

Laserdekontamination von PCB-haltigen Lackschichten

A. Anthofer¹, P. Kögler¹, C. Friedrich¹, W. Lippmann¹, O. Peise², S. Voss², A. Hurtado¹, D. Trimis^{2,3}

- ¹⁾ Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Energietechnik, Professur für Wasserstoff- und Kernenergietechnik, Helmholtzstraße 10, 01069 Dresden
- ²⁾ Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennung, Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe
- ³⁾ Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Gustav-Zeuner-Straße 7, 09596 Freiberg

1 Motivation und Einleitung

Nach dem Seebeben in Fukushima-Daiichi am 11. März 2011 wird in Deutschland der Ausstieg aus der Kernenergienutzung sukzessive forciert, was zu einer Abschaltung aller Kernkraftwerke in Deutschland bis zum Ende des Jahres 2022 führen soll. Im Rahmen der Entsorgung dieser kerntechnischen Anlagen stellt der geordnete Rückbau bis zur „grünen Wiese“ eine favorisierte Option dar.

Es ist bekannt, dass zu diesem Zweck in einem Druckwasserreaktor (DWR) rund 130.000 Mg und in einem Siedewasserreaktor (SWR) rund 300.000 Mg Rückbaumasse zerlegt, dekontaminiert und nachbehandelt sowie ggf. uneingeschränkt freigegeben werden. Etwa 10 % des Gesamtinventars werden durch den Einsatz von Dekontaminationsmaßnahmen mit dem Ziel der Freigabe entsorgt, während 2 bis 3 % der Gesamtrückbaumasse und Sekundärmüll als radioaktiver Abfall verbleiben. So werden beispielsweise zur Freigabe im KKW Gundremmingen Betonflächen von ca. 50.000 m² [1] begutachtet und gereinigt, wobei dabei neben der radioaktiven auch eine chemisch-toxische Dekontamination erfolgt.

Derartige Arbeiten werden in den laufenden Rückbauprojekten durch mechanische Verfahren manuell durchgeführt und werden durch Rückstellkräfte, Lärm, hohe Personendosen und Belastung durch kontaminierten Staub erschwert. Bei der manuellen Entschichtung von Betonwänden können bis ca. 1,5 bis 2 m²/h bei einer maximalen Arbeitszeit von 6 h/d realisiert werden. Angesichts der Flächen, welche künftig zu dekontaminieren sind und unter der Maßgabe, dass die Strahlenexposition für tätige Personen stets zu reduzieren ist, wird die Limitierung heutiger technologischer Möglichkeiten deutlich.

Automatische oder fernhantierte Systeme mit hoher Präzision sind notwendig, um eine Minimierung an radioaktiven Abfällen sowie eine nennenswerte Reduzierung der Expositionszeiten und einer Verbesserung der Arbeitsbedingungen des Personals zu gewährleisten. Eine Möglichkeit zur Durchführung von Dekontaminationsarbeiten stellen Hochleistungsdiodenlaser dar. Im Vergleich zu bisher eingesetzten konventionellen mechanischen Abtragverfahren bieten das berührungslose Arbeiten ohne Rückstellkräfte, die hohe Präzision und eine staubfreie Oberflächenbearbeitung ohne entstehende Sekundärabfallmengen signifikante Vorteile. Der im Rahmen der fortschreitenden Entwicklung von Hochleistungslasern wesentliche Hauptnutzen liegt darüber hinaus in der einfachen Automatisierbarkeit des la-

serbasierten Dekontaminationssystemen sowie der Zerstörung toxischer Chemikalien. Hoch-effiziente Lichtleitkabel erlauben eine Positionierung des Lasers einige 100 m vom Ort der Dekontaminationsarbeit entfernt, um diesen nicht zu kontaminieren. Eine zentrale Position des Lasers im Kontrollbereich ermöglicht darüber hinaus einen flexiblen und betriebswirtschaftlich sinnvollen Einsatz dieser Technologien.

In einem gemeinsamen vom BMBF geförderten Forschungsvorhaben der Technischen Universität Bergakademie Freiberg und der Technischen Universität Dresden wird ein laserbasiertes Verfahren zur Reinigung chemisch-toxisch kontaminierter Betonstrukturen entwickelt. Die Zersetzung der toxischen Stoffe wird dabei mit einem on-line-Monitoring nachgewiesen. Die Dekontamination toxischer Stoffe zielt auf Polychlorierte Biphenyle (PCB) ab, die als Komponente von Schutzlacken an Betonoberflächen vorhanden sind. PCB sind kanzerogene chlorierte Kohlenwasserstoffe, die in Konzentrationen ungleich höher des gesetzlichen Grenzwertes für Gefahrstoffe von 50 mg/kg in deutschen kerntechnischen Anlagen vorhanden sind. Stand der Technik ist derzeit ein manuelles Abtragen der Lacke und eine Nachbehandlung in einer Sondermüllverbrennungsanlage. Die neuartige Entwicklung beinhaltet den Einsatz von Lasertechnologie, bei der Temperaturen oberhalb von 1.200 °C im Laserspot erzielt werden und infolgedessen die chemisch-toxischen Komponenten thermisch zerstört werden. Durch geeignete Abgasführung werden die Rekombination und Bildung toxischer Folgestoffe wie Polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) vermieden. Grundlagenuntersuchungen an mit Epoxidharzlack beschichteten Betonsteinen sind als Basisdesign der Prozessführung verwendet worden.

2 Laserdekontamination von PCB-haltigen Lackschichten

Als Weichmacher und Flammschutzmittel wurden für die Schutzbeschichtungen der Betonoberflächen Polychlorierte Biphenyle (PCB) verwendet. Nachdem die Umweltrelevanz von PCB erkannt worden ist, haben Monsanto und Bayer die Produktion in den Jahren 1977 bzw. 1983 eingestellt. Mit der PCB-Verordnung vom 18. Juli 1989 wurden die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCB verboten [11].

Zum Schutz der Betonstrukturen vor radioaktiver Kontamination befinden sich diese Lacke an nahezu allen Innenwänden eines Kernkraftwerkes und dehnen sich so über eine Fläche von ca. 50.000 m² [1] pro Anlage aus. Die Lackdicken variieren dabei zwischen 1,5 und 3 mm aufgrund ihrer unterschiedlichen Verwendung an Wänden oder an Decken und Böden, aber auch aufgrund von Nachlackierungen. Generell lässt sich keine Aussage über einheitliche Schichtdicken der Lacke treffen.

Die experimentellen Untersuchungen zur Laserdekontamination PCB-haltiger Lackschichten bauen auf den Untersuchungen zum Abtrag von radioaktiv belasteten Betonstrukturen auf, da das Substrat identisch ist. Für ein grundlegendes Verständnis der Phänomenologie des Laserabtrags von Lackstrukturen von Betonflächen ist zuerst mit Epoxidharzlack experimentiert worden. Diese Ergebnisse werden auf Übertragbarkeit auf PCB-haltige Lacke geprüft und für die Untersuchungen der Laserdekontamination PCB-haltiger Lacke herangezogen.

Es existieren Vorarbeiten durch Schmidt [2] und [3] zur Laserdekontamination PCB-haltiger Lacke von Betonstrukturen mittels Hochleistungs-Diodenlaser. Dabei ist generell der Abtrag und die auf der abgetragenen Fläche verbliebenen Produkte untersucht worden, nicht jedoch der ganzheitliche Dekontaminationserfolg. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass ein Abtrag und eine Zersetzung der PCB ohne Bildung von PCDD/F mittels Lasertechnologie möglich sind.

Zur Abschätzung des PCB-Inventars in kerntechnischen Anlagen sind in Schritten von 0,25 mm Kernbohrungen von Betonwänden der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (WAK) die PCB-Konzentrationen erfasst worden. Die PCB-Konzentrationen an den Wandoberflächen liegen teilweise weit über dem Grenzwert für Gefahrenstoffe von 50 mg/kg, wobei weder auf gleichen Flächen noch in gleichen Räumen eine einheitliche PCB-Konzentration zu finden ist. Die PCB-Konzentration kann zwischen verschiedenen Oberflächen als auch auf einer einzelnen Oberfläche um mehrere Dimensionen variieren. Als Grund für diese ungleichmäßige Verteilung wird eine nicht geregelte Beimischung des PCB in den Schutzanstrich bei Bau oder Renovierung der entsprechenden Strukturen vermutet.

Erfahrungswerte aus der Literatur exemplarisch hinsichtlich des Eindringverhaltens von Chloriden in Betonstrukturen werden durch Thienel [4] beschrieben. Dieses Eindiffundieren in wassergefüllte Poren hängt dabei von der Zeit, der Temperatur des Betons und dem Vorhandensein von Wärmequellen oder Wärmesenken ab [4]. Die Chloridkonzentration in der Betontiefe nimmt dabei exponentiell ab, was in der Realität durch das Beispiel der WAK bestätigt wird. Abweichungen der PCB-Konzentration von der exponentiellen Tiefenverteilung ergeben sich aus dem Einfluss von Zuschlagstoffen, Rissen und Fehlstellen in der Betonstruktur, die als Diffusionsbarriere wirken und somit Konzentrationspeaks hervorrufen.

Beim Rückbau kerntechnischer Anlagen werden die PCB-haltigen Lacke im Rahmen des Ziels der "grünen Wiese", d.h. des vollständigen Abbaus der Anlage, entfernt und entsorgt. Bei den bisherigen Rückbaumaßnahmen geschah dies über mechanische Abtragverfahren mit dem Nachteil der Staubfreisetzung und damit resultierender Sekundärkontamination.

Durch den Einsatz eines HochleistungsLasers soll dieses Abtragverfahren der Lacke an den Betonoberflächen optimiert werden. Ziel ist es, in einem Prozessschritt die Lackschichten abzutragen, die PCB zu zersetzen und die Produktion und Freisetzung von Giftstoffen zu vermeiden.

Für diese thermische Verwertung der PCB gelten grundsätzlich zwei Randbedingungen, die durch Stanmore [5] beschrieben werden.

Eine direkte Bildung von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Polychlorierten Furanen (PCDD/F), als In-situ-Synthese bezeichnet, erfolgt ab etwa 340 °C, wobei eine maximale direkte Bildung der PCDD/F bei ca. 600 °C [5] besteht. Bei Verbrennungstemperaturen oberhalb von 800 °C bilden sich auf direktem Wege keine PCDD/F. In Abbildung 1 ist die Bildung von PCDD/F aus der Verbrennung von PCB dargestellt. In Abbildung 1 A ist die direkte Bildung von Trichlorphenols (TCP) aus der Verbrennung von PCB für verschiedene Temperaturen bei jeweils einer Expositionszeit von 2 s dargestellt, dessen Bildung nach Stanmore [5] äquivalent zu der des PCDD erfolgt.

Eine zweite Bildung von PCDD/F erfolgt durch Rekombinationen, als De-novo-Synthese bezeichnet, die beim Wiederabkühlen des Rauchgases zwischen 250 °C und 550 °C stattfinden. Die relative Bildung von PCDD/F durch De-novo-Synthese in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 1 B dargestellt, wobei das Bildungsmaximum von 400 °C als Referenz verwendet wird.

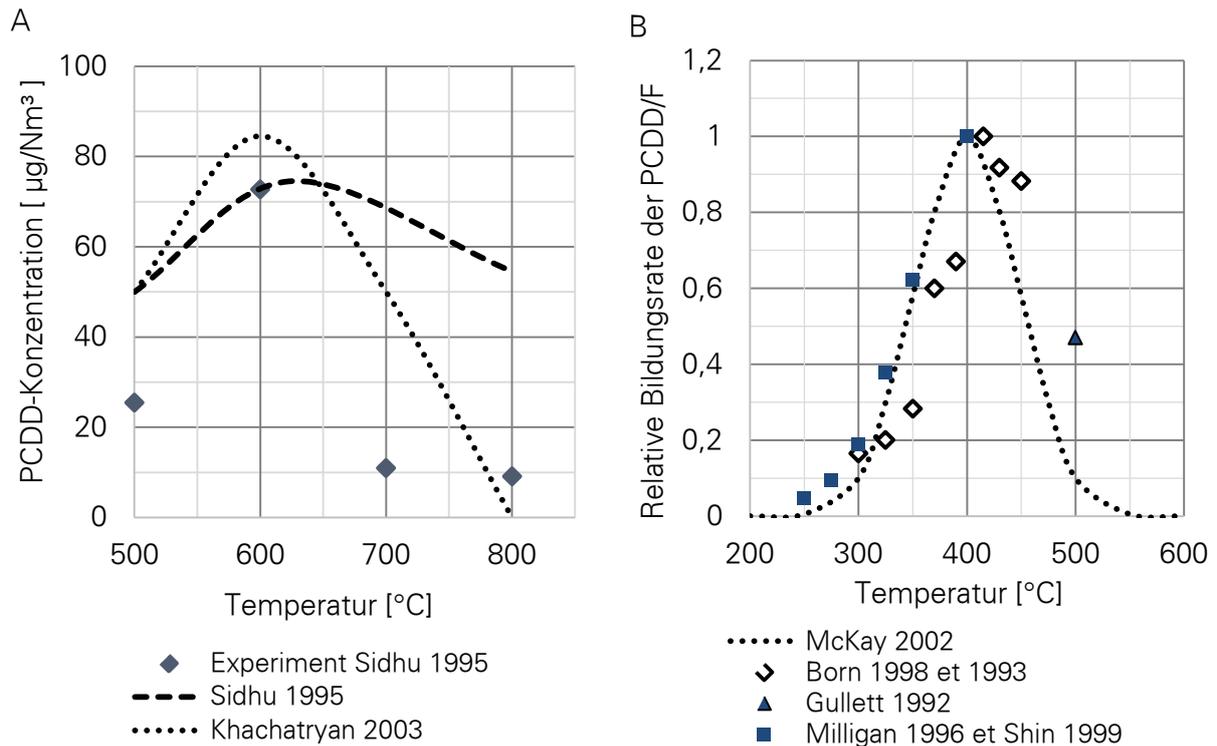
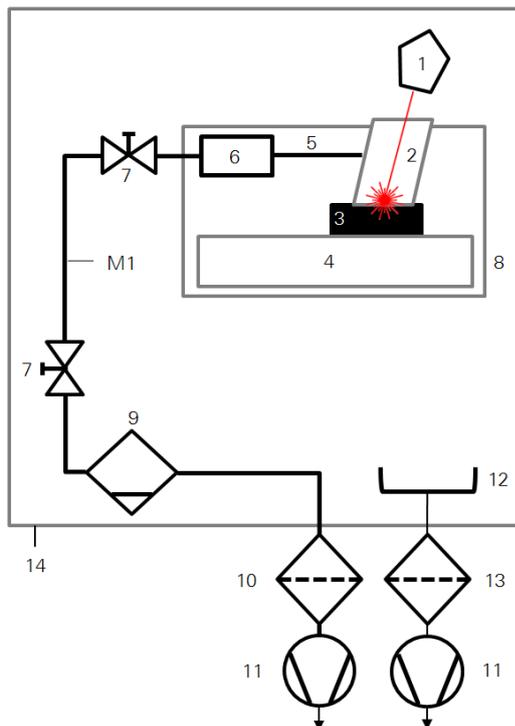


Abbildung 1: Bildung von Polychlorierten Dioxinen (PCDD) und Polychlorierten Furanen (PCDF) bei der Verbrennung von Polychlorierten Biphenylen (PCB)
 A: Direkte Bildung von PCDD durch In-situ-Synthese bei Verbrennung von PCB [5]
 B: Rekombination zu PCDD/F durch De-novo-Synthese bei Verbrennung von PCB [6]

Für die experimentellen Untersuchungen der Laserdekontamination von PCB-Lack beschichteten Betonflächen müssen verschiedene Sicherheitsaspekte berücksichtigt werden. Eine Drei-Barrieren-Versuchsanlage wird zum Rückhalt toxischer Materialien aufgebaut. Das Schaltbild des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2 dargestellt.

Für die Dekontamination der Lackschichten wird ein Hochleistungs-Diodenlaser der Firma Laserline mit den Wellenlängen 915, 940, 980 und 1030 nm und einer kontinuierlichen Strahlleistung von 10,2 kW an der Optik eingesetzt. Diese Laseroptik (Position 1) weist ein Rechteckprofil der Kantenlänge 45 mm x 10 mm auf und besitzt eine Brennweite von 400 mm. Der Laserstrahl wird durch die Optik in das Innere des Laserarbeitskopfs VORATOR (Position 2) und anschließend auf die lackierte Betonprobe (Position 3) geleitet. Der Probenstein wird mittels einer Lineareinheit (Position 4) bewegt. Der Lack auf dem Beton wird verbrannt und das entstehende Rauchgas über einen mit Thermoelementen versehenen Abgaskanal (Position 5) abgesaugt. Aus Sicherheitsgründen ist ein Dioxinkatalysator (Position 6) am heißen Strang des Absaugkanals installiert. Diese Komponenten sind in der Laserversuchsbox (Position 8) untergebracht, die vor allem sicherheitstechnische Relevanz in ihrer Funktion als zweite Barriere zur Rückhaltung toxischer Stoffe hat. Sie besitzt zwei Materialschleusen, durch die die lackierten Betonproben eingelegt und entnommen werden können. Der Absaugkanal verfügt nach Austritt aus der Laserversuchsbox über zwei manuelle Absperrventile (Position 7), um einen Austrag von Stoffen nach Abschaltung der Absaugaggregate (Position 11) zu vermeiden. Das heiße Rauchgas wird durch einen Nassfilter (Position 9) geleitet, der auch als Quenchstufe dient. Anschließend erfolgt eine Filterung durch einen Feinstaub-Gasfilter (Position 10). Die Versuchseinrichtung ist durch ein Containment eingehaust, das als weitere Barriere zur Vermeidung des Austrages toxischer Stoffe wirkt. Im Folgenden wird die Funktion der einzelnen Komponenten im Detail vorgestellt.



1. Laseroptik
 2. Laser-Arbeitskopf (VORATOR)
 3. Betonprobenstein
 4. Lineareinheit (LE)
 5. Abgaskanal mit Thermoelementen
 6. Dioxinkatalysator
 7. Absperrventil(e)
 8. Laserversuchsbox
 9. Nassfilter / Quenchstufe
 10. Feinstaub-Gas-Filter F9 für 200 m³/h
 11. Absaugaggregat(e)
 12. Luftmengensammler
 13. Feinstaub-Gasfilter F7 für 280 m³/h
 14. Einhausung
- M1 Messstelle 1 für PCB und PCDD/F-Probenahme

Abbildung 2: Schaltbild des Versuchsaufbaus [9]

Der Laserarbeitskopf VORATOR (Position 2) bildet die innere Barriere. Das Gerät verfügt über einen Adapter für die Laseroptik. Sowohl in der Box als auch in der Laservorrichtung werden synthetische Quarzgläser an den Vorder- und Seitenwänden verwendet, um einen optischen Zugang für Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera und ein neu entwickeltes on-line Monitoring des Dekontaminationsprozesses zu schaffen. Dieses on-line Monitoring basiert auf einem laserdagnostischen System und nutzt laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), um mit einem Anregungslaser bei 271 bis 279 nm CCl-Radikale in der Abtragzone anzuregen, deren Lumineszenzabgabe durch eine Detektionskamera erfasst werden kann. Das Vorhandensein der CCl-Radikale deutet auf eine erfolgreiche Zersetzung der PCB hin und stellt weltweit die erste on-line Diagnostik der PCB-Zersetzung dar. Für Experimente mit PCB-haltigen Lacken ist eine Stelle zur Probenahme (Stelle M1) vorgesehen. An M1 wird ein Teilvolumenstrom des heißen Rauchgases abgesaugt, thermisch gequenchet und auf PCB und PCDD/F analysiert. Weiterhin wird der Nassfilter nach den Versuchen beprobt. Der VORATOR wird an der Laser-Box mit der Laseroptik justiert, um die entsprechende Brennweite für den Laserstrahl einzustellen. Unter dem VORATOR wird mittels einer Lineareinheit (Position 4) der Vorschub der lackierten Betonproben realisiert.

Der Laserarbeitskopf VORATOR, dargestellt in Abbildung 3, stellt den Kern des Versuchsaufbaus dar, da dieser den Laserstrahl führt, einen optischen Zugang für das on-line Monitoring mittels LIF und die Hochgeschwindigkeitskamera schafft sowie die Thermoelemente aufnimmt.

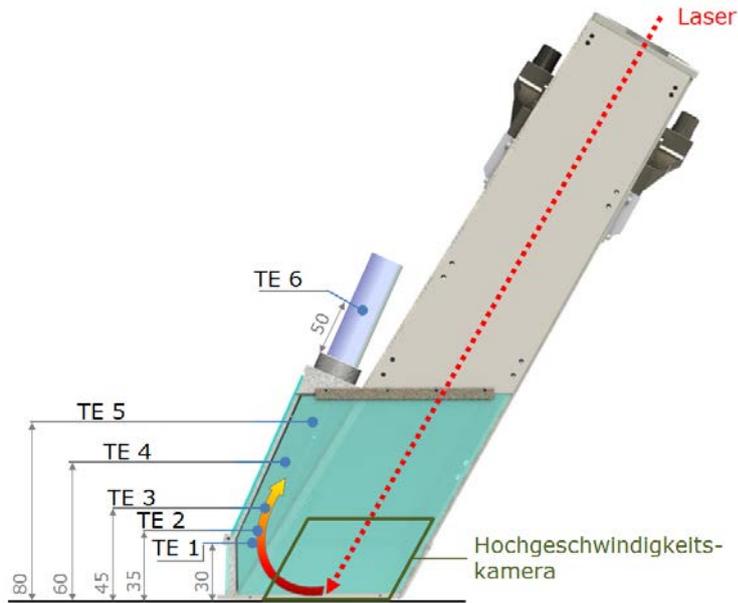


Abbildung 3: VORATOR mit Laserstrahl, Strömungsführung, Sichtbereich der Hochgeschwindigkeitskamera und Positionen der Thermoelemente (TE) TE1 bis TE6 [7]

Der Laserstrahl trifft im Winkel von 45° auf die lackierte Betonoberfläche, um die Optik vor vertikal abplatzenden Segmenten zu schützen. Über die am VORATOR justierten Flachstrahldüsen wird bei einem Druck von 1,5 bar Luft eingeblasen, um überstöchiometrische Bedingungen für die Verbrennung zu schaffen und die Laseroptik vor Rauchgas und Partikeln zu schützen. Der VORATOR verfügt, wie in Abbildung 3 dargestellt, über mehrere Thermoelemente im Absaugkanal und an den Bauteiloberflächen, an denen die Temperaturen des Rauchgases und der Bauteile on-line mit Typ K-Thermoelementen mit einem Durchmesser von 0,2 mm gemessen werden können.

Auf der Basis der theoretischen Kenntnisse der thermischen Verwertung von PCB ist in dieser Arbeit eine Versuchsanlage konzipiert worden. Das realisierte Dreibarrierensystem zum Rückhalt toxischer Stoffe ist in Abbildung 4 dargestellt. Die äußerste Barriere besteht aus einem Containment (3 in Abbildung 4), in dem die Versuchsanlagen untergebracht sind. Ein Filtersystem ermöglicht eine Abluft aus dem Inneren sowie die Frischluftzufuhr und gewährleistet durch einen Feinstaub-Gas-Kombifilter einen Rückhalt toxischer Stoffe. Im Inneren befindet sich die Laser-Box (2 in Abbildung 4) als zweite Barriere, die den Laser-Arbeitskopf (VORATOR) (1 in Abbildung 4) als innerste Barriere integriert. Das LIF-System ist seitlich angeordnet. Über die Fenster der Arbeits-Box und des VORATORs ist eine Beobachtung des Prozesses über die Monitoring-Kamera möglich.

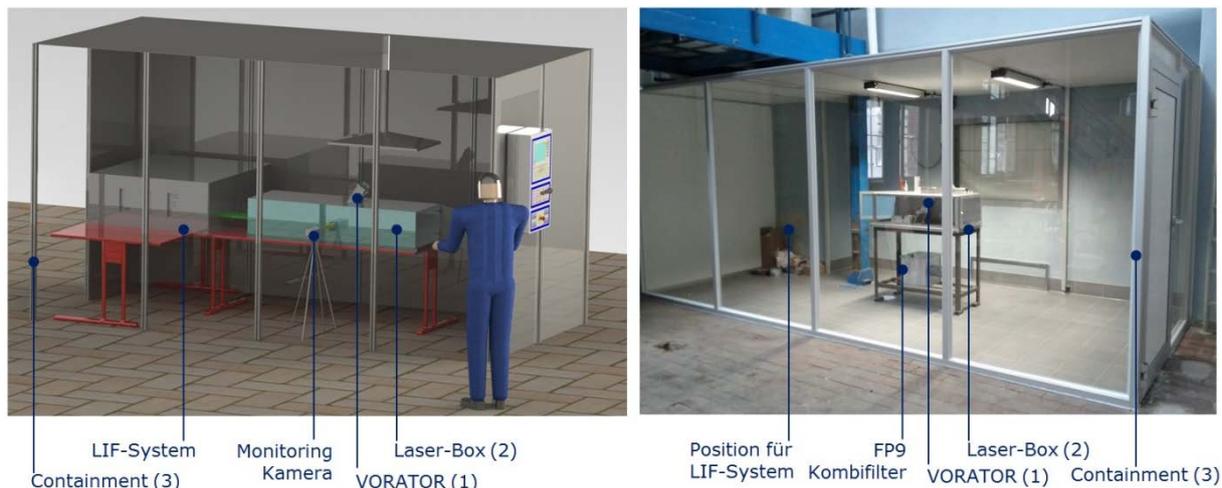


Abbildung 4: Dreibarrierenkonzept zum Rückhalt chemisch-toxischer Stoffe [9]

Vorgesaltet zu den Abtragsversuchen mit PCB-haltigen Lackschichten haben Versuche zum Laserentschichten von mit Epoxidharzlack beschichteten kalzitischen, quarzischen und Misch-Betonproben (Mischung 1 : 1 quarzisch / kalzitisch) stattgefunden. Diese haben eine Optimierung des Dekontaminationsprozesses ermöglicht ohne das hohe Gefahreninventar PCB-haltiger Proben [8]. Die verwendeten repräsentativen Betonproben sind künstlich auf ein Äquivalenzalter von 30 Jahren in einem Carbonatisierungsofen versetzt worden. Für eine gute Handhabbarkeit wird eine quaderförmige Probengeometrie mit einer Oberfläche von 150 mm x 150 mm realisiert. Die Höhe wird auf 35 mm festgelegt, um die Betonsteine durch ein Lasermikroskop analysieren zu können. Die generierten Betonproben verfügen im nicht lackierten Zustand über eine mittlere Oberflächenrauheit von R_a von 7,0 bis 20,0 μm .

Wie bereits erläutert, ist das Inverkehrbringen von PCB seit dem Jahr 1989 verboten, sodass eine Beschaffung von originalem PCB-haltigem Lack lediglich aus Anlagen möglich ist, die über entsprechende Wandbeschichtungen verfügen. Die bereitgestellten PCB-Lack-Proben sind mechanisch von Betonoberflächen des Mehrzweckforschungsreaktors Karlsruhe (MZFR) abgetragen worden und liegen staubförmig vor. Für die Ermittlung der PCB-Konzentration sind nach DIN EN 15308 die Masseanteile w_n der sechs Indikator-PCB-Kongenere mit den Kennziffern 28, 52, 101, 138, 153 und 180 ermittelt worden. Die Ergebnisse der drei Analysen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Analyse des PCB-haltigen Lackes [9]

PCB-Nummer	w_n (Analyse 1) [mg/kg]	w_n (Analyse 2) [mg/kg]	w_n (Analyse 3) [mg/kg]
28	0,99	1,2	1,0
52	62	67	65
101	540	580	560
153	980	1.000	1.000
138	1.200	1.300	1.200
180	630	670	640
$\sum_{n=1}^6 w_n$	3.410	3.620	3.470
$c_{PCB} = 5 \cdot \sum_{n=1}^6 w_n$	17.050	18.100	17.350
\bar{c}_{PCB}		17.500	

Zur Ermittlung der Gesamtkonzentration an PCB nach DIN EN 12766-2 werden die sechs nach DIN EN 15308 ermittelten Konzentrationen der Kongenere w_n summiert und mit dem empirischen Faktor 5 multipliziert.

$$c_{PCB} = 5 \cdot \sum_{n=1}^6 w_n \quad [\text{mg/kg}] \quad \text{Gleichung 1}$$

Die mittlere Konzentration an PCB ergibt $\bar{c}_{PCB} = 17.500 \text{ mg/kg}$. Teile der Probe werden Epoxidharzlack beigemischt, um Lacke mit den PCB-Konzentrationen von 50, 500, 1.000 und 1.300 mg/kg bereitzustellen, wobei Schichtdicken von 250, 350 und 500 μm realisiert werden. Für eine PCB-Konzentration von 1.300 mg/kg sind aufgrund der geringen Viskosität des PCB-Staub-Lackgemisches nur Schichtdicken von 750 μm in der Herstellung möglich [9].

Im Rahmen der durchgeführten Experimente werden die Temperaturmessstellen im Absaugkanal kontinuierlich ausgelesen. Die dabei gemessenen Temperaturen ermöglichen Prognosen für die Zersetzung der PCB und mögliche Bildung von PCDD/F durch Rekombinationseffekte. Die Temperaturen im Rauchgas während eines Experiments zur Laserdekontamination von Lackschichten mit Konzentrationen $\bar{c}_{PCB} = 500 \text{ mg/kg}$ sind in Abbildung 5 dargestellt.

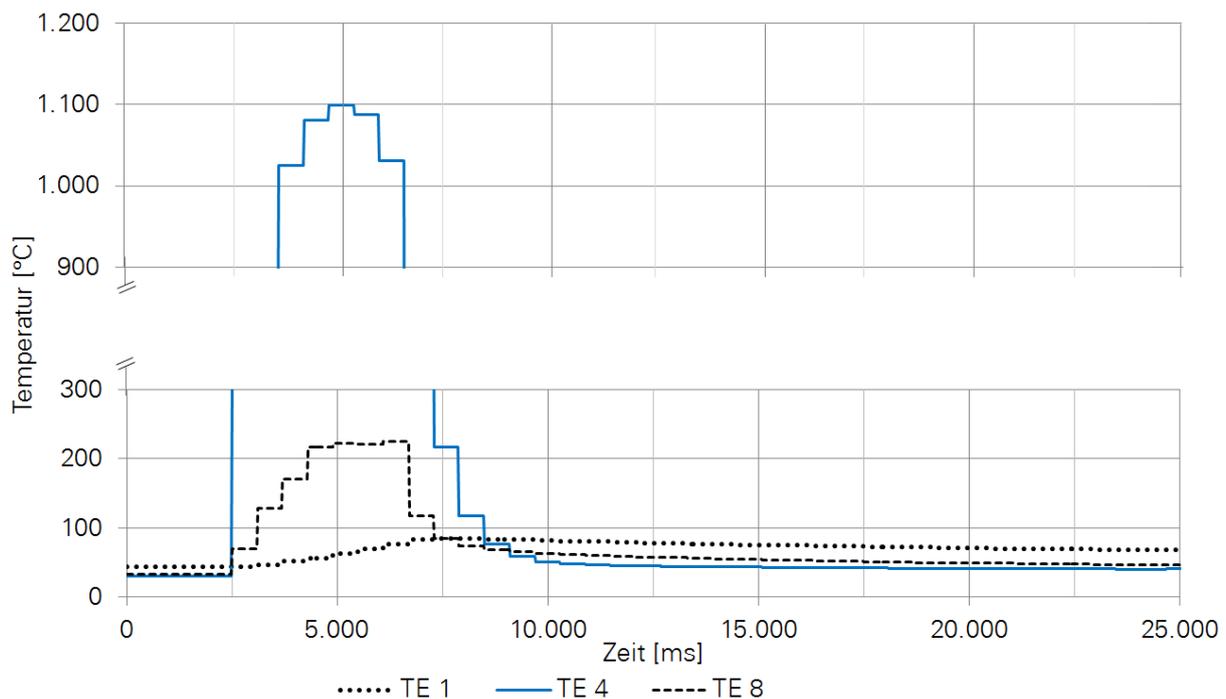


Abbildung 5: Exemplarische zeitabhängige Temperaturverläufe während der Laserdekontamination PCB-haltiger Lackschichten mit $\bar{c}_{PCB} = 500 \text{ mg/kg}$ [9]

In Abbildung 6 sind die Experimente der Dekontamination von Lackschichten mit der Konzentration $\bar{c}_{PCB} = 500 \text{ mg/kg}$ bei einer Streckenenergie $E_s = 400 \text{ kJ/m}$ exemplarisch dargestellt, die zur Rauchgasanalyse durchgeführt worden sind. Aus den Werten des Dauerversuchs (Abbildung 6) wird deutlich, dass die Ergebnisse des in Abbildung 5 dargestellten Einzelversuches exemplarisch für alle Abtragversuche gelten.

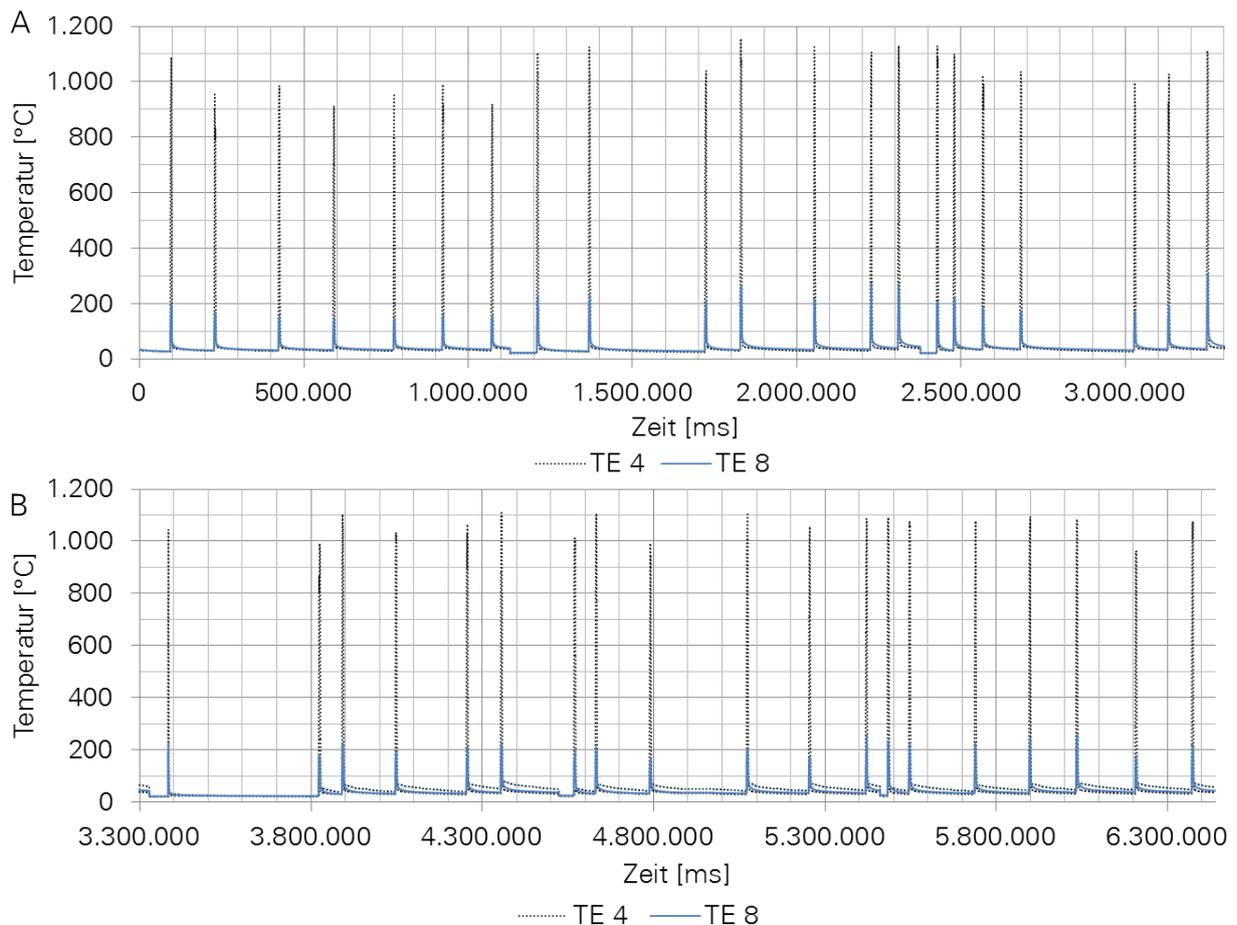


Abbildung 6: Integrale Betrachtung der Temperaturen im Abgaskanal bei Experimenten der Laserdekontamination bei $E_S = 400 \text{ kJ/m}$ von PCB-haltigem Lack mit $\bar{c}_{PCB} = 500 \text{ mg/kg}$ [9]
 A: Temperaturswertung von $0 \leq t < 3.000.000 \text{ ms}$
 B: Temperaturswertung von $3.300.000 \text{ ms} \leq t < 6.500.000 \text{ ms}$

Das TE 4 detektiert Temperaturen von mindestens $967 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche ergeben bei TE 4 eine durchschnittliche Temperatur von $1.075 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie ein Konfidenzintervall von 1.066 bis $1.084 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Konfidenzniveau von 95% , was aus den 50 Einzelversuchen mit der Konzentration $\bar{c}_{PCB} = 500 \text{ mg/kg}$ bei einer Streckenenergie $E_S = 400 \text{ kJ/m}$ ermittelt worden ist. Eine integrale Betrachtung der Temperaturverläufe der Experimente zeigt die Reproduzierbarkeit des Einzelexperimentes [9]. Äquivalent zu den Vorversuchen mit Epoxidharzlack [8] zeigt der Vergleich der Verbrennungstemperaturen Unterschiede durch den Einsatz von unterschiedlichen Betonqualitäten. In Abbildung 7 sind die Temperaturen beim Abtrag von PCB-haltigen Lackschichten für die Betonqualitäten calzitisch, quarzitisch und Mischbeton aufgeführt [9].

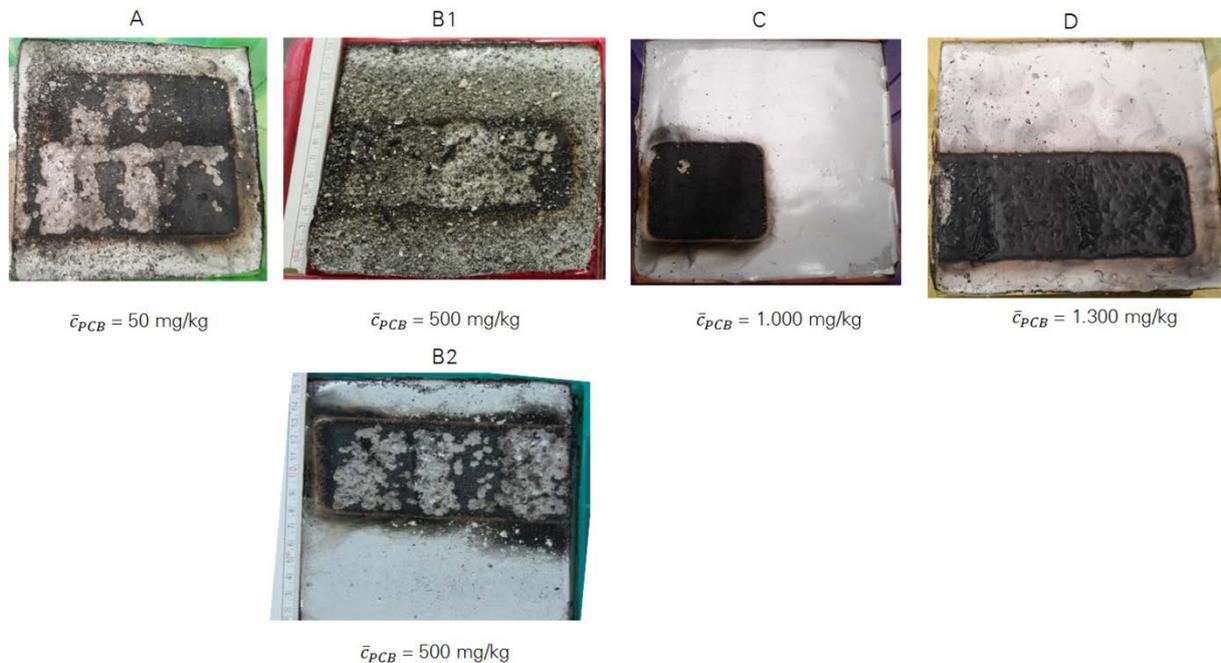


Abbildung 7: Vergleich der Prozesstemperaturen beim Abtrag PCB-haltiger Lackschichten mit einer PCB-Konzentration von 500 mg/kg für verschiedene Betonqualitäten [9]

Die Probensteine werden jeweils mit einer Streckenenergie E_S von 400 kJ/m bestrahlt, und die PCB-Konzentration aller Probensteine beträgt $\bar{c}_{PCB} = 500$ mg/kg. Äquivalent zu den Vorexperimenten mit Epoxidharzlack [8] ergibt die Verwendung von quarzitischem Betonuntergrund höhere Verbrennungstemperaturen als bei der Verwendung von calzitischem Beton, was durch die sich vollziehenden Phasenumwandlungen im calzitischen Beton erklärbar ist. Bei den gemessenen Temperaturen zwischen 700 und 900 °C erfolgt die Zersetzung des Dolomits, und zwischen 700 und 1.200 °C setzt die sogenannte Entsäuerung des Calzits ein. Da die Phasenumwandlungen nur unter Zugabe von Energie erfolgen, fallen die Temperaturen der Verbrennungsgase um 50 bis 80 K niedriger aus [9].

In Abbildung 8 ist eine Übersicht über makroskopische Aufnahmen aus den Experimenten zur Laserdekontamination von PCB-haltigen Lackschichten von Betonproben dargestellt.

Abbildung 8: Makroskopische Analyse der Laserdekontamination der PCB-Lackbeschichteten Betonsteine [9]

- A: Laserdekontamination mit $E_S = 267$ kJ/m einer Lackschicht mit $\bar{c}_{PCB} = 50$ mg/kg
- B1: Laserdekontamination mit $E_S = 267$ kJ/m einer Lackschicht mit $\bar{c}_{PCB} = 500$ mg/kg
- B2: Laserdekontamination mit $E_S = 400$ kJ/m einer Lackschicht mit $\bar{c}_{PCB} = 500$ mg/kg
- C: Laserdekontamination mit $E_S = 267$ kJ/m einer Lackschicht mit $\bar{c}_{PCB} = 1.000$ mg/kg
- D: Laserdekontamination mit $E_S = 267$ kJ/m einer Lackschicht mit $\bar{c}_{PCB} = 1.300$ mg/kg

Bei den in Abbildung 8 A dargestellten PCB-Konzentrationen mit $\bar{c}_{PCB} = 50$ mg/kg sowie den Ergebnissen mit $\bar{c}_{PCB} = 500$ mg/kg in Abbildung 8 B1 und B2 ist die Lackschicht vollständig abgetragen. Partiiell ist Betonstruktur abgeplatzt. Das Experiment B1 weist zudem eine große Menge an abgetragenen, jedoch nicht abgesaugten Betonpartikeln auf. Die Ergebnisse der Laserdekontamination der PCB-Konzentrationen $\bar{c}_{PCB} = 1.000$ mg/kg (Abbildung 8 C) und $\bar{c}_{PCB} = 1.300$ mg/kg (Abbildung 8 D) weisen Rückstände von Ruß an den behandelten Oberflächen auf. Die dargestellten Experimente sind mit einer Streckenenergie von $E_S = 267$ kJ/m durchgeführt worden. Für das Experimente B2 ist eine Streckenenergie $E_S = 400$ kJ/m ver-

wendet worden [9]. Die in Abbildung 8 B1 dargestellte Abtragspur zeigt deutlich die abgetragenen und nicht abgesaugten Partikel. Der durch die Absaugung realisierte Volumenstrom von $0,6 \text{ m}^3/\text{min}$ hat nicht genügt, um die abgelösten Partikel von der Oberfläche zu entfernen. Abbildung 8 B2 zeigt, dass nach dem Abwischen der Partikel der Lack vollständig abgetragen vorliegt und Oberflächensegmente partiell aus der Betonmatrix herausgelöst worden sind. Durch die Streckenenergie von $E_S = 400 \text{ kJ/m}$ erfolgt eine stärkere Beschädigung der Betonoberfläche, so dass Segmente herausgelöst worden sind [9].

Nach erfolgreicher Dekontamination von PCB-haltigen Lackschichten mit PCB-Konzentrationen von 50 und 500 mg/kg gilt es zu prüfen, inwieweit die aus den Experimenten mit Epoxidharzlack ermittelten Verfahrensgrenzen der Laserdekontamination auf PCB-haltige Lacke übertragbar sind, weshalb PCB-haltige Lackschichten mit höheren Konzentrationen von 1.000 und 1.300 mg/kg und Lackschichten von 500 und 750 μm präpariert und der Laserdekontamination unterzogen werden. Abbildung 8 C und D zeigen die daraus entstandenen Abtragspuren an den PCB-haltigen Lackschichten sowie die auf der Betonoberfläche verbliebenen Reststoffanteile des verbrannten Lackmaterials. Abbildung 8 C zeigt das Ergebnis des Abtrags an einer PCB-haltigen Lackschicht aus einem Einzelversuch mit einer Schicht $\delta = 500 \mu\text{m}$, einer PCB-Konzentration $\bar{c}_{PCB} = 1.000 \text{ mg/kg}$ und einer Streckenenergie $E_S = 267 \text{ kJ/m}$. Abbildung 8 D zeigt die Abtragspur einer dekontaminierten PCB-haltigen Lackschicht von $\delta = 750 \mu\text{m}$ mit einer PCB-Konzentration $\bar{c}_{PCB} = 1.300 \text{ mg/kg}$ mit der Streckenenergie $E_S = 267 \text{ kJ/m}$ [9].

Die Ergebnisse des Abtrags für die PCB-Konzentrationen 1.000 und 1.300 mg/kg zeigen einen nicht abgetragenen Ascherest auf der laserbearbeiteten Fläche. Die Rückstände sind lose auf der Betonoberfläche haftend und durch einen Wischtest restlos ablösbar. Die darunter liegende Betonoberfläche weist eine verbleibende Lackschicht auf, wie aus Abbildung 8 C und D ersichtlich. Die Analysen der zuvor diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die gewählten Parameter Vorschub und Laserleistung bei einer Streckenenergie von 267 kJ/m nicht zielführend sind, um die Lackschicht von 500 μm bei $\bar{c}_{PCB} = 1.000 \text{ mg/kg}$ bzw. 750 μm bei $\bar{c}_{PCB} = 1.300 \text{ mg/kg}$ restlos zu entfernen. Sie bestätigen die bereits mit Epoxidharzlack gewonnene Erfahrung, dass für diese Lackschichten höhere Streckenenergie aufgewendet werden müssen. Das unvollständige Ablösen der verbrannten Segmente ist durch den höheren Asche- und Reststoffanteil des PCB-haltigen Lackes zu erklären. Weitere Experimente mit stärkeren Lackschichten und mit einer höheren PCB-Konzentration sind hier erforderlich. Angesichts der für diese Arbeiten sicherheitstechnischen Infrastruktur können diese weiterführenden Untersuchungen nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden [9].

Abbildung 9 stellt die integrale Auswertung der mikroskopischen Oberflächenanalyse der Laserdekontamination von Epoxidharzlackschichten und von PCB-haltigen Lackschichten dar.

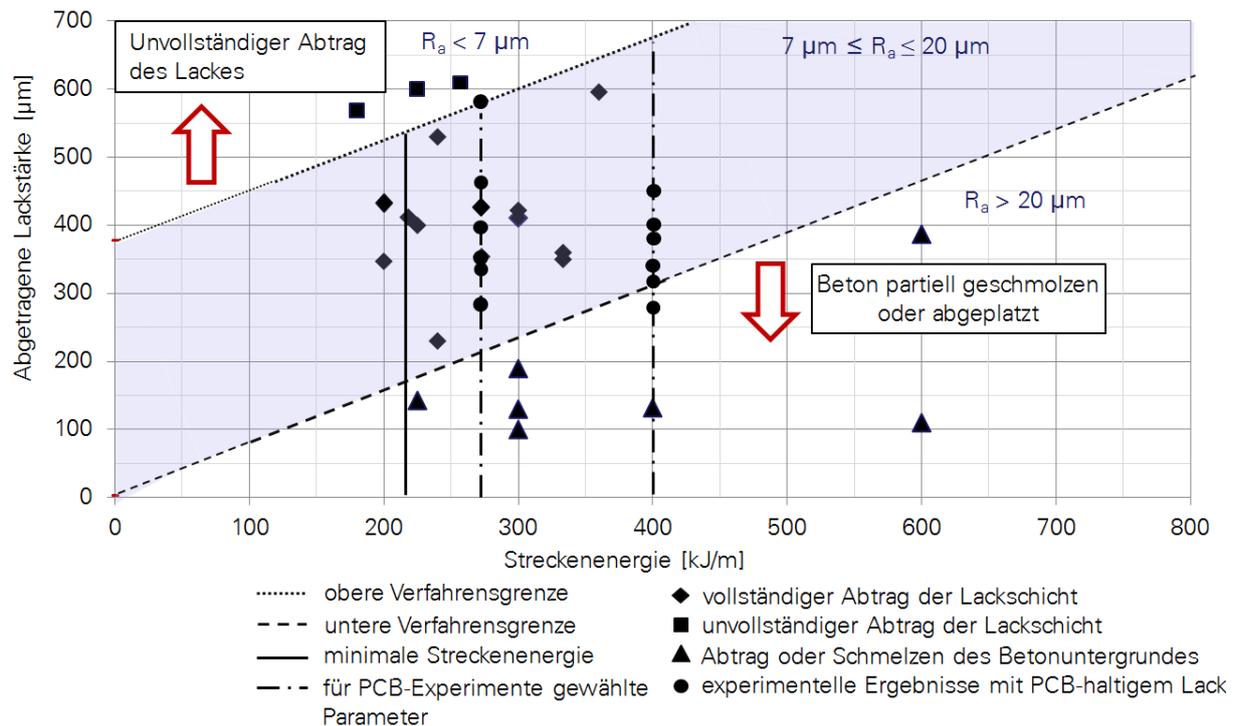


Abbildung 9: Evaluierung der abgetragenen Lackschichten über die Betonoberfläche bei der Laserdekontamination von PCB-haltigem Lack und Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen mit Epoxidharzlack [7]

Aufgrund des toxischen Potenzials der PCB werden zwei Streckenenergien gewählt, bei denen von einer Zündung und Verbrennung des PCB-haltigen Lackes ausgegangen wird. Als untere Prozessgrenze ist experimentell und rechnerisch eine minimale Streckenenergie von 225 kJ/m für einen sicheren Abtrag von Lackschichten zwischen 150 µm und 750 µm ermittelt worden. Versuchsreihen sind bei den Streckenenergien 267 und 400 kJ/m durchgeführt worden. Die infolge der Laserdekontamination PCB-haltiger Lackschichten erzeugten mittleren Oberflächenrauheiten sind entsprechend der Abtragergebnisse äquivalent zu den Ergebnissen von Anthofer et al. [8]. Dieser Sachverhalt ist auf die identisch verwendeten Betonproben wie bei der Laserdekontamination von Epoxidharzlack zurückzuführen und bedeutet, dass hohe mittlere Oberflächenrauheiten im Bereich zu hoher Streckenenergie bzw. dünner Lackschichten resultieren [9].

Zur Evaluierung vorgestellten Ergebnisse mit einem Hochleistungs-Diodenlaser mit einer CW-Leistung von 10 kW sind die abgetragenen Lackschichten als Funktion der flächenspezifischen Laserenergie eingefügt worden.

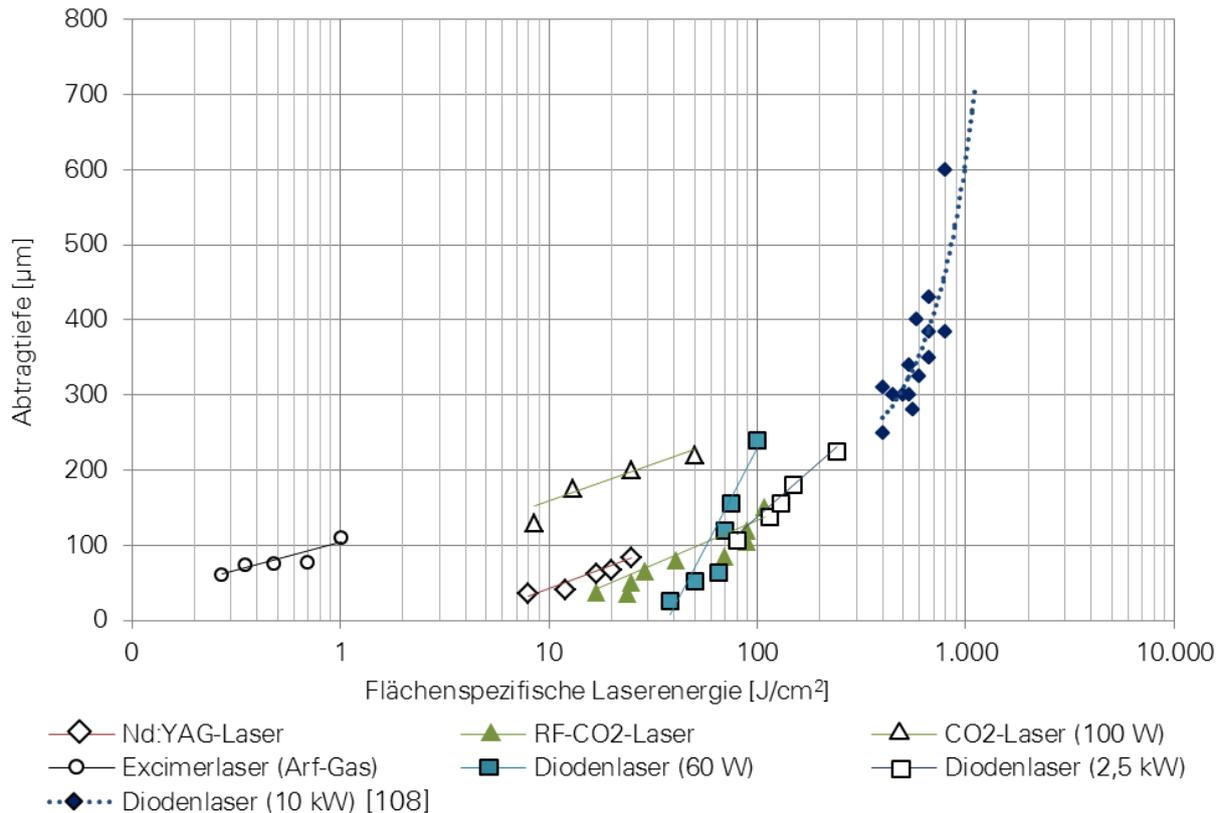


Abbildung 10: Vergleich der Laserapplikationen zum Abtrag PCB-haltiger Lackschichten zwischen Literaturdaten aus [10] und experimentellen Ergebnissen [7]

Wie in der Literatur beschrieben, sind Diodenlaser in der Lage, mittels flächenspezifischer Laserenergie von 40 bis 250 J/cm², Lackschichten von 250 µm von Beton abzulösen. Diese Ergebnisse sind experimentell mit einem Hochleistungs-Diodenlaser durch Li [10], Schmidt [11],[2] und Peligrad [12] erzielt worden und korrespondieren mit den in dieser Arbeit zuvor vorgestellten Ergebnissen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten beim Einsatz eines 10 kW-Hochleistungs-Diodenlasers unterstreichen in besonderer Weise die Abhängigkeit der Abtragtiefe als Funktion der spezifischen Laserenergie, welche bereits von anderen Autoren unter Verwendung eines Hochleistungs-Diodenlasers mit 2,5 kW ermittelt wurde. Mit einer spezifischen Energie von 800 J/cm² können Lackschichtdicken von 600 µm von der Betonoberfläche entfernt werden. Entsprechend dem Gesetz nach Lambert Beer wird ein Grenzwert für den Abtrag durch Lasertechnologie existieren aufgrund der exponentiellen Schwächung der Laserintensität in der Tiefenstruktur [9].

Darüber hinaus haben die Experimente gezeigt, dass ein vollständiger Abtrag von Lackschichten bis 600 µm durch einen einzelnen Bearbeitungsschritt möglich ist. Stärkere Lackschichten hemmen den Dekontaminationsprozess und tragen zu einem unvollständigen Abtrag des Lackes oder einer Beschädigung der Betonstruktur bei. Durch ein mehrfaches Überfahren derselben Oberfläche können jedoch Lackschichten von 1.500 µm abgetragen werden.

Nach den Betrachtungen des Abtragprozesses werden im Folgenden die Resultate zur Laserdekontamination, ausgehend von der Abgasanalyse, der Analyse der Wischttests sowie der Analyse der Filter diskutiert. Die Auswertung der Wischttests auf den dekontaminierten Betonsteinen, der Abgasanalyse am heißen Strang des Versuchsaufbaus und der Absaugfilter bestätigen in besonderer Weise die dieser Arbeit zugrunde liegende These, dass PCB

mittels Laserstrahlung zersetzt werden und durch ein thermisches Quenching die Rekombination toxischer Stoffe vermieden wird.

Mit der Betrachtung der Masse an PCB, die während der Versuche mit Laserstrahlung behandelt worden sind, wird im Folgenden eine quantitative Bewertung der aufgenommenen PCB- und PCDD/F-Analysen der Betonproben, des Rauchgases und des Nassfilters vorgenommen. Bei einer Fläche des Laserspots von 10 mm x 45 mm, einer Länge jeder Abtragspur von 60 mm und einer mittleren Lackstärke von $350 \mu\text{m} \pm 35 \mu\text{m}$ sowie einer Dichte des Lackgemischs aus Epoxidharzlack und PCB-Staub von $1,2 \text{ g/cm}^3$ lässt sich eine Masse an Lack pro einzelnen Versuch von 1,134 g ermitteln. Im Falle einer PCB-Konzentration von 500 mg/kg beträgt die bei einem einzelnen Versuch behandelte Masse an PCB 0,57 mg. Für 50 Versuche ergibt sich eine eingebrachte Gesamtmasse an PCB von 28,5 mg. Um eine Aussage zum Dekontaminationsgrad der behandelten Betonprobe, zum Zersetzungsgrad der eingebrachten PCB sowie zum prozentualen Anteil der Umwandlung in PCDD/F treffen zu können, werden diese Daten mit den eben genannten Werten in Relation gesetzt [9].

Die Analyse der Reaktionsprodukte wird dabei durch drei verschiedene Methoden vorgenommen:

- Wischproben der dekontaminierten Probensteine ergeben den Dekontaminationsgrad bezogen auf die zu behandelnde Fläche
- Ein Teilvolumenstrom des Rauchgases wird mittels eines gekühlten Absaugrohres nach DIN EN 1948-1 aus der heißen Abgasleitung entnommen, thermisch gequench und analysiert. Das Ergebnis dieser Analyse ermöglicht eine Aussage über die nicht ausreichende Zersetzung der PCB, über die mögliche direkte Bildung von PCDD/F sowie über Rekombinationen in der heißen Rauchgasleitung
- Eine Beprobung der Filter zur Komplettierung des Bilanzraumes, so dass nicht zersetzte PCB (Probenahme nach DIN EN 1948 und Analyse nach DIN ISO 13877) oder gebildete PCDD/F (Probenahme und Analyse nach DIN EN 1948-1-3) erfasst werden können

Der resultierende Dekontaminationsgrad, der Zersetzungsgrad und die relative Umwandlung der PCB in PCDD/F sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Dekontaminationsgrad für PCB bezogen auf die Betonprobe, Zersetzungsgrad der PCB und relative Umwandlung in PCDD/F [9]

Position der Probenahme	Anteil der PCB [%]	Anteil der PCDD und PCDF [%]
Emissionsprobe Versuch	0,11	$1,59 \cdot 10^{-5}$
Beprobung Nassfilter	7,97	$8,96 \cdot 10^{-4}$
Wischproben	3,17	$5,12 \cdot 10^{-5}$
Summe	11,25	$9,63 \cdot 10^{-4}$
Dekontaminationsgrad	96,83	/
Zersetzungsgrad der PCB	88,75	/
Umwandlungsgrad in PCDD/F	/	0,001

Der Vergleich zur Eingangskonzentration von 28,35 mg PCB zeigt, dass etwa 0,11 % im Rauchgas zu finden sind. Etwa $1,59 \cdot 10^{-5}$ % der PCB werden nach vorliegender Berechnung im heißen Strang des Versuchsaufbaus in PCDD/F umgewandelt. Die Analyse des Nassfilters ergibt, dass ca. 7,97 % der eingebrachten PCB nicht zersetzt werden und im Nassfilter verbleiben. Ein Anteil von $8,96 \cdot 10^{-4}$ % der PCB ist in PCDD/F umgewandelt worden und be-

findet sich im Nassfilter. Die Analyse der Wischproben auf den beiden analysierten Betonproben, die im Rahmen der Abgasanalyse dekontaminiert worden sind, ergibt einen verbleibenden Rest von 3,17 % an PCB auf dem Betonstein in Relation zur Ausgangsmasse der PCB mit einer Konzentration von 500 mg/kg im Lack. Auf den analysierten Betonproben ist im Durchschnitt eine relative Umwandlung des PCB in PCDD/F von $5,12 \cdot 10^{-5}$ % erfolgt. In Summe zeigt Tabelle 2, dass über die 50 Versuche etwa 88,75 % der eingebrachten Masse an PCB zersetzt worden sind. Dabei sind 0,001 % in PCDD/F umgewandelt worden. Der Dekontaminationsgrad bezogen auf die behandelte Betonprobe beträgt dabei 96,83 % [9].

Die vorgestellten Ergebnisse können als konservativ betrachtet werden. Die einzelnen Analysen ergeben höhere Konzentrationen an PCB und PCDD/F durch die Art der Probenahme. So werden bei den Wischproben von den Betonoberflächen nach der Laserdekontamination wieder abgelagerte Partikel und die durch Laser nicht behandelte PCB-haltige Lackfläche mit beprobt und analysiert. Die Rauchgasanalyse über das thermisch gequenchte Absaugrohr erfolgt am heißen, ungefilterten Abgasstrang und detektiert somit ungefiltertes Abgas. Der Nassfilter ist aus Sicherheitsgründen über alle durchgeführten Versuche nicht gewechselt worden. Das darin befindliche Quenchwasser hat folglich alle Experimente mit PCB-haltigen Lacken erfahren, deren jeweiliger Einfluss dem einzelnen Versuch nicht zugeordnet werden kann. Diese Faktoren tragen zu tendenziell höheren Analyseergebnissen bei und ergeben eine konservative Abschätzung der Ergebnisse. Die Ergebnisse liefern eine vernachlässigbare Umwandlung der PCB in die toxischen Produkte PCDD/F. Die Resultate der Dekontamination von PCB mittels Lasertechnologie genügen nicht für eine entsprechende Flächenkonzentration nach VdS 2357 [13]. Die Beprobung mittels Wischproben liefert einen sehr konservativen Analysewert, da nicht abgesaugte Partikel sowie die nicht behandelte noch lackierte Oberfläche des Probensteins mit beprobt wird. Die erreichte relative Oberflächendekontamination in Höhe von 96,83 % genügt den Anforderungen eines industriellen Dekontaminationsprozesses mit dem Ziel des Downcycling oder einer Deponierung. Im Hinblick auf eine Prototypenentwicklung versprechen die Optimierung der Abgasführung und der Strömungsführung im Arbeitskopf höhere Dekontaminations- und Zersetzungsgrade der PCB, so dass bei Verwendung der entwickelten Technologie nachnutzbare Gebäudeflächen aus der Laserdekontamination resultieren [9].

Mit den in Tabelle 2 vorgestellten Ergebnissen können die Signale des LIF-Monitoring evaluiert werden. Auch hierzu liegt der grundlegende Nachweis vor, dass die Zersetzung der PCB bzw. die Vermeidung einer Bildung von PCDD/F über das CCl-Radikal mittels LIF möglich ist.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier entwickelte Technologie der Laserdekontamination von PCB-haltigen Lacken trägt durch das Potenzial zur Minimierung von primären und sekundären Abfällen maßgeblich zu einem nachhaltigen, ressourcenschonenden und sicheren Rückbau kerntechnischer Anlagen bei. Dabei wird erstmalig der Nachweis der Zersetzung des PCB direkt an der Betonoberfläche erbracht, wobei die Bildung toxischer PCDD/F vermieden wird. Des Weiteren kann der Dekontaminationserfolg infolge der hier vorgestellten Entwicklung on-line durch Laserdiagnostik mittels LIF erfasst werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Entwicklungen vorgestellt worden, die enormes Potenzial insbesondere für einen ressourcenschonenden Rückbau kerntechnischer Anlagen bieten. Die vorliegenden Entwicklungen befinden sich im Stadium eines erfolgreichen Funktionsmustersnachweises und sind im Labor getestet worden. Zur Verifizierung ist ein mathematisches Modell der Laserdekontamination erstellt worden. Alle Ergebnisse sind mit dem Stand von Wissenschaft und Technik geprüft und verglichen worden. Die Übertragbarkeit in

die Praxis unterliegt neben der wissenschaftlichen Aufbereitung noch weiteren Randbedingungen. Zwar sind die Experimente unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt worden, jedoch ergeben sich Anforderungen für den Einsatz in der Praxis hinsichtlich Arbeitsschutz, Variation der Lack- oder Betonzusammensetzung in verschiedenen Anlagen oder zwischen einzelnen Räumen sowie Anforderungen an den Anwender. Dabei ist die Adaption an einen ferngesteuerten oder automatisch arbeitenden Manipulator oder die Ausführung als Handgerät möglich.

Die Qualität der Entwicklungen hin zu den in der Praxis einsetzbaren Prototypen wird gefördert durch die enorme Entwicklung der Lasertechnologie. So stehen heute bereits Hochleistungs-Diodenlaser mit mehreren 100 kW Laserleistung zur Verfügung. Die Systeme werden kompakter und mobiler gefertigt als das hier verwendete System des 10 kW-Diodenlasers. Die Anschaffungskosten pro Watt Laserleistung sinken exponentiell.

Lasertechnologie gewährleistet eine fokussierte und präzise Bearbeitung. Insbesondere Hochleistungs-Diodenlaser überzeugen durch ihre Leistungsdichte, die Möglichkeit der Strahlführung über große Distanzen und die verfügbare Gesamtleistung der Systeme bei sehr hoher Strahlqualität. Aus diesen Betrachtungen resultiert die Wahl eines Hochleistungs-Diodenlasers für die durchgeführten Untersuchungen.

Für die Entfernung PCB-haltiger Lackschichten mittels Lasertechnologie wird neben sekundärem Abfall auch der primäre Abfall minimiert. So gelingt neben dem Abtrag des Lackes durch entsprechend hohe Temperaturen bei der Laserdekontamination von über 1.000 °C die Zersetzung der PCB. Eine geeignete Abgasführung realisiert ein thermisches Quenching und vermeidet die Bildung toxischer Produkte wie PCDD/F. Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse haben eine integrale Zersetzung von 88,8 % der PCB und eine Entfernung von 96,8 % der PCB-Kontamination vom Probenstein ergeben. Eine nennenswerte Bildung von PCDD/F ist vermieden worden. Dabei ist eine Flächenabtragleistung von ca. 7,2 m²/h bei einer Laserleistung $P_L = 10$ kW und einem Vorschub $v = 44,25$ mm/s experimentell ermittelt und rechnerisch verifiziert worden [9].

Die entwickelte Technologie zur Dekontamination und Zersetzung der PCB in Lackschichten vermeidet zweite und dritte Prozessschritte alternativer Dekontaminationsverfahren. So muss der abgetragene Lack nicht konditioniert, verpackt, begutachtet und entsorgt werden, wodurch eine sehr effiziente und kostengünstige Bearbeitung ermöglicht wird. Durch diese Maßnahme wird sensible Masse in den Stoffkreislauf für eine weitere Nutzung zurückgeführt und Energie für weitere Bearbeitungsschritte eingespart. Durch eine ganzheitliche Verfahrensbewertung haben sich Verbesserungen gegenüber derzeit zertifizierten und eingesetzten Technologien herausgestellt. Die Arbeitssituation wird durch den Einsatz von Lasertechnologie erheblich verbessert, da ein Abtrag der Lackschicht ohne Rückstellkräfte und Staubbildung möglich ist. Durch die direkte Zersetzung der PCB entfallen weitere Bearbeitungsschritte und das Gefährdungspotenzial sinkt. Bezüglich der Arbeitssicherheit entsteht ein Vorteil durch eine Minimierung des Risikos von Inkorporation. Eine höhere Gefährdung durch Brände oder durch Laserstrahlung muss durch geeignete Maßnahmen wie Schulung des Personals und eine entsprechende Gefährdungsbeurteilung ausgeschlossen werden.

Die hier entwickelten laserbasierten Technologien zur Dekontamination im nuklearen Rückbau fügen sich ein in den großen Kontext der Ressourcenschonung und Abfallminimierung. Vorhandene Rezyklierungstechnologien können eine teilweise Rückführung der behandelten Materialien in den Stoffkreislauf realisieren. Zudem verursacht der Einsatz von Werkzeugen oder Abrasivmitteln erhebliche Massen an sekundären Abfällen. Laser sind in der Lage berührungslos und fokussiert Stoffe zu trennen, selektiv zu behandeln, definierte Schichten abzutragen und somit effizient und vollständig eine Rezyklierung durchzuführen und Stoffkreisläufe zu schließen.

In vorliegender Arbeit ist der technologische Ansatz der Laseranwendung für die Dekontamination von PCB-haltigen Lackschichten, ausgehend von Literaturstudien bis zu eigenen

Entwicklungen, vorgestellt worden. Dieser verfolgt als Ziel eine Entlastung von Endlagern für schwach- und mittelradioaktive Abfälle durch Minimierung der Abfallmasse und eine Rückführung der behandelten Materialien in den Stoffkreislauf. Eine Eignung für konventionelle Anwendungen ist ebenfalls gegeben. Durch eine Gegenüberstellung mit derzeit eingesetzten und in Entwicklung befindlichen mechanischen, chemischen und thermischen Rezyklierungsverfahren ist in vorliegender Arbeit das Potenzial der Lasertechnologie zur optimierten Aufbereitung und Nutzung sekundärer Rohstoffe und somit zur Minimierung von Abfällen sowie ultimativ zur Ressourcenschonung gegeben [9].

Weitergehende Arbeiten haben Konzeption und Bau eines Prototyps mit miniaturisiertem Monitoringsystem als Ziel. Für den Prototyp ist eine Optimierung der Prozessführung vorgesehen, um eine vollständige Zersetzung der PCB zu erreichen. Avisierte Tests des Gerätes an originalgetreuen PCB-kontaminierten Wänden sollen seine Funktionalität und seinen Nutzen hinsichtlich der Verbesserung der Arbeitssicherheit, der Einsparung primär und sekundär anfallenden Abfalls und der Kompatibilität mit der bestehenden Rückbaulogistik zeigen [9].

4 Literaturverzeichnis

- [1] Lasch, M.: Entwicklung von wirtschaftlichen Dekontaminationsverfahren; Gundremmingen (Germany) 1981.
- [2] Schmidt, M.; Li, L.; Spencer, J.: Characteristics of high power diode laser removal of multilayer chlorinated rubber coatings from concrete surfaces. In: Journal of Optics & Laser Technology 31 (1999); pp. 171 - 180.
- [3] Schmidt, M.; Li, L.; Spencer, J.: A comparative study of the effects of laser wavelength on laser removal of chlorinated rubber. In: Journal of Applied Surface Science 138 - 139 (1999); pp.418 - 423.
- [4] Thienel, K.-Ch.: Werkstoffe des Bauwesens - Dauerhaftigkeit von Beton; München (Germany) 2008; S. 42 - 44.
- [5] Stanmore, B.: The formation of dioxins in combustion systems. In: Journal of Combustion and Flame 136 (2004); pp. 398 – 427.
- [6] Mc Kay, G.: Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. In: Chemical Engineering Journal 86 (2002); pp. 343 – 368.
- [7] Anthofer, A.; Lippmann, W.; Hurtado, A.: Laser decontamination of epoxy painted concrete surfaces in nuclear plants. In: Journal of Optics & Laser Technology 57 (2014); pp. 119-128.
- [8] Anthofer, A., et al.: Lasertechnologie zur Entfernung radioaktiver und chemisch-toxischer Kontaminationen beim Rückbau kerntechnischer Anlagen; Paper zur KONTEC 2013; Dresden (Germany) 2013. .
- [9] Anthofer, A.: Oberflächenentschichtung mittels Laserstrahlung - Untersuchungen zur Dekontamination radioaktiv und chemisch-toxisch belasteter Betonstrukturen mittels Lasertechnologie; Dissertationsschrift; Dresden (Germany) 2014.
- [10] Li, L.: The advances and characteristics of high-power diode laser material processing. In: Journal of Optics and Lasers in Engineering 34 (2000); pp. 231 - 253.
- [11] Schmidt, J.; Li, L.; Spencer, J.: Ablation of a chlorinated rubber polymer and TiO ceramic mixture with a Nd:YAG laser. In: Journal of Applied Surface Science 154 – 155 (2000); pp. 53 – 59.
- [12] Peligrad, A.; Schmidt, M.; Li, L.; Spencer, J.: Ash characteristics in controlled diode laser pyrolysis of chlorinated rubber. In: Journal of Optics & Laser Technology 32 (2000); pp. 49 - 57.
- [13] Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft (Hrsg.): VdS 2357 Richtlinien für den Umweltschutz; Köln (Germany) 2007.
- [14] Stroh, K.; Bayerisches Landesamt für Umwelt: UmweltWissen - Polychlorierte Biphenyle (PCB); München (Germany) 2006.
- [15] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV); Ausfertigungsdatum: 14.10.1995.
- [16] Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogener Mnomethyldiphenylmethane (PCB/PCT-Abfallverordnung - PCBAbfallV); Ausfertigungsdatum: 26.06.2000.
- [17] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigung, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG), Ausfertigungsdatum: 15.03.1974; Bonn (Germany) 1974.

- [18] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz – KrWG); Bundesgesetzblatt Jahrgang 2012 Teil I Nr. 10; Bonn (Germany) 2012.
- [19] Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) (Hrsg.): Zement-Taschenbuch; Auflage 51.; Düsseldorf (Germany) 2002.
- [20] Pietuch, M.: Untersuchung von Wand- und Deckenbeschichtungen auf polychlorierte Biphenyle (PCB) im Prozessgebäude der WAK; Jahrestagung Kerntechnik 2011; Berlin (Germany) 2011.
- [21] KTA 3601: Lüftungstechnische Anlagen in Kernkraftwerken; Fassung 11/05; frühere Fassung der Regel: 6/90 (BAnz. Nr. 41 a vom 28. Februar 1991).
- [22] Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 900; Ausgabe: Januar 2006; BArBI Heft 1 (2006); S. 41 - 55.
- [23] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz: Polychlorierte Biphenyle (PCB); München (Germany) 2004.
- [24] Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) 2.1.9: Richtlinie 96/59/EG des Rates über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT); Vom 16. September 1996 (ABl. EG Nr. L 243 S. 31).
- [25] Nissen, N.; Schischke, K.: TPI-Rechner; Fraunhofer IZM; http://www.izm.fraunhofer.de/de/abteilungen/environmental_reliabilityengineering/arbeitsgebiete/umweltbewertung_undoekodesign/toxic-potential-indicator-tpi-.html; Abrufdatum: 22.04.2014.
- [26] Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 557: Dioxine; Ausgabe August 2008.
- [27] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV); Anfertigungsdatum: 14.10.1993.
- [28] Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV); http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html; Abrufdatum: 08.01.2014.
- [29] Blazevska-Gilev, J. et al.: IR laser ablation of poly(vinyl chloride): Formation of monomer and deposition of nanofibres of chlorinated polyhydrocarbon. In: Journal of Polymer Degradation and Stability 91 (2006); pp. 213 - 220.
- [30] Schmidt, M.; Li, L.; Spencer, J.: Removal of chlorinated rubber coatings from concrete surfaces using an RF excited CO2 laser. In: Journal of Materials Processing Technology 114 (2001); pp. 139 - 144.
- [31] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd ed.; New York (USA) 1967.
- [32] Peter, A.; Miray, A.: Practical Guide to Understanding the NMR of Polymer; New York (USA) 2004.
- [33] Madhukar, Y. et al.: Effect of laser operating mode in paint removal with a fiber laser. In: Journal of Applied Surface Science 264 (2013); pp. 892 – 901.
- [34] Knorr, J.: Dekontamination silikatischer Oberflächen in kerntechnischen Anlagen mittels Laserabtrag bei gleichzeitiger Abproduktkonditionierung; Abschlussbericht des Projektes LASABA; Dresden (Germany) 2006.
- [35] Lippmann, W.: Dekontamination silikatischer Oberflächen in kerntechnischen Anlagen mittels Laserabtrag bei gleichzeitiger Abproduktkonditionierung; Abschlussbericht des Projektes LASABA II; Dresden (Germany) 2008.