallkontingenten innerhalb der BRD und der EU erwartet, als anhand der Rückmeldungen abgeschätzt wurde.

Die seitens der Ablieferungspflichtigen übermittelten Spezifikationen sind sehr rudimentär und genügen bei weitem nicht für eine endlagergerechte Abfalldokumentation. Die Erhebung hat offengelegt, dass die wenigsten radioaktiven Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung gemäß den Annahmebedingungen für das Endlager Schacht Konrad verpackt und dokumentiert sind; teilweise fehlen genaue Angaben zum Inhalt. Insbesondere die radiologische und stoffliche Beschreibung von Altabfällen ist oft unzureichend, um diese Abfälle für die Endlagerung zu qualifizieren. Zur gleichen Erkenntnis kommt die Stellungnahme der Entsorgungskommission „Stand der Vorbereitungen hinsichtlich der Bereitstellung radioaktiver Abfallgebinde für das Endlager Konrad“ vom 02.07.2017, welche aufführt, dass „Ein erheblicher Teil der Daten zu den vorhandenen radioaktiven Rohabfällen, Abfallprodukten und Abfallgebinden für eine konkrete Planung der Endlagerung in Konrad nicht direkt zu verwerten ist. Es sind sowohl für die radiologischen Daten als auch für die stofflichen Daten erhebliche Anstrengungen zur Überprüfung, Vervollständigung und zur Pflege erforderlich.“ Bislang erfolgen diese ausstehende Datenerhebung und Überprüfung zur vollständigen endlagergerechten Charakterisierung meist durch eine aufwendige Öffnung der Fässer und anschließende Analyse

des Inhalts. Dieses Vorgehen bedingt stets eine Neuverpackung der Abfälle und verursacht Sekundärabfälle. Die Weiterentwicklung von zerstörungsfreien Messverfahren wird hier eindeutig seitens der Verbundpartner empfohlen. Nachfolgend werden die fünf Ablieferungspflichtigen mit quecksilberhaltigen Reststoffen aufgeführt, die an AiNT Spezifikationen übermittelt haben.

Landessammelstelle Niedersachsen

Es werden quecksilberhaltige radioaktive Abfälle in einem Kontingent von 3.800 Fässern erwartet, aber es gibt keine detaillierteren Informationen zur radiologischen Charakterisierung und zur stofflichen Zusammensetzung. Die Konditionierung und Nachqualifizierung der Abfälle der Landessammelstelle Niedersachsen erfolgt durch den Auftragnehmer GNS mbH und beginnt im Frühjahr 2020.

TU München-FRM2

Es sind ca. 20 L quecksilberhaltiger radioaktiver Abfälle vorhanden, welche radiologisch charakterisiert sind. Diese Abfälle entstammen der D₂O-Analyse und weisen eine hohe Tritium-Aktivität auf. Es existiert kein Konzept für eine endlagergerechte Konditionierung und Verpackung.

RWE Power AG – Kernkraftwerk Emsland

Von der RWE Power AG erhielten wir die Rückmeldung, dass im Kernkraftwerk Emsland quecksilberhaltige radioaktive Abfälle vorhanden sind. Es existiert kein Konzept für eine endlagergerechte Konditionierung und Verpackung.

WAK GmbH-HDB

Es sind quecksilberhaltige radioaktive Reststoffe vorhanden. Eine radiologische Beschreibung bzw. eine endlagergerechte Aktivitätsdeklaration existierten nicht. Aufgrund der Herkunft und ersten Messungen wäre nach derzeitigem Stand für 5 Reststoffkontingente (ca. 280 kg) eine Freigabe denkbar. Die quecksilberhaltigen radioaktiven Reststoffe stammen von diversen Ablieferungspflichtigen bzw. aus verschiedenen Abfallströmen und es handelt sich größtenteils

um Altabfälle. Es existiert kein ablaufplangestütztes Entsorgungs- oder Charakterisierungskonzept. Die HDB besitzt an Absorbermaterial (MercurisorbTM: 40-60% SiO₂, 10-25% AgNO₃) gebundenes Quecksilber, welches in dieser Form wasserlöslich ist. Zur Beseitigung wird derzeit erwägt, dieses Quecksilber abzutrennen und in eine inerte Form zu überführen.

Spezifikationen der 23 quecksilberhaltigen Kontingente der HDB:

- Gesamtmasse insgesamt: 344,1 kg
- Einzelmassen: 0,9 kg bis 190 kg
- Stoffliche Deklaration: (Angaben stammen von dem jeweiligen Abgeber)
 - HgS/Sand 190 kg
 - Quecksilber + Ecoperl 38,6 kg
 - Metallisches Quecksilber 30 kg
 - Hg gebunden in MercurisorbTM 20 kg
 - Hg mit Zellstoff 3 kg
 - Thermometer 1 kg
 - diverse Massenangaben Quecksilber teilweise mit Zellstoff in Kautexflasche

UK Nuclear Decommissioning Authority (NDA)

Die nationale Behörde für die Stilllegung kerntechnischer Anlagen des Vereinigten Königreiches hat eine positive Rückmeldung bei der Erhebung gegeben. Hierin erklärt ein Mitarbeiter, Leiter des Programms „Higher Activity Waste“ der Abteilung RWM (Radioactive Waste Management), dass die NDA strategische Optionen für die Behandlung von problematischen Abfällen sondiert. Im Zuge dessen wird durch die NDA eine regelmäßige Inventur aller radioaktiven Abfälle vorgenommen. Radioaktives Quecksilber und quecksilberhaltige radioaktive Abfälle sind in diesem Inventar vorhanden. Die NDA ist an einem fachlichen Austausch der Verbundpartner und den Ergebnissen des Projektes interessiert.

2.1.3 AP-4 Charakterisierung der Abfallkontingente (FZJ & AiNT)

Im Rahmen des Projekts wurden 4 Quecksilberproben (1 L-PE-Flaschen) in die Labore des IEK-6 transportiert und genauer untersucht (Tabelle 2).

In allen untersuchten Proben befanden sich die radioaktiven Verunreinigungen in einer von Quecksilber getrennt vorliegenden Phase, größtenteils aufschwimmend auf dem Quecksilber. Die auf dem Quecksilber aufschwimmende Phase war sehr inhomogen. In drei der vier Proben bestand diese Phase aus inhomogenen öligen Rückständen mit verschiedenen darin befindlichen Feststoffen. In einer Probe schwammen auf dem Quecksilber lediglich Feststoffe (Amalgame) auf. Die radioaktiven Verunreinigungen befanden sich fast ausschließlich in dieser separaten Phase. Daher konnte durch eine mechanische Abtrennung bereits der größte Teil der radioaktiven Kontaminationen entfernt werden (dies wird in Kapitel 2.1.6 detaillierter beschrieben). Das Quecksilber und die Verunreinigungen wurden daher zunächst mechanisch voneinander getrennt und dann separat untersucht.

Tabelle 2. Übersicht über untersuchte Quecksilberproben aus den Chemiezellen in Jülich.

Probe	Masse (kg)	Probenbeschreibung
18	2,68	Flüssiges Hg mit aufschwimmenden Feststoffen
20	11,16	Flüssiges Hg mit aufschwimmendem Öl und Feststoffen
27	9,16	Flüssiges Hg mit aufschwimmendem Öl und Feststoffen
31	2,91	Flüssiges Hg mit aufschwimmendem Öl und Feststoffen



Abbildung 5. Untersuchte radioaktiv kontaminierte Quecksilberproben aus Jülich.

Die radiologische Charakterisierung sowohl des Quecksilbers als auch der Rückstände erfolgte, indem zunächst einige möglichst repräsentative Aliquote entnommen wurden. Beim Quecksilber wurden Proben aus der Mitte der flüssigen Quecksilberphase und von der Oberfläche des Materials entnommen.

Die Aliquoten wurden mittels Gammaskpektrometrie, Flüssigszintillationszählung (Liquid Scintillation Counting, LSC) und Alphaspektrometrie radiologisch charakterisiert. Für die radiologische Charakterisierung wurde eine Methode zur radiochemischen Auftrennung entwickelt. Im Wesentlichen ist die Auftrennung in drei verschiedene Fraktionen notwendig, da vor allem Quecksilber wegen seiner starken Abschirmwirkung die Charakterisierung der Alpha-Strahler stört. Daher wurden Cäsium (^{137}Cs), Strontium (^{90}Sr) und Quecksilber in der ersten Fraktion gesammelt. Americium, Europium und Curium wurden anschließend abgetrennt, und zuletzt Plutonium. Die Signale einiger Americium- und Plutonium-Isotope überlagern sich in der Alphaspektrometrie und sind daher nicht klar voneinander zu trennen.

Für dieses Trennverfahren mittels Extraktionschromatographie wurden die quecksilberhaltigen Proben in gelöster Form auf eine Chromatographie-Säule gegeben. Diese Säule ist mit einem Harz gefüllt, welches mit bestimmten Extraktionsmitteln imprägniert ist. Das Lösungsmittel mit der Probe läuft durch die Säule hindurch und dabei werden durch Wechselwirkung mit den Extraktionsmitteln, abhängig von den eingestellten Bedingungen (z.B. dem Lösungsmittel), bestimmte Radionuklide am Säulenmaterial adsorbiert und damit zurückgehalten, während andere Radionuklide mit dem Lösungsmittel aus der Säule eluiert werden. Anschließend können durch die Änderung der eingestellten Bedingungen (z.B. Aufgabe anderer Lösungsmittel) selektiv die adsorbierten Radionuklide gelöst und so nach Elution aus der Säule in einzelnen Fraktionen aufgefangen werden.

Für diese Trennung in verschiedene Fraktionen wurden TRU-Säulen der Firma Triskem eingesetzt und die Versuchsbedingungen optimiert, um eine möglichst quantitative Trennung zu erreichen. Als Extraktionsmittel wurden hierbei Tributylphosphat (TBP) und Octyl(Phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylemethylphosphinoxid (CMPO) verwendet. Bei der optimierten Trennmethode wurde die Säule zunächst mit 5 mL 4-molarer Salpetersäure konditioniert und dann die gelöste Probe in 4-molarer Salpetersäure auf die Säule gegeben. Anschließend wurden nacheinander 5 mL 4-molarer Salpetersäure, 10 mL 4-molarer Salzsäure und 10 mL 0.1-molarer Oxalsäure auf die Säule gegeben und anschließend in einzelnen Fraktionen aufgefangen und analysiert. Der Quecksilbergehalt wurde mittels ICP-MS ermittelt, die Radionuklide mittels Alpha- und Gammaskpektrometrie und LSC analysiert.

Die Ergebnisse einer solchen Auftrennung sind in Abbildung 6 dargestellt. In den ersten Fraktionen waren Cs, Sr und Hg enthalten. Mit dieser Methode konnten mehr als 99% des Quecksilbers abgetrennt werden. Anschließend wurden Eu, Am und Cm eluiert und zum Schluss erst in einer separaten Fraktion das Plutonium. Mit dieser optimierten Trennmethode konnten damit erfolgreich die o.g. Elemente voneinander getrennt und quantifiziert werden.

In diesem Projekt wurden die flüssige Quecksilberphase und die darauf aufschwimmenden quecksilberhaltigen Rückstände separat voneinander untersucht. In den meisten Aliquoten, die aus dem elementaren Quecksilber entnommen und analysiert wurden, konnten keine Radionuklide nachgewiesen werden. In einzelnen Quecksilberproben wurden Radionuklide, vor allem Spuren von ^{137}Cs , hauptsächlich an der Flüssigkeitsoberfläche detektiert.

Die radioaktiven Kontaminationen kamen zum allergrößten Teil in den auf dem Quecksilber aufschwimmenden Rückständen (fest und flüssig) vor. Diese Rückstände waren sehr inhomogen. Die radiologische Charakterisierung dieser Rückstände mit der oben beschriebenen Trennmethode wurde exemplarisch an Probe 18 durchgeführt. Da nicht die kompletten Rückstände aufgelöst und analysiert werden konnten, wurden einzelne Aliquote aus verschiedenen Bereichen der Probe entnommen und analysiert. Die Mittelwerte der bestimmten Aktivitäten der einzelnen Radionuklide aus der Charakterisierung der radioaktiven Rückstände von Probe 18 sind in Tabelle 3 gezeigt.

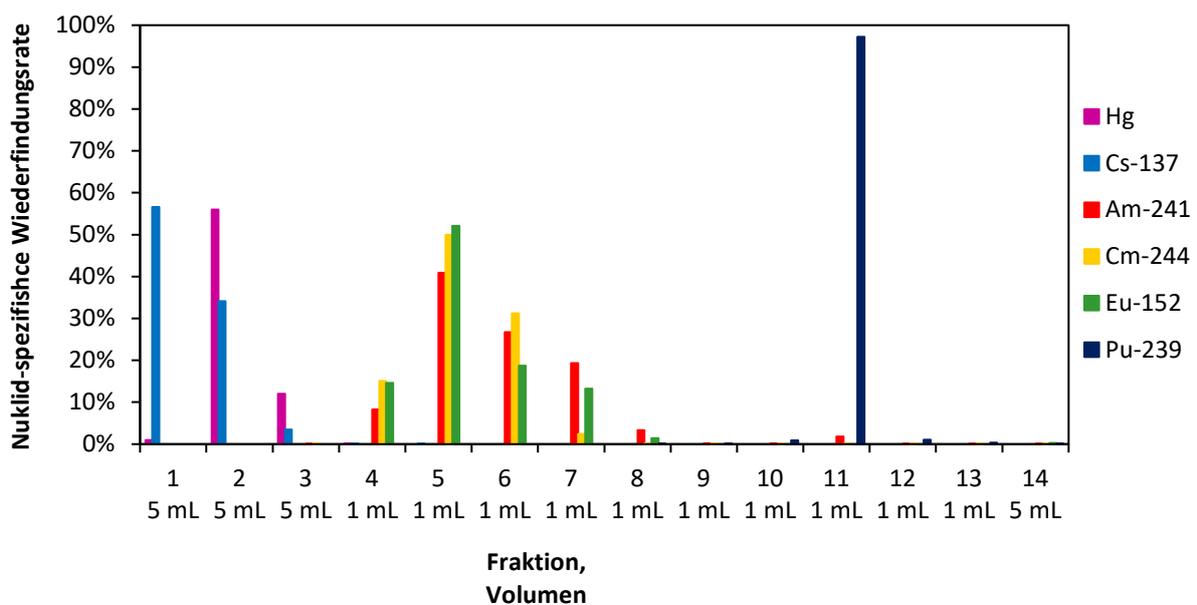


Abbildung 6. Auftrennung von radioaktiv kontaminiertem Quecksilber mittels TRU-Chromatographiesäule.

Die Hauptverunreinigung des Quecksilbers stellt ^{137+}Cs dar (vgl. Tabelle 3). In etwas geringerer Menge, aber einer ähnlichen Größenordnung, tritt ^{90+}Sr in den Abfällen auf. Außerdem wurden geringere Anteile folgender Radionuklide nachgewiesen: ^{154}Eu , ^{241}Am , $^{239/240}\text{Pu}$, ^{244}Cm und ^{242}Cm . Die Angaben aus Tabelle 1 konnten damit zwar teilweise bestätigt werden, vor allem was die Nuklide mit der Hauptaktivität angeht. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Aktivitätsanteile unterschiedlich sind, und im Vergleich mit Tabelle 1 kein ^{243+}Am und ^{238}Pu , dafür aber ^{242}Cm gefunden wurde. Da ^{242}Cm im Endlagerungsverfahren deklarationspflichtig ist wären die Angaben aus Tabelle 1 nicht abdeckend und ein abfallproduktspezifischer Nuklidvektor für diesen Abfallstrom herzuleiten.

Tabelle 3. Gemittelte Aktivitäten von radioaktiven Rückständen aus Hg-Probe 18.

Aktivitäten in kBq/g des Rückstands						
^{137+}Cs	^{90+}Sr	^{154}Eu	^{241}Am	$^{239/240}\text{Pu}$	^{244}Cm	^{242}Cm
50	21	0,1	0,6	0,3	0,5	0,4

Auch in den anderen Quecksilber-Proben konnten keine anderen als die in Tabelle 3 aufgeführten Radionuklide nachgewiesen werden. Die hauptsächliche Aktivität in allen Proben war auf ^{137+}Cs und ^{90+}Sr zurückzuführen. Entscheidend für das weitere Vorgehen in der Entsorgung dieser Quecksilberabfälle war die Tatsache, dass keine radioaktiven Quecksilberisotope nachgewiesen wurden. Im Falle einer Aktivierung von Quecksilber wären die radioaktiven Quecksilberisotope nicht vom übrigen (nicht aktiven) Quecksilber abtrennbar. Von Relevanz wären vor allem die beiden langlebigen Quecksilberisotope ^{194}Hg (Halbwertszeit: 440 Jahre) und ^{203}Hg (Halbwertszeit: 46.6 Tage). Alle anderen Isotope von Quecksilber haben lediglich Halbwertszeiten von einigen Stunden oder kürzer. In den gemessenen Proben wurden nur radioaktive Kontaminationen, nicht jedoch aktiviertes Quecksilber gefunden. Dies war aus der Historie auch so zu erwarten und konnte durch die radiologische Charakterisierung verifiziert werden. Des Weiteren wurde innerhalb des Arbeitspaktes testiert, dass der spezifische Nuklidvektor für die quecksilberhaltigen Reststoffkontingente, der durch die radiologische Charakterisierung hergeleitet wurde, erheblich vom Nuklidvektor abweicht, der aufgrund der Herkunft der Abfälle unterstellt wurde. Es folgt, dass es für die radiologische Charakterisierung und das gesamte Entsorgungskonzept im untersuchten Fall erforderlich wäre einen abfallproduktspezifischen Nuklidvektor herzuleiten.

2.1.4 AP-5 Experimentelle Untersuchungen für das physikalische oder chemische Konversionsverfahren (FZJ)

Es gibt verschiedene großtechnische Verfahren für die Konversion von Quecksilber in Quecksilbersulfid, die auch für die Entsorgung von Quecksilber durchgeführt werden und den aktuellen Stand der Technik darstellen.^[6-10] Da diese Verfahren gut untersucht sind, wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens keine weiteren Konversionsverfahren entwickelt; stattdessen liefert diese Arbeit einen Überblick über die bestehenden Verfahren sowie die Literatur zu dem Thema.

In der Natur kommt Quecksilber hauptsächlich in Form des schwerlöslichen Feststoffs Quecksilbersulfid vor. Dieser kann in drei Modifikationen vorliegen: Cinnabar (rotes Quecksilbersulfid), Metacinnabar (schwarzes Quecksilbersulfid) und Hypercinnabar. Die ersten beiden Minerale kommen in der Natur vor, während Hypercinnabar bei Raumtemperatur instabil ist und keine praktische Relevanz hat. Bei Temperaturen unterhalb von 344 °C ist Cinnabar die stabilste Modifikation von Quecksilbersulfid und Metacinnabar kann sich langsam in Cinnabar umwandeln, während dieser Prozess sich bei Temperaturen oberhalb von 344 °C umkehrt. Beide Minerale treten in der Natur daher häufig nebeneinander auf.^[11-18]

Prozesse zur Umwandlung von Quecksilber in Quecksilbersulfid ergeben je nach vorliegenden Bedingungen Cinnabar oder Metacinnabar als Reaktionsprodukt, wobei Prozesse bei Raumtemperatur größtenteils zunächst das schwarze Metacinnabar ergeben. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionspfade für die Konversion von Quecksilber in Quecksilbersulfid: die Synthese aus den Elementen oder die nasschemische Reaktion einer gelösten Quecksilberverbindung, z.B. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, mit Sulfid.^[6, 11, 17, 19-22]

Im Labormaßstab ist die nasschemische Fällung von Quecksilbersulfid am unkompliziertesten durchzuführen. Hierfür wird elementares Quecksilber zunächst gelöst, beispielsweise in konzentrierter Salpetersäure, sodass es als Hg^{2+} in Lösung vorliegt. Anschließend wird durch Zugabe eines Sulfids (z.B. Na_2S , H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) das schwerlösliche Metacinnabar ausgefällt.^[11, 20] Auch andere Hg(II)-Spezies wie HgO oder HgCl_2 kommen als Ausgangsverbindung infrage. In einem weiteren Schritt kann das ausgefällte Metacinnabar in Cinnabar umgewandelt werden.^[11, 19, 22] Dies kann durch Zugabe einer Polysulfid-Lösung geschehen, die zur Ausfällung des schwerer löslichen Cinnabars führt. Eine andere Variante ist die Herstellung einer übersättigten Metacinnabar-Lösung durch Erhitzen von Metacinnabar in einer zur Auflösung nicht ausreichenden Menge an Lösungsmittel (Na_2S -Lösung), aus welcher dann Cinnabar

ausfällt. Alternativ kann Cinnabar durch Sublimation von Metacinnabar gewonnen werden.^[11, 23-24]

Im technischen Maßstab wird Quecksilbersulfid in der Regel direkt aus den Elementen hergestellt, indem Quecksilber bei erhöhten Temperaturen mit Schwefel umgesetzt wird. Dieses Prinzip wird in verschiedenen großtechnischen Anlagen umgesetzt, so zum Beispiel von der Remondis QR GmbH in Dorsten und bei econ industries, Starnberg.

Eine der ersten großtechnischen Anlagen zur Umwandlung von Quecksilber in Quecksilbersulfid (Cinnabar) wurde von der ehemaligen DELA GmbH (jetzt Remondis QR GmbH) in Dorsten entwickelt und 2007 patentiert.^[6] Elementares Quecksilber mit einer Reinheit von mindestens 99,9%^[25] wird in diesem Prozess mit elementarem Schwefel oder einer Schwefelverbindung (und unter Umständen weiteren, nicht näher spezifizierten Zusätzen) vermischt und bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion gebracht. Die Reaktion läuft bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Schwefelkomponente sowie unter Sauerstoffausschluss ab, um die Bildung von SO₂ zu verhindern. Die bevorzugten Prozessparameter sind eine Temperatur von 320 °C bei einem Druck von 0,9 bar. Es wird ein leichter Schwefelüberschuss eingesetzt, vorzugsweise ein stöchiometrisches Verhältnis von Hg zu S von 1 : 1,3. Mit diesem Verfahren können nach Angaben von Remondis pro Durchgang bis zu 10.000 L (135 t) Quecksilber in rotes Quecksilbersulfid (Cinnabar) umgewandelt werden.^[6-7, 26]

Eine mobile Anlage zur Herstellung von rotem Quecksilbersulfid aus elementarem Quecksilber wurde 2018 von econ industries, Starnberg, entworfen. Auch hier wird Quecksilber bei erhöhten Temperaturen unter Sauerstoffausschluss mit Schwefel umgesetzt. Mindestens 4 t Quecksilber pro Tag können so zu Cinnabar umgesetzt werden.^[10, 27]

Die Gesellschaft für Metallrecycling mbH (GMR) hat im Jahr 2010 ebenfalls ein Patent angemeldet, das einen Prozess zur Konversion von Quecksilber in Quecksilbersulfid beschreibt.^[9] In einem weiteren Patent von 2012 wird eine konkrete großtechnische Anlage für diesen Prozess spezifiziert.^[8] Im Gegensatz zu beiden anderen Verfahren wird als Produkt hier Metacinnabar erhalten. Elementares Quecksilber und Schwefel werden dafür in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1,1 bei Temperaturen von 120-150 °C für etwa 60 Minuten vermischt. Die Reaktion von Quecksilber und Schwefel soll hier als Flüssig-Flüssig-Reaktion in einem Gegenstrom-Reaktor ablaufen. Die Zugabe von Na₂CO₃ soll dabei die Bildung von H₂S verhindern. Auch hier soll die Umwandlung von mehreren Tonnen Quecksilber pro Tag möglich sein.

2.1.5 AP-6 Vergleich, Bewertung und Auswahl von Dekontaminationsverfahren (FZJ & AiNT)

2.1.5.1 Auswahl möglicher Dekontaminationsverfahren

Die im Folgenden beschriebene Dekontamination von radioaktiven Quecksilberabfällen setzt immer voraus, dass die radioaktiven Verunreinigungen eine chemisch andere Beschaffenheit aufweisen als das Quecksilber. Diese Verfahren sind nicht anwendbar für aktiviertes Quecksilber, also radioaktive Quecksilberisotope, da sie chemisch nicht vom restlichen Quecksilber abtrennbar wären. In den untersuchten Abfällen lag ausschließlich eine Kontamination vor; es wurden keine radioaktiven Quecksilberisotope nachgewiesen (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Mögliche Verfahren für die Reinigung von radioaktiv kontaminiertem Quecksilber leiten sich von den konventionellen Verfahren für die Quecksilberaufreinigung ab. Dies sind vor allem Vakuumdestillation zur Trennung von Quecksilber und Verunreinigungen, sowie Waschen des Quecksilbers mit Waschflüssigkeiten, welche die Kontaminationen vom Quecksilber abtrennen.^[11, 24, 28-30]

Weitere theoretisch denkbare Auftrennungsverfahren für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber bzw. quecksilberhaltige Rückstände könnten Extraktionsmethoden (Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie Extraktionschromatographie mit selektiven Harzen), Ionenaustausch oder selektive Fällung sein. Jedoch müssten die Abfälle zunächst komplett gelöst vorliegen, beispielsweise in Salpetersäure, um mit diesen Methoden eine Auftrennung vorzunehmen. Für eine reine Dekontamination von elementarem Quecksilber sind diese Methoden daher wenig zielführend – vor allem, wenn mit dem dekontaminierten Quecksilber ein Freigabeverfahren gemäß §§ 31-42 Strahlenschutzverordnung angestrebt wird.^[31] Quecksilber könnte in der gelösten Form nicht dem konventionellen Stoffkreislauf zur Verwertung oder Beseitigung zugeführt werden, bzw. müsste zuerst in die metallische Form zurückkonvertiert werden. Zudem würde die Gesamtmenge an Abfällen durch diese Methoden unter Umständen deutlich erhöht.

Zum Zweck der vollständigen analytischen Charakterisierung des Materials und vor allem der festen Rückstände ist das Auflösen von kleinen, repräsentativen Materialproben sinnvoll und wird auch in dieser Form durchgeführt. Diese letztgenannten Methoden eignen sich daher lediglich für die Charakterisierung, nicht jedoch für die Dekontamination der Abfälle. Für die Aufreinigung des elementaren Quecksilbers sollten die beiden erstgenannten Verfahren, Destillation und / oder Waschen bereits eine ausreichende Dekontamination ermöglichen.

2.1.5.2 Durchführung geeigneter Dekontaminationsverfahren

Der Aufbau und die Durchführung von Waschverfahren und Vakuumdestillation zur Dekontamination von Quecksilber im Labormaßstab werden im Folgenden näher erläutert. Zudem wird in diesem Kapitel auf die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren sowie die technische Anwendbarkeit bzw. ein mögliches Hochskalieren eingegangen.

Vakuumdestillation

Eine Vakuumdestillation im Labormaßstab besteht im einfachsten Fall aus einem Vorlagekolben, in den die zu destillierende Flüssigkeit gegeben wird, einer wassergekühlten Destillationsbrücke mit Vakuumvorstoß sowie einem Zielkolben, in dem das Destillat aufgefangen wird (vgl. Abbildung 7). Der Vorlagekolben wird mithilfe eines Ölbad auf etwa 200 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur sowie einem Druck von etwa 4 mbar geht das Quecksilber in die Dampfphase über, kondensiert dann in der Destillationsbrücke und gelangt so in den Zielkolben der Destillationsapparatur. Diese Bedingungen (Temperatur und Druck) wurden aufgrund der Begebenheiten im Labor so gewählt, können aber je nach Zielsetzung auch anders eingestellt werden. Zur Destillation von Quecksilber bei Normaldruck müsste die Temperatur beispielsweise deutlich höher werden, um den Siedepunkt des Quecksilbers auch ohne das Anlegen eines Vakuums zu erreichen (siehe auch ^[12, 32]). Die Verunreinigungen durch nicht-volatile Radionuklide sollten aufgrund ihrer deutlich höheren Siedepunkte bzw. Dampfdrücke im Vorlagekolben zurückbleiben, wodurch eine Abtrennung vom Quecksilber ermöglicht wird.^[28-29]



Abbildung 7: Mikro-Destillationsapparatur für die Vakuumdestillation von Quecksilber im Labormaßstab.

Auch im großtechnischen Maßstab wird dieses Verfahren eingesetzt. So betreibt die Remondis QR GmbH u.a. eine Drehrohrdestillationsanlage, in der Quecksilber aufgereinigt und dabei zum Teil auch von sehr groben Verunreinigungen befreit wird.^[26, 33] In dieser Anlage werden u.a. quecksilberhaltige Schlämme, Böden und Aktivkohlen behandelt. Diese werden bei bis zu 800 °C verdampft und gelangen über einen Zyklon in eine Nachverbrennungskammer, in der organische Verbindungen verbrannt werden. Im Anschluss wird das verbleibende gasförmige Quecksilber in mehreren Schritten auskondensiert und gereinigt. Von der Remondis QR GmbH wird noch eine weitere Anlage für die Reinstdestillation von Quecksilber betrieben, die allerdings eher darauf abzielt, leicht verunreinigtes Quecksilber destillativ aufzureinigen, um hochreines Quecksilber für die Weiterverwendung zu erhalten.^[26]

Die GMR Gesellschaft für Metallrecycling mbH in Leipzig besitzt ebenfalls eine großtechnische Anlage für die sogenannte vakuothermische Demercurisierung, in der unter anderem auch quecksilberhaltige NORM-Abfälle (Naturally Occurring Radioactive Material) aus der Erdgasindustrie behandelt werden können. In diesem Verfahren wird nach einer mechanischen Vorbehandlung und Auftrennung zunächst das Quecksilber aus den verbleibenden Abfällen bei 340–650 °C und Drücken zwischen 0,01–700 mbar komplett verdampft. Anschließend werden kohlenstoffhaltige Verbindungen bei 800–1000 °C verbrannt und die kondensierten quecksilberfreien Rückstände dann je nach Zusammensetzung der Beseitigung oder der weiteren Verwertung zugeführt. Die quecksilberfreien Rückstände können zusätzlich für die Entsorgung mit Geopolymer immobilisiert werden.^[34]

Auch die Firma econ industries GmbH aus Starnberg bietet eine thermische Methode zur Aufarbeitung und Aufreinigung von quecksilberhaltigen Abfällen (auch kontaminierte Schlämme, Böden, Abfälle aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse, Katalysatoren, etc.) an, die ebenfalls für die Aufbereitung von NORM-Abfällen geeignet ist.^[27]

Die hier genannten großtechnischen Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass damit verschiedenste, auch stark verunreinigte und sehr inhomogene quecksilberhaltige Abfälle behandelt werden können. Prinzipiell wären solche Verfahren in einer großtechnischen Anlage auch mit radioaktiv kontaminiertem Quecksilber durchführbar. Theoretisch müsste hierfür jedoch eine eigene Anlage nur für radioaktives Quecksilber aufgebaut werden, um eine Kontaminationsverschleppung zu vermeiden, oder andernfalls die Anlage nach der Benutzung gereinigt werden. Fraglich ist hierbei, ob dieser Aufwand bei vergleichsweise geringen Abfallströmen lohnenswert bzw. sinnvoll ist. Eine Destillation im Labormaßstab hingegen ist bei einigen Litern Quecksilber ein recht langwieriges Verfahren. Die Destillation muss langsam durchgeführt werden und je nach Versuchsaufbau würde Quecksilber unter Umständen nicht quantitativ aus dem (radioaktiven) Rückstand entfernt.

Insgesamt ist die Vakuumdestillation eine etablierte Methode, bei der die Aufreinigung in großen Teilen unabhängig ist von der Art der Kontaminationen – prinzipiell sind alle Kontaminationen abtrennbar, die einen höheren oder niedrigeren Siedepunkt als Quecksilber haben, da auch eine fraktionierte und mehrstufige Destillation möglich sind, um eine bessere Trennung bzw. Aufreinigung zu erzielen.

Waschverfahren

Bei einem Waschverfahren für kontaminiertes Quecksilber wird nach dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion verfahren. Das Quecksilber wird zu einer Waschlösung, üblicherweise verdünnte Salpetersäure oder seltener auch Schwefelsäure oder Salzsäure, in einen Scheidetrichter gegeben und die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten werden durch intensives Schütteln kontaktiert (s. Abbildung 8). Je nach vorhandenen Verunreinigungen lösen sich diese hierbei in der Waschflüssigkeit. Salpetersäure wird beispielsweise häufig eingesetzt, um Quecksilber von diversen metallischen Verunreinigungen zu befreien. Das Quecksilber löst sich nur in sehr geringer Menge in verdünnter Salpetersäure und auch deutlich langsamer als die meisten anderen Verunreinigungen.

Ein Waschverfahren für kontaminiertes Quecksilber im Labormaßstab würde zum Beispiel mithilfe eines Scheidetrichters durchgeführt. Das Waschmedium wird hierbei in einen Scheidetrichter gegeben und die beiden Flüssigkeiten werden durch intensives Schütteln kontaktiert (s. Abbildung 8), wobei die Verunreinigungen aus dem Quecksilber in die Waschlösung übergehen sollten. Nach dem Kontaktieren setzt sich das elementare Quecksilber aufgrund seiner hohen Dichte unten im Scheidetrichter ab und die Waschlösung bildet darüber eine zweite Phase. Durch den Hahn am Scheidetrichter kann das Quecksilber abgelassen und in reinerer Form als zuvor gesammelt werden. Eine interessante Alternative für Abfälle, die aus Quecksilber und einer öligen (organischen) Phase bestehen, stellt das Waschen mit Wasser oder ggfs. auch anderen wässrigen Lösungen dar. In diesem Fall würden sich bei einem Waschverfahren gegebenenfalls sogar drei Phasen absetzen: Quecksilber, darüber die wässrige Phase und darüber die organische Phase, die so vergleichsweise einfach mechanisch abgetrennt würden. Das Waschen mit Wasser oder wässrigen Lösungen ist aufgrund seiner Ungiftigkeit vielen anderen Waschflüssigkeiten (im Fall von Quecksilber insbesondere organischen Substanzen) vorzuziehen.

Eine Alternative zu einem Waschverfahren in einem Scheidetrichter stellt eine Säule dar, die mit der Waschlösung gefüllt wird und durch die langsam, tropfenweise Quecksilber hindurchgetropft wird. Gegebenenfalls kann die Säule zunächst mit feinen Glasperlen gefüllt werden, um feinere Quecksilbertropfen und damit einen intensiveren Kontakt und einen besseren Stoffaustausch zwischen Quecksilber und Waschlösung zu erzielen. Ein anderer Aufbau für ein Waschverfahren ist in ^[30] beschrieben. Hierbei wird Quecksilber in einer Waschflasche mit Salpetersäure versetzt und die Flüssigkeit durch Anlegen eines Vakuums in Bewegung versetzt. Die Lösungen werden auf diese Art einige Stunden kontaktiert, um eine gute Aufreinigung zu gewährleisten.



Abbildung 8: Waschen von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure im Labormaßstab in einem Scheidetrichter.

Gegebenenfalls müssen mehrere Waschzyklen durchlaufen, also die Waschlösung mehrmals ausgetauscht bzw. gegen ein anderes Medium ersetzt, werden, um unterschiedliche Arten an Verunreinigungen abzutrennen und so die benötigte Reinigung des Quecksilbers zu erzielen. Dies ist abhängig von der Art und Menge der Verunreinigungen. An das eigentliche Waschen schließen sich häufig noch weitere Waschschrte mit Wasser an, um das Waschmedium zu entfernen, sowie ein abschließendes Trocknen des gereinigten Quecksilbers. Die Güte der Aufreinigung hängt bei diesen Verfahren von der Löslichkeit der Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmitteln sowie dem Kontaktieren beider Phasen ab, da der Stoffaustausch von Verunreinigungen aus dem Quecksilber in die Waschflüssigkeit von der Größe der Phasengrenzfläche abhängt.

Die Umsetzung eines solchen Waschverfahrens im größeren Maßstab stellt grundsätzlich kein Problem dar, beispielsweise mithilfe von Säulen, die mit einem Waschmedium gefüllt sind. Prinzipiell sollte ein solches Waschverfahren also auch mit größeren Mengen an Quecksilber und Waschlösung umsetzbar sein als in diesen ersten Versuchen verwendet wurden.

Ein solches Waschverfahren für Quecksilber ist sehr flexibel bezüglich der abtrennbaren Verunreinigungen, da die Waschlösung an die jeweilige Verunreinigung angepasst werden kann. So können beispielsweise mit dem richtigen Waschmittel auch organische Verunreinigungen abgetrennt werden. Eine solche Trennung ist destillativ unter Umständen schwieriger zu erzielen, wenn die Verunreinigungen niedrige Siedepunkte haben und beim Verdampfen mit dem Quecksilber in den Zielkolben gelangen würden. Prinzipiell käme in einem solchen Fall zwar eine fraktionierte Destillation in Frage, allerdings ist es schwierig hier die einzelnen Fraktionen mit unterschiedlichen Siedepunkten genau quantitativ voneinander zu trennen. Daher sind Waschverfahren vor allem von Interesse, wenn eine Destillation aus diesen Gründen nicht infrage kommt. Ein Waschverfahren könnte insbesondere für eine (grobe) Vor-Reinigung des Quecksilbers von Interesse sein.

Nachteile bei dem vorgeschlagenen Waschverfahren sind vor allem die produzierten Sekundärabfälle sowie die Tatsache, dass sich Quecksilber gegebenenfalls in geringen Mengen in der Waschlösung, z.B. in der eingesetzten Salpetersäure, löst.

2.1.5.3 Abschließende Bewertung und Empfehlung

Die Auswahl von Dekontaminationsverfahren für radioaktive Quecksilberabfälle ist abhängig von der Beschaffenheit der jeweiligen Abfälle bzw. den vorhandenen Kontaminationen. Eine allgemeingültige Empfehlung ist daher nicht möglich.

Die Destillation stellt ein vielversprechendes Dekontaminationsverfahren für radioaktive Quecksilberabfälle dar. Eine solche Destillation kann prinzipiell sowohl im Labormaßstab (wie im vorliegenden Fall gezeigt) durchgeführt werden als auch in einem größeren Maßstab, wie existierende großtechnische Quecksilberdestillationsanlagen zeigen (vgl. auch Abschnitt 2.1.).

Ein Waschen der Abfälle mit entsprechendem Lösungsmittel wäre je nach Verunreinigung auch geeignet, um Verunreinigungen selektiv abzutrennen. Bei diesem Verfahren entstehen jedoch u.U. nicht unerhebliche Mengen an Sekundärabfällen, die gesondert entsorgt werden müssen. Die radioaktiven Verunreinigungen bleiben in der Waschlösung zurück, sodass diese dann als radioaktiver quecksilberhaltiger Abfall entsorgt werden müssen.

Grundsätzlich ist eine Kombination beider Verfahren denkbar, um eine vollständige Dekontamination der Abfälle zu erzielen. Beide Verfahren sind, gerade auch in Kombination miteinander, die üblichen Aufreinigungsverfahren für konventionelles Quecksilber, und sollten gleichermaßen auch für Quecksilber mit radioaktiven Verunreinigungen anwendbar sein. Falls nötig und je nach Verunreinigung könnte zunächst ein Waschverfahren angewendet werden, um gröbere Verunreinigungen zu entfernen. Die Destillation von Quecksilber wird häufig eher für die Feinreinigung eingesetzt. Für die Abtrennung der Radionuklide von Quecksilber könnte ein Waschverfahren unter Umständen bereits ausreichen.

Die im Rahmen des vorliegenden Projekts betrachteten radioaktiv kontaminierten Quecksilberabfälle bzw. quecksilberhaltigen Rückstände stammen aus Heißen Zellen („Chemiezellen“) in Jülich, in denen Quecksilber als Dichtungsmaterial eingesetzt wurde. Die Abfälle sind daher mit verschiedenen Radionukliden verunreinigt und inhomogen.

In den in diesem Projekt untersuchten Proben schwammen die (radioaktiven) Verunreinigungen aufgrund der großen Dichteunterschiede zum Quecksilber größtenteils auf diesem auf (beispielsweise als Feststoff oder als zweite flüssige Phase, vgl. Abbildung 9). Bei einigen der Proben aus den Chemiezellen lag ein öliger Film oberhalb des Quecksilbers vor, der einen Großteil der Radionuklide enthielt. Zur Dekontamination könnte dieser zweite Flüssigkeitsfilm zunächst mechanisch abgetrennt werden und Reste hiervon anschließend durch Waschverfahren entfernt

werden. Ein anderes Beispiel ist eine Quecksilberprobe, bei der sich ein Feststoff an der Flüssigkeitsoberfläche befand (s. Abbildung 9) – hier reichte bereits die mechanische Abtrennung (Abdekantieren) des Feststoffs aus, um den größten Teil des Quecksilbers zu dekontaminieren. Wegen der starken Inhomogenität der Quecksilberabfälle aus den Chemiezellen ist eine allgemeingültige Empfehlung für eine Vorgehensweise schwierig. Folgendes Konzept wird jedoch vorgeschlagen: Die Proben werden zunächst einzeln gesichtet und je nach Probenzusammensetzung zunächst eine mechanische Trennung vorgenommen, um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Eine solche mechanische Abtrennung kann im Labormaßstab mithilfe eines Scheidetrichters, durch Abdekantieren oder Filtrieren vorgenommen werden. Im Anschluss an die mechanische Abtrennung kann – ebenfalls abhängig von der Materialbeschaffenheit – das flüssige Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure oder anderen geeigneten Waschmitteln, im einfachsten Fall Wasser, gewaschen werden, wobei die Verunreinigungen in die Waschlösung übergehen bzw. eine dritte Phase bilden würden. Falls nötig würde sich für eine feinere Aufreinigung bzw. Dekontamination des Quecksilbers eine Vakuumdestillation anschließen bzw. ausschließlich eine solche Destillation erfolgen. Möglich hierbei wäre eine Vereinigung aller Quecksilberproben nach der groben mechanischen Trennung. Die weiteren Dekontaminationsschritte wie das Waschen oder ggfs. die Feinreinigung mittels Destillation könnten dann mit dem gesamten Quecksilberinventar vorgenommen werden.



Abbildung 9: Quecksilberproben aus den Chemiezellen. Links, Mitte: Proben Nr. 20 und Nr. 27 mit flüssigem, öligem Film oberhalb des Quecksilbers. Rechts: Probe Nr. 18 mit Feststoffklumpen an der Flüssigkeitsoberfläche des Quecksilbers.

Diese hier aufgeführte Vorgehensweise muss jeweils an die Probenbeschaffenheit angepasst werden. Die einzelnen Schritte sind unter Umständen nicht alle nötig und können ausgelassen werden. Dies hängt jedoch von der Art und Menge der Kontaminationen ab und muss für die einzelnen Proben mithilfe von radiologischen Messmethoden (LSC, Alpha- und insbesondere Gammaskpektrometrie) überprüft werden. Das exemplarische Vorgehen an echten Quecksilberproben wird in Abschnitt 2.1.6 detailliert erläutert.

Denkbar für die vorliegenden Quecksilberabfälle aus den Jülicher Chemiezellen sowie für weitere vergleichbare Abfälle wäre eine größere Destillationsanlage aus Edelstahl nach dem Vorbild der großtechnischen Anlagen, nur in deutlich kleinerer Ausfertigung. In dieser Anlage sollten mehrere Liter Quecksilber aufgereinigt werden können.

2.1.6 AP-7 Anwendung und Optimierung der Dekontaminationsverfahren (FZJ) & AP-8 Konzipierung und Entwicklung des Freigabemessverfahrens (FZJ & AiNT)

Mögliche Dekontaminationsverfahren, deren Durchführung und praktische Relevanz sind im vorherigen Abschnitt bereits dargelegt. Für die Dekontamination der Jülicher Quecksilberabfälle wurden im Wesentlichen zwei Dekontaminationsverfahren bzw. Dekontaminations-schritte angewendet: Mechanische Auftrennung und Waschverfahren. Eine Destillation des Quecksilbers war für diese Abfälle nicht erforderlich, da die radioaktiven Rückstände zuvor bereits mechanisch abgetrennt werden konnten.

Der Großteil aller radioaktiven Rückstände schwamm in fester oder flüssiger Form auf dem elementaren Quecksilber auf und lag damit als separate Phase getrennt vom elementaren Quecksilber vor (vergleiche auch Abschnitt 2.1.3). Durch eine mechanische Trennung konnten im ersten Schritt der Dekontamination der Quecksilberabfälle die meisten Verunreinigungen bereits entfernt werden. Diese Trennung wurde im Labormaßstab durch Dekantieren, Probenahme mittels Spritzen sowie durch Phasentrennung in einem Scheidetrichter durchgeführt. Bei der praktischen Auftrennung der echten Quecksilberproben wurde eine Kombination aus einer ersten mechanischer Auftrennung und (sofern nötig) anschließenden Waschverfahren angewendet.

Als Machbarkeitsstudie an realen Abfallkontingenten wurden zwei Quecksilberproben aus den Jülicher Chemiezellen komplett dekontaminiert, d.h. vollständig aufgetrennt in elementares Quecksilber und radioaktive Rückstände. Die Bewertung der Dekontamination erfolgte anschließend durch radiologische Messung, Aktivitätsbestimmung nachgewiesener Radionuklide

und Feststellung der Nachweisgrenzen nicht-nachweisbarer Gamma-Strahler. Hierdurch wurde bestimmt, ob eine Freigabe des dekontaminierten Materials möglich wäre. Hierfür wurde eine gammaspektrometrische Messanlage aufgebaut und anhand dieser Anlage ein mögliches Freigabemessverfahren entwickelt. Dieses Messverfahren sowie die Ergebnisse der Messungen werden im Folgenden zunächst näher beschrieben. Anschließend werden die Messergebnisse der dekontaminierten Quecksilberproben dargestellt, um eine Bewertung der Dekontaminationsverfahren zu ermöglichen.

2.1.6.1 Gammaspektrometrisches Messverfahren für Entscheidungsmessungen

Für die Messung von Quecksilberproben wurde eine gammaspektrometrische Messanlage bestehend aus zwei semi-planaren HPGe-Detektoren aufgebaut (Abbildung 10). Die beiden Detektoren mit einer relativen Effizienz von 22% (Detektor 1) und 25% (Detektor 2) sind vom Typ GEM-F5930 von Ametek® Ortec® GmbH, Meerbusch. Sie wurden auf einer gegenläufigen Linearverstelleinheit montiert, um den Abstand zwischen beiden Detektoren zueinander variieren zu können. Mittels eines Handrades werden beide Detektoren gleichzeitig verfahren, sodass die Positionierung rasch erfolgt. Die Positionierung und hierdurch die Abstände der Detektoren ist eindeutig und reproduzierbar, sodass die Durchführung einer Vielzahl von Messungen unter vorgegebenen Abständen erleichtert wird.

Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der Möglichkeit, (dünne) Quecksilberproben von zwei Seiten zeitgleich messen zu können. Dadurch wird zum einen eine erhöhte Sensitivität des Messverfahrens ermöglicht, indem die Abschirmeffekte des Quecksilbers minimiert werden. Zum anderen kann durch die Messung von zwei Seiten der Probe die Homogenität der Quecksilbermatrix nachgewiesen werden.



Abbildung 10. HPGe-Detektoranlage für die Messung von Quecksilberproben. Links: HPGe-Detektoren auf Linearverstelleinheit mit Probenhalter (rot). Rechts: Detektoranlage mit Bleiabschirmung.

Das Messverfahren sieht eine Messung und Aktivitätsbestimmung von ^{137}Cs als Referenznuklid (Schlüsselnuklid) vor. Dieses wird anhand der 661,67 keV Emissionslinie von ^{137}Cs gemessen. Zum einen ist ^{137}Cs gammaspektrometrisch gut messbar und ist auch trotz der Abschirmeffekte in der Quecksilbermatrix noch nachweisbar. Zum anderen weisen die Quecksilberproben aus Jülich große Mengen ^{137}Cs auf (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Mithilfe des bekannten Nuklidvektors der Quecksilberabfälle können die Aktivitäten der anderen enthaltenen Radionuklide anteilig berechnet werden.

Die für die Aktivitätsbestimmung notwendige Effizienzkalibrierung des Messaufbaus für radioaktive Quecksilberproben war experimentell nicht möglich, da die (gegebenenfalls inhomogene) Aktivitätsverteilung innerhalb der Quecksilberproben nicht bekannt war. Selbst bei bekannter (homogener) Aktivitätsverteilung innerhalb der Quecksilbermatrix wäre die Herstellung eines adäquaten Kalibrierstandards nicht möglich, da Quecksilber und die üblicherweise wässrigen Standardlösungen von radioaktiven Elementen nicht miteinander mischbar sind. Die Bestimmung der Photopeakeffizienz für die Messungen erfolgte daher über Monte Carlo N-Particle Code® (MCNP®)-Simulationen. Die Bestimmung der Photopeak-Effizienz erfolgte dabei unter konservativen Annahmen, um eine Unterschätzung der Aktivität in den Quecksilberproben auszuschließen.

Für die Effizienzbestimmung wurde zunächst ein MCNP®-Modell beider Detektoren erstellt (Abbildung 11). Dieses Modell wurde experimentell validiert, indem Kalibrierstrahler bekannter Aktivität (^{152}Eu , ^{241}Am , ^{60}Co sowie ^{137}Cs in Form von Punktquellen) gemessen wurden. Diese Messungen wurden für die Modellvalidierung mit den entsprechenden Simulationen verglichen.

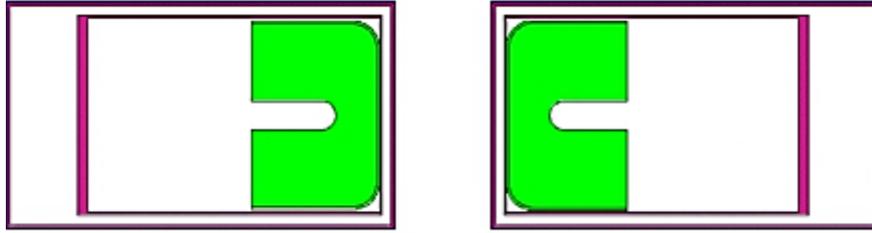


Abbildung 11. Geometrisches Modell der HPGe-Detektoren. Links: Detektor 2 mit $\epsilon_r = 25\%$, rechts: Detektor 1 mit $\epsilon_r = 22\%$. Grün: HPGe-Detektorkristall mit äußerer Totschicht, pink: Aluminium-Endkappe.

Ausschlaggebend für eine konservative Aktivitätsbestimmung in den Messungen ist die Voraussetzung, dass die Photopeak-Effizienz der Simulationen kleiner ist als die der Messungen, d.h. die folgende Bedingung muss erfüllt sein:

$$\frac{\varepsilon(MCNP)}{\varepsilon(Messung)} < 1 \quad (\text{Gleichung 1}).$$

Dies wurde für verschiedene Messungen mit verschiedenen Winkeln und verschiedenen Abständen zwischen Punktquelle und Detektor überprüft und das Detektormodell für die Simulationen wurde entsprechend angepasst. Hierfür wurden die geometrischen Abmessungen der Modelle beider Detektorkristalle angepasst, um entsprechend konservative Annahmen zu gewährleisten. In Tabelle 4 sind die Abmessungen vor und nach dieser Anpassung zusammengefasst.

Für die Messung dekontaminierter Quecksilberproben wurden zwei verschiedene Gefäße getestet: ein zylindrischer, geometrieoptimierter zentrosymmetrischer Probenbehälter aus Glas sowie eine kommerziell erhältliche Zellkulturflasche aus Kunststoff. Das Messprinzip wird hier zunächst anhand des zylindrischen Glasbehälters dargestellt. Dieser umfasst ein Probenvolumen von 24,5 mL und eine Probendicke von 1,01 cm.

Tabelle 4. Abmessungen der Detektorkristalle im Detektormodell vor und nach Validierung.

	Detektor 2 ($\epsilon_r = 25\%$)		Detektor 1 ($\epsilon_r = 22\%$)	
	Vor Validierung	Nach Validierung	Vor Validierung	Nach Validierung
Kristalldurchmesser (mm)	58,5	56,0	59,0	59,0
Kristalllänge (mm)	39,6	39,6	37,4	36,0
Totschichtdicke (mm)	0,7	0,4	0,7	1,0

Mittels MCNP® wurde eine Punktquelle an 15 verschiedenen Positionen innerhalb des Quecksilbers in dem zylindrischen Probenbehälter simuliert (Abbildung 12), um die Position mit der niedrigsten Photopeak-Effizienz für die 661,67 keV Emissionslinie von ^{137}Cs zu ermitteln. Diese niedrigste Photopeak-Effizienz wurde für die spätere Aktivitätsbestimmung herangezogen, um konservative Annahmen zu garantieren.

Die Ergebnisse dieser Effizienzbestimmung sind in Abbildung 13 dargestellt. Die höchste Effizienz für jeden Detektor wurde unmittelbar vor dem jeweiligen Detektor gefunden (Abbildung 13, in dunkelgrün dargestellt), an Position 1 für Detektor 1 ($8,55 \cdot 10^{-3} \pm 9,41 \cdot 10^{-6}$) und an Position 13 für Detektor 2 ($8,87 \cdot 10^{-3} \pm 9,76 \cdot 10^{-6}$). Die niedrigste Effizienz wurde jeweils am entgegengesetzten Ende des Probenbehälters gemessen (Abbildung 13, in dunkelrot dargestellt), an Position 15 für Detektor 1 ($1,27 \cdot 10^{-3} \pm 3,55 \cdot 10^{-6}$) und an Position 3 für Detektor 2 ($1,32 \cdot 10^{-3} \pm 3,68 \cdot 10^{-6}$).

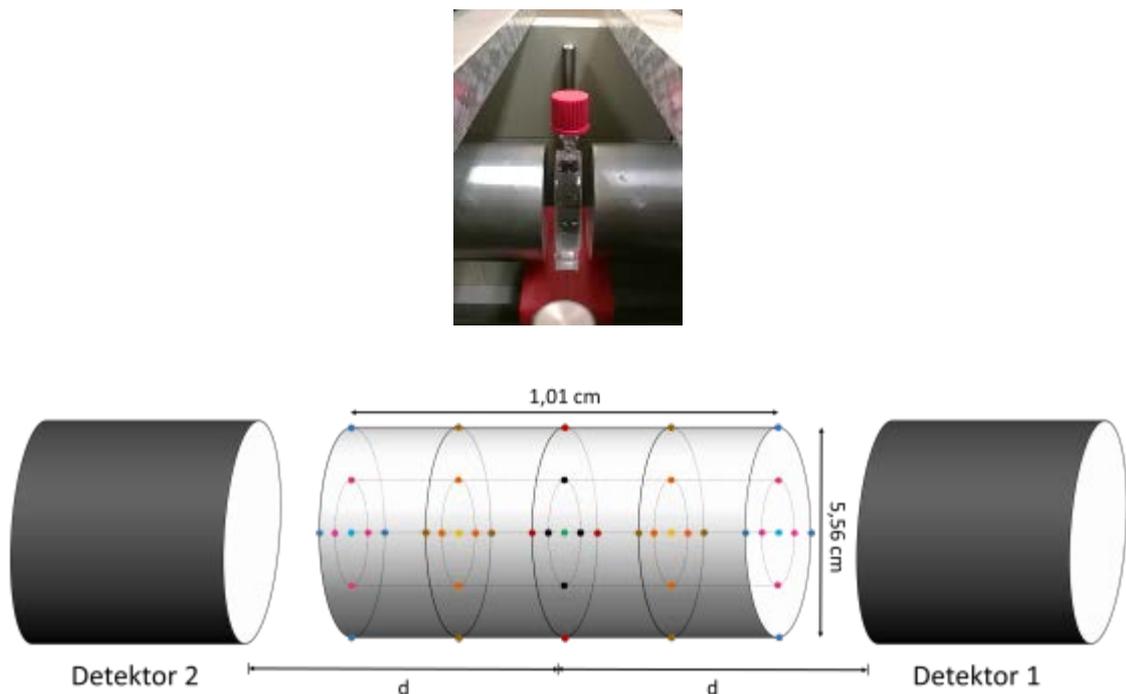


Abbildung 12. Oben: Zylindrischer Probenbehälter zwischen den beiden HPGe-Detektoren. Unten: Positionen der simulierten Punktquellen innerhalb der Quecksilbermatrix. Zur besseren Anschaulichkeit ist die untere Abbildung im Maßstab verzerrt.

Eine deutlich höhere Photopeak-Effizienz wurde durch die Summation beider Spektren erhalten (Abbildung 13 unten). Die höchste Effizienz des Summenspektrums ergab sich für Position 13 ($1,04 \cdot 10^{-2} \pm 1,02 \cdot 10^{-5}$), die niedrigste Effizienz für Position 9 ($6,07 \cdot 10^{-3} \pm 7,89 \cdot 10^{-6}$). Diese niedrigste Effizienz für das Summenspektrum wird für die Aktivitätsbestimmung der späteren Messungen von Quecksilberproben herangezogen.

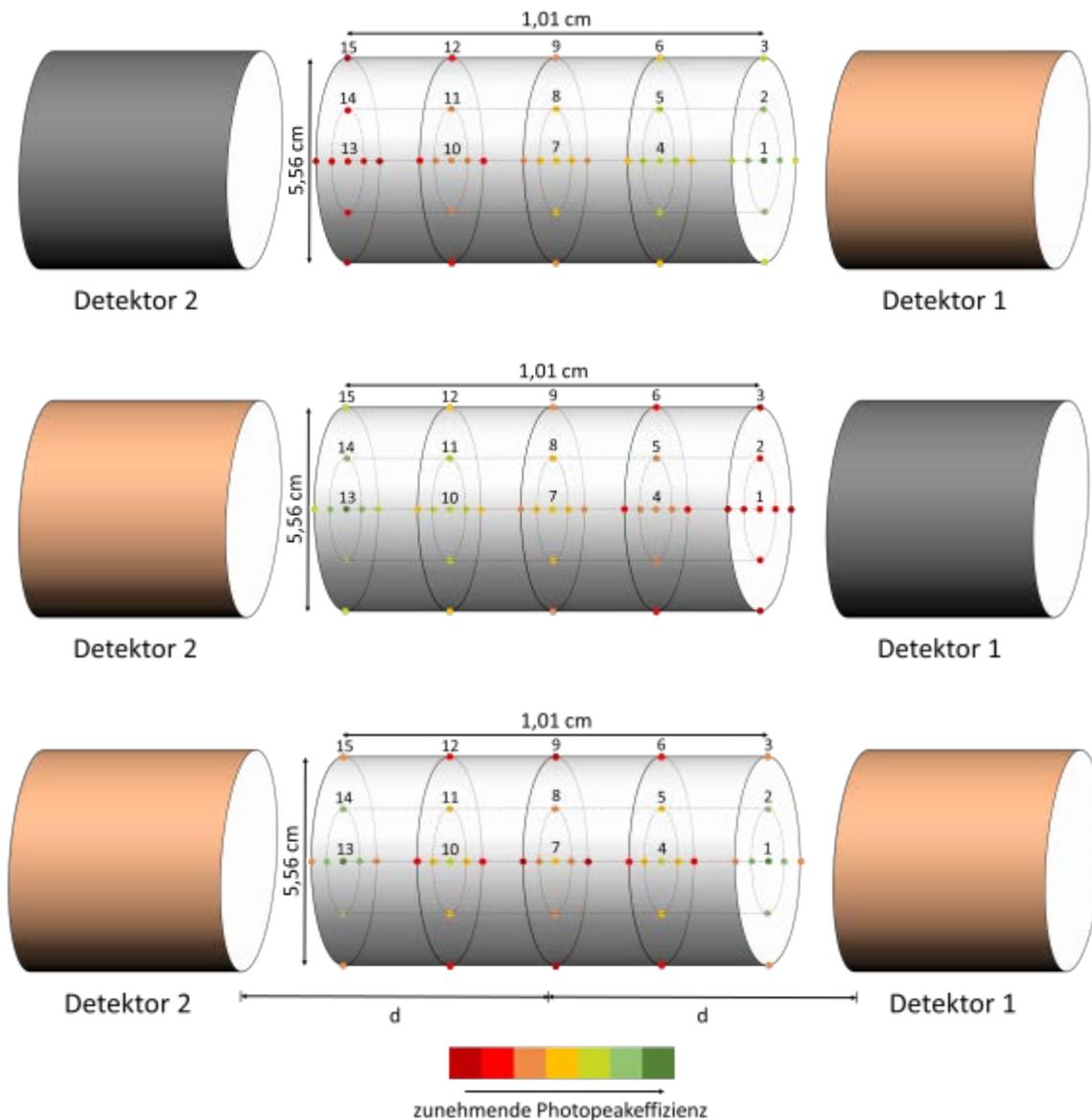


Abbildung 13. Photopeak-Effizienz der 661.67 keV Emissionslinie einer simulierten ^{137}Cs -Punktquelle an verschiedenen Positionen innerhalb der simulierten Quecksilbermatrix im zylindrischen Probenbehälter. Oben: Simulierte Photopeak-Effizienz für Detektor 1, Mitte: Simulierte Photopeak-Effizienz für Detektor 2, Unten: Simulierte Photopeak-Effizienz für das Summenspektrum beider Detektoren.

Derzeit existiert kein gesicherter Freigabepfad für flüssiges Quecksilber und es ist nicht abschließend geklärt, welche Freigabewerte für flüssiges Quecksilber anzuwenden sind. Verschiedene mögliche Freigabewerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Freigabewerte für eine uneingeschränkte Freigabe nach § 35 Strahlenschutzverordnung stellen das konservativste Szenario dar und wurden daher hier für die Entscheidung herangezogen, ob die Dekontamination ausreichend war und eine Freigabe des Quecksilbers möglich wäre.

Ein mechanisch abgetrennter Aliquot aus einer Jülicher Quecksilberprobe wurde in den zylindrischen Probenbehälter gefüllt und auf der Detektoranlage vermessen, um die praktische Anwendbarkeit des Messverfahrens zu demonstrieren. Die Probe wurde hierfür zunächst mit einem Abstand $d = 5 \text{ cm}$ zu beiden Detektoren mit einer Messzeit von 80.000 s gemessen. Das Summenspektrum aus der Addition beider Detektorsignale wurde ausgewertet, um mithilfe der zuvor ermittelten Photopeak-Effizienz von $6,07 \cdot 10^{-3} \pm 7,89 \cdot 10^{-6}$ die Aktivität von ^{137}Cs zu bestimmen. Zudem wurde aus dem aufgenommenen Spektrum die Nachweis- sowie die Erkennungsgrenze des Messverfahrens gemäß DIN ISO 11929 bestimmt. Das Messergebnis und die Nachweis- und Erkennungsgrenze von ^{137}Cs sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5. Freigabewerte für Quecksilber gemäß Strahlenschutzverordnung.^[31]

Nuklid	Anteil im Nuklidvektor der Hg-Proben	Freigabewerte in $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$		
		Uneingeschränkte Freigabe von festen und flüssigen Stoffen	Spezifische Freigabe von Metallschrott zur Rezyklierung	Spezifische Freigabe von festen und flüssigen Stoffen zur Entsorgung auf Deponien
^{137}Cs	58,91%	0,1	0,6	10
^{90}Sr	36,93%	1,0	9,0	6
^{154}Eu	0,22%	0,1	0,5	10
^{241}Am	2,90%	0,1	0,3	1
^{243}Am	0,10%	0,1	0,3	1
^{239}Pu	0,84%	0,1	0,2	1
^{238}Pu	0,10%	0,1	0,3	1
^{244}Cm	0,00%	1,0	0,5	10

Tabelle 6. Messergebnisse einer dekontaminierten Quecksilberprobe in einem zylindrischen Probenbehälter auf der HPGe-Detektoranlage.

Erkennungsgrenze in Bq/g	Nachweisgrenze in Bq/g	Aktivität von ¹³⁷ Cs in Bq/g
$8,43 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	\leq Erkennungsgrenze

Die Werte von Nachweis- und Erkennungsgrenze sind deutlich unterhalb von 10% des Freigabewertes für ¹³⁷Cs. Damit ist eine ausreichende Sensitivität des Messverfahrens für potentielle Freigabemessungen gewährleistet. Zudem konnte keine ¹³⁷Cs-Aktivität oberhalb der Nachweisgrenze und keine Inhomogenität innerhalb der Probe nachgewiesen werden.

Die Aktivitäten der anderen Nuklide wurden anhand der Erkennungsgrenze von ¹³⁷Cs gemäß deren Anteil im Nuklidvektor bestimmt. Die Bedingungen der Summenformel für die Freigabe wurden erfüllt (Gleichung 2).

$$\sum_i \frac{C_i}{FG_i} \leq 1 \quad (\text{Gleichung 2})$$

Für die gemessene Probe wurde ein Wert von

$$\sum_i \frac{C_i}{FG_i} = 1,97 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Gleichung 3})$$

ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die nötige Sensitivität des Messverfahrens nachgewiesen und eine Probe entsprechend soweit dekontaminiert wurde, dass keine ¹³⁷Cs-Aktivität oberhalb der Erkennungsgrenze mehr messbar war. Auch die Bedingungen der Summenformel für die Freigabe wurden eingehalten. Das erarbeitete Konzept für die Dekontamination und Freigabe von radioaktiv kontaminiertem Quecksilber wäre demnach für das Jülicher Reststoffkontingent anwendbar. Dies wird in Abschnitt 2.1.6.2 noch anhand einer größeren Probenmenge demonstriert.

Analog zu dem zylindrischen Probenbehälter wurde die Anwendbarkeit des Messverfahrens auch für einen kommerziell erhältlichen Probenbehälter (25 mL Zellkulturflasche von Falcon®) bestimmt. Aufgrund der komplexeren Geometrie dieses Behälters war für die Bestimmung der niedrigsten Photopeak-Effizienz eine Simulation von 125 verschiedenen Punkten innerhalb der Quecksilbermatrix notwendig (Abbildung 14).

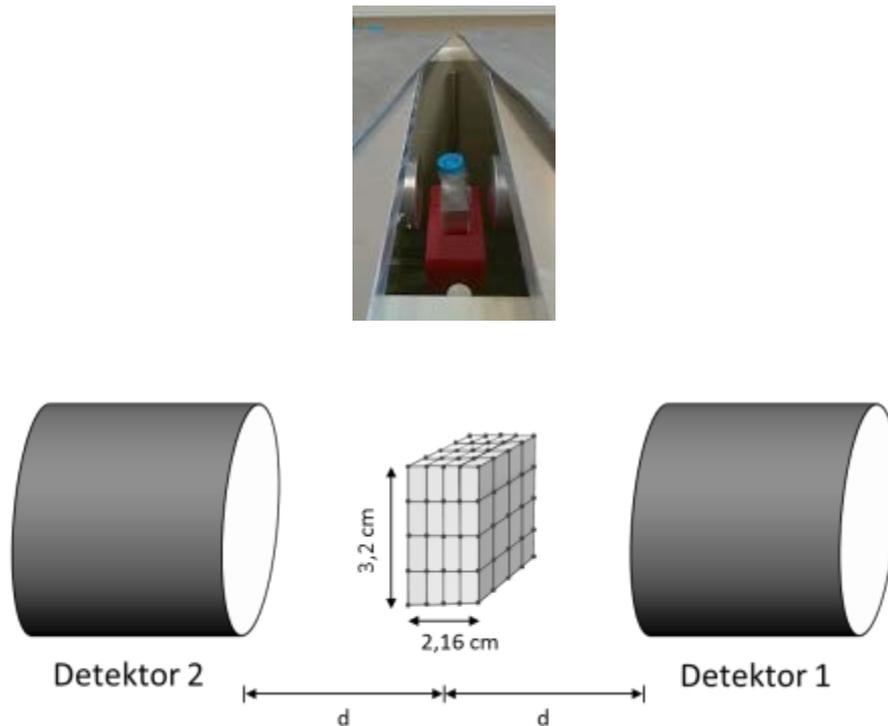


Abbildung 14. Oben: Zellkulturflasche gefüllt mit Quecksilber zentriert zwischen den beiden HPGe-Detektoren. Unten: Positionen der simulierten Punktquellen in der quecksilbergefüllten Zellkulturflasche. Photopeak-Effizienzen wurden mithilfe von MCNP 6.2 an 125 verschiedenen Positionen innerhalb der Quecksilbermatrix ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Effizienzbestimmung sind in Abbildung 15 dargestellt. Die höchste Effizienz für das Summenspektrum beider Detektoren lag vor Detektor 2 ($1,15 \cdot 10^{-2}$, Abbildung 15 oben, in dunkelgrün dargestellt), da dieser die höhere relative Effizienz aufweist. Die niedrigste Effizienz für das Summenspektrum beider Detektoren lag mittig zwischen Detektor 1 und 2 ($3,20 \cdot 10^{-3}$, Abbildung 15 unten, in dunkelrot dargestellt). Diese niedrigste Effizienz für das Summenspektrum von $3,20 \cdot 10^{-3}$ wird für die Aktivitätsbestimmung Messungen von Quecksilberproben in Zellkulturflaschen herangezogen.

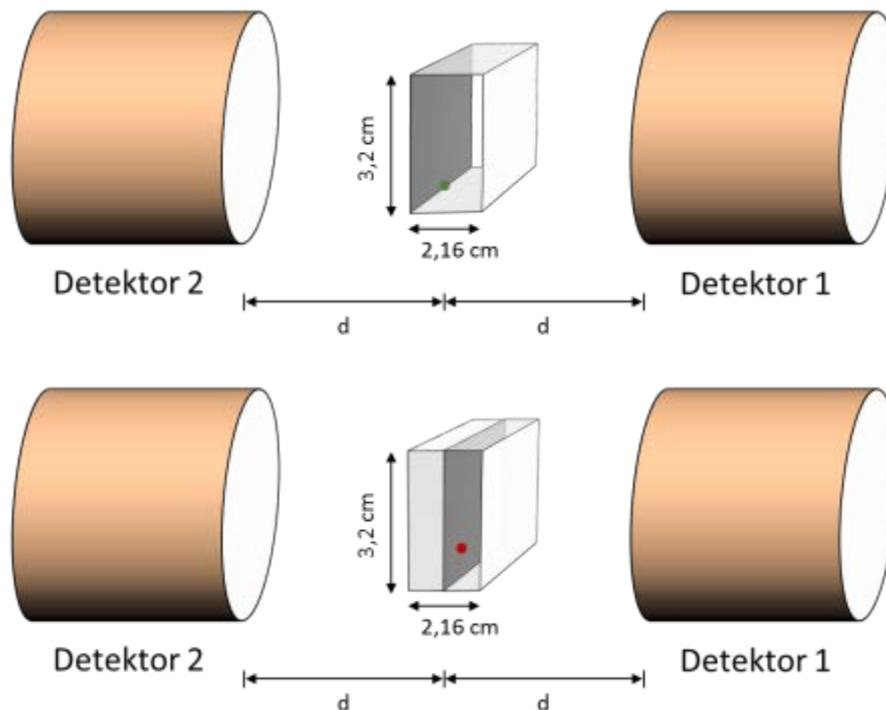


Abbildung 15. Simulierte Photopeak-Effizienzen der 661,67 keV-Emissionslinie von ^{137}Cs für das Summenspektrum beider Detektoren an verschiedenen Positionen innerhalb der simulierten Quecksilbermatrix. Oben: Punkt der höchsten Photopeak-Effizienz. Unten: Punkt der niedrigsten Photopeak-Effizienz.

Zur Evaluierung, ob das Messverfahren auch mit Quecksilberaliquoten in den Zellkulturflaschen durchführbar ist, wurde analog zu dem zylindrischen Probenbehälter ein Aliquot (24.5 mL) mechanisch vom Quecksilber abgetrennt und in einer Zellkulturflasche bei $d = 5$ cm für 80,000 s auf der Detektoranlage vermessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind Tabelle 7 zu entnehmen. Die maximal enthaltene Aktivität von ^{137}Cs wurde mithilfe der simulativ bestimmten niedrigsten Photopeak-Effizienz ermittelt und die Nachweis- und Erkennungsgrenze der Messung wurden gemäß DIN ISO 11929 bestimmt. Sowohl der Wert für die Nachweis- als auch der Wert für die Erkennungsgrenze waren höher als bei der vergleichbaren Messung für den geometrieoptimierten zylindrischen Probenbehälter, da die Zellkulturflasche dicker ist als der geometrieoptimierte Glasbehälter. Beide Werte waren jedoch immer noch unterhalb von 10% des Freigabewertes für die uneingeschränkte Freigabe, sodass die nötige Sensitivität der Messung in jedem Fall erzielt wurde. Es konnte weiterhin keine Aktivität von ^{137}Cs oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden.

Tabelle 7. Messergebnisse einer dekontaminierten Quecksilberprobe
in einer Zellkulturflasche auf der HPGe-Detektoranlage.

Erkennungsgrenze in Bq/g	Nachweisgrenze in Bq/g	Aktivität von ¹³⁷⁺ Cs in Bq/g
$2,03 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	\leq Erkennungsgrenze

Die Summenformel für die Freigabe ergab den folgenden Wert:

$$\sum_i \frac{C_i}{FG_i} = 4,75 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Gleichung 4}).$$

Damit ist sowohl die nötige Sensitivität des Messverfahrens nachgewiesen, die damit bestimmte Aktivität von ¹³⁷⁺Cs liegt unterhalb des konservativsten Freigabewert und auch die Bedingungen der Summenformel sind erfüllt. Ein Freigabeverfahren für Quecksilber wäre auch mit diesem Behälter durchführbar. Der Vorteil der Zellkulturflasche besteht vor allem im bruchfesten Material sowie in der einfachen Verfügbarkeit, während der geometrieoptimierte zylindrische Behälter speziell für die Versuche angefertigt wurde und daher auch vergleichsweise hohe Herstellungskosten verursacht hat. Ein Vergleich der Messwerte mit dem zylindrischen Behälter und der Zellkulturflasche ist in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund der ungünstigeren Geometrie weisen die Messungen mit der Zellkulturflasche eine geringere Effizienz und daher eine höhere Nachweis- und Erkennungsgrenze auf. Trotzdem ist der Behälter, wie zuvor beschrieben, für das hier durchgeführte Messverfahren einsetzbar. Er ist aufgrund der besseren Verfügbarkeit und Handhabbarkeit dem zylindrischen Behälter vorzuziehen. Eine größere Menge an Quecksilberproben wurde daher in solchen Zellkulturflaschen vermessen, dies ist im folgenden Abschnitt näher dargestellt.

Tabelle 8. Vergleich der Messung zweier verschiedener
Probenbehälter mit dekontaminierten Quecksilberaliquoten.

Probenbehälter	zylindrischer Be- hälter	Zellkulturflasche
Photopeakeffizienz von ¹³⁷⁺ Cs	$6,07 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
Erkennungsgrenze von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$
Nachweisgrenze von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$
Spezifische Aktivität von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹	$\leq 1,74 \cdot 10^{-3}$	$\leq 4,19 \cdot 10^{-3}$
Summenformel der Freigabe $\sum(C_i/FG_i)$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \cdot 10^{-2}$
Ausreichende Sensitivität?	ja	ja
Aktivitäten $< FG_i$?	ja	ja
$\sum(C_i/FG_i) < 1$?	ja	ja

2.1.6.2 Ergebnisse der Dekontamination und Entscheidungsmessungen für Freigabe

Die grundsätzliche Durchführbarkeit der Dekontamination und des potentiellen Freigabemessverfahrens wurde an einer größeren Menge an Quecksilberproben überprüft. Dafür wurden radioaktiv kontaminierte Quecksilberproben aus Jülich mit verschiedenen Verfahren dekontaminiert. Die hauptsächlich verwendeten Dekontaminationsverfahren waren mechanische Auftrennung und Waschverfahren. Die Güte der Dekontamination wurde überprüft, indem die Proben im Anschluss an die Aufreinigung im Hinblick auf eine mögliche Freigabe gamma-spektrometrisch vermessen und bewertet wurden.

Anhand von Vorversuchen und Modellversuchen mit Quecksilberproben konnte gezeigt werden, dass sowohl Waschverfahren als auch Vakuumdestillation geeignete Verfahren für eine Dekontamination von radioaktiv kontaminiertem Quecksilber sind. Für die vorliegenden Proben erwiesen sich Waschverfahren jedoch als sehr viel einfacher und schneller durchführbar. Für die hier untersuchten kontaminierten Quecksilberproben ist eine Destillation kein geeignetes Verfahren, weil die Dekontamination größtenteils mechanisch erfolgt.

Als Waschlösungen wurden vorzugsweise Salpetersäure, Salzsäure und Wasser eingesetzt, die alle drei geeignet waren. Salpetersäure wird in der Literatur meist als geeignete Waschlösung beschrieben, vor allem um metallische Verunreinigungen von Quecksilber abzutrennen. Ein Nachteil ist die vergleichsweise hohe Löslichkeit von Quecksilber in Salpetersäure, während die Löslichkeit in Salzsäure und Wasser sehr gering ist. Dennoch löst sich Quecksilber nur sehr langsam in Salpetersäure und eine Dekontamination mit Salpetersäure wurde für die Abtrennung der radioaktiven Feststoffe aus Probe 18 eingesetzt. Für die Abtrennung der öligen Rückstände aus Probe 31 wurde aufgrund seiner Ungiftigkeit ausschließlich Wasser verwendet. Das Waschverfahren mit Wasser erzielte seine Wirkung vor allem durch eine bessere mechanische Dekontamination und nicht durch eine Auflösung der öligen Verunreinigungen in Wasser.

Zwei komplette Quecksilberproben aus den Jülicher Chemiezellen (Proben 18 und 31, vergleiche Abschnitt 2.1.3) wurden komplett aufgetrennt in elementares Quecksilber und radioaktive Rückstände. Die praktische Durchführbarkeit von Dekontamination und anschließender Freigabe wurde so anhand von kompletten Quecksilberproben aus den Jülicher Chemiezellen überprüft.

Für die Auftrennung von Probe 31 wurde das Quecksilber zunächst mechanisch von den aufschwimmenden inhomogenen, öligen Rückständen entfernt. In einem ersten Schritt wurde hierfür so viel Quecksilber wie möglich mithilfe von Spritzen von unten aus der Quecksilber-Phase

entnommen. In einem zweiten Schritt wurde die Probe in einen Scheidetrichter gegeben und so viel elementares Quecksilber wie möglich durch Ablassen der Quecksilberphase abgetrennt. Das so gesammelte Quecksilber wurde in einzelnen Aliquoten in Zellkulturflaschen auf der HPGe-Detektoranlage gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Mit einer Ausnahme waren die mechanisch abgetrennten Quecksilberaliquoten aus Probe 31 alle bereits so weit dekontaminiert, dass sie für eine uneingeschränkte Freigabe in Frage kämen. Diese eine Probe müsste noch weiter dekontaminiert werden, was anhand von vergleichbaren Proben durch Waschen mit Wasser erfolgreich durchgeführt wurde. Weiterhin wurde gezeigt, dass Messzeiten von drei Stunden (10.800 s, Probe Hg 31.2, s. Tabelle 9) oder weniger für das hier beschriebene Freigabeszenario nicht die Empfehlung erfüllt, dass die Nachweisgrenze unterhalb von 10% des Freigabewertes liegen und damit die erforderliche Sensitivität des Messverfahrens nicht gegeben ist. Dasselbe gilt für Probenmengen von 150 g oder weniger (Probe Hg 31.3 und 31.4, s. Tabelle 9). Insgesamt konnten 2,0 kg Quecksilber von der ursprünglichen 2,9 kg schweren Probe mechanisch abgetrennt werden und 1,6 kg davon kämen nach diesem Messkonzept ohne weitere Aufreinigung für ein Freigabeverfahren nach §§ 31-42 Strahlenschutzverordnung infrage.

Die mechanische Dekontamination der Quecksilberprobe 18 erfolgte durch Abdekantieren der aufschwimmenden Feststoffe. Das verbleibende Quecksilber wurde dann zunächst in Aliquoten aufgeteilt und ebenfalls in einzelnen Zellkulturflaschen gammaspektrometrisch vermessen. Die Messergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 9 dargestellt. Bei zwei der Aliquoten hat das mechanische Entfernen der festen Rückstände bereits zu einer ausreichenden Dekontamination geführt (Proben Hg 18.4 und 18.5, vgl. Tabelle 9), sodass die bestimmte maximale Aktivität von ^{137}Cs unterhalb der Freigabewerte für die uneingeschränkte Freigabe lag und auch die anderen Anforderungen für ein Freigabemessverfahren erfüllt waren. Für die übrigen Aliquoten konnte zwar eine hinreichende Sensitivität des Messverfahrens nachgewiesen werden, jedoch lag die bestimmte ^{137}Cs -Aktivität oberhalb der Grenzwerte für eine uneingeschränkte Freigabe. Anhand der am stärksten kontaminierten Probe (Hg 18.7, vgl. Tabelle 9) wurde gezeigt, dass ein anschließendes Waschen mit Salpetersäure zu einer hinreichenden Dekontamination führt und ein entsprechende Freigabe daraufhin möglich wäre. Es konnte keine Aktivität von ^{137}Cs oberhalb der Erkennungsgrenze gemessen werden und auch die übrigen Bedingungen für ein Freigabeverfahren wurden erfüllt.

Tabelle 9. Messergebnisse von Quecksilberaliquoten aus Quecksilberprobe 31 und 18.

Hg-Probe	Proben- masse in g	Messzeit in s	Erken- nungs- grenze von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹	Nachweis- grenze von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹ 1	Maximale Aktivität von ¹³⁷⁺ Cs in Bq·g ⁻¹	Summen- formel für Freigabe $\sum(C_i/FG_i)$	ausrei- chende Sen- sivität?	¹³⁷⁺ Cs-Aktivität $\leq FG_i$?	Aktivitäten an- derer Nuklide unter jeweiligem Freigabewert für uneinge- schränkte Frei- gabe?	$\sum(C_i/FG_i) \leq 1$?
Hg 31.1	324,00	80000	8,43E-4	1,74E-3	$\leq 1,74E-3$	1,97E-2	ja	ja	ja	ja
Hg 31.2	328,12	172800	1,86E-3	3,81E-3	$\leq 3,81E-3$	4,32E-2	ja	ja	ja	ja
"	"	80000	2,03E-3	4,19E-3	$\leq 4,19E-3$	4,75E-2	ja	ja	ja	ja
"	"	10800	6,13E-3	1,28E-2	$\leq 1,28E-2$	1,45E-1	nein	ja	ja	ja
"	"	3600	1,09E-2	2,32E-2	$\leq 2,32E-2$	2,63E-1	nein	ja	ja	ja
Hg 31.3	147,75	80000	5,04E-3	1,04E-2	$\leq 1,04E-2$	1,18E-1	nein	ja	ja	ja
Hg 31.4	76,34	80000	8,80E-3	1,81E-2	6,10E-2	6,91E-1	nein	ja	ja	ja
Hg 31.5	393,35	80000	1,72E-3	3,54E-3	1,64E-2	1,86E-1	ja	ja	ja	ja
Hg 31.6	349,21	80000	1,94E-3	4,00E-3	1,67E-2	1,89E-1	ja	ja	ja	ja
Hg 31.7	349,58	80000	2,82E-3	5,80E-3	1,17E+1	1,32E+2	ja	nein	nein	nein
Hg 18.1	330,63	80000	2,10E-3	4,33E-3	1,12E-1	1,27E+0	ja	nein	ja	nein
Hg 18.2	338,32	80000	2,18E-3	4,49E-3	3,44E-1	3,90E+0	ja	nein	ja	nein
Hg 18.3	332,38	80000	2,28E-3	4,70E-3	3,13E-1	3,55E+0	ja	nein	ja	nein
Hg 18.4	355,56	80000	2,09E-3	4,29E-3	$\leq 4,29E-3$	4,87E-2	ja	ja	ja	ja
Hg 18.5	341,27	80000	2,20E-3	4,52E-3	1,83E-2	2,07E-1	ja	ja	ja	ja
Hg 18.6	352,41	80000	2,14E-3	4,40E-3	1,41E-1	1,60E+0	ja	nein	ja	nein
Hg 18.7	274,36	80000	3,03E-3	6,23E-3	4,64E+0	5,26E+1	ja	nein	nein	nein
Hg 18.7 nach Wa- schen	272,60	80000	2,30E-3	4,73E-3	$\leq 4,73E-3$	5,37E-2	ja	ja	ja	ja

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass ein Messkonzept für die Freigabe von elementarem Quecksilber entwickelt und dessen Durchführbarkeit erfolgreich demonstriert werden konnte. Entscheidungsmessungen über eine mögliche Freigabe an echten dekontaminierten Quecksilberabfällen zeigten, dass ein Großteil der Proben nach einer rein mechanischen Dekontamination bereits für ein solches Freigabemessverfahren in Frage kämen. Eine weitere Dekontamination der übrigen Proben erfolgte im Rahmen dieses Projekts mittels Waschverfahren, welche die nötige Reinigung des Quecksilbers gewährleisteten.

2.1.7 AP-9 Ablaufplanung Freigabeverfahren (AiNT)

Damit ein Ablieferungspflichtiger seine radioaktiven Reststoffe aus dem Regelungsbereich des Atomgesetzes und den untergeordneten Verordnungen entlassen kann, muss ein Antrag auf Freigabe gemäß § 32 StrlSchV gestellt werden. Die Antragsunterlagen enthalten neben der Darlegung interner Verantwortlichkeiten und Zuständigkeiten, Beschreibung der Anzeigepflichten und Dokumentation, einer Verfahrensbeschreibung und einer Betriebsanweisung auch einen Freigabeablaufplan (FAP), in welchem auf begleitende Arbeitsanweisungen und Messvorschriften verwiesen wird. Innerhalb des Arbeitspaktes wurde der Verfahrensablauf und die messtechnische Nachweisführung von möglicherweise freizugebendem Material in einer Ablaufplanung dargestellt. Dieser Freigabeablaufplan wurde auf eine breite Verwertbarkeit hin ausgelegt, sodass der Freigabeablaufplan auf einen jeweiligen Ablieferungspflichtigen, z.B. JEN mbH oder eine im Rückbau befindliche kerntechnische Anlage, angepasst werden kann. Die Anpassung erfolgt durch die Erstellung ablieferungspflichtigen-spezifischer Arbeitsanweisungen, in denen das Vorgehen detailliert dargelegt wird. Der Ablaufplan ist in die folgenden Arbeitsschritte unterteilt:

- Anmeldung der Freigabekampagne
- Eingangskontrolle und Erfassung von Eingangsdaten
- Probeentnahme und Festlegung des Nuklidvektors
- Chargenbildung und -anmeldung
- Probenvorbereitung
- Durchführung von Entscheidungsmessungen
- Auswertung der gammaspektrometrischen Messung
- Vergleich der Messergebnisse mit Freigabewerten
- Entsorgung der freigegebenen Charge(n)

Im Freigabeablaufplan wurden die genehmigungstechnischen Randbedingungen und Anforderungen der atomrechtlichen Aufsichtsbehörde berücksichtigt. Der Freigabeablaufplan listet die einzelnen Arbeits- und Prüfschritte chronologisch auf und definiert Verantwortlichkeiten bei diesen. Innerhalb des Freigabeablaufplans wird der Beteiligungsumfang eines Sachverständigen vor Ort, der das Freigabeverfahren im Auftrag der atomrechtlichen Aufsichtsbehörde überwacht, vorgeschlagen.

Die Prüfung des Freigabeablaufplans und die Qualifizierung des Freigabeverfahrens durch die atomrechtliche Aufsichts- und Genehmigungsbehörde sowie des zugezogenen Sachverständigen war nicht Inhalt des F&E-Projektes. Die Qualifizierung des Freigabeverfahrens muss durch jeden Ablieferungspflichtigen mit seiner zuständigen atomrechtlichen Aufsichts- und Genehmigungsbehörde erfolgen. Hierbei sind abfallproduktspezifische Besonderheiten der avisierten Freigabekontingente zu berücksichtigen.

2.1.8 AP-10 Konventionelle Entsorgung (AiNT)

Durch den Verwaltungsakt der Freigabe wird attestiert, dass die betrachteten Reststoffe den Geltungsbereich des Atomgesetzes (bzw. des Strahlenschutzgesetzes) und den darauf erlassenen Rechtsverordnungen verlassen können, um anschließend als „nicht radioaktive Stoffe“ konventionell beseitigt oder verwertet zu werden. Das eingeschränkte Verfahren (spezifische Freigabe) ist daran gebunden, dass die einschränkenden Bedingungen (Entsorgungspfad) eingehalten werden. Das zu Grunde gelegte Schutzziel ist hierbei immer, dass sich die aufgrund der Entsorgung resultierende effektive Dosis für Einzelpersonen der Bevölkerung im Bereich von $10 \mu\text{Sv/a}$ befindet. Im Rahmen der Bestimmung der Freigabewerte wurden konservative Expositionssituationen betrachtet und die Freigabewerte so konservativ gewählt, dass das übergeordnete Schutzziel an jedem Standort einer Entsorgungsanlage erreicht wird. Im Einzelfall werden durch die Betrachtung eines speziellen Entsorgungspfades (und radiologischer Bewertung der möglichen Expositionen) für diesen Einzelfall angepasste Freigabewerte bestimmt. Hierbei wird insbesondere die Exposition des auf Seiten der Deponien involvierten Personals unter konservativen Annahmen berechnet. Höhere, die spezifischen Freigabewerte übersteigende, Freigabewerte sind bei einer solchen Freigabe im Einzelfall möglich.

Uneingeschränkt freigegebene Reststoffe besitzen keine Anforderung an den weiteren Verbleib, diese Reststoffe können somit sogar wiederverwendet, innegehabt oder zweckungebunden an Dritte abgegeben werden. Bei der spezifischen Freigabe muss der im Rahmen der

Freigabe dargelegte Entsorgungspfad eingehalten werden, welcher sind grundlegend auf die Möglichkeiten der Verwertung und der konventionellen Beseitigung bezieht. Bereits die Freigabewerte richten sich nach dem Entsorgungspfad und ggfs. der jährlich anfallenden Masse. Zu unterscheiden sind:

- Beseitigung von festen Stoffen auf Deponien (bis zu 100 t/a und bis zu 1.000 t/a),
- Beseitigung von Stoffen in Verbrennungsanlagen (bis zu 100 t/a und bis zu 1.000 t/a) und
- Entsorgung von Metallschrott zur Rezyklierung.

Ein besonderes Augenmerk muss hierbei auf den vorangestellten Begriff Beseitigung gelegt werden, dieser schränkt bereits ein, dass die Stoffe nicht verwertet werden dürfen.

Bei Beantragung einer spezifischen Freigabekampagne muss der angegebene Entsorgungspfad eingehalten werden. Hieraus folgt, dass bereits im Vorfeld Kontakt mit dem Entsorgungsbetrieb aufzunehmen ist, um die Annahmefähigkeit zu erfragen und um dies bescheinigen zu lassen. Die Anforderungen an die Beseitigungsanlagen wird durch den Verweis der Strahlenschutzverordnung auf die Begriffsbestimmungen der Deponieverordnung gegeben: gemäß Anlage 8 Teil C StrlSchV ist die Abgabe zur Beseitigung fester Stoffe auf Deponien der Deponiekategorie I bis IV zulässig. Deponien der Kategorie 0 (für Inertabfälle gemäß § 3 Abs. 6 des Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG) sind ausgeschlossen. Die Strahlenschutzverordnung fordert zudem, dass die annehmende Deponie eine Mindestkapazität aufweist, um den bei der Bestimmung der Freigabewerte zu Grunde gelegten Expositionssituationen zu entsprechen. Eine über die letzten drei Jahre gemittelte Jahreskapazität von mindestens 10.000 t/a bzw. 7.600 m³/a deponierter Massen bzw. Mengen muss die annehmende Deponie vorweisen. Anforderungen an die Verbrennungsanlage werden durch die StrlSchV nicht gegeben. Bei spezifischer Freigabe von Metallschrott zum Recycling gelten die Anforderungen, dass der metallische Reststoff kein Verbundwerkstoff aus metallischen und nichtmetallischen Komponenten ist. Des Weiteren muss dieser im Rahmen der Rezyklierung eingeschmolzen werden. Ob dieser Pfad somit aufgrund dieser Anforderungen für metallisches Quecksilber oder konvertiertes Quecksilbersulfid im Regelfall gangbar ist, oder ob für die Rezyklierung als Metallschrott eine Einzelfallprüfung vorgesehen werden soll, ist mit der atomrechtlichen Aufsichtsbehörde zu klären. Im Regelfall besteht jedenfalls die Anforderung an den Schmelzbetrieb, dass dieser einen Jahresdurchsatz von 40.000 t/a aufweist oder dass der freigegebene Metallschrott mit der zehnfachen Masse anderweitigen Metalls vermischt wird.

Durch die Verordnung (EU) 2017/852 über Quecksilber und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1102/2008 wurde die Ausfuhr von Quecksilber verboten. Diese Verordnung gibt mit Art. 13 ebenfalls Anforderungen an die Lagerung von Quecksilberabfällen. Mit Verweis auf erfüllte Randbedingungen des Lagerstandortes gemäß Anhang 1 bis 3 der Richtlinie 1999/31/EG (über Abfalldeponien) ist die zeitweilige übertägige Lagerung von flüssigen Quecksilberabfällen erlaubt, zumindest bis zum 1. Januar 2023, dem Ende der befristeten Ausnahmeregelung. Art. 13 Abs. 2 gibt vorbehaltlich die Möglichkeit, dass dieser Zeitraum um bis zu drei Jahre verlängert werden kann. Gemäß Abs. 3 müssen quecksilberhaltige Abfälle vor einer übertägigen dauerhaften Lagerung konvertiert und verfestigt werden. Bei untertägiger dauerhafter Lagerung genügt die Konvertierung. Darüber hinaus gibt die Verordnung (EU) 2017/852 vor, dass eine dauerhafte Lagerung bzw. Beseitigung in Salzbergwerken, oder in tiefen geologischen Felsformationen mit gleichwertigem oder höheren Einschlussvermögen, oder in entsprechenden Übertageanlagen nur erlaubt ist, wenn die Abfälle in Beseitigungschargen und getrennt von anderen in einer versiegelten Lagerungskammer gelagert werden.

Im Zusammenhang mit der Entsorgung ist anzumerken, dass für Quecksilber und quecksilberhaltige Stoffgemische diverse Abfallschlüssel gelten, je nach Anwendung. Darüber hinaus wird mit den Begriffsbestimmungen der AVV jede Verbindung von Quecksilber sowie die metallische Form (sofern als gefährlicher Stoff eingestuft) als Schwermetall bezeichnet. Die nachfolgenden Abfallschlüssel kommen für die Deklaration der quecksilberhaltigen Reststoffe in Frage:

- Abfälle aus anorganisch-chemischen Prozessen: 06 04 04* - quecksilberhaltige Abfälle
- Abfälle, die nicht anderswo im Verzeichnis aufgeführt sind, Fehlchargen und ungebrauchte Erzeugnisse: 16 03 07*metallisches Quecksilber
- Bau- und Abbruchabfälle: Sonstige Bau- und Abbruchabfälle: 17 09 01* Bau- und Abbruchabfälle, die Quecksilber enthalten
- Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke: Stabilisierte und verfestigte Abfälle: 19 03 08* teilweise stabilisiertes Quecksilber
- Abfälle aus anorganisch-chemischen Prozessen: 06 03 13* feste Salze und Lösungen, die Schwermetalle enthalten

Grundlegend ist anzumerken, dass nach der Abfallvermeidung die folgenden Maßnahmen zur Abfallbewirtschaftung (§ 5 KrWG) in ebendieser Rangfolge auszuführen sind: Vorbereitung zur Wiederverwendung, Rezyklierung, schadlose Verwertung und gemeinwohlverträgliche Beseitigung. Es hat „diejenige Maßnahme Vorrang [...], die den Schutz von Mensch und Umwelt bei der Erzeugung und Bewirtschaftung von Abfällen unter Berücksichtigung des Vorsorge- und Nachhaltigkeitsprinzips am besten gewährleistet. Für die Betrachtung der Auswirkungen auf Mensch und Umwelt nach Satz 1 ist der gesamte Lebenszyklus des Abfalls zugrunde zu legen (§ 5 Abs. 2 S.1-2 KrWG).“ Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die innerhalb des Verbundprojektes erschlossene Option einer Wiederverwendung (Nachnutzung) des dekontaminierten Quecksilbers in Flüssigkeitsringpumpen für die kontinuierliche Förderung des Brennstoffes Tritium in Fusionsreaktoren in Karlsruhe als sinnvoll, zumal eine etwaige Aktivierung des Quecksilbers irrelevant ist, da die Flüssigkeitsringpumpen in einem Neutronenfeld betrieben werden sollen. Ein entsprechende behördliche Ausnahme oder ein Beschluss gemäß Art. 6 (Antrag: Art. 3) der Verordnung (EU) 2017/852 ist Voraussetzung.

2.1.9 AP-11 Konditionierungskonzept inklusive Ablaufplanung für die avisierte Qualifizierung (AiNT)

Bei der Behandlung und Verpackung der radioaktiven Abfälle zur Herstellung von endlagergerechten Abfallbinden sind qualifizierte Verfahren anzuwenden. Der Ablaufplan zur Konditionierung von radioaktiven Quecksilberkontingenten ist das führende Dokument zur kampagnenabhängigen Qualifikation des Verfahrens. Entsprechend den Endlagerungsbedingungen Konrad erfolgt – neben dem Verfahren der Stichprobenprüfung oder eines kampagnenunabhängigen Verfahrens – eine kampagnenabhängige Verfahrensqualifikation. Im Regelfall erfolgt die Zustimmung zur Konditionierung der radioaktiven Abfälle gemäß § 3 AtEV (früher § 74 StrlSchV alt) kampagnenabhängig mittels einer ablaufgestützten Verfahrensqualifikation durch die Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE). Die Verfahrensqualifikation beginnt formal mit dem Einreichen der Kampagnenanmeldung nebst den begleitenden Unterlagen. Die Antragsunterlagen für eine ablaufplangestützte Verfahrensqualifikation beinhalten unter anderem abfallproduktspezifische Charakterisierungs-, Konditionierungs- und Verpackungskonzepte zur endlagergerechten Qualifizierung der Abfälle. Das Charakterisierungskonzept, welches in AP-8 entwickelt wurde, ist nicht nur für eine Freigabemessung, sondern auch für eine endlagergerechte Charakterisierung geeignet. Die gammaspektrometrische Messanlage mit den zwei auf der Linearverstelleinheit verbauten gegenläufigen HPGe-Detektoren, kann so

angepasst werden, dass der Abstand zwischen der Probe und den HPGe-Detektoren erhöht wird und somit auch höheraktive Proben charakterisiert werden können. Anhand der ablaufplangestützten Beschreibung des Konditionierungsverfahrens sowie der vorgesehenen Protokollierung in den mit dem kampagnenspezifischen Ablaufplan verknüpften Formblättern bzw. Protokollen wird innerhalb der Produktkontrolle bewertet, ob die vorgesehenen Belege zum Nachweis der relevanten Eigenschaften der Abfallprodukte bzw. Abfallgebinde ausreichend sind. Im Hinblick auf einen optimierten Verfahrensablauf ist es zielführend, alle für die spätere Endlagerung erforderlichen Nachweisführungen frühzeitig, d. h. zu Beginn der Kampagne, zu planen, da Nachqualifizierungen in der Regel deutlich aufwendiger sind und ggf. manche Nachweise nachträglich nicht mehr möglich sind.

Innerhalb von AP-11 wurde das Konditionierungskonzept inkl. der Verfahrensablauf zur endlagergerechten Konditionierung von quecksilberhaltigen Abfällen konzeptioniert und in einer Ablaufplanung dargestellt. In dem Ablaufplan zur endlagergerechten Konditionierung quecksilberhaltiger Abfälle werden die einzelne Arbeits- und Prüfschritte gelistet, die innerhalb des Konditionierungsverfahrens zur Einhaltung der endlagerrelevanten Anforderungen erforderlich sind. Für jeden Arbeitsschritt wird die Verantwortlichkeit für die jeweiligen Arbeiten exemplarisch zugeteilt. Innerhalb des Ablaufplans wird vorgeschlagen, bei welchen Arbeits- und Prüfschritten im Rahmen der Produktkontrolle für radioaktive Abfälle eine Beteiligung eines Sachverständigen notwendig ist. Der Ablaufplan verweist auf notwendige Arbeitsanweisungen, die kampagnenabhängig erstellt werden müssen. Die Arbeitsanweisungen definieren arbeitssicherheitstechnische Anforderungen und erforderliche Betriebsabläufe.

Das innerhalb des Verbundprojektes erarbeitete Konditionierungs-, Charakterisierungs- und Verpackungskonzept für quecksilberhaltige Abfallkontingents kann als Grundlage für die Unterstützung eines Ablieferungspflichtigen für die notwendige Qualifizierung des Konditionierungsverfahrens durch die BGE verwertet werden.

2.1.10 AP-12 Immobilisierung in einer Matrix (FZJ)

Quecksilbersulfid wird aufgrund seiner Stabilität und extrem geringen Wasserlöslichkeit grundsätzlich als geeignete Abfallform für die Entsorgung von Quecksilber und quecksilberhaltigen Abfällen angesehen.^[25, 35-37] Geeignete Konversionsprozesse für die Umwandlung von Quecksilber in Quecksilbersulfid sind bereits in Abschnitt 2.1.4 näher beschrieben worden.

In diesem Projekt stellt Quecksilbersulfid eine vielversprechende Quecksilberverbindung für die Entsorgung von radioaktiven, quecksilberhaltigen Rückständen dar. Quecksilbersulfid ist in der nuklearen Entsorgung nicht so problematisch wie elementares Quecksilber: es liegt als Feststoff vor (und nicht wie elementares Quecksilber als Flüssigkeit), hat eine sehr geringe Wasserlöslichkeit und ist in der zulässigen Menge in Schacht Konrad nicht limitiert. Eine Umwandlung der Abfälle in eine sulfidische Form ist daher vielversprechend. Weiterhin ist eine Einbettung in eine geeignete Abfallmatrix vorgesehen, um auch die radioaktiven Kontaminationen sicher einzuschließen und zurückzuhalten.

Im Rahmen dieses Projekts wurde die Einbettung von Quecksilberverbindungen, insbesondere Quecksilbersulfid, in zwei verschiedene Matrices untersucht. Hierfür wurden ein Geopolymer sowie ein Zement ausgewählt, in die Quecksilbersulfid eingebaut wurde. Es wurden zwei verschiedene Modifikationen von Quecksilbersulfid untersucht: rotes (Cinnabar) und schwarzes Quecksilbersulfid (Metacinnabar). Die rote Modifikation gilt als etwas stabiler und unlöslicher; die genauen Werte hierzu sind jedoch umstritten (vergleiche auch ^[37]). Aus beiden Matrixmaterialien wurden Pellets hergestellt, in die Cinnabar bzw. Metacinnabar eingebettet wurde. Diese Pellets wurden zunächst charakterisiert und das Auslaugverhalten von Quecksilber aus den Pellets im Anschluss in Auslaugversuchen bestimmt.

Die Charakterisierung der Pellets erfolgte mittels optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie BET-Messungen. Bei der Charakterisierung der Geopolymer- und Zement-Pellets zeigte sich, dass Quecksilbersulfid in Form einzelner Partikel von den Matrixmaterialien umschlossen wurde. Es wurde nicht strukturell in die Matrixmaterialien eingebaut und liegt daher über die Matrix verteilt in Form einzelner Quecksilbersulfid-Partikel vor.

Die Auslaugversuche wurden angelehnt an den ASTM-Standard C1220 - 98. Für die Auslaugversuche wurden die Cinnabar bzw. Metacinnabar enthaltenden Geopolymer- und Zement-Pellets in verschiedenen Lösungen ruhen gelassen. Nach 1, 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen wurden jeweils Proben entnommen und mittels ICP-MS auf ihren Quecksilbergehalt hin analysiert.

Nach 28 und 56 Tagen wurden größere Aliquoten entnommen und zusätzlich vor der Analytik mit einem 0.22 µm-Spritzenfilter filtriert.

Drei Lösungen wurden für diese Auslaugversuche verwendet: Wasser (Suprapur) sowie zwei Salzlösungen (Zusammensetzung s. Tabelle 10). Die beiden Salzlösungen sind in ihrer Zusammensetzung Lösungen nachempfunden, wie sie in nuklearen Endlagern auftreten können. Lösung 2 wird in dieser Form im ASTM-Standard C1220 - 98 als Salzlösung eingesetzt, wie sie in nuklearen Endlagern auftreten könnte. Lösung 3 ist der Zusammensetzung von Grundwassern in Schacht Konrad nachempfunden.^[38-40]

Einen Überblick über die hier beschriebenen Auslaugversuche mit den verschiedenen Bedingungen zeigt Tabelle 11. Die Ergebnisse der Auslaugversuche sind in Abbildung 16 bis Abbildung 18 dargestellt. Während der Versuche konnte bereits optisch eine Veränderung der Pellets festgestellt werden: Die Oberflächen der Pellets verfärbten sich während der Auslaugversuche deutlich dunkler. Das Geopolymer-Pellet mit Cinnabar war das einzige Pellet, bei dem keine Veränderung beobachtet werden konnte. Die pH-Werte blieben während der Auslaugversuche weitestgehend konstant. In einigen Versuchen sanken die pH-Werte während der Auslaugversuche leicht ab. Die pH-Werte während der Versuche sowie gegebenenfalls die pH-Wert-Änderungen sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 für den jeweiligen Versuch vermerkt.

Tabelle 10. Zusammensetzung der Lösungen für Auslaugexperimente.

Lösung	MgCl₂·6H₂O [mol·L ⁻¹]	NaCl [mol·L ⁻¹]	KCl [mol·L ⁻¹]	CaCl₂·2H₂O [mol·L ⁻¹]	pH- Wert	Dichte [g·mL ⁻¹]
1	-	-	-	-	5	0,99
2	1,22	1,54	0,65	-	6,5	1,15
3	0,05	2,50	-	0,12	5,5	1,10

Tabelle 11. Übersicht über Auslaugexperimente.

Matrix	HgS-Modifikation	Lösung
Geopolymer	Cinnabar	1
Geopolymer	Cinnabar	2
Geopolymer	Cinnabar	3
Geopolymer	Metacinnabar	1
Geopolymer	Metacinnabar	2
Geopolymer	Metacinnabar	3
Zement	Cinnabar	1
Zement	Cinnabar	2
Zement	Cinnabar	3
Zement	Metacinnabar	1
Zement	Metacinnabar	2
Zement	Metacinnabar	3

In Abbildung 16 ist der Vergleich zwischen dem Auslaugverhalten von Geopolymer-Pellets (oben) und Zement-Pellets (unten) mit eingebettetem Cinnabar und Metacinnabar dargestellt. In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind die zeitlichen Verläufe der einzelnen Versuche zu erkennen.

Für alle Versuche mit Geopolymer-Pellets wurden Quecksilber-Konzentrationen in den Lösungen oberhalb der Nachweisgrenze detektiert, es fand demnach in allen Versuchen eine messbare Auslaugung von Quecksilber (zwischen 0.004% und 0.84% vom gesamten Quecksilber bei Versuchsende) statt. In den Versuchen wurde keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet, eine weitere Auslaugung bei längeren Versuchsdauern ist daher möglich.

Für die Versuche mit Zement-Pellets wurde eine größere Spanne an Quecksilberkonzentrationen beobachtet. Diese reichte von Auslaugungen unterhalb der Nachweisgrenze des Messverfahrens ($0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bis zu einer maximalen Auslaugung von 2,10% zum Ende der Versuche. Bei den Versuchen mit Cinnabar wurde hier keinerlei Auslaugung von Quecksilber gemessen. Die analogen Versuche mit Metacinnabar hingegen zeigten Quecksilber-Auslaugungen von 0,11% (Lösung 1), 0,59% (Lösung 3) und 2,10% (Lösung 2) nach 56 Tagen. Bei allen drei Versuchen zeigte sich eine Gleichgewichtseinstellung nach etwa 14 Tagen; die Quecksilberkonzentration blieb danach weitgehend konstant.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Auslaugung von Quecksilber in Kontakt mit Lösung 2 in allen Versuchen am höchsten war und bei den Versuchen mit Lösung 1 (Wasser) in der Regel

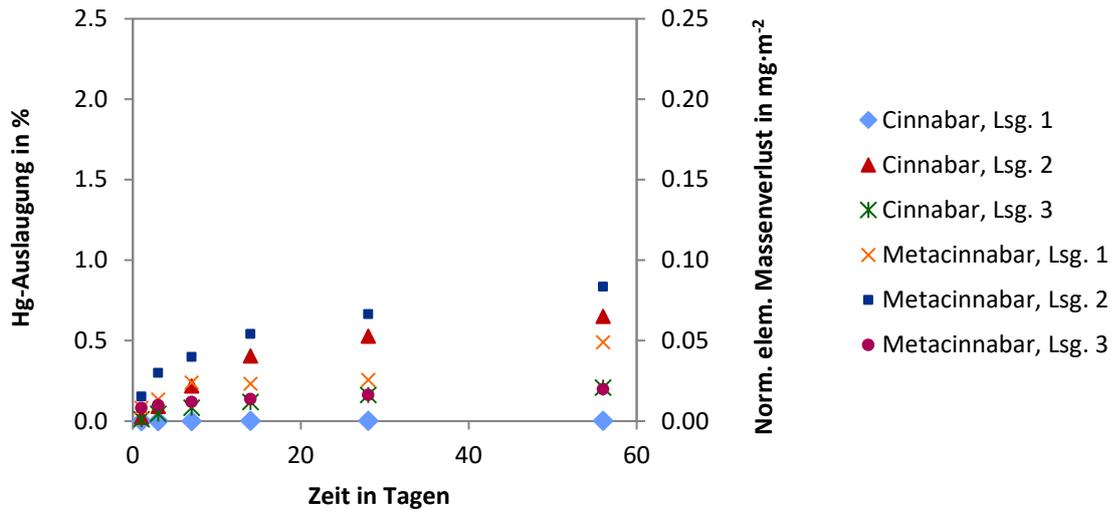
am niedrigsten, ausgenommen bei einzelnen Versuchen mit sehr hohen pH-Werten. Lösung 2 wies insgesamt den höchsten Salz- und Chloridgehalt auf, was die Löslichkeit von Quecksilbersulfid stark beeinflusst, insbesondere unter oxidierenden Bedingungen. Dies lässt sich durch die Bildung löslicherer Chlorid-Komplexe, z.B. HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} , erklären. Insofern ist der Trend, dass die Quecksilberkonzentration in Lösung in den Versuchen mit steigendem Chloridgehalt zunimmt, in Übereinstimmung mit der Fachliteratur.^[25, 35, 37, 41-45]

In den hier diskutierten Versuchen zeigte Cinnabar immer eine geringere Auslaugung als Metacinnabar. Dieser Effekt war zum Teil sehr stark ausgeprägt (vgl. Abbildung 16 unten). Die insgesamt höchste Auslaugung wurde für Metacinnabar in Zement beobachtet. Interessanterweise wurde für die analogen Versuche mit Cinnabar keine messbare Auslaugung von Quecksilber beobachtet. Obwohl Cinnabar grundsätzlich als die stabilere und weniger lösliche Modifikation gilt, ist der Löslichkeitsunterschied zwischen beiden Modifikationen eher gering. Die in diesen Versuchen zum Teil deutlich erhöhte Löslichkeit von Metacinnabar gegenüber Cinnabar lässt sich vermutlich eher auf Verunreinigungen im eingesetzten Metacinnabar-Pulver zurückführen. Es konnten zwar mit der eingesetzten Analytik keine Verunreinigungen eindeutig nachgewiesen werden, es wurden allerdings Quecksilber-Dämpfe über dem Metacinnabar-Pulver gemessen. Dies deutet auf eine mögliche Verunreinigung mit elementarem Quecksilber, vermutlich aus der Herstellung des Quecksilbersulfids, hin und würde die erhöhten Messwerte erklären.^[25]

Insgesamt ist hier festzuhalten, dass die Versuche mit Cinnabar in Zement die vielversprechendsten Ergebnisse gezeigt haben. Cinnabar ist zum Zweck der Entsorgung aufgrund seiner höheren Stabilität grundsätzlich Metacinnabar vorzuziehen. Entscheidend ist dabei allerdings vor allem eine hohe Reinheit des Quecksilbersulfids.

Die hier diskutierten Auslaugungen beziehen sich alle auf die Analyse von Aliquoten, die vor der Quecksilberbestimmung nicht filtriert wurden. Der Vergleich zwischen filtrierten und unfiltrierten Aliquoten nach 28 und 56 Tagen ist in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. Die filtrierten Lösungen weisen zum Teil deutlich niedrigere Quecksilberkonzentrationen auf, was vermutlich auf Kolloidbildung zurückzuführen ist.

Geopolymer



Zement

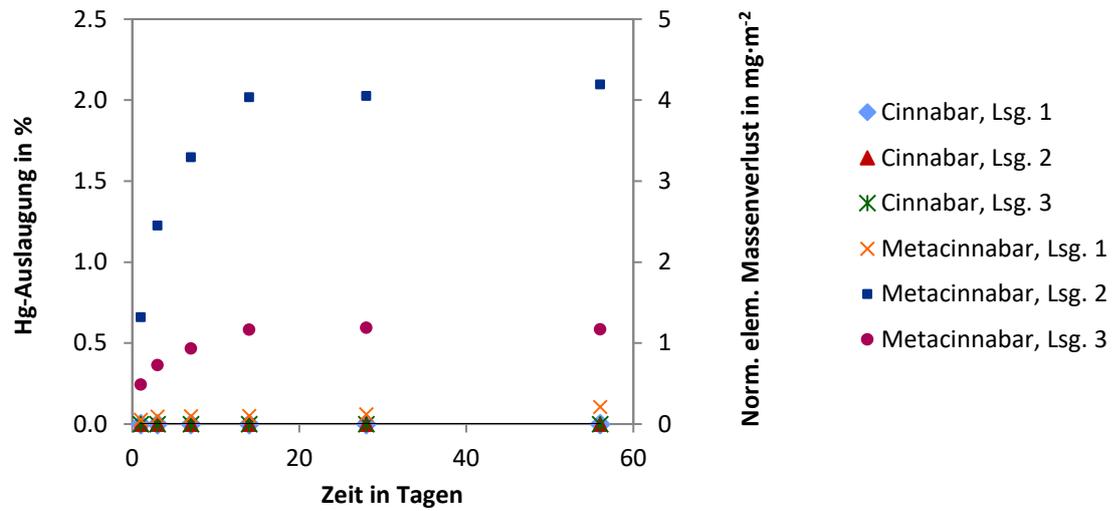


Abbildung 16. Auslaugung von Quecksilber aus Geopolymer-Pellets (oben) und Zement-Pellets (unten) mit eingebettetem Cinnabar oder Metacinnabar bei Raumtemperatur nach 1, 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen in verschiedenen Lösungen (unfiltrierte Aliquoten).

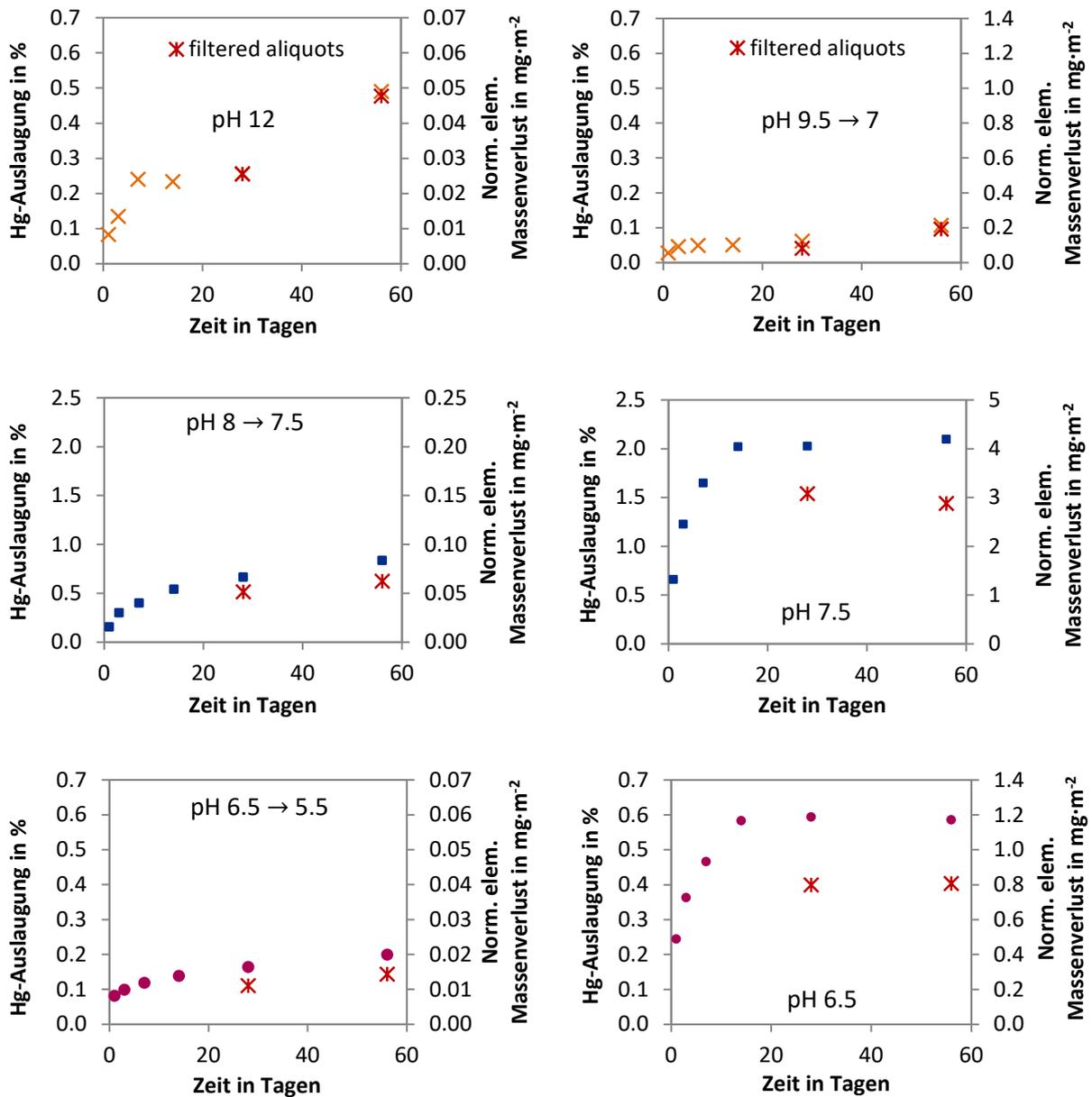


Abbildung 17. Auslaugung von Quecksilber aus Metacinnabar-haltigen Pellets bei Raumtemperatur nach 1, 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen in verschiedenen Lösungen. Metacinnabar eingebettet in Geopolymer (Grafiken links) und Metacinnabar eingebettet in Zement (Grafiken rechts) in Kontakt mit Lösung 1 (oben), Lösung 2 (Mitte) und Lösung 3 (unten). Die roten Datenpunkte stellen die filterierten Aliquoten dar, während die andersfarbigen Datenpunkte die unfilterierten Aliquoten darstellen. Die pH-Werte (und ggfs. die pH-Wert-Änderung während der Versuche) der einzelnen Versuche sind in den jeweiligen Diagrammen angegeben.

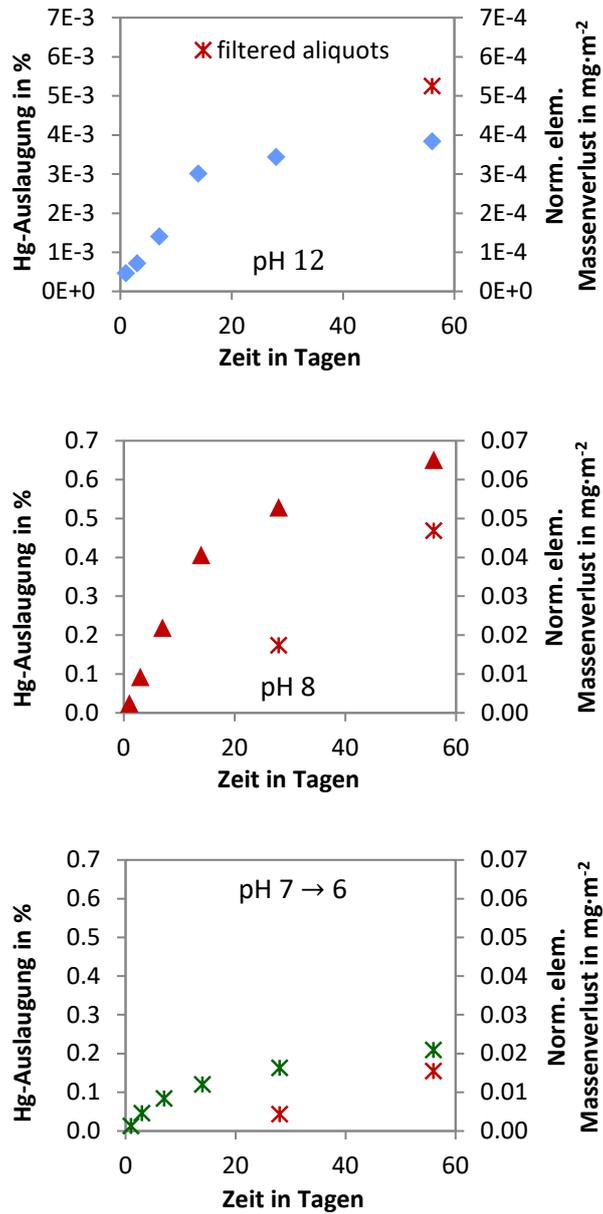


Abbildung 18. Auslaugung von Quecksilber aus Cinnabar-haltigen Pellets bei Raumtemperatur nach 1, 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen in verschiedenen Lösungen. Cinnabar eingebettet in Geopolymer in Kontakt mit Lösung 1 (oben), Lösung 2 (Mitte) und Lösung 3 (unten). Die blauen Datenpunkte stellen die unfiltrierten Aliquoten dar, während die roten Datenpunkte die filtrierten Aliquoten darstellen. Die pH-Werte (und ggfs. die pH-Wert-Änderung während der Versuche) der einzelnen Versuche sind in den jeweiligen Diagrammen angegeben. Die Auslaugungsergebnisse für Cinnabar eingebettet in Zement sind hier weggelassen, da kein Quecksilber oberhalb der Nachweisgrenze des Messverfahrens nachgewiesen wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Quecksilbersulfid als sehr unlösliche Quecksilberverbindung mit einem einfachen Verfahren in eine Geopolymer- und Zement-Matrix eingebettet werden konnte. In Auslaugexperimenten wurde bei einem Versuch maximal 2,1%, bei allen anderen Versuchen weniger als 1% Auslaugung von Quecksilber beobachtet. Interessant waren vor allem die Versuche zur Einbettung von Cinnabar in Zement, da hier über die Versuchsdauer keine Auslaugung von Quecksilber beobachtet wurde.

Diese Versuche wurden unter oxidierenden Bedingungen (unter Anwesenheit von Sauerstoff) durchgeführt, was bezogen auf die Löslichkeit und Reaktivität von Quecksilbersulfid konservative Bedingungen darstellt. Unter Sauerstoffausschluss ist die Löslichkeit und Reaktivität von Quecksilbersulfid deutlich geringer. Insgesamt ist Quecksilbersulfid eine geeignete Quecksilberverbindung für die Entsorgung von Quecksilber. Allerdings ist darauf zu achten, dass es unter möglichst inerten Bedingungen, d.h. in möglichst reiner Form und nach Möglichkeit unter reduzierenden Bedingungen (Sauerstoffausschluss), endzulagern ist. Insbesondere bei Zutritt von salzhaltigen Lösungen führen oxidierende Bedingungen ansonsten möglicherweise zu einer Auslaugung von Quecksilber aus den Abfällen.^[25, 35]

2.1.11 AP-13 Verpackungskonzept für endlagergerechte Abfallprodukte (AiNT)

Es wurde ein Konzept zur endlagergerechten Verpackung von quecksilberhaltigen Abfällen erarbeitet. Das Verpackungskonzept schlägt die Verwendung von Abfallbehältern und deren Beladung vor. Dadurch, dass flüssiges Quecksilber nicht die Grundanforderungen der Endlagerungsbedingungen für die Schachanlage Konrad entspricht, werden für das Verpackungskonzept nur quecksilberhaltige Abfälle in fester Form berücksichtigt. Hierzu wurde analysiert, in welche Matrix die Dekontaminationsrückstände eingebunden werden können, damit die Radionuklide möglichst immobilisiert werden und keine bzw. vernachlässigbare chemischen Reaktionen stattfinden. Die Vor- und Nachteile diverser Matrices für eine Endlagerung wurden in AP-10 einander gegenübergestellt. Hierbei wurden die Anforderungen der stofflichen Beschreibung und Deklaration wassergefährdender Stoffe im Endlagerungsverfahren berücksichtigt. Hieraus abgeleitet wurde vorgeschlagen, welche Matrix bzgl. Langzeitstabilität, Immobilisierung der Radionuklide, Radionuklidrückhaltung und Eignung für den Endlagerstandort geeignet ist. Wie in der Ergebnisdokumentation zu AP-10 bereits aufgeführt wurde, wurde als geeignetste Abfallmatrix Cinnabar in Zement testiert, da bei dieser Kombination die geringste Freisetzung von Aktivitätsanteilen zu erwarten ist.

Der gebräuchliche Standardbehälter zur Verpackung einer solchen Abfallmatrix ist ein 200-l-Stahlfass mit einer Wandstärke von ca. 1,5 mm. Für Problemabfälle werden teilweise auch Edelstahlfässer verwendet. In Stahlfässer verpackte radioaktive Abfallprodukte werden nachfolgend entsprechend einem Beladungskonzept in endlagergerechte Abfallbehälter z. B. Stahlblechcontainer eingestellt und in Abhängigkeit der Abfallbehälterklasse formstabil fixiert, bzw. vergossen. Die Größe der Stahlblechcontainer variiert, wobei 6 standardisierte Typen von einem Bruttovolumen von 3,9 m³ bis zu 10,9 m³ gemäß den Endlagerungsbedingungen für die Schachanlage Konrad zugelassen sind.

Bei quecksilberhaltigen Abfällen werden aufgrund des Umstands, dass ggf. nicht konvertierte Restmengen elementares Quecksilber, bzw. Quecksilberverbindungen mit hohem Dampfdruck vorhanden sind erhöhte sicherheitstechnische Anforderungen an die Verpackung gestellt. Innerhalb von AP-12 wurde seitens des Verbundpartners FZJ die Empfehlung ausgesprochen, dass die Abfallmatrix nach Möglichkeit unter reduzierenden Bedingungen (Sauerstoffausschluss) endzulagern ist und ein Zutritt von salzhaltigen Lösungen zu vermeiden ist. Aus diesen Gründen wurden bei der Konzipierung des Verpackungskonzepts in AP-13 insbesondere spezifiziert dichte Verpackungen mit hohem Korrosionsschutz betrachtet, um einen Sauerstoffausschluss sowie Reaktionen mit salzhaltigen Lösungen im Endlager möglichst lange zu unterbinden.

Es wird empfohlen für die Verpackung der Abfallmatrix Abfallbehälter mit einer spezifizierten Dichtheit zu verwenden. Die spezifizierte Dichtheit der Abfallbehälter wird seitens der Hersteller im Regelfall durch einen Heliumlecktest nachgewiesen. Durch die gasdichte Verpackung wird die Freisetzung flüchtiger oder gasförmiger Radionuklide im bestimmungsgemäßen Betrieb des Endlagers während der Einlagerungsphase erheblich reduziert oder vollständig unterbunden. Des Weiteren wird ein Sauerstoffausschluss gewährleistet.

Leider sind dem Verbundpartner AiNT derzeit keine spezifiziert dichte Abfallbehälter in einer Edelstahlausführung bekannt. Jedoch sind spezifiziert dichte Verpackungen für radioaktive Abfallprodukte, die auch eine verkehrsrechtliche Zulassung vom Typ IP-2 oder als Typ-A Versandstück haben und einen hohen Korrosionsschutz aufweisen beispielsweise beim Hersteller Eisenwerk Bassum mbH erhältlich (siehe Abbildung 19).



Abbildung 19: Spezifiziert dichte Verpackung des Herstellers Eisenwerk Bassum mbH als Vorschlag für die Verpackung der quecksilberhaltigen Abfallmatrix.

Das Verpackungskonzept mit einer spezifiziert dichten Verpackung ist auch auf andere wasser-gefährdenden radioaktiven Stoffen und Abfallprodukte mit flüchtigen oder gasförmigen Radionuklide zu übertragen. In Abhängigkeit der Dichtheit der Verpackung, definiert durch den jährlichen Durchlässigkeitsfaktor, können beispielsweise höherer Aktivitätsinventare von Tritium, ^{14}C , ^{85}Kr , ^{129}I oder ^{226}Ra pro Abfallgebinde eingebracht werden.^[46-47]

2.2 Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Verwendungsnachweises

Die wichtigste Position des zahlenmäßigen Verwendungsnachweises sind die Personalkosten. Diese wurden für die Durchführung der wissenschaftlich-technischen F&E-Tätigkeiten aufgewendet. Die Förderung junger Wissenschaftler war ein wichtiges Ziel dieses Projekts und dient dem Kompetenzerhalt und dessen Ausbau in Deutschland. Die Reisegelder wurden für Reisen verwendet, um das Projekt sowie die wesentlichen Ergebnisse einem breiteren Publikum zugänglich zu machen. So wurde das Projekt zum einen auf wissenschaftlichen Konferenzen vorgestellt, zum anderen aber auch auf kerntechnischen Tagungen mit konkretem Anwendungsbezug in der nuklearen Entsorgung. Dies ermöglichte eine optimale Aus- bzw. Weiterbildung der jungen Nachwuchswissenschaftler im Projekt.

Aus Mitteln dieses Vorhabens wurden zudem die Anschaffung und der Aufbau einer gammaskopmetrischen Messanlage ermöglicht. Diese Messanlage wurde für die Probencharakterisierung und Entwicklung eines Freigabemessverfahrens von Quecksilberproben eingesetzt. Für die Kalibrierung der Messanlage wurden weiterhin geeignete Kalibrierstandards aus ^{152}Eu und ^{241}Am angeschafft.

Zu Beginn des Projektes wurde die Laborausrüstung am IEK-6 für das sichere Arbeiten mit Quecksilber angepasst. So wurde zum Beispiel für den Arbeitsschutz ein tragbares Quecksilbermessgerät angeschafft, das beim Arbeiten eine permanente Raumluftüberwachung auf Quecksilberbelastungen ermöglicht.

Mittel für Verbrauchsmaterialien wurden für Chemikalien, Probengefäße, Labormaterialien und weitere Verbrauchsmittel verwendet, die für die Durchführung der beschriebenen Versuche benötigt wurden.

2.3 Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch die Förderung des BMBF in diesem Projekt konnten ein Post-Doc und eine Doktorandin beschäftigt werden, die an allen Teilen der Jülicher Arbeiten beteiligt waren. Zudem konnten mehrere Studierende für Laborarbeiten gefördert werden, die wesentlich zum Erfolg dieses Projekts beigetragen haben und so den sicheren Umgang mit radioaktiven Stoffen und Quecksilber erlernten und für alle relevanten Bereiche der nuklearen Sicherheit – auch im europäischen Maßstab – zur Verfügung stehen. Innerhalb des Projekts wurden eine Bachelor-, drei Master- und eine Doktorarbeit angefertigt. Mit Hilfe des Projekts konnten einige Konferenzbesuche bei nationalen und internationalen Konferenzen realisiert werden, welche die nationale und internationale Zusammenarbeit und Vernetzung der beteiligten Nachwuchswissenschaftler in der europäischen Forschungslandschaft stärken. Die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Projekt tragen wesentlich zur Entwicklung eines Entsorgungs- bzw. Freigabekonzepts für radioaktiv kontaminiertes Quecksilber bei und werden national wie international anerkannt. Die Projektergebnisse können für die Freigabe von anderen Sonderabfällen übertragen werden. Basierend auf dem in diesem Projekt entwickelten Verfahren werden zukünftig voraussichtlich radioaktiv kontaminierte Quecksilberabfälle dekontaminiert und das gereinigte Quecksilber freigegeben. Die geleistete Arbeit war damit notwendig für einen Kompetenzerhalt in Deutschland.

2.4 Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Rahmen dieses Projekts gewonnenen Erkenntnisse leisten einen wichtigen Beitrag in der Fragestellung der Entsorgung von radioaktiv kontaminierten Quecksilberabfällen. Die durchgeführten und hier zusammenfassend dargestellten Arbeiten sind die ersten dokumentierten Arbeiten dieser Art, die ein umfassendes Entsorgungskonzept für radioaktives Quecksilber inklusive eines gammaspektrometrischen Freigabeverfahrens untersuchen. Es wurden konkrete Projektergebnisse erzielt, die für Ablieferungspflichtige in Deutschland (z.B. JEN und KTE) von Interesse sind und voraussichtlich für die Entsorgung bzw. Freigabe von radioaktiv kontaminierten Quecksilberabfällen genutzt werden. Die Projektergebnisse haben die wissenschaftlich-technischen Grundlagen zur Entsorgung von radioaktiven quecksilberhaltigen Sonderabfällen gelegt, die sich insbesondere im Eigentum der öffentlichen Hand befinden.

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Nachwuchswissenschaftler ausgebildet, die so Kenntnisse im Umgang mit radioaktiven bzw. Gefahrstoffen erlangt und vertieft haben und

zukünftig als Experten zur Verfügung stehen. Am IEK-6 Institut des Forschungszentrum Jülich wurde eine umfassende Expertise in der Arbeit mit radioaktiv kontaminiertem Quecksilber aufgebaut, die auch nach Projektende bestehen bleibt.

Die weitere Nutzung der mit Mitteln des Projekts angeschafften Geräte stellt ebenso eine wichtige Förderung der nuklearen Sicherheitsforschung dar. Insbesondere die im Projekt angeschaffte Gammadetektoranlage kann am IEK-6 auch zukünftig für verschiedene Fragestellungen in der Entsorgungsforschung eingesetzt werden.

2.5 Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens ist kein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

2.6 Veröffentlichungen

2.6.1 Abschluss- und Doktorarbeiten

Chantal Greul, Radiologische Charakterisierung von Quecksilber und quecksilberhaltigen Reststoffen. Masterarbeit, RWTH Aachen University, Aachen, **2015**.

Alicia Marcos Jiménez, Design and validation of a measurement facility adapted to the radiological characterization of mercury-containing waste. Masterarbeit, FH Aachen University of Applied Sciences, Jülich, **2017**.

Philipp Ritz, Radioactive mercury wastes from nuclear facilities: chemical separation, analytics and clearance measurements. Bachelorarbeit, FH Aachen University of Applied Sciences, Jülich, **2018**.

Robin Scharfenberg, Konversion und Immobilisierung von radioaktiv kontaminierten Quecksilberabfällen. Masterarbeit, RWTH Aachen University, Aachen, **2019**.

Larissa Klaß, Characterisation, decontamination and immobilisation of radioactively contaminated mercury. Dissertation, RWTH Aachen University, Aachen, **2020**.

2.6.2 Konferenzbeiträge

John Kettler, Andreas Havenith, Marius Hirsch, Chantal Greul, Jiri Ulrich, Giuseppe Modolo, Andreas Wilden, Guido Deissmann, Larissa Klaß, Norman Lieck, Fabian Sadowski, PROcess of Radioactive MErcury Treatment under EU Safety Standards - PROMETEUS. Proceedings des 13. Internationalen Symposiums "Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle" (KONTEC) 2019, Dresden, 22.-24. März **2017**.

Natalia Shcherbina, Larissa Klaß, Guido Deissmann, Dirk Bosbach, Research for the safe management of nuclear wastes: The special case of "problematic" radioactive waste streams. Energie - Herausforderungen der Energiewende. "Frühjahrstagung des Arbeitskreises Energie in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft", Münster, 27.-29. März **2017**.

Larissa Klaß, Philipp Ritz, Norman Lieck, Natalia Daniels, Andreas Wilden, Giuseppe Modolo, Dirk Bosbach, Alicia Marcos-Jiménez, Marius Hirsch, John Kettler, Andreas Havenith, Development of a Characterization Concept and Clearance Procedure for Radioactively Contaminated Mercury Wastes from the Decommissioning of Nuclear Facilities. Proceedings der „International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry“ (MARC IX conference), Kailua-Kona, Hawaii, 8.-13. April **2018**.

Larissa Klaß, Philipp Ritz, Natalia Daniels, Andreas Wilden, Giuseppe Modolo, Dirk Bosbach, Marius Hirsch, John Kettler, Characterization Concept for the Disposal of Radioactively Contaminated Mercury Wastes from the Decommissioning of Nuclear Facilities. Proceedings der „18th Radiochemical Conference“ (RadChem 2018), Mariánské Lázně, Tschechien, 13.-18. Mai **2018**.

Natalia Daniels, Larissa Klaß, Andrey Bukaemskiy, E. Petrova, Andreas Wilden, Giuseppe Modolo, Dirk Bosbach, Assessment of inventories and release behavior of some radionuclides from special nuclear wastes from decommissioning of nuclear facilities. Proceedings des 8. RCA Workshops, Dresden, 12.-14. Juni **2018**.

Larissa Klaß, Philipp Ritz, Marius Hirsch, Andreas Havenith, John Kettler, Andreas Wilden, Natalia Daniels, Giuseppe Modolo, Measurement Concept for a Possible Clearance of Mercury Waste from Nuclear Facilities. Proceedings of Waste Management Symposia (WM) 2019, Phoenix, Arizona, 3.-7. März **2019**.

Larissa Klaß, Philipp Ritz, Natalia Daniels, Andreas Wilden, Giuseppe Modolo, Marius Hirsch, Andreas Havenith, John Kettler, Decontamination and clearance concept for radioactively contaminated mercury waste from the decommissioning of nuclear facilities. Proceedings des 15. Internationalen Symposiums "Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle" (KONTEC) 2019, Dresden, 27.-29. März **2019**.

Larissa Klaß, Philipp Ritz, Marius Hirsch, John Kettler, Andreas Havenith, Andreas Wilden, Dirk Bosbach, Giuseppe Modolo, Treatment and clearance concept for radioactively contaminated mercury. Posterpräsentation, Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Fachgruppe Nuklearchemie 2019, Dresden, 25.-27. März **2019**.

2.6.3 Sonstige Veröffentlichungen

Projektsteckbrief PROMETEUS, abrufbar unter:

<https://www.nuclear-training.de/forschungsprojekte-details/prometeus.html>

Marius Hirsch, Larissa Klaß, „Gammasspektrometrie für die Freigabe von radioaktiven Stoffen aus dem Geltungsbereich von AtG und StrlSchG“ und „The PROMETEUS project“, Proceedings des 1. Mercury User Group (MUG) Workshop 2019, Karlsruhe, 11.-12. März **2019**.

3 Literatur

1. Tietze-Jaensch, H. JESSICA, the ESS-like target/reflector and advanced cold moderator test facility. *Physica B* 2000, 276-278, 102-103. DOI:10.1016/S0921-4526(99)01350-2.
2. Stelzer, H.; Hinssen, H.-K.; Nueninghoff, K.; Soltner, H.; Bayer, N.; Matzerath, T.; Pohl, C.; Wolters, J., JESSICA, the test facility for an advanced cold moderator system for ESS, Proceedings of 11th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-11): Tokyo, Japan, 2003. 20-23 April 2003, 2003.
3. Bongardt, K.; Lensing, B.; Moormann, R.; Schaal, H. *Nuclide inventories in Hg-targets*; EURISOL DS Project, Forschungszentrum Jülich GmbH: Jülich, 2006.
4. Rapp, B.; David, J. C.; Blideanu, V.; Dore, D.; Ridikas, D.; Thiollere, N. *Activation calculation of the EURISOL mercury target*; EURISOL-DS-Task--5-TN-06-09; EURISOL DS Project, CEA Saclay: Gif-sur-Yvette, France, 2006.
5. Moormann, R.; Bongardt, K.; Chiriki, S., Safety aspects of high power targets for European spallation sources, Proceedings of International Conference on the Physics of Reactors "Nuclear Power: A Sustainable Resource": Interlaken, Switzerland, 14-19 September 2008.
6. Bonmann, C. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Quecksilbersulfid zur anschließenden Entsorgung. Patent no. DE 10 2007 061 791 B4, 08/06/2009.
7. Remondis QR GmbH Prozessbeschreibung des Stabilisierungsprozesses (HgS) in der REMONDIS QR-Anlage in Dorsten. https://www.remondis-qr.de/fileadmin/user_upload/nqr/downloads/Anlagenbeschreibung_deu_HgS_RE%20QR_160406.pdf (accessed 29 July 2019).
8. Andrae, R.; Andrae, U.; Mothes, W. Verfahren und Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid. Patent no. DE 10 2012 102 981 B3, C01G 13/00.
9. Andrae, R.; Mothes, W.; Andrae, U. Verfahren zum Entsorgen von Quecksilber. Patent no. DE 10 2010 047 114 A1.
10. industries, e. Mercury conversion: Learn more about the Mobile Mercury Conversion Unit. <https://www.econindustries.com/technology/mmcu> (accessed 29 July 2019).
11. Wiberg, N.; Hollemann, A. F.; Fischer, G., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102nd ed.; De Gruyter: Berlin, 2008.
12. Rumble, J. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 100th ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, Florida, 2019.

13. Rečnik, A., *Minerals of the Mercury Ore Deposit Idria*. 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2013.
14. Pajączkowska, A.; Dziuba, E. Z. The solubility of HgS, HgSe and HgTe in Hg. *Journal of Crystal Growth* 1971, *11*, 1, 21-24. DOI:10.1016/0022-0248(71)90157-6.
15. McCormack, J. K. The darkening of cinnabar in sunlight. *Mineralium Deposita* 2000, *35*, 8, 796-798. DOI:10.1007/s001260050281.
16. Dickson, F. W.; Tunell, G., The stability relations of cinnabar and metacinnabar. In *The American Mineralogist*, 1959; Vol. 44, pp 471-487.
17. Potter, R. W.; Barnes, H. L., Phase relations in the binary Hg-S. In *American Mineralogist*, 1978; Vol. 63, pp 1143-1152.
18. Anthony, J. W., *Handbook of mineralogy*. Mineral Data Publishing: Tucson, Arizona, 1990.
19. Clever, H. L.; Johnson, S. A.; Derrick, M. E. The Solubility of Mercury and Some Sparingly Soluble Mercury Salts in Water and Aqueous Electrolyte Solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1985, *14*, 3, 631-680. DOI:10.1063/1.555732.
20. Schwarzenbach, G.; Widmer, M. Die Löslichkeit von Metallsulfiden. I. Schwarzes Quecksilbersulfid. *Helvetica Chimica Acta* 1963, *46*, 7, 2613-2628. DOI:10.1002/hlca.19630460719.
21. Paquette, K.; Helz, G. Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciation in sulfidic waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 1995, *80*, 1, 1053-1056. DOI:10.1007/bf01189765.
22. Yajima, S. Metacinnabar from Sarawak and Japan, with reference to its stability relations to cinnabar. *Mineralogical Journal* 1960, *3*, 1, 9-18. DOI:10.2465/minerj1953.3.9.
23. Trotman-Dickenson, A. F., *Comprehensive inorganic chemistry*. 1st edition ed.; Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. F. (Ed.); Pergamon Press: Oxford, Great Britain, 1973; Vol. 3.
24. Riedel, E.; Janiak, C., *Anorganische Chemie*. 8th ed.; De Gruyter: Berlin, 2011.
25. Hagemann, S.; Oppermann, U.; Brasser, T. *Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei der untertägigen Ablagerung in Salzformationen, insbesondere ihrer möglichen Mobilisierung durch saline Lösungen*; Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Dessau-Roßlau, 2014.
26. Remondis QR GmbH Weg Page. <http://www.remondis-qr.de> (accessed 29 July 2019).

27. econ industries Queckilberabfälle: Quecksilberrückgewinnung aus Abfall und Böden. <http://www.econindustries.com/de/applications/mercury-wastes> (accessed 29 July 2019).
28. *Management of Problematic Waste and Material Generated During the Decommissioning of Nuclear Facilities*; International Atomic Energy Agency (IAEA): Vienna, Austria, 2006.
29. Hansen, S. C.; Kozin, L. F., *Mercury handbook: chemistry, applications and environmental impact*. 1st ed.; RSC Publishing, Royal Society of Chemistry: Cambridge, Great Britain, 2012.
30. Jander, G.; Schweda, E.; Blasius, E.; Strähle, J., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. 16th ed.; Hirzel: Stuttgart, 2006.
31. Bundesamt für Strahlenschutz Verordnung zur weiteren Modernisierung des Strahlenschutzrechts. 2018.
32. Turdukozhayeva, A. M. The temperature dependence of mercury saturated vapor pressure over the whole range of its liquid state. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2012, 86, 4, 702-704. DOI:10.1134/s0036024412040279.
33. Remondis QR GmbH Prozessbeschreibung der Drehrohrdestillation am Remondis QR Standort in Dorsten. http://www.remondis-qr.de/fileadmin/user_upload/nqr/downloads/Anlagenbeschreibung_Drehrohr_RE%20QR_deut_160406.pdf (accessed 29 July 2019).
34. GMR Gesellschaft für Metallrecycling mbH Verfahrensbeschreibung. <http://www.gmr-leipzig.de/verfahren.htm> (accessed 29 July 2019).
35. Chiriki, S. Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen University, 2010.
36. Hagemann, S. *Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes*; Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) GmbH: Köln, 2009.
37. Piao, H. Stabilization of Mercury-containing Wastes Using Sulfide. Doctoral Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, 2003.
38. Schmeide, K.; Fritsch, K.; Lippold, H.; Poetsch, M.; Kulenkampff, J.; Lippmann-Pipke, J.; Jordan, N.; Joseph, C.; Moll, H.; Cherkouk, A.; Bader, M. *Joint project: Retention of radionuclides relevant for final disposal in natural clay rock and saline systems - Subproject 2: Geochemical behavior and transport of radionuclides in saline systems in the presence of repository-relevant organics; HZDR-068*; Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf: Dresden, 2016.

39. Brewitz, W.; Bechthold, W. *Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Endlagerung radioaktiver Abfälle - Abschlussbericht*; T-0136, Vol. 1., Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF): München, 1982.
40. Brammer, K. J.; Knipping, B. J. The origin of formation waters in the abandoned Konrad iron ore mine (Salzgitter, Germany). *European Journal of Mineralogy* 1993, 5, 4, 787-797. DOI:10.1127/ejm/5/4/0787.
41. Spyropoulou, A.; Lazarou, Y. G.; Laspidou, C. Mercury Speciation in the Water Distribution System of Skiathos Island, Greece. *Proceedings* 2018, 2, 11, 668-675. DOI:10.3390/proceedings2110668.
42. Grassi, S.; Netti, R. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany — Italy). *Journal of Hydrology* 2000, 237, 3, 198-211. DOI:10.1016/S0022-1694(00)00307-3.
43. Brandon, N. P.; Francis, P. A.; Jeffrey, J.; Kelsall, G. H.; Yin, Q. Thermodynamics and electrochemical behaviour of Hg-S-Cl-H₂O systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001, 497, 1–2, 18-32. DOI:10.1016/S0022-0728(00)00445-9.
44. Radepont, M.; Coquinot, Y.; Janssens, K.; Ezrati, J.-J.; de Nolf, W.; Cotte, M. Thermodynamic and experimental study of the degradation of the red pigment mercury sulfide. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2015, 30, 3, 599-612. DOI:10.1039/C4JA00372A.
45. Sun, H.; Alexander, J.; Gove, B.; Koch, M. Mobilization of arsenic, lead, and mercury under conditions of sea water intrusion and road deicing salt application. *Journal of Contaminant Hydrology* 2015, 180, 12-24. DOI:10.1016/j.jconhyd.2015.07.002.
46. Kugel, K.; Möller, K. *Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Endlagerungsbedingungen, Stand: 10. Februar 2017) -Endlager Konrad-, Bericht des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) SE-IB-29/08-REV-3*; Salzgitter, 2017.
47. Steyer, S. *Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, radiologische Aspekte - Endlager Konrad -, Stand: Oktober 2010, Fachbereich Sicherheit nukleare Entsorgung des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS), SE-IB-30/08-REV-1*; Salzgitter, 2010.