

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2012 (11.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/136191 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
G21F 9/28 (2006.01) *G21F 9/30* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2012/000345
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2012 (30.03.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 016 272.0 6. April 2011 (06.04.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; 52425 Jülich (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VULPIUS, Dirk** [DE/DE]; Neustr. 4, 53937 Schleiden-Gemünd (DE). **VON LENSE, Werner** [DE/DE]; Am Königsbusch 31, 52379 Langerwehe (DE). **NABBI, Rahim** [DE/DE]; Josef-Hommen-Str. 9, 52428 Jülich (DE). **MAUERHOFER, Eric** [FR/DE]; Marktplatz 3, 52428 Jülich (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR DECONTAMINATING RADIONUCLIDES FROM NEUTRON-IRRADIATED CARBON AND/OR GRAPHITE MATERIALS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR DEKONTAMINATION VON RADIONUKLIDEN AUS NEUTRONENBESTRAHLTEN KOHLENSTOFF- UND/ODER GRAPHITWERKSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for decontaminating radionuclides from neutron-irradiated carbon and/or graphite materials, which are composed of a heterogeneous combination of crystalline filler materials and microcrystalline-amorphous binder materials, comprising mechanical and/or chemical treatment methods, wherein the mechanical treatment methods comprise the steps of fracturing, shaking, and sifting and the chemical treatment methods comprise supplying activation energy, characterized in that the mechanical treatment methods and/or the supply of the amount of activation energy is set in such a way that only the microcrystalline regions of the binder material and/or the entire porous body of the amorphous carbon fractions of the carbon and/or graphite material are acted on and dissolved, and that reaction products that were separated from the carbon and/or graphite materials by the mechanical and chemical treatment methods are subsequently fractionated.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Dekontamination von Radionukliden aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen, welche aus einer heterogenen Verbindung von kristallinen Füllermaterialien und mikrokristallin-amorphen Bindermaterialien bestehen, umfassend mechanische und/oder chemische Behandlungsverfahren, wobei die mechanischen Behandlungsverfahren die Schritte Brechen, Rütteln und Sieben umfassen und die chemischen Behandlungsverfahren eine Zufuhr von Aktivierungsenergie umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanischen Behandlungsverfahren und/oder die Zufuhr der Menge der Aktivierungsenergie so eingestellt werden, dass nur die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs angegriffen und aufgelöst werden, und dass eine anschließende Fraktionierung von Reaktionsprodukten erfolgt, welche durch die mechanischen und chemischen Behandlungsverfahren von den Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen abgetrennt wurden.



WO 2012/136191 A1

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Dekontamination von Radionukliden aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Dekontamination von Radionukliden aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen, welche aus einer heterogenen Verbindung von kristallinen Füllermaterialien und mikrokristallin-amorphen Bindermaterialien bestehen.

5

Stand der Technik

Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffe, wie z. B. Nukleargraphit und Kohlestein, werden beim Einsatz in Kernreaktoren mit verschiedenen Radiotoxika bzw. Radionukliden kontaminiert, die durch Neutronenaktivierung von im Graphit enthaltenen Verunreinigungen und/oder durch Neutronenaktivierung der Umgebungs-
10 atmosphäre und/oder durch Kernspaltung gebildet werden. Diese Radiotoxika stellen ein besonderes Problem für die Entsorgung dar, wenn sie, wie beispielsweise Tritium (^3H), leichtflüchtig oder, wie ^{36}Cl , langlebig und flüchtig sind oder, wie beispielsweise ^{60}Co , eine besonders durchdringende Strahlung emittieren.

15 Zusätzlich wird der im Graphit enthaltene Kohlenstoff mit dem Atomgewicht 13 selbst zu Radiokarbon (^{14}C) aktiviert. Der Einfangsquerschnitt für diese Reaktion beträgt nur 0,0014 barn, ist aber wegen der signifikanten Konzentration von 1,07 % an ^{13}C nicht zu vernachlässigen. Außerdem wird ^{13}C durch Neutroneneinfang von ^{12}C (0,0035 barn) während der Bestrahlung erzeugt und trägt so zunehmend auch zur Bildung von ^{14}C bei. Zusätzlich wird Radiokarbon durch Neutronenaktivierung von Stickstoff mit dem Atomgewicht 14 erzeugt. ^{14}N stellt mit
20 99,64 % den Hauptanteil in natürlich vorkommendem Stickstoff. Der Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang mit anschließender Emission eines Protons beträgt 1,93 barn. Außerdem bildet sich Radiokarbon über das mit 0,038 % natürlich vorkommende Sauerstoffisotop mit dem Atomgewicht 17 über Neutroneneinfang (0,257 barn) mit anschließender Emission eines Alpha-Teilchens. Stickstoff
25

und Sauerstoff können im Neutronenfeld entweder Bestandteil der Reaktoratmosphäre oder Teil von chemischen Bindungen in Reaktormaterialien sein.

Radiokarbon unterscheidet sich nur durch sein Atomgewicht von den stabilen Isotopen des Kohlenstoffs. Es hat daher grundsätzlich dasselbe chemische Verhalten wie die anderen Kohlenstoffisotope. Weiterhin wird es in biologischen Prozessen wie stabiler Kohlenstoff umgesetzt und nicht als Fremdsubstanz erkannt. Seine Freisetzung in die Biosphäre ist daher zu vermeiden. Aus diesem Grund sind auch die Grenzwerte für die Endlagerung und potentielle Freisetzung von Radiokarbon extrem stringent. So wird für das Endlager KONRAD eine ^{14}C -Freisetzung aus dem Abfallgebinde von $< 1\%$ des ^{14}C -Inventars gefordert, wenn die Aktivitätsbegrenzung pro Abfallgebinde voll ausgeschöpft werden soll.

Die Radiotoxika und hier insbesondere ^{14}C bilden nur einen Anteil von wenigen ppm (parts per million) an der Gesamtmasse des Graphits. Die Radiotoxika sind nach den bisherigen Kenntnissen des Stands der Technik mehr oder weniger homogen über sein gesamtes Volumen verteilt, so dass das ganze Volumen als radioaktiver Abfall gilt, der in einigen Ländern als mittelaktiver Abfall (intermediate-level waste, ILW) oder wegen der Halbwertszeit von 5730 Jahren als langlebiger schwachaktiver Abfall (long-lived low-level waste, LLLW) einzustufen ist. Angesichts knapper und teurer Endlagerkapazitäten besteht daher ein Bedürfnis, einen solchen Anteil der Radiotoxika selektiv aus dem Graphit zu entfernen und aufzukonzentrieren, so dass der verbleibende Graphit entweder als schwachaktiver Abfall (low-level waste, LLW) eingestuft oder sogar freigemessen und wiederverwendet werden kann.

Aus der DE 10 2004 036 631 A1 ist ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Radiokarbon über eine chemische Reaktion bei höheren Temperaturen bekannt. Dabei wird an äußeren und inneren Oberflächen des Graphits ein gasförmiges Korrosionsmedium vorgelegt, wobei nur wenige Prozent des Graphits korrodieren, aber ein großer Anteil des Radiokarbons freigesetzt wird. Das Verfahren nutzt die Erkenntnis aus, dass der überwiegende Teil des Radiokarbons in der Nähe innerer Oberflächen im Porensystem des Graphits konzentriert ist, weil angenommen wurde, dass das Radiokarbon im Wesentlichen durch Aktivierung von

adsorbiertem Stickstoff oder Sauerstoff im Porensystem des Graphits entsteht und deshalb bevorzugt oxidiert wird.

Der bisherige Stand der Technik bemüht sich, aus bestrahltem Nukleargraphit möglichst große Mengen an Radionukliden bei möglichst geringen Masseverlusten zu entfernen. Dabei wird keine Unterscheidung zwischen „freisetzbaren“ und „nicht freisetzbaren“ Anteilen an Radionukliden getroffen. Dies ist ungünstig bei der Festlegung des Dekontaminationszieles und der Bewertung des Dekontaminationserfolges von entsprechenden Verfahren. Bei der Endlagerung oder Wiederverwendung von Nukleargraphit ist es jedoch von entscheidender Bedeutung, den Unterschied zwischen „freisetzbaren“ und „nicht freisetzbaren“ Anteilen an Radionukliden zu kennen, denn nur die freisetzbaren, das heißt locker gebundenen Anteile an Radionukliden gelten als problematisch für Mensch und Umwelt. Diese Anforderung spiegelt sich auch in den Annahmebedingungen für das Endlager KONRAD wieder und stellt ein zusätzliches Ziel der Erfindung dar, indem eine Fraktionierung und Separierung des Anteils im Abfall angestrebt wird, welcher sowohl geringe Restanteile an ^{14}C als auch Freisetzungsraten unterhalb von 1 % aufweisen. Dieser Anteil ließe sich unter KONRAD-Bedingungen problemlos nach weiterer Konditionierung einlagern. Der höher kontaminierte Anteil kann über nach dem Stand der Technik beschriebene Verfahren weiter behandelt und entweder soweit dekontaminiert werden, dass er ebenfalls den Annahmebedingungen entspricht oder z. B. durch Umwandlung in Karbide dem Kriterium niedriger Freisetzungsraten unter 1 % entspricht.

Darüber hinaus wurde jetzt aber auch erkannt, dass bei der Herstellung von Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen für nukleare Anwendungen unter Bedingungen gearbeitet wird, die – wegen der Anwesenheit von Stickstoff während der Imprägnierungsvorgänge, des Graphitierungsprozesses und der anschließenden langen Abkühlphase – das Entstehen chemisorbierter Stickstoffverbindungen und damit insbesondere hoher Anteile von freisetzbarem Radiokarbon begünstigen.

Aufgabe und Lösung

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches eine spezifische, selektive Dekontamination der freisetzbaren Radionuklide aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen ermöglicht.

- 5 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Dekontamination von neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen, wie beispielsweise Nukleargraphit und Kohlestein oder auch hochreiner Graphit. Die Werkstoffe können in Form fester Stücke, als Granulat oder Pulver vorliegen.

- 10 Unter der spezifischen, selektiven Dekontamination der freisetzbaren Radionuklide wird hier die weitgehende Entfernung der für die Endlagerung problematischen Radionuklide verstanden, die kurz- bis langfristig aus dem Abfall durch Auslaugvorgänge oder Ausgasung freigesetzt werden können.

- 15 Eventuell im Graphit verbleibende Restanteile von Radionukliden (nicht freisetzbaren Radionukliden) werden als nicht problematisch verstanden, wenn diese so fest in die kristalline Struktur eingebaut sind, dass sie ohne deren vollständige Zerstörung nicht entfernbar oder freisetzbar sind. Der so erhaltene teildekontaminierte Graphit kann entweder endgelagert oder neuen Anwendungen zugeführt werden. Die freigesetzten Radionuklide können, da sie in angereicherter Form entstehen, volumensparend endgelagert oder als Wertstoffe neuen Anwendungen
20 zugeführt bzw. wiederverwendet werden. Dies betrifft insbesondere die Radionuklide Tritium und Radiokohlenstoff, für die es zahlreiche wissenschaftliche und technische Anwendungen gibt.

- 25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verfahren gemäß Haupt- und Nebenanspruch. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination von freisetzbaren Radionukliden aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen, welche aus einer heterogenen Verbindung von kristallinen Fül-

5 lermaterialien und mikrokristallin-amorphen Bindermaterialien bestehen, umfassend mechanische und/oder chemische Behandlungsverfahren, wobei die mechanischen Behandlungsverfahren die Schritte Brechen, Rütteln und Sieben umfassen und die chemischen Behandlungsverfahren eine Zufuhr von Aktivierungsenergie umfassen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die mechanischen Behandlungsverfahren und/oder die Zufuhr der Menge der Aktivierungsenergie so eingestellt werden, dass nur die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs angegriffen und aufgelöst werden, und dass eine anschließende Fraktionierung von Reaktionsprodukten erfolgt, welche durch die mechanischen und chemischen Behandlungsverfahren von den Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen abgetrennt wurden.

15 Die Verfahren gemäß Hauptanspruch beruht auf der gemeinsamen Idee, auf die Reaktion des zu dekontaminierenden neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs

1. über die Nutzung von spezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der pyrolysierten bzw. graphitierten Zuschlagstoffe (Füller) gegenüber dem Binder,
- 20 2. aus den unterschiedlichen örtlichen Konzentrationen aktivierbarer Elemente (z. B. Stickstoff) in den Zuschlagstoffen und Bindermaterialien bei der Herstellung von nuklearen Graphiten und Kohlestein und
3. aus den unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Bindungen von Radionukliden im Vergleich zu natürlichen Isotopen

25 gezielt Einfluss zu nehmen, um einen möglichst hohen Anteil an freisetzbaren Radionukliden aus den Abfallmatrices der neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffe zu entfernen.

Wegen der besonderen Schwierigkeit bei der Entfernung von Radiokarbon aus Abfallmatrices der neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffe werden die Verfahren besonders ausführlich am Beispiel der Dekontamination

30

von Nukleargraphit (nahezu vollständig graphitierter hochreiner Graphit) und von Kohlestein (unvollständig graphitierter technischer Graphit) diskutiert.

Nukleargraphit ist ein technisches Produkt, welches aus einem Füllmaterial und einem Bindermaterial hergestellt wird. Das Füllmaterial kann z. B. aus Naturgraphit oder Petrolkoks bestehen. Als Bindermaterial findet z. B. Steinkohlenteer oder Phenolharz Verwendung. Füllmaterial und Bindermaterial werden miteinander vermischt und zu einem Formteil geformt. Dieses wird unter Luftstickstoff gebrannt, wobei das Bindermaterial pyrolysiert. Nach weiteren Imprägnations- und Brennvorgängen wird anschließend das Formteil bei bis zu 3000 °C graphitiert, wobei es teilweise zur Ausbildung von kristallinen Graphitstrukturen im pyrolysierten Bindermaterial kommt. Durch diesen Vorgang werden Füllmaterial und Bindermaterial zu einem festen aber immer noch heterogenen graphitischen Körper verbunden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass sich Füller- und Bindermaterial nicht so miteinander verbinden, dass ein homogener Festkörper entsteht. Vielmehr entsteht ein Produkt mit partiell unterschiedlicher Dichte und Festigkeit. So hat das Füllmaterial, besonders wenn es aus kristallinem Naturgraphit besteht, eine höhere Dichte und Festigkeit als das Bindermaterial. Diese Materialeigenschaften bleiben auch im graphitierten Nukleargraphit erhalten: Sowohl mit bloßem Auge als auch unter dem Mikroskop erkennt man das ursprüngliche Füllmaterial als Zonen größerer Dichte und das ursprüngliche Bindermaterial als Zonen geringerer Dichte (siehe Figur 1).

Weiterhin sieht man in den Zonen des Bindermaterials ein weitverzweigtes Porensystem, welches für den Festigkeits- und Dichteunterschied mitverantwortlich ist. Dieser Dichteunterschied und die Unterschiede in den Größen der Kristallite und deren mechanischen Brücken kann nun verwendet werden, um durch geeignete Methoden Füller- und Bindermaterial trotz vorangegangener Graphitierung wieder voneinander zu trennen. Diese Trennung ist vorteilhaft, da erkannt wurde, dass sich Radionuklide, die den Nukleargraphit durch Neutronenbestrahlung kontaminiert haben, vorrangig in den Zonen des ursprünglichen Bindermaterials, also in den porösen mikrokristallin-amorphen Strukturen,

festsetzen (siehe Figur 2).

Die Erfinder haben erkannt, dass sich der Großteil der freisetzbaren Radionuklide in neutronenbestrahltem Nukleargraphit (z. B. ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs u. a.) in den amorphen und mikrokristallinen Anteilen des ehemaligen Bindermaterials befindet. Dieses Bindermaterial wird während der Graphitherstellung pyrolysiert und graphitiert und bildet die Grundlage für das ausgeprägte Porensystem von Nukleargraphit. Chemisch gesehen besteht das ehemalige Bindermaterial aus mikrokristallinen Graphitanteilen und amorphen Kohlenstoffanteilen. Die Oberfläche der mikrokristallinen Graphitanteile sowie der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile bilden mit deren reaktiven Zentren (Ecken und Kanten an den Kristallen, ungebundene Bindungsplätze an Kohlenstoffatomen des amorphen Anteils) die bevorzugten Orte der Anbindung von radioaktiven und nichtradioaktiven Verunreinigungen in Nukleargraphit, wobei die Beladung dieser Orte mit Verunreinigungen schon größtenteils während der Herstellung dieser Materialien durch die dabei vorhandene Atmosphäre (vorwiegend Stickstoff) und durch Verunreinigungen im Bindermaterial (z. B. Steinkohlenteer) geschieht. Es ist dabei zu beachten, dass eine Vielzahl von chemischen Bindungen in den Zuschlagstoffen während der Aufheizphase zersetzt bzw. gebildet wird. Aber auch während der Abkühlphase nach dem Graphitierungs- oder Pyrolyseprozess werden sukzessive diverse chemische Gleichgewichte durchlaufen, die quasi bei weiterer Abkühlung auf den Oberflächen der kristallinen und amorphen Strukturen ‚eingefroren‘ bzw. ‚konserviert‘ werden. Je feinkristalliner bzw. amorpher diese Strukturen sind, desto reaktiver reagieren sie bei der Anlagerung von nicht-kohlenstoffhaltigen Elementen (z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff) bzw. chemischen Verbindungen (z. B. Hydroxylgruppen). Ein besonders hoher Anteil amorpher Strukturen in den Binderbereichen tritt z. B. bei der kohlenstoffbasierten Matrix von Kugelbrennelementen (sog. A3-Matrix), bei (nichtgraphitiertem) Kohlestein und bei hochbestrahlten Graphiten (durch strahleninduzierte Defekte) auf. Aufgrund dieser Strukturen verhalten sich die Binderbereiche quasi wie Aktivkohle und adsorbieren Verunreinigungen (z. B. Stickstoff) nicht nur während der Herstellung sondern auch während der Bestrahlung in nuklearen Anlagen durch Adsorptionen aus der Luft und/oder dem Kühlgas. Weiterhin

weisen diese Bereiche eine höhere chemische Reaktivität auf [1]. Außerdem spielen Rückstoßreaktionen beim nuklearen Aktivierungsprozess eine Rolle bei der endgültigen Einlagerung der Aktivierungsprodukte in die benachbarten Strukturen.

5 Die erfindungsgemäße spezifische, selektive Dekontamination von neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen bedeutet nun, diejenigen freisetzbaren Radionuklide, die sich auf solchen Bindungsplätzen befinden, zu entfernen. Im Unterschied dazu werden Radionuklide gesehen, die aufgrund ihrer Genese direkt in das Graphitgitter der Füllpartikel eingebaut sind oder auf andere Weise
10 keinen Zugang zur äußeren Oberfläche bzw. zum inneren Porensystem des Graphitkörpers haben. Solche Radionuklide können ohne vollständige Zerstörung des Graphitgitters (das heißt des gesamten Graphitkörpers) nicht mobilisiert werden.

Diejenigen Radionuklide, die sich in lockeren chemischen oder physikalischen Bindungen und von außen zugänglich befinden, können erfindungsgemäß durch
15 gezielte chemische oder elektrochemische Reaktionen mit oder ohne Unterstützung von mechanischen Einwirkungen (Mahlen, Brechen, Schockwellen, Ultraschall etc.) aus dem Nukleargraphit entfernt werden. Die Art der chemischen, mechanischen oder elektrochemischen Reaktion ist dabei so zu wählen, dass nur die Oberfläche des Graphitkörpers, das heißt die äußere (makroskopische) und innere
20 (mikroskopische), angegriffen wird. Das Verfahren macht sich dabei die Erkenntnis zunutze, dass sich auf den genannten äußeren und inneren Oberflächen eine Akkumulation von Radionukliden befindet.

Der beschriebene Sachverhalt soll am Beispiel der Bildung und Verteilung von Radiokohlenstoff (^{14}C) erläutert werden: Für die Bildung von ^{14}C durch thermische Neutronen gibt es, wie zuvor schon erläutert, drei wesentliche Quellen: das
25 Kohlenstoffisotop ^{13}C , das Stickstoffisotop ^{14}N und das Sauerstoffisotop ^{17}O . Zunächst soll das Aktivierungsverhalten von ^{14}N gegenüber ^{13}C betrachtet werden:

^{13}C wandelt sich in ^{14}C durch eine n, γ -Reaktion mit einem Wirkungsquerschnitt von 0,0014 barn für thermische Neutronen um. ^{14}N wandelt sich in ^{14}C durch eine
30 n,p-Reaktion mit einem thermischen Wirkungsquerschnitt von 1,93 barn um. Das

bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein ^{14}C -Atom aus einem ^{14}N -Atom entsteht, rund 1400 mal höher ist als aus einem ^{13}C -Atom. Andererseits findet man in Nukleargraphit ^{14}N -Konzentrationen von 300 ppm (0,03 %), während der natürliche ^{13}C -Gehalt von Kohlenstoff 1,07 % beträgt. Trotz der rund 35fach niedrigeren Konzentration von ^{14}N zu ^{13}C ist unter den gegebenen Bedingungen die Bildung von ^{14}C aus ^{14}N noch rund 40 mal höher als aus ^{13}C .

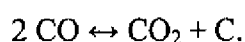
Eine ähnliche Betrachtung lässt sich für ^{17}O anstellen: ^{17}O wandelt sich in ^{14}C durch eine n, α -Reaktion mit einem thermischen Wirkungsquerschnitt von 0,257 barn um. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein ^{14}C -Atom aus einem ^{17}O -Atom entsteht, rund 180 mal höher ist als aus einem ^{13}C -Atom. Die Konzentration von Sauerstoff in Nukleargraphit kann sehr unterschiedlich sein. So findet man auf Graphitoberflächen, die in Kontakt mit Luftsauerstoff standen, Sauerstoffkonzentrationen um 3 %. Für Kohlestein wurden auch im Inneren Sauerstoffkonzentrationen im Prozentbereich gemessen. Für diese allgemeine Betrachtung wird deswegen ein durchschnittlicher Sauerstoffgehalt in Nukleargraphit von 1 % angenommen. Der Anteil an ^{17}O in natürlichem Sauerstoff ist mit 0,038 % allerdings sehr gering. Somit ergibt sich ein $^{13}\text{C}/^{17}\text{O}$ -Verhältnis von rund 2800, das heißt, die ^{17}O -Konzentration ist gegenüber der ^{13}C -Konzentration rund 2800 mal niedriger. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ^{14}C aus ^{17}O gebildet wird, immer noch rund 15 mal geringer als aus ^{13}C . Das bedeutet, dass der ^{14}C -Anteil aus ^{17}O ca. 1/15 des ^{14}C -Anteils aus ^{13}C ist. Das maßgebliche Ausgangsnuklid für die Bildung von ^{14}C in Nukleargraphit ist demnach ^{14}N . Diese Gegebenheit wird im Folgenden berücksichtigt.

^{14}N , welches im natürlichen Stickstoff zu 99,6 % enthalten ist, wird in den Nukleargraphit vorwiegend durch die Stickstoffatmosphäre eingebaut, unter welcher der Kohlenstoff- und Graphitwerkstoff hergestellt wird. Weitere Stickstoffanteile können auch noch im Bindermaterial in Form von heterozyklischen organischen Verbindungen vorkommen (z. B. im Steinkohlenteer). Obwohl Stickstoff und Kohlenstoff in elementarer Form sehr reaktionsträge sind, bildet Stickstoff dennoch auf Graphitoberflächen kovalente Bindungen aus, wie durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt worden ist [2, 3]. Stickstoff liegt demnach auf

Graphitoberflächen als chemisorbierter Film vor. Dies kann auch mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie anhand von Tiefenprofilen nachgewiesen werden, wie in Figur 3 zu sehen ist.

Wenn das Porensystem in Nukleargraphit mit chemisorbiertem Stickstoff ausgekleidet ist, dann ist es wahrscheinlich, dass sich daraus bildender Radiokohlenstoff ebenfalls auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen des Porensystems befindet; denn trotz der relativ hohen Rückstoßenergie des ^{14}C -Atoms aus der ^{14}N -Kernreaktion von maximal 41,4 keV, wodurch alle chemischen Bindungen gebrochen werden, bewegt sich das ^{14}C -Atom aufgrund zahlreicher Zusammenstöße mit Gitteratomen nicht so weit von seinem Ursprung weg, dass es sich im Innern eines Graphitkristallits befände. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass es dort einen freien Gitterplatz findet, um fest in das Graphitgitter eingebunden zu werden. Vielmehr wird ^{14}C auf oberflächennahen Defektplätzen sitzen, wie es für neutroneninduzierte Strahlungsdefekte in Graphit bekannt ist [4]. Dieser Teil des ^{14}C -Inventars in neutronenbestrahltem Nukleargraphit lässt sich durch eine geschickte Auswahl der Reaktionsbedingungen, wie im Folgenden gezeigt wird, aus dem Graphit entfernen. ^{14}C -Atome, die jedoch durch Zufall einen freien Gitterplatz gefunden haben und somit fest in das Graphitgitter eingebunden werden, können auf diese Weise nicht entfernt werden, stellen aber auf Grund ihrer festen Bindung auch kein Problem bei der Entsorgung dar. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sind das diejenigen ^{14}C -Atome, die aus ^{13}C -Atomen entstanden sind, welche entsprechend der natürlichen Isotopenzusammensetzung von Kohlenstoff homogen über den gesamten Graphitkörper verteilt sind, wie in Figur 4 zu sehen ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass zusätzliches ^{13}C durch Neutronenaktivierung von ^{12}C entsteht.

Ein Extremfall ist das im Ruß enthaltene ^{13}C . Ruß entsteht z. B. aus Kohlenmonoxid während der Abkühlphase des Glüh- und Graphitierungsprozesses bei Temperaturen unter 1000 °C entsprechend der Rückreaktion des Boudouard-Gleichgewichtes



Dieser Ruß setzt sich auf den inneren und äußeren Oberflächen des Kohlenstoff-/Graphitwerkstoffes ab. Wird dieser ^{13}C -Anteil zu ^{14}C aktiviert, liegt dieses ^{14}C wiederum auf den inneren und äußeren Oberflächen des Kohlenstoff-/Graphitwerkstoffes vor und ist gemäß dem oben Gesagten leicht freisetzbar, weil es mit einer Rückstoßenergie aus der n, γ -Aktivierungsreaktion von maximal 2,60 keV nicht in die inneren Strukturen der Graphitkristallite eingebaut wird.

Der Ruß stellt noch ein weiteres Problem dar: Da Ruß feinverteilter mikrokristallin-amorpher Kohlenstoff mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 1000 m²/g ist, ist Ruß ein ideales Adsorptionsmittel für Gase (ähnlich wie Aktivkohle). Eine mit Ruß bedeckte Oberfläche wie die der hochporösen Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffe steigert die Adsorptionsfähigkeit dieser Werkstoffe für Gase und andere Verunreinigungen um ein Vielfaches. Die Belegung dieser Oberflächen mit Ruß ist deshalb strikt zu vermeiden.

Es ist darauf hinzuweisen, dass – neben Stickstoff – auch andere Elemente wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff und sogar Kohlenstoffatome etc. auf Graphitoberflächen chemisorbieren können [3].

Andere Kontaminationen im Graphit gehen auf chemische Verunreinigungen im unbestrahlten Material zurück. So ist beispielsweise das Tritium auf Lithium- und Borverunreinigungen zurückzuführen. Es gibt auch Hinweise darauf, dass das Porensystem derartige Verunreinigungen als oberflächennahe Abscheidungen in Form von sogenannten „Hotspots“ (= hohe Konzentrationsansammlungen) aufweist.

Es wurde erkannt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in mehrfacher Hinsicht zwischen dem freisetzbaren Radionuklid und dem restlichen Abfall diskriminiert werden und somit nur die freisetzbaren Radionuklide selektiv vom restlichen Abfall getrennt werden können. Dekontamination hat immer zum Ziel, das Radionuklid möglichst stark aufzukonzentrieren und möglichst wenig unbedenkliches Material, wie z. B. die kristallinen Füllerpartikel, aus dem Abfall abziehen.

In vielen Fällen ist das Radionuklid mit einer geringeren Bindungsenergie im mikrokristallinen bis amorphen Bindermaterial gebunden als in den kristallinen Bereichen. Diese Bindungsenergie kann chemischer oder physikalischer Natur sein. So wirkt der Binderbereich quasi wie Aktivkohle zur Aufnahme diverser Kontaminationen. Ist beispielsweise das Radionuklid an Ort und Stelle durch eine Kernreaktion entstanden oder ist es an seinem Platz im Abfall einer Neutronenbestrahlung ausgesetzt gewesen, so kann die Bindung des Radionuklids im Binder gegenüber der Bindung in den kristallinen Bereichen selektiv geändert, insbesondere geschwächt worden sein. Die Aktivierungsenergie kann nun beispielsweise gezielt so gewählt werden, dass gerade diese geänderten Bindungen an den Binder gelöst werden. Dann wird das Radionuklid selektiv aus dem Binder entfernt, während es in den kristallinen Bereichen im Wesentlichen verschont bleibt.

Vor diesem Hintergrund basiert die Erfindung im Wesentlichen auf der Nutzung der Unterschiede zwischen den pyrolysierten und (teil-)graphitierten Binderbereichen und den kristallinen Füllerschlägen, wie zum Beispiel:

- Korngrößen und Oberflächen zu Volumenverhältnissen von Kristalliten
- Dichte / Porosität
- Mechanische Eigenschaften und Stabilität / Festigkeit
- Chemische Reaktivität inkl. Bindungsenergien von Verunreinigungen
- Adsorption bzw. Desorption
- Elektrische / thermische Leitfähigkeit / Ionenwanderung

Diese Unterschiede sind z. T. untereinander verknüpft oder bedingen sich gegenseitig, aber sie lassen sich zur Entwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Fraktionierung der Binderbereiche und der Füllerpartikel zwecks Trennung der freisetzbaren Radionuklide aus dem Bindermaterial und den nicht freisetzbaren Radionukliden aus dem Füllermaterial verwenden.

Ausführungsbeispiele sind im Folgenden beschrieben. Sie basieren auf Verfahren, die dazu genutzt werden können, die Anteile mit den freisetzbaren Radionukliden frühzeitig abzutrennen und ggf. spezifischen Behandlungen zuzuführen. Auch sollen Vorbehandlungsstufen, wie z. B. die Abtrennung von Tritium oder Chlor

vorgenommen werden, um Isotopenvermischungen bei Nachbehandlungsschritten zu vermeiden, bei denen diese Elemente in höheren Konzentrationen auftreten (z. B. Wasserstoff bei Elektrolyse, Chlor bei Verflüchtigung von immobilen Karbiden).

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst im Wesentlichen chemische oder mechanische Behandlungsverfahren oder eine Kombination beider Behandlungsverfahren.

Chemische Behandlungsverfahren:

- 10 Die unterschiedliche chemische Reaktivität von Binder- und Füllermaterialien ist ein Ansatzpunkt für die Entwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- Beim chemischen Behandlungsverfahren wird dem neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoff eine Aktivierungsenergie zugeführt, wobei die Menge der zugeführten Aktivierungsenergie so eingestellt wird, dass nur die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der
- 15 amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs angegriffen und aufgelöst werden und dadurch nur die Radionuklide, die an der Oberfläche der mikrokristallinen Binderanteile und/oder an dem gesamten porösen Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs gebunden sind, freigesetzt werden.
- 20

Unter der Bezeichnung Zufuhr von Aktivierungsenergie soll im Rahmen der Erfindung beispielsweise die Zugabe eines Korrosionsmediums, die Durchführung einer Elektrolyse, die Zufuhr von thermischer Energie, d. h. beispielsweise Aufheizen oder eine Oxidation verstanden werden.

- 25 Die Menge der zugeführten Aktivierungsenergie sollte so eingestellt werden, dass bevorzugt die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs reagieren und der kristalline Bereich gar nicht oder nur sehr viel später reagiert.

Bei der Zugabe eines Korrosionsmediums (z. B. Sauerstoff) werden die Kohlenstoffatome des Graphits angegriffen. Diese sind im Binder lockerer gebunden als in den Füllerpartikeln (weil diese kristallin und größer sind). Mit dem Angriff des Korrosionsmediums an die Kohlenstoffatome des Graphits werden gleichzeitig damit verbundene Radionuklide wie z. B. ^{14}C freigesetzt. Der Schlüssel dazu ist, dass naturgemäß im Binder, der bevorzugt angegriffen wird, die Radionuklide in erhöhter Konzentration vorliegen. Dies gilt auch wegen des anderen Oberflächen zu Volumen Verhältnisses. Durch das Korrosionsmedium werden bevorzugt die mikrokristallinen Bestandteile angegriffen. Damit einhergehend wird die mechanische Stabilität erheblich reduziert.

Bei der Zugabe eines Korrosionsmediums kommt es zunächst zu einer Reaktion mit den mikrokristallinen bzw. amorphen Bereichen des Bindermaterials.

Radionuklide, die dort gebunden sind, können durch beispielsweise

- Wasserstoff oder Wasserstoffionen,
- Sauerstoff oder Sauerstoffionen und/oder
- ein Halogen oder Halogenionen

aus dem Korrosionsmedium in mindestens ein gasförmiges Reaktionsprodukt überführt werden.

Die Reaktion des Korrosionsmediums mit dem Radionuklid kann insbesondere eine Redoxreaktion sein, bei der das Korrosionsmedium reduziert und das Radionuklid oxidiert wird.

Der Wasserstoff, die Wasserstoffionen, der Sauerstoff, die Sauerstoffionen, das Halogen und/oder die Halogenionen können als solche vorgelegt werden. Sie können beispielsweise in geringer Konzentration in einem Inertgasstrom vorgelegt werden. Sie können aber auch beim Zuführen der Aktivierungsenergie aus dem Korrosionsmedium gebildet werden. Beispielsweise können ein Peroxid, Wasser/Wasserdampf, eine Säure, eine Lauge, Kohlendioxid, ein Komplexbildner, eine Halogenverbindung, ein Kohlenwasserstoff, ein Halogenkohlenwasserstoff und/oder ein sonstiges pyrolysierbares und/oder dehydratisierbares Reagens als

Korrosionsmedium gewählt werden.

Das Korrosionsmedium kann in flüssiger Form oder in Form von festen Stücken, als Granulat oder Pulver eingesetzt werden.

5 Das Korrosionsmedium enthält vorzugsweise mindestens ein binäres Metalloxid, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, Karbonat, Hydrid und/oder Halogensuccinimid.

Der Wasserstoff, die Wasserstoffionen, der Sauerstoff, die Sauerstoffionen, das Halogen und/oder die Halogenionen können insbesondere im naszierenden Zustand (siehe Elektrolyse) mit dem Radionuklid reagieren. Sie sind in diesem Zustand besonders reaktiv.

10 Eine weitere Form der Zufuhr von Aktivierungsenergie kann durch die Elektrolyse von neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen erfolgen. Die Elektrolyse nutzt diverse unterschiedliche Eigenschaften von Binder- und Füllerbereichen, wie z. B. die unterschiedliche Porosität zwischen Füller- und Binderbereich bzgl. Eindringen und Benetzung durch den Elektrolyten, die chemische Reaktivität der Binderanteile und die mechanische Stabilität. Die Bedingungen der
15 Elektrolyse werden vorzugsweise so gewählt, dass es zu einer Desintegration der Mikrokristallinen und amorphen Binderbereiche kommt.

Die Elektrolyse von neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen ist ein universelles Verfahren, durch welches prinzipiell ein breites Spektrum an Radionukliden aus Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen entfernt werden kann.
20

Vorzugsweise wird die Elektrolyse z. B. in verdünnter Salpetersäure durchgeführt, wobei der zu dekontaminierende Graphit als Anode (Pluspol) in einem Gleichstromkreis geschaltet wird. Dabei kommt es zur Bildung von Graphitnitrat, einer bekannten Graphit-Interkalationsverbindung, die im wässrigen Medium sofort
25 unter Bildung von Graphitoxid (Graphit mit wechselnden Anteilen an Hydroxylgruppen) hydrolysiert. Durch diesen Vorgang sowie durch gleichzeitig ablaufende Oxidationsprozesse aufgrund der Bildung von nativem Sauerstoff kommt es neueren Erkenntnissen zufolge vorzugsweise zu einer Desintegration der filigranen und amorphen Binderbereiche. Diese Desintegration während der Elektrolyse

lässt sich mechanisch z. B. durch Ultraschalleinwirkung unterstützen, sodass die Füllerpartikel frühzeitig und unzerstört aus dem Graphit bzw. Kohlesteinverbund herausgelöst werden. Dabei ist erwiesen, dass die bei diesem Prozess auftretenden Kohlenstoffoxide und speziell das Kohlendioxid einen besonders hohen Anteil an Radiokarbon aufweisen.

Das entstehende Kohlendioxid ist mit Radiokohlenstoff angereichert und kann beispielsweise durch Reaktion mit alkalischen Absorbentien (z. B. Laugen), beispielsweise durch Umwandlung in Bariumcarbonat als Radiokohlenstoffquelle genutzt werden oder in andere stabile Verbindungen (z. B. Karbide) zwecks Endlagerung überführt werden.

Vor einer Elektrolyse kann es vorteilhaft sein, eine thermische Vorbehandlung bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 1300°C durchzuführen. So kann beispielsweise bei der Elektrolyse von bestrahltem Nukleargraphit auch Tritium in Lösung gehen. Hier ist es vorteilhaft, das Tritium vor der Elektrolyse durch vorangehenden Ausheizen abzutrennen, um den hohen Anreicherungsgrad der Ausheizgase zu nutzen und größere Mengen an schwachangereichertem Tritiumwasser als radioaktivem Abfall zu vermeiden. Ebenso ist zu beachten, dass bei der Elektrolyse von tritiumhaltigem Wasser an der Kathode Tritiumwasserstoff entsteht, der von der anteilig weit größeren Menge an gewöhnlichem Wasserstoff nicht oder nur sehr schwer zu trennen ist, wodurch das gesamte Kathodengas zum radioaktiven Abfall werden würde. Deshalb sollte die Elektrolyse von bestrahltem Nukleargraphit möglichst nach Abtrennung des Tritiums erfolgen.

Es ist grundsätzlich vorteilhaft, die Elektrolyse von bestrahltem Nukleargraphit in getrennten Elektrodenräumen, die mit einem Diaphragma verbunden sind, durchzuführen, um zu verhindern, dass Graphitpartikel von der Anode zur Kathode gelangen. Durch Reaktion von naszierendem Wasserstoff mit Graphit entsteht Methan, welches Anteile an Radiokohlenstoff enthalten und somit zu einer weiteren unerwünschten Kontamination des Kathodengases führen kann.

Bei granulierten Abfallformen wird vorgeschlagen, das Diaphragma als Behälter für das Granulat auszuführen und den elektrischen Strom durch eine Elektrode

oder mehrere Elektroden im Inneren dieses Behälters oder über das an der Oberfläche anstehende Granulat zuzuführen, mit welcher oder welchen das elektrisch leitende Granulat im Elektrolyten in Kontakt steht. Auch hier lässt sich durch gleichzeitige Anwendung von Ultraschall die rechtzeitige Fraktionierung in Binder- und Fülleranteile beschleunigen. Diese Anwendung des Ultraschalls ist auch bei massiven Graphit- oder Kohlesteinabfällen möglich, die in einen Elektrolyten eingetaucht werden.

Als abschließende Behandlung der elektrolytischen Dekontamination von bestrahltem Nukleargraphit empfiehlt sich eine Rückführung des entstandenen Graphitoxids in Graphit durch Ausheizen im Inertgasstrom bei ca. 900 °C. Damit verbunden ist eine weitere Entfernung von Tritium und Radiokohlenstoff ähnlich dem zu Anfang genannten Ausheizprozess um 10 bis 50 % der Restaktivität des Graphitoxids.

Die Elektrolyse kann bei entsprechender Wahl der Spannung auch zur Auslösung von Ionenwanderungen genutzt werden. Damit kommt es schon vor dem Einsetzen der Entstehung von nativem Sauer- und Wasserstoff an den Elektroden zum Übertritt ionischer Kontaminanten in den Elektrolyten. Als Elektrolyt eignet sich in diesem Fall vorzugsweise Natriumperchlorat, da dieses mit den Kontaminanten keine die Elektromobilität störenden Komplexe bildet. Dieser Vorgang kann auch zur Beschleunigung von Auslaugvorgängen genutzt werden.

Mit dem Anlegen einer elektrischen Spannung wird ein weiterer Effekt genutzt: nämlich die Beeinflussung von Selbstdiffusion von Ionen der Radiokohlenstoffverbindungen und anderen aktiven Nuklidverbindungen, welche nach der Entstehung bei Bestrahlung und anschließender Wanderung im kristallinen und amorphen Graphit eine relativ schwache Bindung eingehen und darüber hinaus eine ungesättigte Elektronenkonfiguration bzw. leicht ionisierte Form annehmen. Die Stärke der (Selbst-)Diffusion wird im Wesentlichen vom Verhältnis der Aktivierungsenergie zur Temperatur bestimmt. Da die Aktivierungsenergie für die (Selbst-)Diffusion in kristallinen und amorphen Strukturen im Bereich von 1 eV liegt, ist davon auszugehen, dass eine Migration bzw. Verlagerung dieser Verbindungen – im Unterschied zur temperaturbedingten isotropen Diffusion – durch

eine von außen angelegte Spannung in einer bestimmten Richtung begünstigt bzw. beschleunigt wird. Das äußere Feld bewirkt dabei – im Zug der Wanderung – auch eine Polarisierung der Verbindungen.

Die Höhe der elektrischen Spannung bzw. des elektrischen Feldes im Feststoff ist so bemessen, dass sie mindestens zur Überwindung der Aktivierungsenergie für die Diffusion ausreicht (> 1 eV). Daraus ergibt sich folgendes Verfahren: Am bestrahlten Nukleargraphit wird eine elektrische Spannung in bestimmter Höhe angelegt, wodurch eine Verlagerung der Radionuklidverbindungen in die Feldrichtung erzwungen und damit eine räumliche Konzentration dieser Verbindungen erzielt wird (zwecks chemischer Freisetzung/Abtrennung).

Das Ergebnis des Verfahrens besteht in der positiven Beeinflussung der Migration bzw. Diffusion von Radiokohlenstoffverbindungen durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld bestimmter Feldstärke.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist die oberflächliche Elektrolyse z. B. der abgebrannten Brennelementkugeln von Hochtemperaturreaktoren nach dem Kugelhafenprinzip. Es ist bekannt, dass sich Radiokohlenstoff vorzugsweise auf der Kugeloberfläche und in oberflächennahen Schichten abgelagert hat, da dort – trotz hoher Reinheit des graphitischen Matrixmaterials – die Konzentration an chemi- oder physisorbiertem Luftstickstoff am höchsten war. Durch gezielte anodische Elektrolyse der oberen Schichten der Brennelementkugel wird das darin in konzentrierter Form enthaltene ^{14}C als $^{14}\text{CO}_2$ freigesetzt. Dieses kann mit Natronlauge oder einem anderen alkalischen Absorbens aufgefangen und weiterverarbeitet werden. Die Elektrolyse kann beispielsweise so eingestellt werden, dass nur die Oberfläche um 1 bis 2 mm abgetragen wird. Weiterhin kann durch Überwachung der ^{14}C -Konzentration, beispielsweise über einen Szintillationsdetektor im Online Verfahren, die Elektrolyse dann gestoppt werden, wenn die ^{14}C -Konzentration nachlässt.

Mechanische Behandlungsverfahren:

Ein Ausführungsbeispiel des mechanischen Behandlungsverfahrens bezieht sich auf das mechanische Zerkleinern von neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen.

- 5 Die Binderbereiche sind in ihrer mechanischen Festigkeit deutlich schwächer als die Füllerbestandteile. Damit lässt sich durch bekannte Verfahren mit hochenergetischen Schallimpulsen / Schockwellen oder aber auch durch fortschreitendes Brechen, Aufmahlen und Sieben der mechanische Zusammenhalt der mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs zerstören und die Bestandteile so fraktionieren, dass Füller- und Binderbereiche anhand unterschiedlicher Kristallgrößen/Korngrößen voneinander
10 getrennt werden können

- Das mechanische Zerkleinern wird bis zur maximalen Korngröße der Füllerpartikel durchgeführt, die je nach Graphit- oder Kohlesteinsorte variieren können. Die Binderpartikel sind aufgrund ihrer geringeren Bruchfestigkeit kleiner. Neben der Freisetzung von z. B. Radiokarbon aus eventuellen flüchtigen Verbindungen aus dem geschlossenen Porensystem, reagiert der feinkristalline Anteil des Binders bevorzugt mit beim Aufmahlen, Brechen oder Sieben. Nachfolgende Sichtung- und Nachbehandlungsverfahren z. B. mit Korrosionsmitteln können vorteilhaft
15 sein. Auch dadurch kommt es zur bevorzugten Freisetzung von Kontaminationen des Binders und an den Oberflächen der Füllerkristallite. Diese Reaktionen können z. B. in einem rotierenden Reaktionsgefäß, in einem Mischer oder in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden.

- 25 Auch hier ist ggf. eine thermische Vorbehandlung von Vorteil, bei welcher gewisse Kontaminanten/Radionuklide durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen (z. B. Tritium) oder durch geringfügige Korrosion partiell ausgetrieben werden. Eine vorgeschaltete thermische Vorbehandlung bzw. Korrosion speziell bei Temperaturen zwischen 350 bis 900°C, insbesondere unterhalb von 500 °C (chemischer Oxidationsbereich siehe Figur. 5) kann die mechanische Stabilität des Abfallmate-
30

rials in den Binderbereichen bei geringfügigen Masseverlusten bzw. Korrosionsgraden gezielt schwächen und die anschließende mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung unterstützen.

Ein Abtrag der äußeren Schichten läßt sich aber auch durch andere Verfahren wie z. B. mechanisches Abdrehen, Abbürsten, Laserablation oder – besonders vorteilhaft – Oxidation mit Sauerstoff bewerkstelligen. Eine Oxidation mit Sauerstoff kann beispielsweise bei Temperaturen von mehr als 350 bis < 900 °C durchgeführt werden oder über 900°C durchgeführt werden. Dabei können durch die Wahl der Oxidationstemperatur verschiedene Bereiche angegriffen werden:

Es ist bekannt, dass die Oxidation von Nukleargraphit mit Sauerstoff in drei temperaturabhängige Bereiche eingeteilt werden kann:

den chemischen Bereich ($t < 500\text{ °C}$),
den Porendiffusionsbereich ($500\text{ °C} < t < 900\text{ °C}$) und den
Grenzschichtdiffusionsbereich ($t > 900\text{ °C}$) [5].

Im chemischen Bereich kann der Sauerstoff tief in die Poren des Graphits eindringen und dabei den Binder oxidieren, was zu einer Desintegration des Graphits und somit zu einer Freilegung der Füllpartikel führt (siehe Figur 5). Dabei werden gleichzeitig die im Binder konzentrierten und mit Sauerstoff flüchtigen Radionuklide wie z. B. Radiokohlenstoff freigesetzt. In diesem Bereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings sehr gering (siehe Figur 6). Diese Reaktion ist anwendbar für Graphite, in denen das zu entfernende Radionuklid über den gesamten Graphitkörper verteilt ist und erst durch das Verfahren aufkonzentriert werden muss.

Wenn jedoch das zu entfernende Radionuklid in einem bestimmten Bereich des Graphitkörpers konzentriert ist – wie z. B. der Radiokohlenstoff auf der Oberfläche der abgebrannten Brennelementkugeln von Hochtemperaturreaktoren –, dann ist es im Hinblick auf die Effektivität des Verfahrens vorteilhaft, die Oxidationstemperatur zu erhöhen, um in den Porendiffusionsbereich oder den Grenzschichtdiffusionsbereich zu gelangen. Somit erhält man in relativ kurzer Zeit ein mit Radiokohlenstoff angereichertes Verbrennungsgas, weil die

Anreicherung bereits im Material vorliegt und nicht erst durch das Verfahren bewerkstelligt werden muss.

Da der nicht freisetzbare Anteil der Radionuklide sehr fest im Graphit gebunden sind, ist deren Entfernung für die Endlagerung nicht erforderlich, weil z. B. die Freisetzungsraten unterhalb von 1 % liegen. Im Gegenteil kann der Graphit sogar genutzt werden, um Radionuklide an seinen inneren Oberflächen zu chemisorbieren und somit für lange Zeiten sicher zu fixieren. Dies kann ggf. noch durch Maßnahmen zum Verschließen des Porensystems unterstützt werden.

Die Erfinder haben erkannt, dass für den Fall, dass das Porensystem der Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe bereits reaktive Gase enthält, auf die Zugabe eines Korrosionsmittels von außen ganz verzichtet werden kann. Weiterhin kann aber auch ein Korrosionsmittel (z. B. reiner Sauerstoff) vor dem Aufheizen im Innern, d.h. im Porensystem, der Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe adsorbiert werden. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn Radionuklide wie Tritium und Radiokohlenstoff in hoher Anreicherung gewonnen werden sollen, um sie dem Wertstoffkreislauf zuzuführen. Wegen des hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses der Binderpartikel werden im Bereich der Binderpartikel sowohl die Anteile zuvor chemisorbiertem Stickstoffs und damit des dort ebenfalls angelagerten ^{14}C als auch Anteile von angelagerten Korrosionsmedien (z. B. Sauerstoff, CO_2 , H_2 , H_2O (Feuchte) höher sein. So kann erfindungsgemäß eine Erhitzung der Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe in einer Inertgasatmosphäre (z. B. N_2 oder Ar) oder im Vakuum bei einem Temperaturbereich zwischen 500 und 1500°C durchgeführt werden, so dass zwar nur ein Teil der Radionuklide aus dem Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff entfernt werden, dieser aber in besonders hoher Anreicherung.

Die Figuren 9 und 10 zeigen diesen Sachverhalt anhand durchgeführter Messreihen. Dargestellt ist der Anteil an freigesetztem Tritium oder Radiokohlenstoff gegenüber dem freigesetzten (korrodierten) Anteil an Gesamtkohlenstoff (^{12}C und ^{13}C). Als Reaktionsmedien wurden Inertgas (N_2 oder Ar) oder Wasserdampf bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt. Es ist zu erkennen, dass das Anreicherungsverhältnis ^3H /Gesamtkohlenstoff bzw. ^{14}C /Gesamtkohlenstoff bei den Aus-

heizversuchen in Inertgas (N_2 oder Argon) am größten ist.

Weiterhin ist die Probenform entscheidend: Bei massiven Graphitproben ist die Radionuklidfreisetzung höher als bei gemahlenen, bei denen das Porensystem mit den darin enthaltenen reaktiven Gasen weitgehend zerstört ist.

5 Möglich wird dieses Verfahren durch den speziell im Bindermaterial des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs adsorbierten Sauerstoff und/oder andere adsorbierte Korrosionsmedien (z. B. Wasserdampf), welche mit den in reaktiver Form und an den Oberflächen konzentriert vorliegenden Radionukliden bevorzugt reagieren. Auch oxidierend wirkende funktionelle Gruppen (z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Ether- oder Epoxy-Gruppen), die unbestrahlter Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff und insbesondere im Kernreaktor mit Neutronen be-
10 strahlter Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff naturgemäß enthalten, können an dieser Reaktion beteiligt sein. Die funktionellen Gruppen werden bei Temperaturen oberhalb von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus ihrer Bindung im Graphit abgespalten und können direkt mit Radionukliden wie Tritium und Radiokohlenstoff, die im Bindersystem
15 feinverteilt vorliegen, unter Bildung gasförmiger (leicht freisetzbarer) Reaktionsprodukte reagieren.

Der Anteil dieser funktionellen Gruppen kann sogar noch erhöht werden, indem der Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff durch geeignete Methoden vor der
20 thermischen Behandlung in oxidierten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff (Graphitoxid) umgewandelt wird. Solche Methoden können rein chemischer (Behandlung mit stark oxidierend wirkenden Medien wie z. B. Wasserstoffperoxid) oder elektrochemischer Natur (anodische Oxidation in verdünnten Säuren) sein. Die bei diesen Reaktionen in Form von gasförmigen Verbindungen freiwerdenden
25 Radionuklide wie z. B. ^{14}CO können dann ebenfalls aufgrund ihrer hohen Anreicherung dem Wertstoffkreislauf zugeführt werden.

Welche Temperatur vorteilhaft bzw. notwendig ist, hängt unter anderem auch von der Aktivierungsenergie des konkret verwendeten Korrosionsmediums ab. Die der Temperatur T entsprechende thermische Energie $k_B * T$ (k_B : = Boltzmann-Kon-
30 stante) muss mindestens dieser Aktivierungsenergie entsprechen. Dabei kann die Aktivierungsenergie durch einen Katalysator herabgesetzt sein.

Vorteilhaft wird eine Temperatur zwischen 350 bis 1500 °C, bevorzugt zwischen 500 und 1300 °C gewählt. In diesem Temperaturbereich findet die Umsetzung je nach Art des Korrosionsmediums mit einer praktikablen Reaktionsrate statt.

5 In einer vorteilhaften Ausführung kann das Korrosionsmedium in hoher Konzentration (z.B. reiner Sauerstoff) zugeführt werden, um es an den inneren Oberflächen unter Variation der Anlagerungs- und Diffusionsbedingungen (Temperatur und Druck) adsorbieren zu lassen. Bei anschließendem Aufheizen unter Inertgas wird dann ein höherer Teil des Radiokarbons freigesetzt als dies nur bei vorheriger Lagerung unter Normaldruck, Raumtemperatur und Luft der Fall ist. Auch durch geeignete Auswahl der Druck- und Temperaturbedingungen kann
10 der Vorgang der Anlagerung von Korrosionsmedien beschleunigt werden.

Gemäß dem bekannten Korrosionsprofil im Bereich II von Fig. 6. kann die Eindringtiefe des Korrosionsmediums über die geeignete Wahl der Prozeßtemperatur und die Prozeßdauer eingestellt werden. Dies kann dann ggf. auch eine
15 Vorstufe für eine mechanische Nachbehandlung (z.B. in rotierenden Trommeln) sein, weil durch diese Korrosionsbehandlung bei hohen Temperaturen eine Verschwächung des Binders bzw. Desintegration der mikrokristallinen und amorphen Binderbereiche erfolgt, die mit dem Kontaminationsprofil übereinstimmt.

20 Die freigesetzten Radionuklide (z.B. ^{14}C , metallische Radionuklide) werden in Form eines gasförmigen Reaktionsprodukts freigesetzt und können wie schon zuvor erläutert in Lösung überführt werden, z.B. durch Einsatz von alkalischen Adsorbentien.

25 Bei besonders vorteilhaften Ausführungen des Verfahrens können chemische und mechanische Behandlungsmethoden miteinander kombiniert werden. So kann es beispielsweise von Vorteil sein, dass zunächst die Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe unter „milden“ Bedingungen, d. h. bei Temperaturen von unter 700°C z.B. unter Sauerstoffatmosphäre über einen Zeitraum von beispielsweise

ca. wenigen Stunden aufgeheizt werden, anschließend eine Elektrolyse durchgeführt wird. Die Elektrolyse kann beispielsweise zusätzlich durch Behandlung mit Ultraschall unterstützt werden. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe unter milden Temperaturen aufzuheizen und anschließend eine mechanische Behandlung durch beispielsweise Brechen, Mahlen, Ultraschall, oder elektrische Entladungen zur Erzeugung von Schockwellen anzuschließen.

Der nach der Abtrennung des Bindermaterials verbliebene kristalline Graphit kann dem Wertstoffkreislauf zugeführt und wiederverwendet werden.

Es zeigen:

Figur 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Füllerpartikels (großer flächiger Bereich in der Mitte der Figur) mit umgebendem Bindermaterial einer AVR-Kohlesteinprobe (AVR= Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor Jülich)

Figur 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme im Rückstreuelektronenmodus der AVR-Kohlesteinprobe von Abbildung 1 (weiße Flecken = Verunreinigungen)

Fig. 3: ^{14}N -Tiefenprofil (als CN^- -Ion) von bestrahltem (a) und unbestrahltem (b) AVR-Reflektorgraphit (AVR – Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH, Jülich)

Figur 4: ^{13}C -Tiefenprofil von bestrahltem (a) und unbestrahltem (b) AVR-Reflektorgraphit (AVR – Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH, Jülich)

Figur 5: Schematische Darstellung der Reaktionsbereiche der Graphitoxidation [5]

Figur 6: Kinetische Darstellung der Reaktionsbereiche der Graphitoxidation [6]

Figur 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandelter bestrahlter AVR-Brennelementmatrix (A3-Ausgangsmaterial)

Figur 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von desintegrierter bestrahlter AVR-Brennelementmatrix (Graphitoxid)

Figur 9: ^3H -Freisetzung gegen ^{12}C -Freisetzung (Korrosion) unter unterschiedlichen Bedingungen (MM = massive und MP = pulverförmige Graphitprobe des MERLIN-Forschungsreaktors, FRJ-1)

Figur 10: ^{14}C -Freisetzung gegen ^{12}C -Freisetzung (Korrosion) unter unterschiedlichen Bedingungen (MM = massive und MP = pulverförmige Graphitprobe des MERLIN-Forschungsreaktors, FRJ-1; AVR = pulverförmige Graphitprobe des AVR-Versuchsreaktors)

Ausführungsbeispiel:

Im Folgenden wird beispielhaft eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Elektrolyse beschrieben:

Die Elektrolysebedingungen waren die folgenden:

Elektrolyt: 5 % HNO_3

Stromstärke: 0,5 A

Elektrolysedauer: 2 h

In Tabelle 1 werden die Radionuklidfreisetzung und die messbare Restaktivität bei der Elektrolyse einer Graphitprobe eines bestrahlten AVR-Brennelementes wiedergegeben.

Als Graphitprobe wurde ein Stück aus der Kugeloberfläche eines AVR-Brennelementes (AVR = Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH, Jülich) mit einer Masse von 1,8 g genommen. Als Elektrolyt diente 5 %ige Salpetersäure. Die Graphitprobe wurde als Anode (Pluspol) in einem Gleichstromkreis geschaltet. Als Kathode (Minuspol) diente eine inaktive (nichtradioaktive) Graphitelektrode. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Potentiostaten auf 0,5 Ampere eingestellt. Die Elektrolysedauer betrug 2 Stunden. Während dieser Zeit blähte sich die Gra-

phitprobe auf und es fielen Graphitfitter von der Graphitprobe ab. Nach Beendi-
gung der Elektrolyse wurden die abgefallenen Graphitfitter von der Elektrolytlö-
sung abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und 9 Stunden in einem Tro-
ckenschrank bei 80 °C getrocknet. Ebenso wurde mit den noch an der Graphitpro-
5 be anhaftenden Graphitpartikeln, die durch leichtes Kratzen mit einem Spatel ent-
fernt wurden, verfahren. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wurde das erhaltene
Reaktionsprodukt als „Graphitoxid“, einer nichtstöchiometrischen Graphitverbin-
dung mit wechselnden Anteilen an sauerstoffenthaltenden funktionellen Gruppen
(hauptsächlich Hydroxylgruppen), identifiziert. In diesem Reaktionsprodukt wa-
10 ren 60 % der Ausgangsmasse der Graphitprobe enthalten. Die übrigen 40 %
verblieben im Rest der Graphitprobe (Graphitelektrodenrest). Anschließend wurde
die nuklidspezifische Aktivität der Elektrolytlösung, des Graphitoxides und des
Graphitelektrodenrestes durch Gammaspektrometrie (^{60}Co , ^{137}Cs u. a.) bzw.
Flüssigszintillationsmessung (^3H , ^{14}C , ^{90}Sr – nach Verbrennung eines Proben-
15 liquots und anschließender radiochemischer Trennung) bestimmt.

Die Radionuklidfreisetzung wurde durch Bestimmung der Radioaktivität (Bq/g)
vor und nach der Elektrolyse bestimmt. Sie gibt an, um wie viel Prozent ein Reak-
tionsprodukt aktivitätsärmer ist als das Ausgangsmaterial. Mit dieser Angabe wird
der Dekontaminationserfolg des Verfahrens anschaulich dargestellt.

20 Es wurde erkannt, dass es sich bei der gemessenen Aktivitätsfreisetzung nicht um
eine Freisetzung von Radionukliden aus einem homogenen Festkörper handelt,
sondern um eine Freisetzung von Radionukliden aus Teilen eines heterogenen
Festkörpers. Wie bereits dargelegt worden ist, befindet sich der freisetzbare Anteil
der Radionuklide von bestrahlten Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen in den
25 Regionen des Bindermaterials. Dieses wird durch die Elektrolyse bevorzugt ange-
griffen und die sich darin befindenden Radionuklide werden selektiv freigesetzt.
Als feste Reaktionsprodukte bleiben diejenigen Teile des Nukleargraphits übrig,
die durch die Elektrolyse weniger angegriffen werden. Das sind die Füllerpartikel.
Diese haben jedoch von vornherein weniger aktivierbare Bestandteile und somit
30 eine signifikant geringere Radioaktivität als das Bindermaterial. Die Radionuklid-
freisetzung bedeutet demnach eine bevorzugte Freisetzung von Radionukliden aus

dem Bindermaterial unter Zurücklassung der weniger kontaminierten Bestandteile des Nukleargraphits.

Die Werte für ^{14}C in der Tabelle 1 bedeuten, dass sich z. B. im Graphitelektrodenrest lediglich ca. 13 % der Gesamtaktivität an ^{14}C in den verbliebenen Füllerpartikeln befinden. Das Graphitoxid besteht im Wesentlichen aus den abgelösten Füllerpartikeln und weist 21 % der mittleren Ausgangsaktivität an ^{14}C auf. Dies kann bedeuten, dass noch geringfügige Reste des Binders an den Graphitoxidpartikeln anhaften, weil sie nur kurze Zeit der Elektrolyse ausgesetzt waren.

Tabelle 1: Radionuklidfreisetzung und Restaktivität bei der Elektrolyse einer Graphitprobe eines bestrahlten AVR-Brennelementes

Nuklid	Ausgangsgraphit	Elektrolyselösung	Graphitelektrodenrest ¹⁾		Graphitoxid ²⁾	
	Ausgangsaktivität (Bq/g)	Gehalt	Freisetzung	Restaktivität	Freisetzung	Restaktivität
^3H	3,2E+05	36 %	76 %	24%	86 %	14%
^{14}C	5,7E+03	0 %	87 %	13%	79 %	21%
^{60}Co	1,9E+02	48 %	30 %	70%	60 %	40%
^{90}Sr	9,5E+03	87 %	96 %	4%	80 %	20%
^{137}Cs	1,2E+04	83 %	76 %	24%	87 %	13%

¹⁾ Enthält 40 % der Ausgangsmasse der Graphitprobe

²⁾ Enthält 60 % der Ausgangsmasse der Graphitprobe

Die Bildung eines der Reaktionsprodukte, des Graphitoxids, war mit einem Massegewinn von 17 % gegenüber der Masse des Ausgangsgraphits verbunden. Dies ist auf die Anbindung von Sauerstoff an die Graphitgitterebenen zurückzuführen.

Das Graphitoxid wurde anschließend einer thermischen Behandlung von 6 h bei 900 °C unter N_2 unterzogen. Unter Abspaltung von Wasser (Pyrolyse der Hydroxylgruppen) wandelte sich dabei das Graphitoxid wieder in Graphit um.

Die Figuren 7 und 8 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von unbehandelter bestrahlter AVR-Brennelementmatrix (A3-Ausgangsmaterial) und

desintegrierter, d. h. durch Elektrolyse behandelter, bestrahlter AVR-Brennelementmatrix (Graphitoxid aus den Füllerpartikeln). In beiden Figuren sieht man deutlich die flitterförmigen Graphitpartikel, die in Abbildung 7 noch durch den Binder verbunden und in Abbildung 8 durch die Elektrolyse getrennt (und chemisch modifiziert) sind. Das Bindermaterial, welches im vorliegenden Fall nur die dünne Grenzschicht zwischen den Graphitpartikeln ausmacht, ist durch den Elektrolysevorgang in gasförmige Reaktionsprodukte (Kohlendioxid) umgewandelt worden.

Literatur

- [1] H.-K. Hinssen, K. Kühn, R. Moormann, B. Schlögl, M. Fechter, M. Mitchell: *Oxidation experiments and theoretical examinations on graphite materials relevant for the PBMR*, Nucl. Eng. Des. 238 (2008) 3018–3025.
- [2] R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti; *Chemisorption of periodic overlayers of atomic nitrogen on graphite*, Surface Sci. 77 (1978) 409–415.
- [3] T. Fromherz, C. Mendoza, F. Ruette: *Chemisorption of atomic H, C, N and O on a cluster-model graphite surface*, Mon. Not. R. Astron. Soc. 263 (1993) 851–860.
- [4] R. H. Telling, M. I. Heggie: *Radiation defects in graphite*, Phil. Mag. 87 (2007) 4797–4846.
- [5] W. Delle, K. Koizlik, H. Nickel: *Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren. Teil 2: Polykristalliner Graphit und Brennelementmatrix*, Karl Thiemig AG, München, 1983, S. 133.
- [6] B. Schlögl: *Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Lufteinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2009.

Die Arbeiten, die zu dieser Erfindung geführt haben, wurden gemäß der Finanzhilfevereinbarung Nr. 211333 im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Atomgemeinschaft [RP7/2007-2011] gefördert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontamination von freisetzbaren Radionukliden aus neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen, welche aus einer heterogenen Verbindung von kristallinen Füllermaterialien und mikrokristallin-amorphen Bindermaterialien bestehen, umfassend mechanische und/oder chemische Behandlungsverfahren,
- wobei die mechanischen Behandlungsverfahren die Schritte Brechen, Rütteln und Sieben umfassen und
- die chemischen Behandlungsverfahren eine Zufuhr von Aktivierungsenergie umfassen,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- die mechanischen Behandlungsverfahren und/oder die Zufuhr der Menge der Aktivierungsenergie so eingestellt werden, dass nur die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs angegriffen und aufgelöst werden, und
- dass eine anschließende Fraktionierung von Reaktionsprodukten erfolgt, welche durch die mechanischen und/oder chemischen Behandlungsverfahren von den Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffen abgetrennt wurden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Radionuklid, mit dem die neutronenbestrahlten Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe belastet sind, durch eine Kernreaktion, insbesondere Kernspaltung oder Neutronenaktivierung, gebildet wurde.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Graphit, Nukleargraphit oder Kohlestein als neutronenbestrahlte Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffe gewählt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

ein ^{12}C - und/oder ^{13}C -haltiger Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff gewählt wird.

5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein in Form fester Stücke, als Granulat oder Pulver vorliegender Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoff gewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Radionuklide entfernt werden, die an ein Bindermaterial gebunden sind, das bei der Herstellung der Matrix des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs verwendet wird.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mikrokristallinen Bereiche des Bindermaterials und/oder der gesamte poröse Körper der amorphen Kohlenstoffanteile des Kohlenstoff- und/oder Graphitwerkstoffs durch Schallimpulse, Schockwellen, Brechen, oder Aufmahlen bis zur maximalen Korngröße des Füllmaterials zerkleinert werden.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen Bestandteile aus Füller- und Bindermaterial anhand der unterschiedlichen Kristallgröße/Korngröße voneinander fraktioniert werden.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem rotierenden Reaktionsgefäß, in einem Mischer oder in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor mechanischen Behandlungsverfahren eine thermische Vorbehandlung, insbesondere bei Temperaturen von 350 bis 900 °C durchgeführt wird.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass
eine Oxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen von mehr als 350 °C und unter 900 °C durchgeführt wird.

- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Korrosionsmedium zugeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein
binäres Metalloxid, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, Karbonat, Hydrid und/oder Ha-
logensuccinimid als Korrosionsmedium gewählt wird.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
dass ein flüssiges Korrosionsmedium gewählt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
dass ein Peroxid, Wasserdampf, eine Säure, Kohlendioxid, ein Komplexbild-
ner, eine Halogenverbindung, ein Kohlenwasserstoff, ein Halogenkohlenwas-
serstoff und/oder ein sonstiges pyrolysierbares und/oder dehydratisierbares
Reagens als Korrosionsmedium gewählt wird.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Wasserstoff, die Wasserstoffionen, der Sauerstoff, die Sauerstoffio-
nen, das Halogen und/oder die Halogenionen beim Zuführen der Aktivierungs-
energie aus dem Korrosionsmedium gebildet werden.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet,
dass der Wasserstoff, die Wasserstoffionen, der Sauerstoff, die Sauerstoffio-
nen, das Halogen und/oder die Halogenionen im naszierenden Zustand mit
dem Radionuklid reagieren.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet,
dass ein in Form fester Stücke, als Granulat oder Pulver vorliegendes Korro-
sionsmedium gewählt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser, ein Peroxid, eine Säure, eine Lauge, ein Komplexbildner und/oder ein Elektrolyt als Korrosionsmedium gewählt werden.
- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Elektrolyse durchgeführt wird, wobei die Bedingungen der Elektrolyse so gewählt werden, dass es zu einer Desintegration der mikrokristallinen und amorphen Binderbereiche kommt.
- 10 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse in getrennten Elektrodenräumen, die mit einem Diaphragma verbunden sind, durchgeführt wird.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Elektrolyse eine thermische Vorbehandlung bei Temperaturen von 700 bis 1300 °C durchgeführt wird.
- 20 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige Reaktionsprodukte durch alkalische Absorbentien, insbesondere Laugen, aufgefangen werden.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 350 und 1500 °C, bevorzugt zwischen 500 und 1300 °C durchgeführt wird.
- 25 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung über die Einstellung der Prozeßtemperatur und Prozeßdauer so gesteuert wird, dass es zu einer Desintegration der mikrokristallinen und amorphen Binderbereiche kommt.

26. Verfahren nach einer der Ansprüche 24 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine mechanische Nachbehandlung gemäß Anspruch 7 bis 9 durchge-
führt wird.
- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass
 ^{14}C und/oder ein metallisches Radionuklid in mindestens ein gasförmiges
Reaktionsprodukt umgewandelt und in Lösung überführt wird.
- 10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27,
dadurch gekennzeichnet, dass nach Abtrennung des Bindermaterials der ver-
bliebene kristalline Graphit wiederverwendet wird.

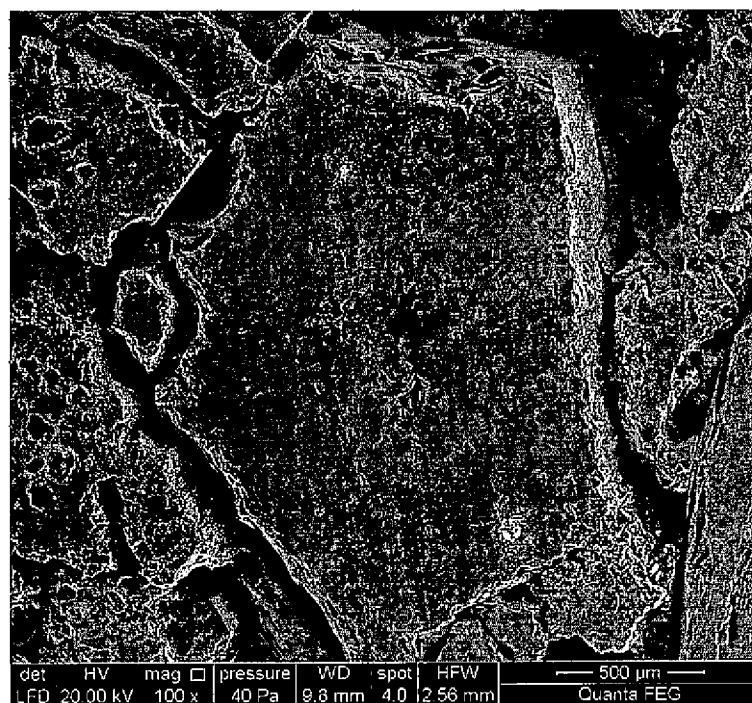


Fig.1

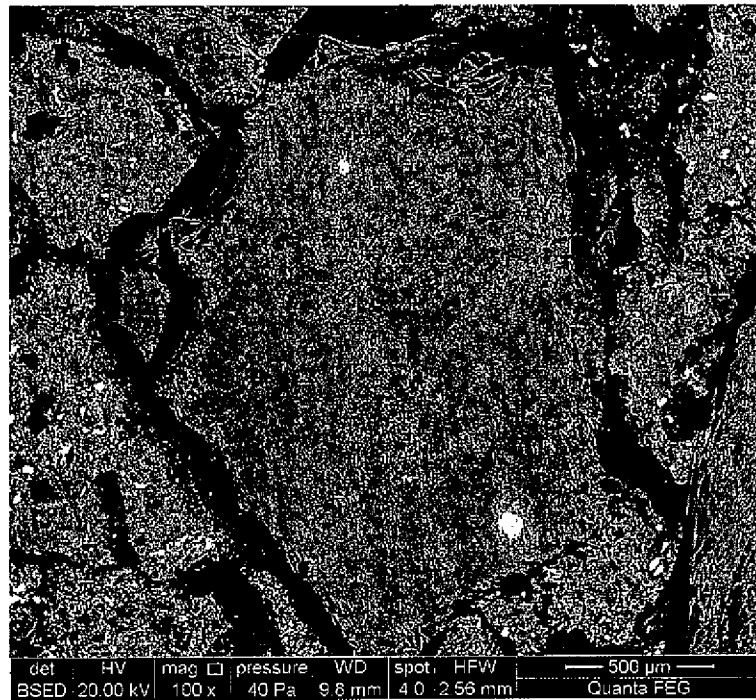


Fig. 2

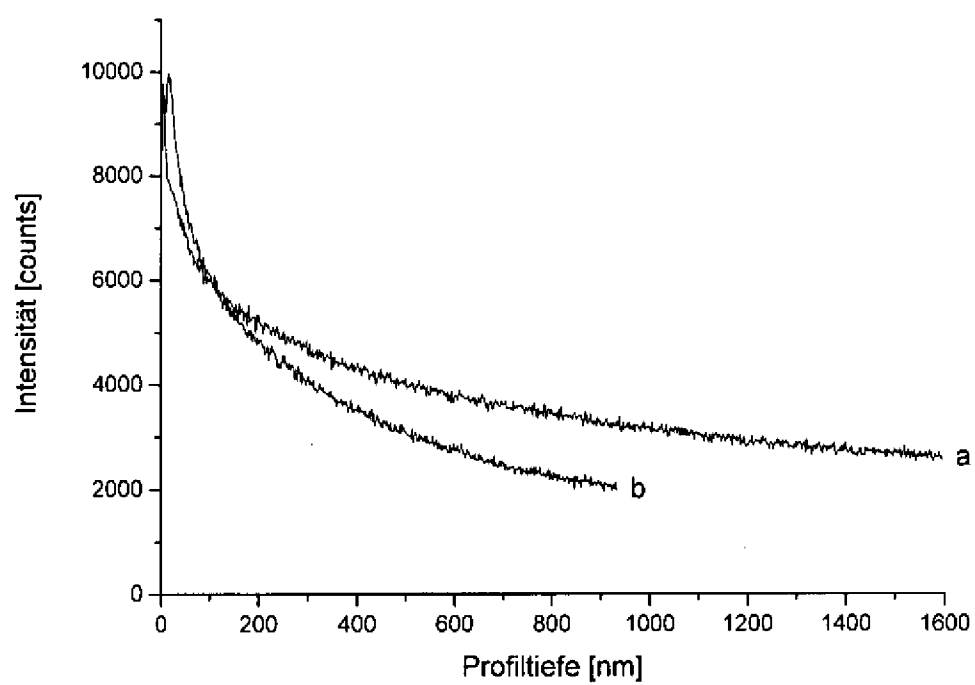


Fig. 3

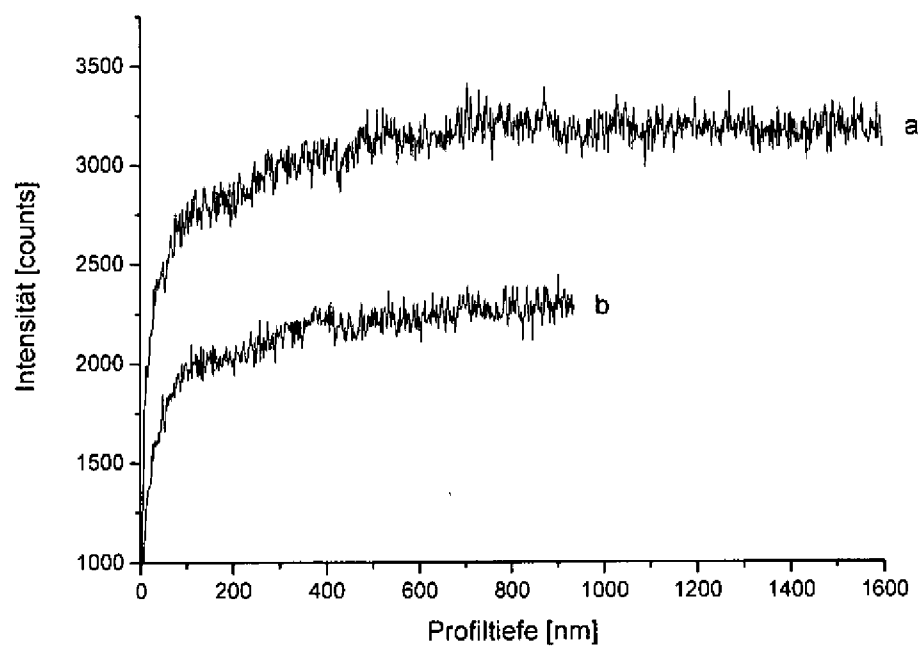


Fig. 4

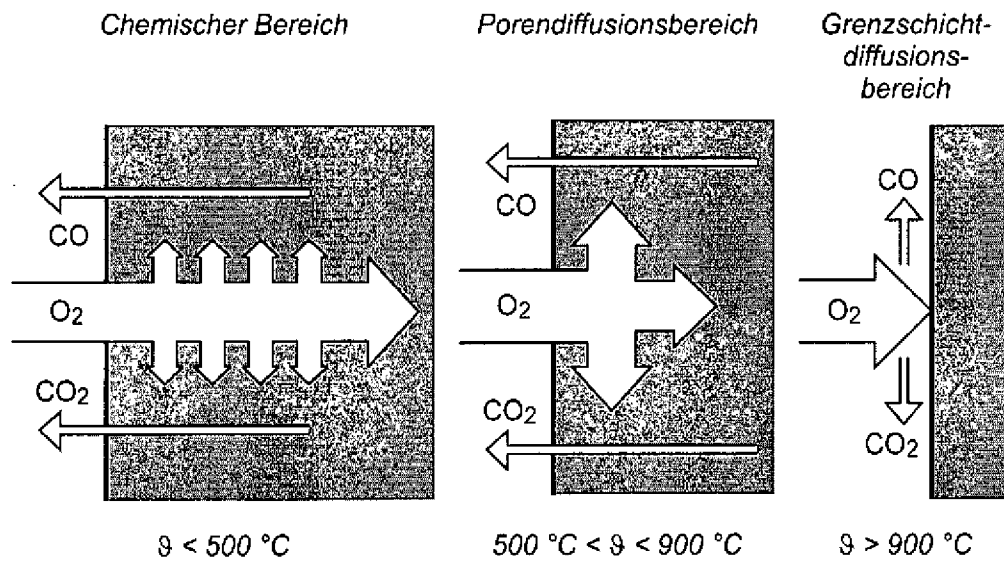


Fig. 5

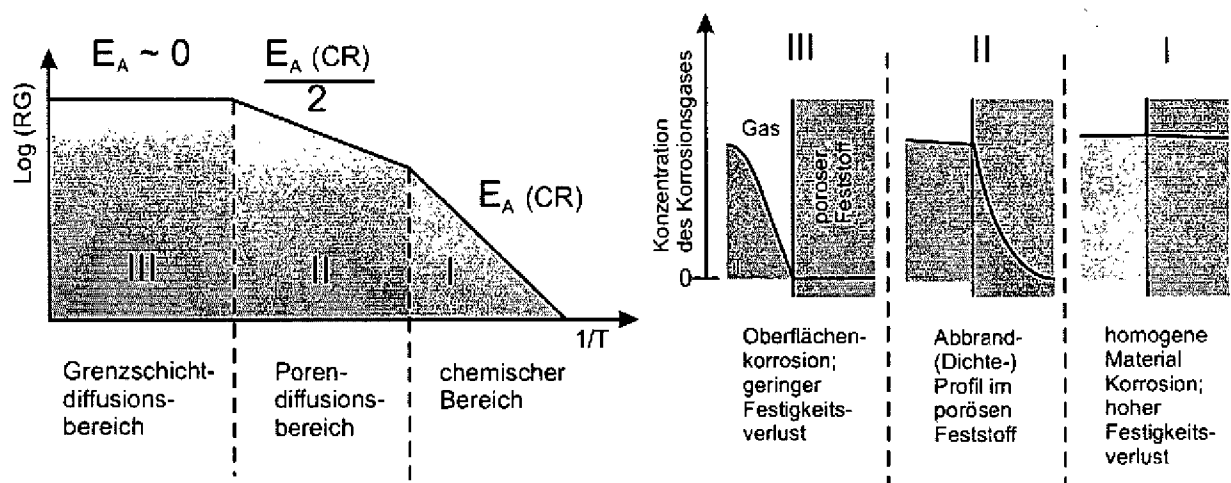


Fig. 6

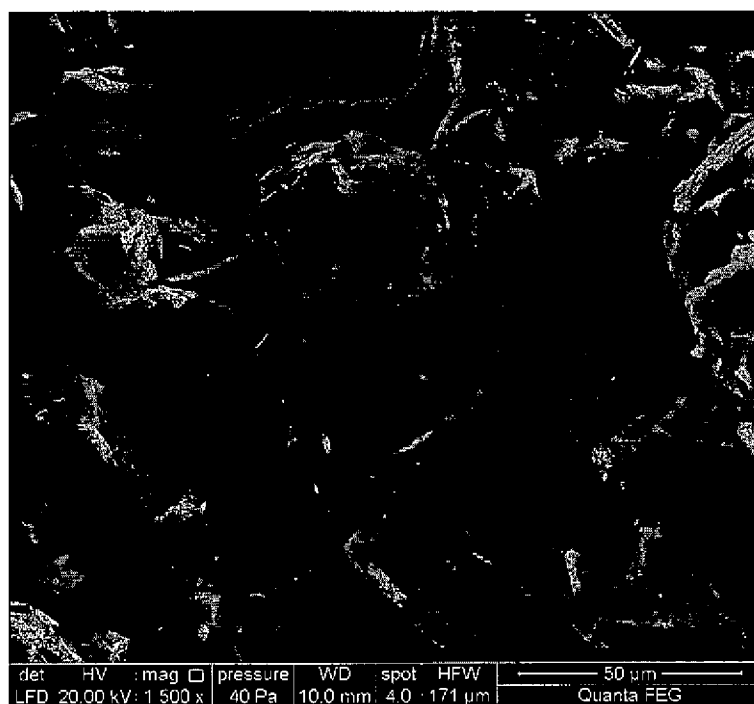


Fig. 7

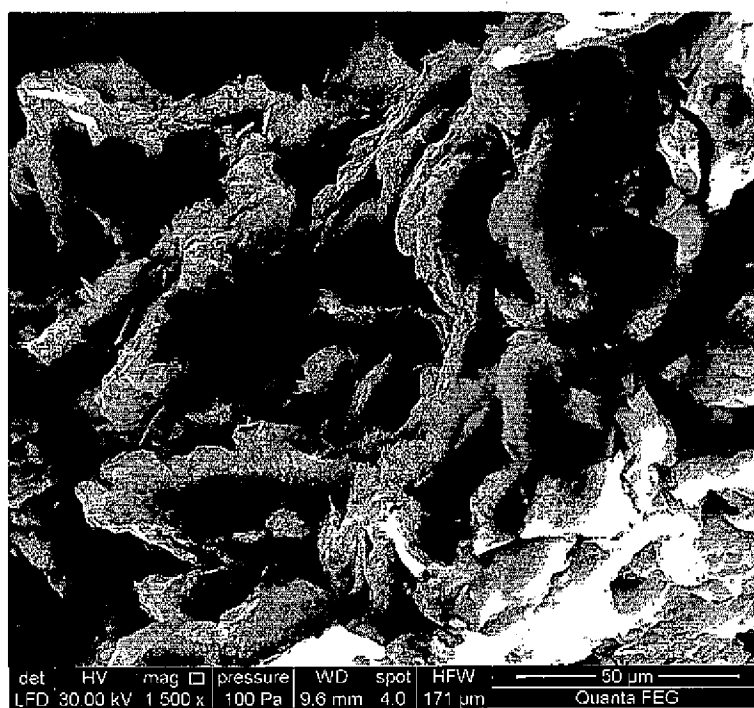


Fig. 8

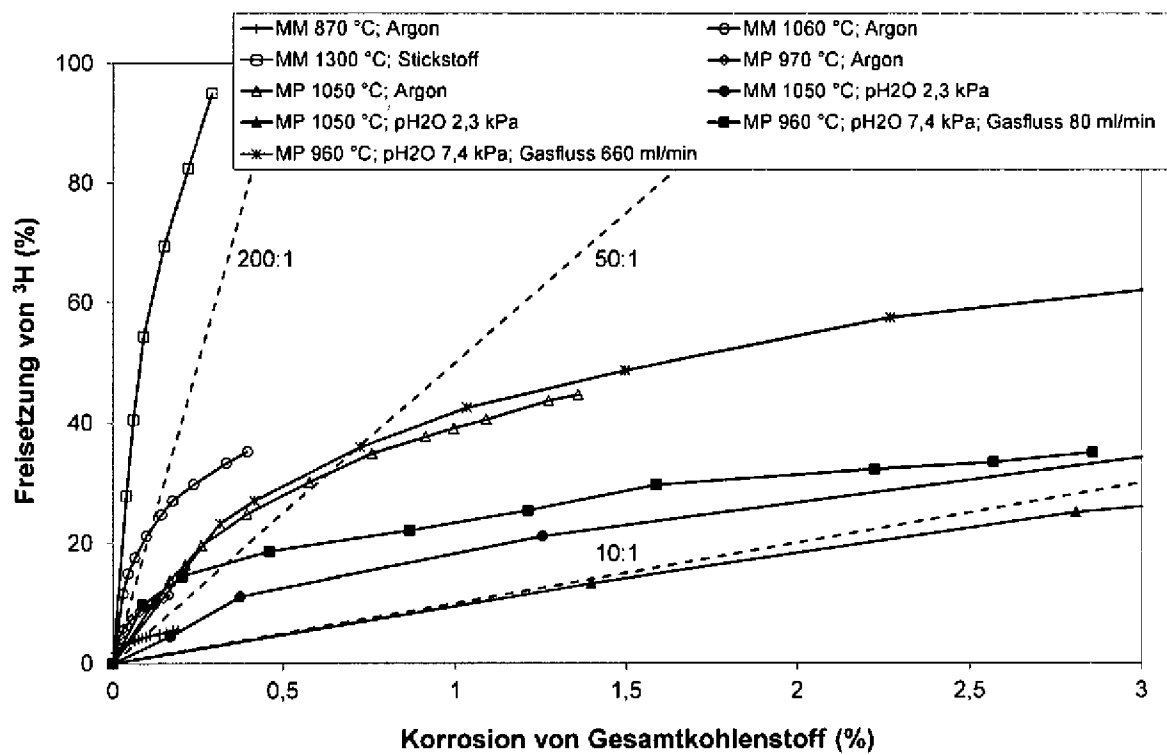


Fig. 9

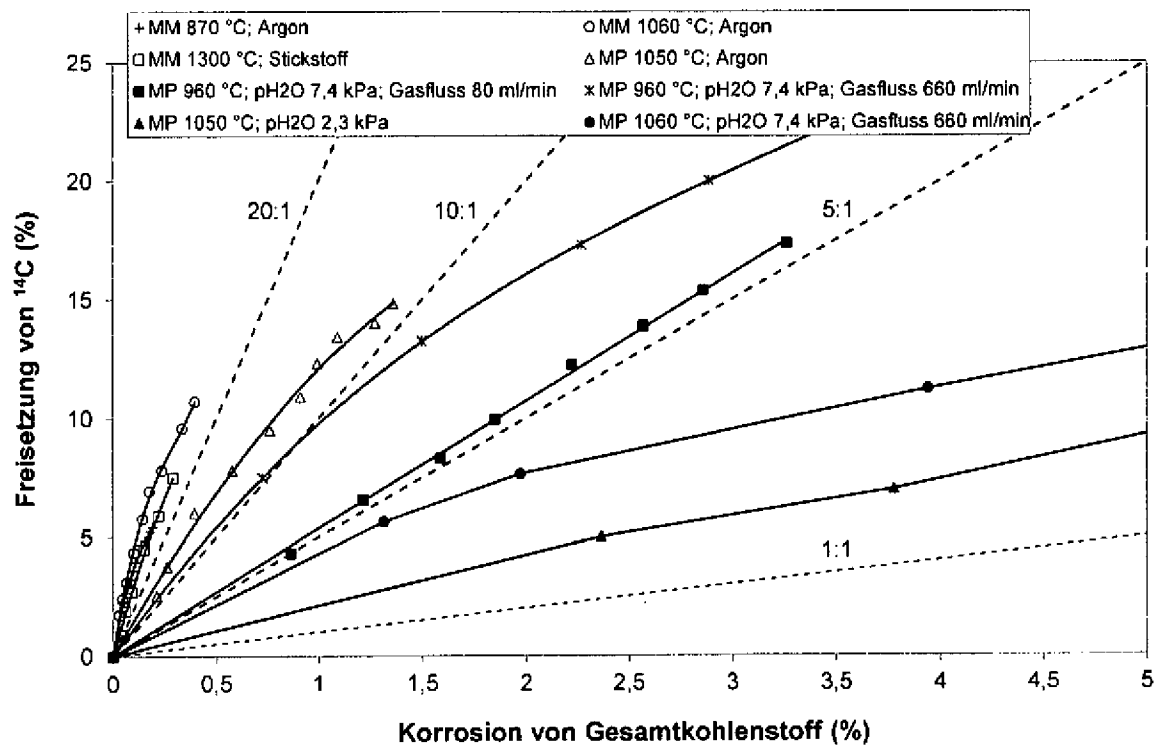


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2012/000345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G21F9/28 G21F9/30
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G21F G21C G06F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DE 10 2010 026936 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]) 12 January 2012 (2012-01-12) the whole document -----	1-7, 11-28
X	WO 2006/012830 A2 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]; FACHINGER JOHANNES [DE]; PODRUZHI) 9 February 2006 (2006-02-09) page 5, lines 10-25; claims 1-14 -----	1-7, 11-28
X	EP 0 081 773 A2 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]) 22 June 1983 (1983-06-22) page 4, line 20 - page 9, line 21; claims 1-7 -----	1-7, 10-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2012

Date of mailing of the international search report

20/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohberger, Severin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2012/000345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102010026936 A1	12-01-2012	DE 102010026936 A1	12-01-2012
		WO 2012010145 A1	26-01-2012

WO 2006012830 A2	09-02-2006	DE 102004036631 A1	23-03-2006
		EP 1771865 A2	11-04-2007
		WO 2006012830 A2	09-02-2006

EP 0081773 A2	22-06-1983	DE 3149795 A1	23-06-1983
		EP 0081773 A2	22-06-1983
		JP 3031235 B	02-05-1991
		JP 58106492 A	24-06-1983
		US 4507267 A	26-03-1985

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G21F9/28 G21F9/30
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G21F G21C G06F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	DE 10 2010 026936 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]) 12. Januar 2012 (2012-01-12) das ganze Dokument -----	1-7, 11-28
X	WO 2006/012830 A2 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]; FACHINGER JOHANNES [DE]; PODRUZHI) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Seite 5, Zeilen 10-25; Ansprüche 1-14 -----	1-7, 11-28
X	EP 0 081 773 A2 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]) 22. Juni 1983 (1983-06-22) Seite 4, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 21; Ansprüche 1-7 -----	1-7, 10-28



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohberger, Severin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2012/000345

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102010026936 A1	12-01-2012	DE 102010026936 A1	12-01-2012
		WO 2012010145 A1	26-01-2012

WO 2006012830 A2	09-02-2006	DE 102004036631 A1	23-03-2006
		EP 1771865 A2	11-04-2007
		WO 2006012830 A2	09-02-2006

EP 0081773 A2	22-06-1983	DE 3149795 A1	23-06-1983
		EP 0081773 A2	22-06-1983
		JP 3031235 B	02-05-1991
		JP 58106492 A	24-06-1983
		US 4507267 A	26-03-1985
