

# Fragen nach der Wasserbehandlung in Atomkraftwerken

Autor(en): **Profos, Paul**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Bauzeitung**

Band (Jahr): **76 (1958)**

Heft 6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-63925>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Fragen der Wasserbehandlung in Atomkraftwerken

DK 621.039:628.54

Von Dr. P. Profos, Winterthur

### Zusammenfassung

In Atomkraftwerken ist, wie in modernen Dampfzentralen, die Wasserbehandlung von eminenter Bedeutung. Neben Problemen, wie sie von der Dampftechnik her bekannt sind, treten dabei verschiedene neue Fragen auf. — Ueberlegungen, die für die Lösung solcher Aufgaben richtungweisend sind, werden kurz erörtert. Ferner wird, ausgehend von bisherigen Erfahrungen, eine Uebersicht über die praktischen Massnahmen gegeben. Neben den in der vorliegenden Arbeit zitierten Literaturstellen sind dabei Untersuchungen der Forschungs- und Entwicklungsgruppe Atomenergieanlagen von Gebrüder Sulzer AG. berücksichtigt.

### 1. Einleitung

Die für die technische Verwirklichung heute im Vordergrund stehenden Bauformen von Atomkraftwerken sind Wärmekraftwerke, die neben manchem Neuartigem und Abweichendem auch viel Gemeinsames mit den bekannten thermischen Kraftwerken herkömmlicher Art aufweisen. Es ist daher nicht überraschend, dass besonders bei Atomkraftwerken mit Energie-Erzeugung unter Zuhilfenahme eines Wasserdampfprozesses die Wasserbehandlung eine wichtige Aufgabe darstellt, kommt ihr doch auch in der modernen Dampftechnik grösste Bedeutung zu. Aber auch bei anderen Ausführungsformen von Atomkraftwerken, beispielsweise unter Zuhilfenahme von Gasturbinenprozessen, sind in dieser oder jener Art Aufgaben aus dem Gebiet der Wasserbehandlung zu lösen.

Die nachfolgenden Erörterungen sollen sich auf die Fragen der Behandlung von radioaktive Stoffe enthaltenden Wässern beschränken. Die in jedem Atomkraftwerk gleichzeitig zu lösenden Aufgaben der Aufbereitung von Wasser für Kühlzwecke, für die Speisung von Sekundärkreisläufen, für sanitäre Zwecke usw. sollen also hier nicht weiter besprochen werden.

Die Aufgabe der Behandlung von Wässern, die radioaktive Stoffe enthalten (im folgenden als «radioaktive Wässer» bezeichnet), stellt sich in zwei verschiedenen Formen: erstens als *Kreislaufreinigung* und zweitens als *Durchlaufreinigung*. Bei der ersten Form ist in einem ganz oder teilweise geschlossenen Kreislauf eine Reinigungsapparatur direkt oder indirekt eingeschaltet, durch die zunächst bezweckt wird, den Gehalt an «Verunreinigungen», die im zirkulierenden Arbeitsmittel enthalten sind, unter ein bestimmtes Mass herabzudrücken (Bild 1a). Bei der Durchlaufreinigung handelt es sich darum, die möglicherweise radioaktiv verseuchten Abwässer derart zu reinigen, dass sie anschliessend einem Vorfluter übergeben werden dürfen. Dabei braucht es sich nicht nur um die Anlage eines Atomkraftwerkes zu handeln; entsprechende Aufgaben stellen sich auch bei mit radioaktiven Stoffen arbeitenden Laboratorien sowie bei Spaltstoff-Aufbereitungsfabriken und Reprozessierungsanlagen.

Neben diesem mehr äusserlichen Unterschied der Wasserbehandlungsformen ist auch die Art der Auswirkung ihres Funktionierens verschieden. Während bei der Durchlaufrei-

nung die Aufgabenstellung eindeutig aus der Art und Menge der im zu reinigenden Wasser enthaltenen Verunreinigungen einerseits und den Anforderungen an das in den Vorfluter abzugebende Abwasser andererseits bestimmt ist, sind bei der Kreislaufreinigung die Verhältnisse verwickelter. Hier ist nicht nur die Reinigungswirkung durch die Vorgänge im Kreislaufsystem bedingt, sondern umgekehrt sind auch diese Vorgänge wiederum von der Wirkung der Wasseraufbereitung abhängig. Wie wir später noch eingehender zeigen werden, geht daher der Zweck einer Kreislaufreinigung über die unmittelbar erzielte Wirkung der Herabsetzung der Verunreinigungen im System hinaus, indem dadurch zugleich auch eine gewisse Beeinflussung von strahlungsbedingten Zerfallserscheinungen und Korrosionsvorgängen im Kreislaufsystem erreicht werden kann, ganz abgesehen davon, dass oft auch sekundäre Störeinflüsse auf den Betrieb eliminiert werden können (kernphysikalische Nebenwirkungen, Verstopfungen, Heizflächenbeläge usw.).

### 2. Kreislaufreinigung

#### a) Die Vorgänge in Kreislaufsystemen

Für die Beurteilung und zweckmässige Wahl der Behandlungsverfahren bei Kreislaufreinigung ist die Kenntnis der sich im Kreislaufsystem abspielenden kernphysikalischen und chemischen Vorgänge — soweit sie mit unserm Thema im Zusammenhang stehen — Voraussetzung. Es sollen daher diese Erscheinungen zunächst kurz dargestellt werden.

Unter dem Einfluss radioaktiver Bestrahlung, insbesondere im Reaktor, also vor allem unter der Wirkung von Neutronen- und Gammastrahlung, zeigen sowohl leichtes wie schweres Wasser Zerfallserscheinungen. Die hierbei vor sich gehenden Zerfallsreaktionen sind, im einzelnen betrachtet, ziemlich kompliziert. Den Ingenieur interessiert jedoch vor allem der Endeffekt, der summarisch durch die folgenden zwei Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden kann. Diese Gleichungen sind für leichtes Wasser ( $H_2O$ ) angeschrieben, gelten jedoch sinngemäss auch für schweres Wasser ( $D_2O$ ). Soweit Unterschiede im Verhalten von  $H_2O$  und  $D_2O$  vorliegen, wird dies später noch besonders angemerkt.

Unter der Wirkung radioaktiver Strahlung tritt zunächst folgende Zerfallsreaktion auf:



das heisst Wasser setzt sich in molekularen Wasserstoff sowie in Wasserstoffsperoxyd um. Durch einen auf rein chemischer Basis stattfindenden weiteren Zerfall des Peroxyds wird nach der Gleichung



chemisch hochaktiver atomarer Sauerstoff frei.

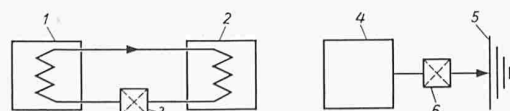
Eine weitere radiolytische Umsetzung ist durch die Gleichung (2) gegeben:



bei welcher also Wasser in seine chemisch sehr aktiven Radikale zerlegt wird. Diese zweite Zerfallsreaktion ist sehr wesentlich für die in der Folge zu besprechenden Wiedervereinigungsreaktionen.

Es ist evident, dass die Umsetzungen nach den Gleichungen (1) und (2) sich nur in demjenigen Teil des Inhaltes  $W_3$  des Kreislaufsystems vollziehen, welcher der radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt ist (Bild 2). Im Gegensatz dazu finden

1) Das Zeichen  $\rightsquigarrow$  soll eine unter Wirkung radioaktiver Strahlung stattfindende Reaktion (Radiolyse) symbolisieren, während durch das Zeichen  $\longrightarrow$  eine rein chemische Umsetzung veranschaulicht wird.



1a Kreislaufreinigung

- 1 Atomanlage, z. B. Reaktor
- 2 Wärmeverbraucher (Wärmeaustauscher oder Turbine)
- 3 Wasserreinigung

1b Durchlaufreinigung

- 4 Atomanlage
- 5 Vorfluter
- 6 Wasserreinigung

Bild 1. Prinzipschaltung bei Kreislaufreinigung bzw. bei Durchlaufreinigung

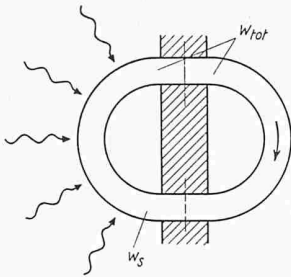
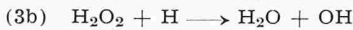
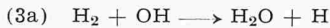


Bild 2. Schematische Darstellung des Kreislaufsystems mit bestrahltem und unbestrahltem Teil

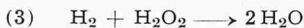
$W_s$  = der Bestrahlung ausgesetzter Teil des Kreislaufsystems

$W_{tot}$  = gesamter Wasserinhalt des Kreislaufsystems

rein chemisch bedingte Reaktionen im gesamten Kreislaufsystem statt, insbesondere auch die folgenden Umsetzungen:



Sofern nur die Endresultate dieser beiden Reaktionen in Frage stehen, lassen sich die Gleichungen (3a) und (3b) in die Beziehung



zusammenfassen, welche die Umkehrung der Reaktionsgleichung (1) bedeutet. Auf chemischem Wege kann mithin — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — der radiolytische Zerfall des Wassers wieder rückgängig gemacht werden. Die für die Einleitung der Teilreaktionen nach Gleichungen (3a) und (3b) notwendigen Radikale H und OH werden dabei durch die Zerfallsreaktionen nach Gleichung (2) geliefert.

In einem geschlossenen Kreislaufsystem, das heisst in einem solchen, wo keinerlei Reaktionsprodukte der soeben beschriebenen Umsetzungen aus dem System entnommen werden, bildet sich mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen Zerfall und Rekombination. Um eine Uebersicht über die sich hierbei abspielenden Vorgänge zu gewinnen, kann man etwas vereinfacht die Verhältnisse wie folgt darstellen:

Die Intensität  $i_z$  des radiolytischen Zerfalls der Gewichtseinheit bestrahlten Wassers ist für unsere Ueberlegungen zunächst eine gegebene Grösse und ist insbesondere unabhängig von der Konzentration der Zerfallsprodukte im Wasser. Die gesamte in einem System pro Zeiteinheit zerfallende Wassermenge  $Z$  werde vereinfacht durch die folgende Beziehung

$$(4) \quad Z = f(t) = \bar{i}_z W_s \quad (2)$$

angegeben. Andererseits wird die Intensität der Rekombination  $i_R$  wesentlich durch die Konzentration der Zerfallsprodukte im Wasser bestimmt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit ausserdem noch von einer Reihe von Begleitfaktoren abhängt, unter denen vor allem die Temperatur sowie katalytische Vorgänge eine wichtige Rolle spielen. Die gesamte pro Zeiteinheit rekombinierte Wassermenge  $R$  kann in erster Näherung durch die folgende Beziehung (5) angegeben werden:

$$(5) \quad R = \bar{i}_R W_{tot} \cong \bar{c} \bar{\varphi} W_{tot} \quad (3)$$

Es bedeuten hierin <sup>2)</sup>:

$\bar{c}$  = Konzentration der Zerfallsprodukte.

$\bar{\varphi}$  = Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination.

Die vorhin gemachte Feststellung, dass sich im geschlossenen System ein Gleichgewichtszustand zwischen Zerfall und Rekombination ausbilden kann, lässt sich nun wie folgt deutlich machen:

Es werde davon ausgegangen, dass der Reaktor bei konstanter Last betrieben werde. Dann geht Gleichung (4) über in

$$(4a) \quad Z = \bar{i}_z W_s = \text{konstant}$$

Aus der Bilanz der Zerfallsprodukte im ganzen System ergibt sich ferner die Beziehung

$$(6) \quad W \frac{d\bar{c}}{dt} = Z - R$$

<sup>2)</sup> Die mit Querstrich versehenen Grössen sind momentane Durchschnittswerte für ein bestimmtes System.

<sup>3)</sup> Natürlich stellt der letzte Teil dieser Gleichung nur eine Näherung dar, da in Wirklichkeit der Ablauf der Rekombinationsvorgänge durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt wird.

welche zum Ausdruck bringt, dass die Differenz zwischen der pro Zeiteinheit zerfallenden und wiedergebildeten Wassermenge der zeitlichen Aenderung der Konzentration der Zerfallsprodukte proportional ist. Wenn wir noch Gleichung (5) berücksichtigen, so lässt sich aus diesen drei Beziehungen auf einfache Weise Gleichung (7) ausrechnen, welche den zeitlichen Verlauf für die Konzentration der Zerfallsprodukte im Kreislaufsystem angibt:

$$(7) \quad \bar{c} = \frac{W_s \bar{i}_z}{W_{tot} \bar{\varphi}} (1 - e^{-\bar{\varphi} t})$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, dass in der Tat nach genügend langer Zeit <sup>4)</sup> die Konzentration  $\bar{c}$  einem Grenzwert zustrebt, den wir aus Gleichung (7) berechnen können, indem wir

$$t \longrightarrow \infty$$

setzen:

$$(7a) \quad \bar{c}_\infty = \frac{W_s \bar{i}_z}{W_{tot} \bar{\varphi}}$$

Es ergibt sich aus dieser Formel, dass die Gleichgewichtskonzentration an Zerfallsprodukten im Wasser des Kreislaufsystems um so höher ist, je grösser der Anteil des der Strahlungswirkung unterliegenden Teils des Kreislaufinhaltes ist und je höher die spezifische Zerfallsintensität  $\bar{i}_z$  ausfällt. Andererseits wirkt eine hohe spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination auf niedrige Gleichgewichtskonzentration hin.

Für den sicheren Dauerbetrieb eines Reaktors ist aus verschiedenen Gründen ein möglichst niedriger Gehalt an radiolytischen Zerfallsprodukten im Kreislaufsystem anzustreben, nicht zuletzt deshalb, weil die mit der Radiolyse verbundene Bildung von Wasserstoffsperoxyd die Voraussetzung für gefährliche Korrosionen schafft.

Für die zur Beeinflussung dieses Gehaltes bestehenden Möglichkeiten ist die eben abgeleitete Formel (7a) zunächst richtungweisend. Das Verhältnis  $W_s/W_{tot}$  hängt von der Konstruktion der Anlage ab, wobei insbesondere bei Schwerwasserreaktoren dieser Wert durch andere Gesichtspunkte massgeblich bestimmt wird. Die Faktoren  $i_z$  und  $\varphi$  hängen ausser von der Reaktorbauart noch wesentlich von betrieblichen Einflüssen ab, und es soll im folgenden hierauf etwas näher eingegangen werden.

Die Intensität  $i_z$  des radiolytischen Zerfalls ist im wesentlichen durch Art und Intensität der radioaktiven Bestrahlung des Wassers bestimmt. Hierbei wird durch Neutronenstrahlung vor allem der Zerfall nach Gleichung (1) stark gefördert. Die Gamma-Strahlung bewirkt ebenfalls einen Zerfall nach Gleichung (1), jedoch nur in weit schwächerem Ausmass. Andererseits ist diese Strahlungsart vor allem verantwortlich für die Zerfallsreaktion nach Gleichung (2), welche, wie wir sahen, eine wichtige Voraussetzung für die chemische Rekombination der Zerfallsprodukte bildet. Man könnte daraus schliessen, dass ein günstiges Verhältnis zwischen Neutronen- und Gammastrahlung anzustreben wäre, doch haben diese Ueberlegungen gegenüber anderen kernphysikalischen Gesichtspunkten im allgemeinen zurückzutreten.

Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit  $\varphi$  der Rekombinationsvorgänge ist stark von der Konzentration der verschiedenen Zerfallsprodukte abhängig. Durch eine relativ hohe Konzentration an gelöstem molekularem Wasserstoff wird die Rekombination nach den Gleichungen (3) kräftig gefördert. In ähnlicher Weise würde natürlich auch durch höhere Konzentration an Wasserstoffsperoxyd die Rekombinationsgeschwindigkeit vergrössert. Doch fällt die Benutzung dieser Möglichkeit aus naheliegenden Gründen ausser Betracht.

Im weiteren ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination stark von der Art und Konzentration von Verunreinigungen im System abhängig. Unter Verunreinigungen sollen hierbei alle im Wasser gelösten oder suspendierten Stoffe verstanden werden, die nicht als radiolytische Zerfallsprodukte zu gelten haben.

Die Wirkung solcher Verunreinigungen lässt sich etwa nach der Art ihrer Dispersion im Wasser gruppieren. Anor-

<sup>4)</sup> Die Zeitkonstante  $T = 1/\bar{\varphi}$  dieses Ausgleichvorganges liegt bei Leistungsreaktoren in der Grössenordnung von Stunden.

ganische Schwebestoffe und Kolloide bleiben im allgemeinen ohne Einfluss auf die Rekombinationsvorgänge, wenn auch einzelne Stoffe eine katalytische Wirkung ausüben. Auch organische Schwebestoffe und Kolloide sind in kleinen Konzentrationen (das heisst etwa unter 10 mg/l) meist ohne merklichen Einfluss. Gewisse Stoffe können allerdings unter radioaktiver Bestrahlung zerfallen und geben hierbei Wasserstoff ab, der im bereits oben besprochenen Sinne die Rekombination zu fördern vermag. Es handelt sich dabei also um einen Sekundäreffekt.

Molekulardisperse und im besonderen ionogene Verunreinigungen verhalten sich je nach der Temperatur stark verschieden. Bei mässigen Temperaturen, das heisst unter etwa 100° C, wirken die meisten Stoffe mehr oder weniger bremsend auf die Rekombinationsvorgänge. Ganz besonders gilt dies für Verbindungen von Brom, Jod und Kupfer, in geringerem Ausmass auch für Stoffe wie KCl, HCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei höheren Temperaturen, im besonderen über 200° C, können umgekehrt solche Verunreinigungen die Rekombination fördern. Dies gilt besonders auch für Verbindungen von Kupfer, Platin, Silber und Jod. Weniger ausgeprägt ist diese positive Aktion bei Verbindungen von Zinn, Eisen und Titan.

Aus dem Vorhergehenden wurde schon ersichtlich, dass die Temperatur bei den chemischen Vorgängen im Kreislaufsystem eine erhebliche Rolle spielt. Ganz allgemein wird der Ablauf von Rekombinationsvorgängen mit wachsender Temperatur begünstigt.

Aus diesen Zusammenhängen lassen sich gewisse Richtlinien für die Massnahmen entnehmen, die zu treffen sind, um das angestrebte Ziel einer Kreislaufreinigung, nämlich Kontrolle der strahlungsbedingten Zerfallserscheinungen, Kontrolle von Korrosionen und Vermeiden anderweitiger Störeinflüsse auf den Reaktorbetrieb, zu erreichen. Bevor dies getan wird, soll indessen noch auf einige Nebenwirkungen radioaktiver Strahlung aufmerksam gemacht werden, die im Zusammenhang mit der Wasserbehandlung von Bedeutung sind.

Das im Kreislauf zirkulierende schwere oder leichte Wasser enthält manchmal Stickstoff, der entweder während des Füllens der Anlage oder bei Anwendung eines Stickstoffpolsters auch im Betrieb ins System gebracht wird. Unter dem Einfluss radioaktiver Strahlung bildet sich aus diesem Stickstoff in Gegenwart von freiem Sauerstoff das Anhydrid der Salpetersäure (NO<sub>3</sub>), was sich unter anderem durch entsprechendes Absinken des pH-Wertes<sup>5)</sup> manifestiert. In Abwesenheit von Sauerstoff entsteht dagegen Ammoniak (NH<sub>3</sub>), was naturgemäss ein Ansteigen des pH- bzw. pD-Wertes verursacht. Organische Stoffe, im besonderen auch solche, wie sie für Ionenaustauschmassen verwendet werden, können bei radiolytischer Spaltung Kohlenstoff abgeben, aus welchem sich Kohlensäure (CO<sub>2</sub>) bilden kann.

Umgekehrt zeigen Stoffe, wie sie häufig in der Wasserchemie zur Alkalisierung bzw. zur Desoxydation von reinen Wässern gebraucht werden, unter Bestrahlung Zerfallserscheinungen. So zerfällt beispielsweise Morpholin (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO) durch Radiolyse innerhalb eines Tages weitgehend, während Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) schon innerhalb einer halben Stunde praktisch vollkommen zerstört wird.

Eine praktisch wichtige Wirkung radioaktiver Strahlung besteht ferner darin, dass gewisse Kolloide zur Koagulation angeregt werden. Dadurch kann schon vor dem Ueberschreiten der Löslichkeitsgrenze Schlammbildung ausgelöst werden, was Anlass zu Verstopfungen, Heizflächenbelägen, Verklemmen von Regelorganen usw. geben kann.

Die unter der Sammelbezeichnung Radiolyse zusammengefassten Phänomene sind sehr komplex und heute noch bei weitem nicht im ganzen praktisch wichtigen Bereich erforscht. Manche Erscheinungen werden auch noch nicht verstanden. Unter neuen Verhältnissen ist daher immer noch mit dem Auftreten unerwarteter Phänomene zu rechnen.

#### b) Allgemeine Richtlinien und praktische Massnahmen zur Kreislaufreinigung

Beim Aufstellen solcher Richtlinien ist davon auszugehen, was als Ziel dieser Massnahmen angestrebt werden soll. Im Lichte der bisherigen Betrachtungen kann diese Zielsetzung etwa folgendermassen formuliert werden:

1. Die Konzentration an Zerfallsprodukten soll im Gleichgewichtszustand möglichst niedrig sein. Dies betrifft natürlich vor allem die unerwünschten Zerfallskomponenten Wasserstoffperoxyd oder Sauerstoff.
2. Die resultierende Zerfallsintensität (als Differenz zwischen Zerfall und Rekombination) soll im Betrieb möglichst klein (praktisch gleich null) sein.
3. Die Bildung korrosiv wirkender Stoffe, wie NO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> usw. (neben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) soll möglichst gering sein.
4. Die Bildung ablagerungsfähiger Stoffe (Schlamm) soll möglichst gering sein<sup>6)</sup>.

Um dies zu erreichen, muss zunächst darnach getrachtet werden, dass das sich im geschlossenen Kreislauf einstellende Gleichgewicht nicht auf irgend eine Weise gestört wird. Eine solche Störung tritt ein, wenn einzelne oder alle Zerfallsprodukte auf irgend eine Weise aus dem System ausgeschieden werden. Dies kann besonders dadurch geschehen, dass durch Entgasungseffekte der sich beim Zerfall bildende Wasserstoff austritt, also etwa durch Diffusion von Wasserstoff in Gaspolster (Helium- oder Stickstoffpolster) oder durch Entlüftung von Kondensationsräumen usw. Ein solcher Entzug des Wasserstoffes unterbindet die Rekombinationsreaktion, und das früher erwähnte Gleichgewicht kommt nicht zustande. Es ergibt sich vielmehr ein immer weiter fortschreitender Zerfall.

Innerhalb eines Systems, bei dem durch Vermeiden von Verlusten die Bildung eines Gleichgewichtes sichergestellt ist, kann die Gleichgewichtskonzentration je nach den Verhältnissen immer noch stark verschiedene Werte annehmen. Wir haben bereits früher festgestellt (an Hand von Gleichung 7a), dass es in diesem Zusammenhang günstig ist, alle Faktoren zu fördern, die die Geschwindigkeit  $\varphi$  der Rekombinationsreaktion gross werden lassen. (Die Faktoren  $W_s/W_{tot}$  und  $i_z$  sind dabei, wie erwähnt, meist durch andere Ueberlegungen bestimmt.)

Hohe Werte von  $\varphi$  werden auf Grund der Feststellungen in Abschnitt 2a besonders begünstigt durch hohe Konzentration an molekularem Wasserstoff und hohe Temperatur. Da die Temperaturen aber wiederum in der Regel durch andere Ueberlegungen, vorab durch thermodynamische und materialtechnische, festgelegt werden, erscheint das Einwirken auf die Wasserstoffkonzentration als die wichtigste Möglichkeit aktiver Beeinflussung.

Die Auswirkungen der Verunreinigungen sind nicht eindeutiger Art. Es erscheint aber jedenfalls bei tieferen Temperaturen, und praktisch wohl auch bei höheren Temperaturen, als zweckmässig, diese Verunreinigungen möglichst klein zu halten.

Aus den in den Abschnitten 2a und 2b angestellten Ueberlegungen lassen sich eine Reihe von praktischen Vorkehrungen ableiten, die alle direkt oder indirekt darauf hinzielen, die im vorigen Abschnitt erwähnten Richtlinien für die Wasserbehandlung zu verwirklichen. Diese Massnahmen sind nicht nur betrieblicher Natur, sondern verlangen auch entsprechende Berücksichtigung bei Konzeption und Konstruktion der Anlage.

Im Sinne einer Verminderung von Verunreinigungen ist zunächst die Anwendung korrosionsfester Materialien für Apparate und Leitungen. (Im praktischen Reaktorbetrieb hat sich gezeigt, dass bei Verwendung gewöhnlichen Kohlenstoffstahls fünf- bis zehnmal grössere Korrosionsraten auftreten.) Natürlich wird durch diese Massnahme zugleich ein erhöhter Schutz gegen Betriebsstörungen durch Korrosion dieser Teile erreicht. Im gleichen Sinne liegt eine besonders sorgfältige Reinigung vor Inbetriebnahme der Anlage. Diese bezieht sich nicht nur auf das übliche Entfernen von Fremdkörpern und sorgfältige Entfetten aller Teile, sondern auch auf das Ausbeizen von Metalloxyd- und Metallbelägen, vor allem herrührend von Schweissungen. Es erscheint sogar angezeigt, nach einer solchen Behandlung das System sorgfältig vor erneutem Sauerstoffzutritt zu schützen. Dies geschieht unter anderem auch dadurch, dass man die definitive Wasserfüllung sorgfältig entgast, womit nicht nur Sauerstofffreiheit erzielt, sondern gleichzeitig auch der unerwünschte Stickstoff entfernt wird.

Um im Betrieb die Rekombinationsreaktionen zu fördern, kann ein Zusatz von Wasserstoff bzw. Deuteriumgas zweckmässig sein. In einzelnen Anlagen hat es sich zwar gezeigt,

<sup>6)</sup> Anzustreben ist ferner die möglichst geringe Bildung von Korrosionsprodukten mit Elementen, die langlebige Isotopen aufweisen, wie zum Beispiel Mangan oder Kobalt. Dies ist jedoch weniger eine Frage der Wasserbehandlung als der Wahl der Baustoffe.

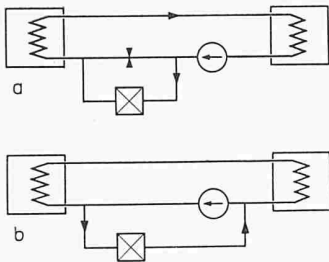


Bild 3. Prinzipielle Einschaltung von Reinigungseinrichtungen in ein Kreislaufsystem (Nebenstromschaltungen)

3a Einschaltung in Nebenstrom um Drosselorgan

3b Einschaltung in Nebenstrom um Umwälzpumpe

dass ein ausreichender Ueberschuss an  $H_2$  bzw.  $D_2$  sich infolge der auch bei rostfreiem Material stattfindenden Oxydation des Materials von selbst einstellt. Eventuell ist ein temporärer Zusatz von Wasserstoff am Platze.

Um auch im Betrieb dauernd das Wasser im Kreislauf praktisch frei von Verunreinigungen zu halten, wird schliesslich zweckmässigerweise eine besondere Kreislaufreinigungsvorrichtung vorgesehen. Eine solche wird an passender Stelle in den Kreislauf eingeschaltet, meistens, wie Bild 3 schematisch wiedergibt, in einem Nebenweig. Als Reinigungsvorrichtung kommen Feinfilter mit einer Maschenweite von 10 bis  $60 \mu$ , meist aus gesintertem, rostfreiem Stahl hergestellt, in Frage, Ionenaustauscher, speziell als Mischbett-austauscher gebaut, und Destillationsapparaturen. Häufig werden Kombinationen dieser Apparate angewendet, besonders Ionenaustauschapparate in Kombination mit Filtern. Die bisherigen Betriebserfahrungen zeigen, dass es insbesondere bei Betrieb mit Mischbett-Ionenaustauschern genügt, den Inhalt des Kreislaufsystems etwa alle zwei Stunden über die Reinigungsapparatur umzuwälzen.

Vor allem bei Druckwasser-Reaktoranlagen, aber auch bei Siedewasserreaktoren mit Dampfumformer stellen sich dabei besonders im Zusammenhang mit Ionenaustauscheinrichtungen einige spezielle technische Probleme, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll.

### 3. Durchlaufreinigung

Wie bereits eingangs angedeutet, besteht die Aufgabe einer Durchlaufreinigung darin, das in einer Anlage anfallende radioaktive Abwasser derart zu reinigen, dass es anschliessend in ein Gewässer (Fluss, Meer) abgegeben oder zum Einsickern gebracht werden darf. Die Anforderungen an das gereinigte Wasser ergeben sich dabei aus der Bedingung, dass auch unter Berücksichtigung der möglichen Anreicherung der Aktivität durch Organismen biologische Schäden mit Sicherheit vermieden werden.

Die allgemeine Wirkungsweise einer solchen Durchlaufreinigung ist in Bild 4 schematisch dargestellt. Das anfallende ungereinigte Abwasser wird zunächst in einem Gefäss gesammelt und anschliessend der eigentlichen Reinigungseinrichtung zugeführt. In dieser wird der Grossteil der aktiven Stoffe unter gleichzeitiger starker Anreicherung ausgeschieden, während das gereinigte Abwasser einem weiteren Sammelgefäss zugeleitet wird. Von dort aus kann es, eventuell nach Vorverdünnung durch Wasser aus dem Vorfluter, an das Gewässer abgegeben werden. Die in der Reinigung ausgeschiedenen angereicherten Strahler stellen im allgemeinen einen hoch radioaktiven Stoff dar, der fast immer neben kürzerlebigen auch sehr langlebige Strahler enthält. Eine befristete

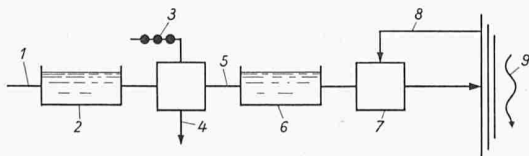


Bild 4. Schema zur allgemeinen Wirkungsweise einer Durchlaufreinigung

- 1 Ungereinigtes Wasser
- 2 Behälter für ungereinigtes Wasser
- 3 Reinigung
- 4 Abscheidung angereicherter aktiver Stoffe

- 5 Gereinigtes Abwasser
- 6 Behälter für gereinigtes Abwasser
- 7 Vorverdünnungseinrichtung
- 8 Wasser aus dem Vorfluter zur Vorverdünnung
- 9 Vorfluter

Lagerung und nachherige Freigabe dieser Stoffe kommt daher nur selten in Frage. Meistens müssen diese Abfallstoffe auf unbestimmte Zeit durch Vergraben oder Versenken in korrosionsfesten Behältern beseitigt werden. Da diese Beseitigungsart verhältnismässig kostspielig ist, stellt sich die Bedingung, dass diese ausgeschiedenen Stoffe möglichst wenig voluminös sind bzw. wenig nicht radioaktive Begleitstoffe enthalten.

Die erwähnten Sammelbehälter erfüllen, wie angedeutet, zunächst die Funktion von Ausgleichbecken und ermöglichen bei unregelmässigem Abwasseranfall eine wirtschaftliche Auslegung der Reinigungsanlage und eine den Verhältnissen im Vorfluter angepasste Abgabe des gereinigten Wassers. Gleichzeitig kann durch die Speicherung bei entsprechender Aufenthaltszeit ein «Altern» des Wassers erreicht werden, indem die radioaktive Strahlung kurzlebiger Strahler während des Aufenthalts im Speicher weitgehend abklingt.

Für die Auswahl des Reinigungsverfahrens sind vor allem vier Faktoren massgebend:

1. Art und Konzentration der radioaktiven Verunreinigungen im ungereinigten Abwasser.
2. Anforderungen bezüglich der maximal zulässigen radioaktiven Verunreinigungen im Vorfluter.
3. Erreichbarer Reinigungseffekt durch die Reinigungsanlage.
4. Erzielbare Nachverdünnung beim Einleiten des gereinigten Abwassers in den Vorfluter.

Die Zusammensetzung des ungereinigten Abwassers muss, abgesehen von der Möglichkeit des «Alterns», als gegeben angesehen werden. Andererseits sind auch die im Wasser des Vorfluters höchst zulässigen Beimengungen an radioaktiven Stoffen als gegeben zu betrachten. Für diese bestehen heute bereits in manchen Ländern behördliche Vorschriften. Die Reinigungseinrichtung ist demnach so zu wählen, dass zusammen mit der Nachverdünnung des gereinigten Abwassers beim Mischen mit dem Vorfluter der ursprüngliche Gehalt an strahlenden Verunreinigungen im ungereinigten Abwasser auf den im Vorfluter tolerierten Wert verringert wird. Der durch die Nachverdünnung erreichbare Effekt ist zunächst durch das Verhältnis der Abwassermenge zum Wasserstrom im Vorfluter gegeben. Ueberdies ist jedoch zu beachten, dass das Wasser des Vorfluters schon vor der Beimischungsstelle einen merklichen Gehalt an strahlenden Stoffen aufweisen kann. Die Gehalte an Verunreinigungen im gereinigten Abwasser und im Vorfluter vor und nach Beimischung sind durch folgende Bilanz verknüpft:

$$(8) \quad c_m (M_a + M_v) = c_a M_a + c_v M_v$$

Hierin bedeuten:

$M$  = Wassermenge pro Zeiteinheit.

$c$  = Konzentration an radioaktiven Verunreinigungen.

Die Indizes  $a$ ,  $v$  und  $m$  weisen auf Abwasser, Vorfluter bzw. Mischung hin.

Aus dieser Gleichung berechnet sich für jeden einzelnen Strahler der Verdünnungsfaktor als Verhältnis der Konzentrationen im gereinigten Abwasser bzw. in der Mischung zu:

$$(9) \quad \psi = \frac{c_a}{c_m} = \frac{1 + \frac{1}{m}}{\frac{c_v}{c_a} + \frac{1}{m}}$$

worin  $m = M_v/M_a$ .

Für den Fall, dass der Untergrund der radioaktiven Verunreinigungen im Vorfluter ( $c_v$ ) vernachlässigbar klein ist, vereinfacht sich die Formel (9) zu:

$$(9a) \quad \psi = 1 + m.$$

Aus den Gleichungen (9) bzw. (9a) geht hervor, dass der Verdünnungsfaktor  $\psi$  jedenfalls um so grösser wird, je grösser das Mengenverhältnis  $m$  ist. Weiter ist aus Formel (9) ersichtlich, dass eine merkliche Initial-Aktivität im Vorfluter ( $c_v$ ) diesen Verdünnungsfaktor vermindert, und zwar um so stärker, je grösser das Verhältnis  $c_v/c_a$  ist. Dem gegenüber fällt diese verdünnungsvermindernde Wirkung um so weniger ins Gewicht, je kleiner das Mengenverhältnis  $m$  ist. Einen Ueberblick über die erreichbaren Verdünnungsverhältnisse zeigt Bild 5.

Da das Mengenverhältnis  $m$  für einen bestimmten Fall als gegeben angesehen werden muss, lässt sich der Verdünnungs-

effekt, der durch die Reinigung allein erzielt werden muss, nun bestimmen. Damit lässt sich eine erste Wahl unter den grundsätzlich möglichen Verfahren treffen, indem alle jene ausscheiden, durch welche kein genügender Reinigungseffekt erzielt werden kann. Dabei ist allerdings zu beachten, dass durch wiederholte Anwendung des gleichen Prinzips (mehrstufige Reinigung) die Reinigung möglicherweise genügend weit getrieben werden kann.

Bei der Beurteilung der Wirkung verschiedener Reinigungsarten muss berücksichtigt werden, dass die Arbeitsbedingungen bei der Ausscheidung radioaktiver Verunreinigungen sich wesentlich von denen unterscheiden können, wie sie im bisherigen Anwendungsgebiet der verschiedenen Verfahren üblich waren. Vor allem können die Konzentrationen an radioaktiven Stoffen, die noch zu erfassen sind, unter Umständen wesentlich kleiner sein, als man das von der chemischen Wasserreinigung her gewohnt ist. Während man sich beispielsweise bei der Entfernung toxischer Stoffe aus einem Abwasser mit Grenzkonzentrationen der Grössenordnung  $10^{-2}$  mg/l in der Regel begnügt, kann die entsprechende Zahl für radioaktive Strahler um mehrere Zehnerpotenzen niedriger liegen. Bei der Auswahl eines Reinigungsverfahrens genügt es deshalb im allgemeinen nicht, nur deren Reinigungseffekt bei höheren Konzentrationen in Betracht zu ziehen; vielmehr ist dieser in Funktion der Konzentration festzustellen.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass in radioaktiven Abwässern meist mit einer grossen Zahl verschiedener Elemente gerechnet werden muss, im Gegensatz zu den meisten Reinigungsprozessen herkömmlicher Art. Dabei befinden sich unter den zu erfassenden radioaktiven Elementen auch solche, die sich nur schwer ausscheiden lassen, was besonders unangenehm ist, wenn es sich um Elemente mit langlebigen Isotopen handelt (zum Beispiel Strontium, Caesium, Ruthenium). Neben der Zusammensetzung der Verunreinigungen im Abwasser ist also auch der selektiven Reinigungswirkung des jeweils in Betracht gezogenen Verfahrens Beachtung zu schenken.

Schliesslich sind bei der Auswahl des Verfahrens auch die Auswirkungen allfälliger Begleitstoffe im Abwasser auf den Reinigungseffekt zu berücksichtigen. So werden beispielsweise bei der Reinigung radioaktiv verseuchter Anlagen komplexbildende Stoffe oder auch Zitronensäure benutzt. Die Ersteren können die Wirkung einer Ionenaustauschanlage stark beeinträchtigen; die Zitronensäure kann sich sehr nachteilig auf Flockungsprozesse auswirken.

Im Zusammenhang mit der Reinigung radioaktiv verseuchter Abwässer sind praktisch alle von der normalen Wasserbehandlungstechnik her bekannten Verfahren ausprobiert worden. Die in der Literatur veröffentlichten Angaben über die jeweils gegenüber radioaktiven Stoffen erzielte Reinigungswirkung sind allerdings nicht leicht zu vergleichen, vor allem, da nur in den wenigsten Fällen der Tatsache der Konzentrationsabhängigkeit des Reinigungseffektes genügend Rechnung getragen wurde. Immerhin lässt sich im Sinne einer vereinfachenden Uebersicht etwa folgendes feststellen:

Der mittlere Reinigungseffekt von gewöhnlichen Filteranlagen (Sandschnellfilter) ist so bescheiden, dass solche für den hier in Frage stehenden Zweck ausser Betracht fallen. — Mit Fällreinigungsprozessen (Kalk-Soda oder Trinatriumphosphat) mit anschliessender Filterung lassen sich Reinigungseffekte von etwa 75 % bzw. 90 % erzielen. — In weitem Bereich streuen verständlicherweise die Angaben über die erreichbare Wirkung bei Flockungsprozessen, indem Zahlen von etwa 30 bis 97 % vorliegen.

Höchste Reinigungseffekte ergeben Destillation mit 99 bis 99,9 % und Ionenaustausch (speziell Mischbett) mit Werten bis 99,99 %. Allerdings ist dabei zu beachten, dass bei Destillation flüchtige Stoffe, speziell Gase, ins Destillat übergehen können, während andererseits bei Ionenaustauschanlagen nicht ionisierte Beimengungen im allgemeinen nicht erfasst werden. Die erzielbare Reinigungswirkung hängt also auch bei Destillation und Ionenaustausch noch stark von der Zusammensetzung der Verunreinigungen im zu behandelnden Wasser ab.

Es wurde bereits angedeutet, dass bei der Auswahl des zweckmässigsten Reinigungsverfahrens auch mitbestimmend sein kann, in welcher Art und Konzentration die ausgeschiedenen radioaktiven Stoffe anfallen. Bei Fäll- und Flockungsanlagen kann der Anteil an nicht aktiven Begleitstoffen recht beträchtlich sein. Bei Ionenaustauschanlagen sind die ausgeschiedenen Stoffe zunächst an das Austauschmaterial gebun-

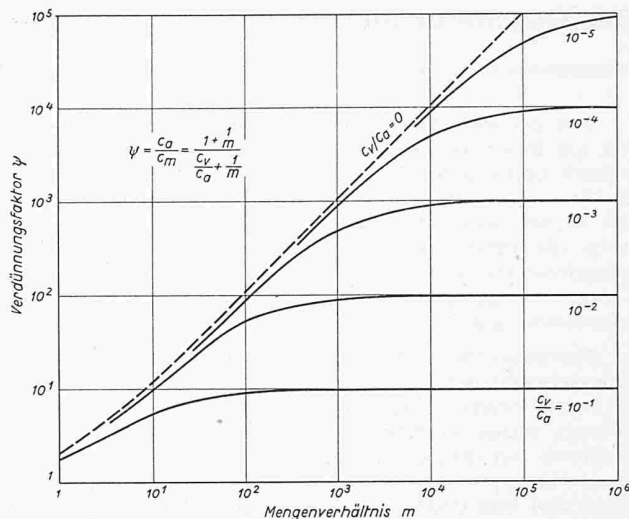


Bild 5. Diagramm über die erreichbaren Verdünnungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis  $m$  und vom Konzentrationsverhältnis  $c_v/c_a$

den, wobei die Möglichkeit einer weiteren Einengung entweder durch Eluieren und nachträgliches Eindampfen oder durch Versaschen der Austauschermasse besteht.

Adresse des Verfassers: Dr. Paul Profos, Büelweg 11, Winterthur.

#### Literaturverzeichnis

- [1] Argonne National Laboratories: Effluent Control. «Reactor Engineering Lectures», ANL-5424.
- [2] S. Block: Physikalisch-chemische Ueberwachungsprobleme an Atomreaktoren, insbesondere Leitfähigkeitsmessung, pH-Messung und Gasanalysen. «Atomkernenergie», Jan. 1957, Nr. 1, S. 18/25.
- [3] R. Eliassen, R. A. Lauderdale: Decontamination of Radioactive Water Supplies. Contributed by American Water Works Association for presentation at the Nuclear Engineering and Science Congress at Cleveland, Ohio, 12. bis 16. Dezember 1955, Preprint 176.
- [4] F. R. Farmer: The Problem of Liquid and Gaseous Effluent Disposal at Windscale. «Journal of the British Nuclear Energy Conference», Januar 1957.
- [5] H. W. Huntley, S. Untermeyer: Reactor Water Supply Problems. «Electric Light and Power», 15. März 1957, S. 66/69.
- [6] K. A. Kraus, F. Nelson: Anion Exchange Studies of the Fission Products. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy A/Conf. 8/P/837 USA — 23 June 1955.
- [7] S. K. Love, W. F. White: Water-Quality Problems in Nuclear Energy Development. Contributed by American Chemical Society for presentation at the Nuclear Engineering and Science Congress at Cleveland, Ohio, 12. bis 16. Dezember 1955, Preprint 179.
- [8] L. R. Love, G. N. Oldham: Getting PWR on the Line. «Nucleonics», Juli 1956, S. 27/29.  
H. O. Manson: Water Decomposition. Reactor Handbook — Engineering, S. 175 ff.
- [9] Roy U. Morton, C. P. Straub: Removal of Radionuclides from Water by Water Treatment Processes-Contributed by American Water Works Association for presentation at the Nuclear Engineering and Science Congress at Cleveland, Ohio, 12. bis 16. Dezember 1955, Preprint 172.
- [10] R. F. S. Robertson: The Radiolytic Behaviour of Water in a Nuclear Reactor.
- [11] T. Rockwell, P. Cohen: Pressurized Water Reactor (PWR). «Water Chemistry».
- [12] M. Sivetz, C. H. Scheibelhut: Application of Mixed Bed Ion Exchange to Water Purification in Nuclear Reactors. «Industrial and Engineering Chemistry», Mai 1955, S. 1020/22.
- [13] H. G. Swope, E. Anderson: Cation Exchange Removal of Radioactivity from Wastes. «Industrial and Engineering Chemistry», Jan. 1955, S. 78/83.
- [14] S. Untermeyer: With Boiling Water Reactors Turbine Contamination Causes Only Small Problem. «Nucleonics», Aug. 1955, S. 52 ff.
- [15] W. L. Wilson, P. A. F. White, J. G. Milton: The Control, Conveyance, Treatment and Disposal of Radioactive Effluents from the Atomic Weapons Research Establishment, Aldermaston. «The Journal of the British Nuclear Energy Conference», Juli 1956, S. 149/72.