

KIT SCIENTIFIC REPORTS 7731

Schwach- und mittelradioaktive Abfälle: Organische Matrices

Bernhard Kienzler

Bernhard Kienzler

**Schwach- und mittelradioaktive Abfälle:
Organische Matrices**

Karlsruhe Institute of Technology
KIT SCIENTIFIC REPORTS 7731

Schwach- und mittelradioaktive Abfälle: Organische Matrices

von
Bernhard Kienzler

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 1869-9669

ISBN 978-3-7315-0650-8

DOI: 10.5445/KSP/1000067007

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Überblick über die Verwendung von organischen Matrices zur Fixierung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik. Zwar war und ist die Einbindung dieser Abfälle in Zement eine einfache, kostengünstige und vielfach genutzte Methode, Zement hat aber auch Nachteile, wie die Erhöhung des Abfallvolumens, des verzögerten Abbindens und der damit verbundenen Entmischung. Daher wurden für bestimmte Abfallströme auch organische Matrices, wie Bitumen, Polyäthylen, und andere Plaste verwendet. Diese Zusammenfassung liefert einen Überblick über die Ergebnisse von F&E-Arbeiten sowie zu den Anwendungen von organischen Matrices, hauptsächlich bis in die 1980er Jahre.

Es werden die für die Fixierung in organischen Matrices in Frage kommenden Abfälle und die Fixierungsverfahren beschrieben. Die Eigenschaften der entstandenen Abfallprodukte werden zusammengefasst, wobei physikalische Eigenschaften, Radiolysegasbildung, Brennbarkeit sowie das Auslaugverhalten und die Quellvorgänge im Falle des Bitumens beschrieben werden. Auch ein Überblick über den mikrobiellen Abbau von Bitumen wird gegeben. Ein Problem der organischen Matrices, insbesondere des Bitumens ist seine Brennbarkeit. Brände traten in verschiedenen Bituminierungsanlagen auf und werden, soweit Informationen vorhanden sind, bewertet.

Abstract

Liquid highly radioactive wastes: Vitrification and other options

The present work provides an overview of the use of organic matrices for the fixation of low- and medium-radioactive wastes from various fields of nuclear technology. It is true that the incorporation of these waste into cement was and is a simple, cost-effective and widely used method. However, cement also has some disadvantages, such as the increase in the waste volume, a delayed setting and the associated separation of water and solids. Therefore, organic matrices such as bitumen, polyethylene, and other plastics have also been used for certain waste streams. This summary provides an overview of the results of R&D work and the use of organic matrices, mainly in the 1980s.

The wastes suitable for fixation in organic matrices and the treatment methods are described. The properties of the resulting waste products are summarized, with respect to their physical properties, radiolysis gas formation, combustibility as well as the leaching behavior and the swelling processes in the case of bitumen are described. An overview of the microbial degradation of bitumen is also given. A problem of the organic matrices, in particular the bitumen, is its combustibility. Fires occurred in various bituminizing plants and are evaluated as far as information is available.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Vorwort	xiii
1 Einleitung	1
2 Organische Matrices	5
2.1 Matrix für Abfälle aus der Wiederaufarbeitung.....	6
2.2 Matrices für Abfälle aus Kernkraftwerken	7
3 Geeignete Abfallarten für organische Fixierung	9
3.1 Gemischte Verdampfer-Konzentrate aus der Wiederaufarbeitung.....	9
3.2 Verdampfer-Konzentrate aus Kernkraftwerken.....	11
3.3 Organische Ionenaustauscher	13
4 Bituminierungsverfahren	15
4.1 Bitumen-Sedimentationsverfahren nach Schoeller-Blechmann	15
4.2 Bituminierungsverfahren nach Belgonucleaire: Rührkesselverfahren.....	16
4.3 Bituminierung in einem Dünnschichtverdampfer (LUWA)	16
4.4 Bituminierungs-Anlage in Marcoule.....	17
4.5 KfK-Bituminierungsanlage.....	18
4.6 Bituminierungsanlage der Eurochemie in Mol.....	19
4.7 Extruder-Anlagen	20
5 Eigenschaften der Abfallprodukte	23
5.1 Physikalische Eigenschaften	24
5.2 Radiolysegase.....	27
5.3 Brennbarkeit	28
5.4 Auslaugverhalten	28
5.5 Osmose/Quellvorgänge.....	30
5.6 Mikrobieller Abbau von Bitumen	31
6 Störfälle	35
6.1 Brände in der Bituminierungsanlage des Kernforschungszentrums	35
6.2 Brand bei der EUROBITUM-Anlage in Mol	36
6.3 Brand bei PNC, Tokai Works, Japan.....	36
7 Zusammenfassung und Bewertung	37
8 Referenzen	41

Anhang.....	45
Fixierung von Abfällen in PVC und Polystyrol.....	45
Behandlung radioaktiver Abfälle in Werner & Pfeleiderer Extruder-Anlagen	46

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Klassifizierung radioaktiver Abfälle in Deutschland [15].....	2
Abb. 2	In der INIS-Datenbank der IAEA referierte Publikationen zu den Stichworten „bituminization“, „radioactive waste“.....	3
Abb. 3	Prozentuale Verteilung der Fixierungsmittel, bezogen auf die Anzahl der eingelagerten Abfallgebinde in der Schachtanlage Asse II [18].	4
Abb. 4	Optimierte Behandlungsverfahren für feste und flüssige schwach bzw. mittelradioaktive Abfälle.	5
Abb. 5	Flussdiagramm der Volumenströme von Abfällen zur Bituminierungsanlage des KKG im Jahr 1980 (in m ³ a ⁻¹).	12
Abb. 6	Schematisches Fließbild des Bitumensedimentationsverfahrens nach Schoeller-Blechmann [24].....	15
Abb. 7	Schematischer Schnitt durch eine Dünnschicht-Verdampfer- Bituminierungsanlage (LUWA) [32].	17
Abb. 8	Vereinfachtes Fließbild der im Kernforschungszentrum Karlsruhe installierten Bituminierungsanlage.	18
Abb. 9	Durchsatz der Bituminierungsanlage im Kernforschungszentrum Karlsruhe	19
Abb. 10	Schematischer Querschnitt durch den Vier-Wellen-Extruder (VDS-V) und Zwei-Wellen-Extruder (ZDS-T) der Firma Werner & Pfleiderer [40].	20
Abb. 11	Ansicht einer Zweiwellen-Extruder-Anlage (ZDS-T 120/3800)	21
Abb. 12	Vergleich der langzeitlichen Auslaugraten von Bitumenprodukten mit 40 Gew.% Abfallbeladung bei 55°C in verschiedenen Salzlösungen.....	29
Abb. 13	Vorder- und Rückseite eines aus dem Atlantik geborgenen Bitumenabfallprodukts, das mindestens 10 Jahre in Kontakt mit Seewasser stand und Quellvorgänge zeigte.	31

Tabellenverzeichnis

Tab. I	Kenndaten des Bitumens B15	6
Tab. II	Bitumenprodukte aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen	10
Tab. III	Zusammensetzung von Verdampfer Konzentraten aus dem Gösigen PWR [23].....	11
Tab. IV	Eigenschaften der Bitumenprodukten aus beladenen und getrockneten Mischbett Ionenaustauscher Harzen, die während der Testphase im KKG hergestellt wurden [23].....	13
Tab. V	Wichtige Eigenschaften von bituminierten Abfallprodukten in verschiedenen Phasen des Waste Management Prozesses [22].....	23
Tab. VI	Typische Eigenschaften von bituminierten LWR-Abfallprodukten	24
Tab. VII	Eigenschaften von bituminierten simulierten Konzentraten während der Testphase im KKG [23].....	25
Tab. VIII	Vergleich der physikalischen Eigenschaften von bituminierten und in Polyäthylen eingebundenen Reaktorabfällen.....	25
Tab. IX	Typische Eigenschaften von bituminierten Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen.....	26
Tab. X	Zunahme des Diffusionskoeffizienten für Wasser in Bitumenabfallprodukten in Abhängigkeit des Anteils an Abfall ([45], S. 355).	26
Tab. XI	Radiolysegas-Ausbeuten aus verschiedenen bituminierten Abfallprodukten [16, 22].....	28
Tab. XII	Mittlere Auslaugraten von Bitumen/Salz-Produkten in gesättigten Salzlösungen nach 367 Tagen [16].....	29
Tab. XIII	Zusammensetzung des Polystyrol-Endproduktes	45
Tab. XIV	Kontinuierlich arbeitende Extruder für die Konditionierung von radioaktiven Konzentraten	47

Abkürzungsverzeichnis

ABRA	Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle, Forschungsabteilung im Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Institut für Nukleare Entsorgung
ASTM	American Society for Testing and Materials
BARC	Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai, Indien
BMWF	Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technologie
BWR	Siedewasserreaktor
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DOE	Department of Energy
DWK	Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH
FIPS	<u>F</u> ission <u>P</u> roduct <u>S</u> olidification, Verglasungsverfahren von KFA
GfK	Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, später KfK, FZKA, heute KIT
GWK	Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Betreiber der WAK
HAVEL	<u>H</u> och <u>a</u> ktiv- <u>V</u> erglasung und <u>L</u> agerung, geplante Verglasungsanlage der WAK
HAW	Hochradioaktiver Abfall (highly active waste)
HLLW	Hochradioaktiver flüssiger Abfall
HMI	Hahn-Meitner Institut, Berlin
HIP	Hot Isostatic Pressing
IAEA	International Atomic Energy Agency
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
KEWA	KEWA Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungstechnik GmbH, Hannover
KFA	Kernforschungsanlage Jülich
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Karlsruher Institut für Technologie
MCC	Material Characterization Center at Pacific Northwest Laboratories MCC1 bis MCC5: Testverfahren

NEA	Nuclear Energy Agency, Unterorganisation der OECD
NEZ	Nationales Entsorgungszentrum in Gorleben
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAMELA	Phosphatglasverfestigung mit anschließender Metalleinbettung zur sicheren Endlagerung hochradioaktiver Spaltprodukte
PE	Polyethylene
PCT	Product Consistency Test
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PUREX	Wiederaufarbeitungsprozess: Plutonium-Uranium Recovery by Extraction
PVA	Pilot-Verglasung-Anlage im Technikum des INE als Mock-up Anlage für die heiße Verglasungsanlage VEK an der WAK
PWA	Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am KfK 1974 - 1989
PWR	Druckwasserreaktor
SNL	Sandia National Laboratory
SRNL	Savannah River National Laboratory
SSVO	Strahlenschutzverordnung
TBP	Tributylphosphat
VEK	Verglasungseinrichtung Karlsruhe
VERA	Bei ABRA entwickelte Verglasungsanlage
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

Vorwort

Im Sommer 2016 veröffentlichte die vom deutschen Bundestag eingesetzte Kommission „Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe“ ihren Abschlussbericht, der dazu dienen soll, in einem vergleichenden Auswahlverfahren den bestmöglichen Standort für radioaktive Abfälle zu finden [1]. Der Bericht erstreckt sich über die Auswahl- und Abwägungskriterien sowie über eine umfassende Bürgerbeteiligung. Die Kommission priorisierte die Endlagerung in einem Bergwerk. Dieses Endlagerbergwerk soll neben den hochradioaktiven Abfällen, wie HAW-Glas und abgebrannte Kernbrennstoffe, auch schwach- und mittelradioaktive Abfälle aufnehmen, die nicht in das Endlager Konrad eingelagert werden können. Hierzu gehören neben den Abfällen, die aus dem Salzbergwerk Asse zurückgeholt werden sollen, auch solche, die an verschiedenen Standorten in Deutschland vorhanden sind und die die Einlagerungsbedingungen für Konrad nicht erfüllen. Hierzu gehören auch bituminierte und andere in Plaste eingebundene radioaktive Abfälle. Im Kernforschungszentrum wurden bituminierte Abfälle hergestellt und einige lagern noch in der HDB. Im Vergleich ist die Menge der in organischen Matrices eingebundenen Abfälle zu den zementierten Abfällen gering.

Da die Bituminierung der Abfälle seit Ende der 1970er Jahre in Deutschland nicht mehr praktiziert wurde, fand ein Knowhow-Verlust statt. Beim KIT-INE lagern Akten aus der Zeit, in der die Bituminierung der Abfälle und ihre Eigenschaften erforscht sowie die Herstellungsprozesse entwickelt wurden. Auf Basis der vorhandenen Dokumente und entsprechender Publikationen soll versucht werden das *„institutionelle(s) Bewusstsein für die sicherheitstechnische Bedeutung dieser Daten und Dokumente“* darzustellen und über die *„normalen Archivorganisationen, bei denen diese Daten ein Papierbündel unter vielen anderen sind“* hinauszugehen, da nach Meinung der Kommission diese *„für diese Aufgabe grundsätzlich nicht geeignet“* sind. Das Gleiche gilt für die Konditionierung von schwachradioaktiven Abfällen in Polyäthylen und anderen Kunststoffen.

Zahlreiche Forschungsarbeiten wurden in der Vergangenheit durch öffentliche Mittel gefördert und die gewonnenen Daten und Informationen meist publiziert. Allerdings sind diese Publikationen häufig auf unterschiedliche Berichte, Zeitschriften, Konferenzen etc. verteilt, so dass es nicht leicht fällt, sich einen Überblick über die Datenlage zu verschaffen. Dieser Bericht soll helfen einen Überblick über die Arbeiten zu gewinnen.

Parallel zur Bituminierung bzw. zur Einbettung in Polyäthylen von flüssigen schwach- und mittelaktiven Abfällen wurde die Zementierung entwickelt. Die Arbeiten hierzu sind an anderer Stelle aufgearbeitet.

1 Einleitung

Bereits vor der Inbetriebnahme des Forschungsreaktors FR2 wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe F&E-Arbeiten zur Behandlung von radioaktiven Abfällen durchgeführt [2, 3] und entsprechende Anlagen entwickelt, angepasst und aufgebaut [4]. Versuche zum chargenweisen Bituminieren von radioaktiven Abfällen wurden in den 1960er Jahren initiiert [5], wobei jedoch das Betriebsverhalten der aufgebauten Anlage einen Dauerbetrieb nicht zu ließ. Seit Anfang der 1960er Jahre wurden F&E-Arbeiten zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen mit dem Ziel durchgeführt, das im Kernbrennstoff verbliebene ^{235}U und das gebildete Plutonium zu gewinnen und in frische Kernbrennstoffe überzuführen [6-8]. Bereits im Jahr 1964 erstellte ein Firmenkonsortium „Ingenieurgesellschaft Kernverfahrenstechnik (IGK)“, bestehend aus der Leybold Hoch-Vakuum Anlagen GmbH, der Lurgi Gesellschaft für Chemietechnik GmbH, und der Friedrich Uhde GmbH, im Auftrag des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung, Bad Godesberg einen „Entwurf für eine Wiederaufbereitungsanlage für bestrahlte Brennstoffe“ [9] im industriellen Maßstab. Als Vorstufe zu einer kommerziellen Wiederaufbereitungsanlage konzipierte das Kernforschungszentrum Karlsruhe zusammen mit der späteren Betreibergesellschaft Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (GWK) und dem IGK Konsortium die Pilotanlage Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (WAK). Diese Anlage hatte das Ziel, die sichere Betriebsführung des Wiederaufbereitungsprozesses (PUREX) nachzuweisen, die chemischen und technischen Prozesse der Wiederaufarbeitung zu optimieren und eine industrielle Nutzung dieser Technik zu etablieren [10]. Die WAK nahm 1971 den heißen Betrieb auf. Nach einer Referenzkampagne erfolgte 1973 die Übergabe der WAK von der GfK an die Betreibergesellschaft GWK.

Bei dem Prozess der Wiederaufarbeitung nach dem Purex-Prozess werden die bei der Kernspaltung entstandenen Spaltprodukte sowie die minoren Actiniden in einer sauren wässrigen Phase abgetrennt. Diese Lösung enthält etwa 99% der gesamten Radioaktivität des abgebrannten Kernbrennstoffs. Man ging in den 1970er Jahren von etwa 3 - 6 m³ flüssiger hochradioaktiver Abfälle (HLLW) pro Tonne aufgearbeiteten Kernbrennstoff aus [11, 12]. Es zeigte sich allerdings später, dass deutlich weniger flüssiger hochradioaktiver Abfall anfiel [13]. Neben den HLLW entstehen weitere flüssige radioaktive Prozessabwässer mit hohen Nitratgehalten. Die Menge dieser Prozessabwässer belief sich im Jahr 1978 auf 815 m³ mittelradioaktive Abwässer (MAW) und 2440 m³ schwachradioaktive Abwässer (LAW) [14]. Diese Abwässer wurden von der WAK an die Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB) des Kernforschungszentrums Karlsruhe abgegeben, dort mit anderen flüssigen Abfallströmen vermischt und durch Verdampfung konzentriert. Die Klassifizierung der Abfälle, wie sie ursprünglich und heute in Deutschland definiert wurden, ist in der Abb. 1 dargestellt.

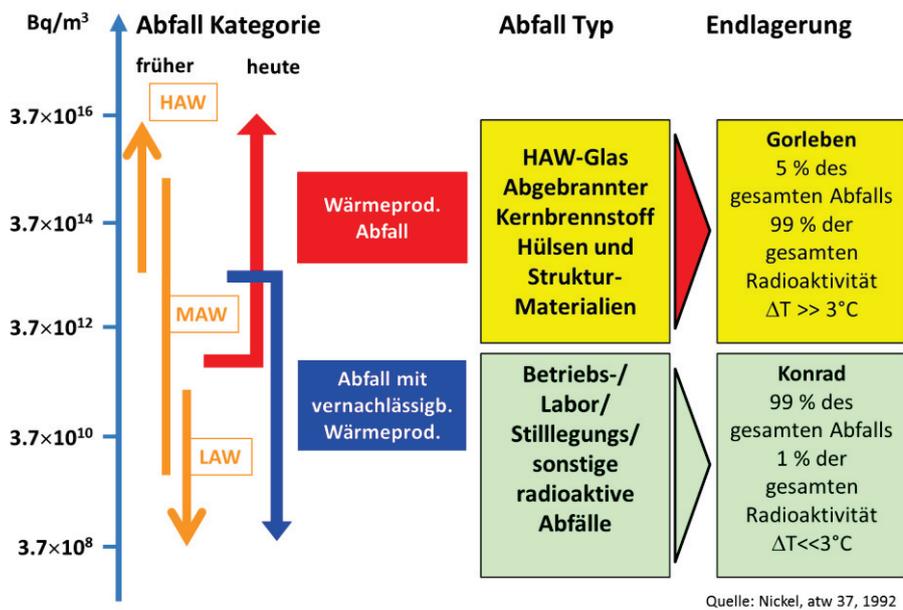


Abb. 1 Klassifizierung radioaktiver Abfälle in Deutschland [15].

Sehr bald entwickelten sich Anforderungen an die Endlagerfähigkeit von Abfallprodukten. Diese galten zunächst im Zusammenhang mit der Einlagerung im Salzbergwerk Asse II und wurden später verallgemeinert. Die wichtigsten Kriterien waren:

- Verfestigung aller Flüssigkeiten, Harze und Schlämme.
- Kein freies Wasser in den verfestigten Abfällen.
- Homogene Abfallprodukte ohne freie Hohlräume.
- Strahlen-Beständigkeit (Beladung des Produkts mit Abfall).
- Widerstandsfähigkeit des Abfallprodukts gegen Wasser, d.h. Auslaugbeständigkeit.

Der große Vorteil des Bituminierens von schwach- bzw. mittelradioaktiven Abfällen besteht in der deutlich höheren Beladung der Abfallprodukte im Vergleich zu zementierten Abfällen. Als Beispiel sei die Menge der gemischten LAW-MAW-Verdampfer-Konzentrate im KfK genannt. Diese belief sich auf jährlich etwa 200 m^3 mit einem mittleren Salzgehalt von 300 g l^{-1} [16]. Insgesamt betrug die Menge an Abfallsalzen, die in der HDB verfestigt werden mussten, etwa 60 Tonnen pro Jahr. Bei Zementierung dieser Masse an Salzen mit dem maximalen Salzgehalt (10 Gew.%) im Abfallprodukt würden 1500 bis 2000 Stück 200-Liter-Abfallgebinde entstehen. Da die Abfallsalzeladung im Falle der Bituminierung zwischen 40 und 50 Gew. % betrug, könnte im Falle der Bituminierung die Anzahl der Abfallgebinde deutlich geringer ausfallen (ca. 600 bis 700 Stück).

Informationen zur Bituminierung von radioaktiven Abfällen sind über die INIS-Datenbank der International Atomic Energy Agency (IAEA) verfügbar. Eine Recherche zu den Stichworten „bituminization“, „radioactive waste“ in der INIS Datenbank liefert ca. 1150 Zitate. Die Verteilung der Zitate als Funktion der Zeit ist in gegeben.

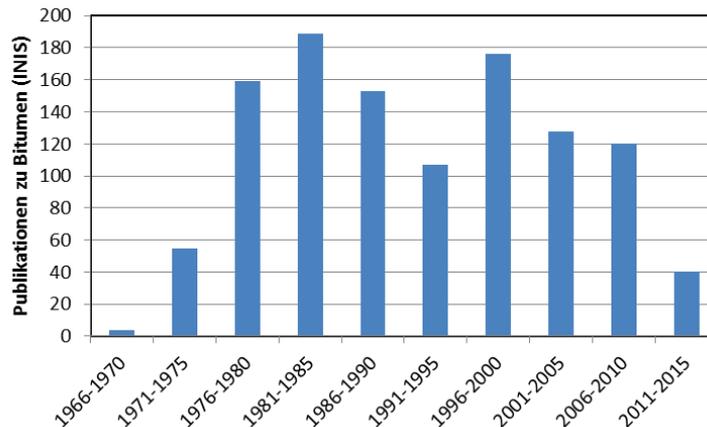


Abb. 2 In der INIS-Datenbank der IAEA referierte Publikationen zu den Stichworten „bituminization“, „radioactive waste“.

Etwa 305 der Publikationen finden sich in TECDOC-Berichten der IAEA, 146 wurden in den USA als Zeitschriften- oder Konferenzbeiträge publiziert und jeweils 46 in Frankreich und Deutschland.

Ein wesentlicher Nachteil des Bitumens ist dessen Brennbarkeit, was zu Problemen bei der Herstellung führte: 1974 ereignete sich in der Abfüllzelle der Bitumenanlage in der HDB eine Verpuffung mit einem anschließenden Brand. Ein weiterer Brand ereignete sich in den ADB-Betrieben am 3. Februar 1975. Am 15. Dezember 1981 trat ein Feuer in der EUROBITUM-Anlage in Mol, Belgien auf. Dabei entzündeten sich 3 Abfallgebinde innerhalb von 2 Stunden selbst. Das Feuer konnte schnell gelöscht werden. Eine Aktivitätsfreisetzung blieb im zugelassenen Bereich. Am 11. März 1997 ereignete sich eine Explosion mit nachfolgendem Feuer in der Bituminierungsanlage der Power Reactor and Nuclear Fuel Development Forschungseinrichtung in Tokai, Japan. Im Zusammenhang mit dem Störfall in Japan wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt und die Ergebnisse publiziert. Die Brennbarkeit der bituminierten Abfallprodukte führte letztlich dazu, dass das Risiko bei der Zwischenlagerung dieser Produkte als relativ hoch eingeschätzt wurde (z.B. Brand nach Flugzeugabsturz). Daher wurde dieses Konditionierungsverfahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe aufgegeben.

Weitere organische Fixierungsstoffe wurden für die Immobilisierung bestimmter Abfallarten untersucht. Bei KfK wurde für die Konditionierung des TBP aus der WAK ein PVC-Produkt entwickelt [17]. Die Firma Steag, Kernenergie GmbH, Essen schlug ein Verfahren vor, um organische Mischbett-Ionenaustauscher aus Kernkraftwerken in Polystyrol-Polydivinylbenzol zu fixieren. Ob diese Abfallprodukte jedoch tatsächlich hergestellt wurden, lässt sich aus den vorliegenden Unterlagen von KIT-INE nicht erschließen. Die Einbettung von schwachradioaktiven Abfällen in Polyäthylen wurde insbesondere für Reaktorabfälle einschließlich der beladenen Ionenaustauscher untersucht. Da die Herstellung der Abfallprodukte ebenfalls mittels der für die Bituminierung verwandten Extruder-Technik erfolgte und im Wesentlichen die gleichen Daten zur Charakterisierung der Polyäthylen-Produkte ermittelt wurden, werden diese beiden Abfallprodukte in der vorliegenden Zusammenfassung hinsichtlich der Verfahren und ihre relevanten Eigenschaften gemeinsam behandelt.

Eine Bilanz der mit den verschiedenen Bindemitteln fixierten Abfälle, die bis 1978 in die Schachtanlage Asse II eingelagert wurden ist in der Abb. 3 gegeben.

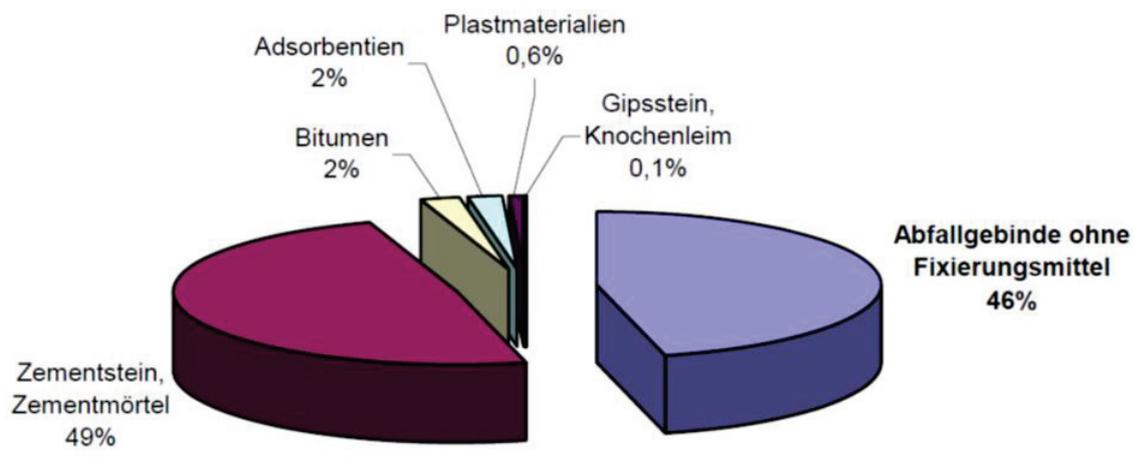


Abb. 3 Prozentuale Verteilung der Fixierungsmittel, bezogen auf die Anzahl der eingelagerten Abfallgebinde in der Schachtanlage Asse II [18].

Insgesamt tragen die mit organischen Bindemitteln fixierten Abfälle nur mit 2,6% zum Inventar der Schachtanlage Asse II bei (ca. 600 Mg). Im Rahmen der vorläufigen Sicherheitsstudie Gorleben (vSG) wurden die noch vorhandenen Mengen an mit organischen Matrices fixierten radioaktiven Abfällen in den Zwischenlagern in Deutschland erfasst [19]. Im Rahmen der stofflichen Charakterisierung der „sonstigen vernachlässigbar Wärme-entwickelnden Mischabfälle inklusive endlagergerechter Verpackung“ wurden insgesamt 136 Mg in Bitumen fixierte und 49 Mg in Kunststoffe fixierte radioaktive Abfälle angegeben.

2 Organische Matrices

Mit der Entwicklung der Kerntechnik wurde die Behandlung der anfallenden Abfälle optimiert (siehe Abb. 4). Die Einbindung von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen aus allen Berichten der Kerntechnik in Zement war/ist eine einfache, kostengünstige und vielfach genutzte Methode zur Fixierung von Abfällen. Nachteil der Zementierung war und ist die Erhöhung des Abfallvolumens. Außerdem beeinflussen einige Abfallkomponenten das Abbindeverhalten des Zements. Dadurch können Entmischungen stattfinden und überstehende Flüssigkeiten unfixiert bleiben. Aus diesem Grund rückten andere Matrices für problematische Abfallzusammensetzungen ins Interesse. Die in der Vergangenheit angewandten organischen Bindemittel zur Fixierung radioaktiver Abfälle hingen von der Art, der Menge und der Zusammensetzung der zu behandelnden Abfälle ab. Für die großen Mengen an schwachen und mittelaktiven wässrigen Abfallkonzentraten war Bitumen als Bindemittel eine realistische Option, für Reaktorabfälle kamen auch andere organische Stoffe zum Einsatz.

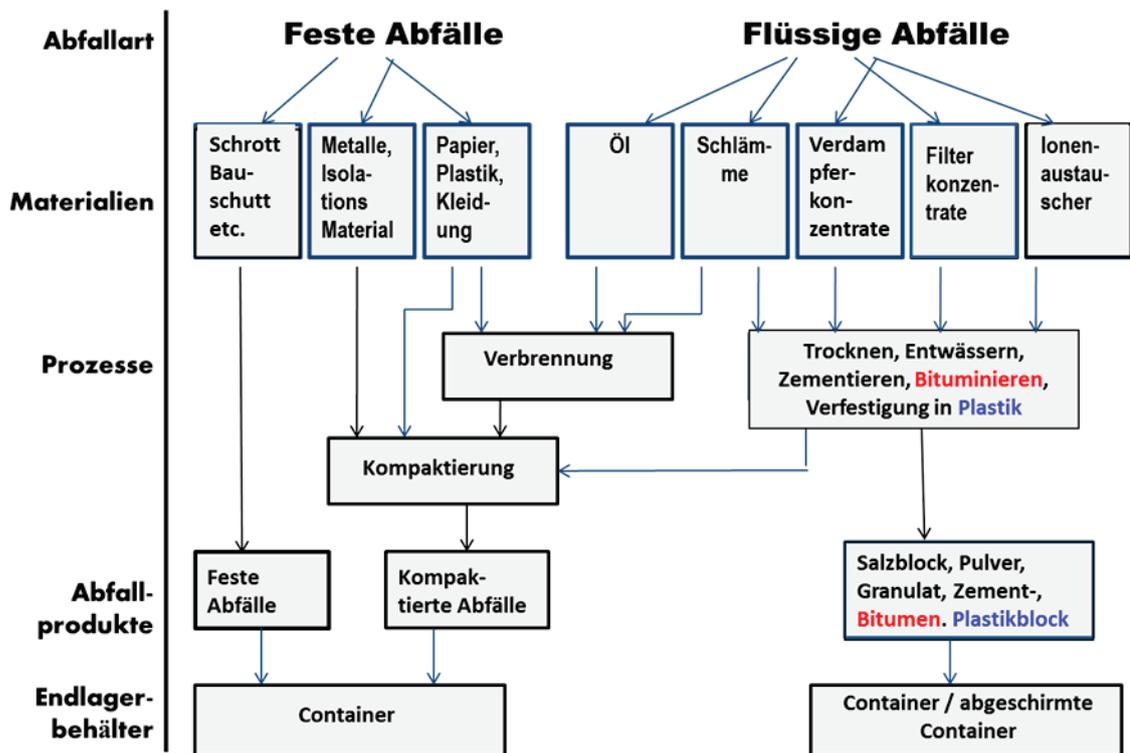


Abb. 4 Optimierte Behandlungsverfahren für feste und flüssige schwach bzw. mittelradioaktive Abfälle. (nach www.vgb.org/abfallmanagement.html)

2.1 Matrix für Abfälle aus der Wiederaufarbeitung

Als Bindemittel wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe Bitumen B15, ein mittelhartes Destillationsbitumen mit einem Erweichungspunkt von 67°C - 72°C verwendet. Von den Normbitumina hat Bitumen B15 den höchsten Flammpunkt (> 290°C), der wichtigste Grund für seine Auswahl. Das Bitumen B15 wurde unter den Handelsnamen Mexphalt 15 (Shell) oder Ebano 15 (Esso) vertrieben.

Bitumen besteht aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffderivaten, die geringe Mengen von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Diese umfassen

- Gesättigte Kohlenwasserstoffe
- Zyklische Kohlenwasserstoffe
- Harze und
- Asphaltene in verschiedenen Anteilen zwischen 10 und 32%.

Das Molekulargewicht dieser Substanzen liegt in der Größenordnung von einigen Hundert bis Tausend. Man unterscheidet Bitumen entweder mit Hilfe selektiver Lösungsmittel oder chromatographisch in mehr oder weniger willkürlich gewählte Fraktionen. Die Struktur von Bitumen bei niedrigen Temperaturen ist bestimmt durch die Agglomeration von Bestandteilen mit höherem Molekulargewicht, die in die leichte Phase eingebettet sind. Kenndaten des bei KfK verwendeten Bitumens sind in Tab. I aufgeführt. Da Bitumen häufig im Straßenbau eingesetzt wird, existieren DIN-Vorschriften über zu messende Parameter und die Art der Messmethode.

Tab. I Kenndaten des Bitumens B15

Penetration bei 25° C Die Eindringungstiefe (Nadelpenetration) wird bei einer festgelegten Temperatur (25 °C) mit einer genormten Nadel (100 g) über eine bestimmte Zeit (5 s) in Zehntelmillimetern bestimmt.	10 - 20	(DIN EN 1426)
Erweichungspunkt	67 - 72 °C	(DIN EN 1427)
Brechpunkt nach Fraass höchstens Der Brechpunkt gibt die Temperatur an, bei der ein Film aus Bitumen, welcher auf ein Prüfblech aufgebracht wurde, bei einer vorgeschriebenen Abkühlung und Durchbiegung des Prüfbleches bricht.	+3 °C	(DIN EN 12593)
Asche, höchstens	0.5 Gew.%	
Duktilität (Streckbarkeit) bei 25°C mindestens Eine knochenförmige Bitumenprobe wird im Wasserbad auf ein Vielfaches ihrer ursprünglichen Länge auseinandergezogen. Der Ausziehweg bis zum Riss des Bitumenfadens wird als Duktilität in [cm] angegeben.	5 cm	(DIN EN 13398)
Unlösliche Bestandteile, abzüglich Asche (höchstens)	0,5 Gew.%	
Paraffingehalt (höchstens)	2.0 Gew.%	
Flammpunkt	290 °C	
Dichte bei 25°C	1.03 - 1.06 g cm ⁻³	

2.2 Matrices für Abfälle aus Kernkraftwerken

Neben der Zementierung wurde auch die Bituminierung der Kernkraftwerksabfälle praktiziert. Im Jahr 1981 fand im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein von der IAEA organisiertes Seminar zum Thema "Management of radioactive waste from nuclear power plants" statt [20]. Der Schwerpunkt dieses Seminars lag auf den Abfallkonditionierungsmethoden, der Reduzierung der Abfallvolumina, der Qualitätskontrolle von verfestigten Abfällen, der Anfälligkeit der verschiedenen Methoden gegenüber Schwankungen in den Abfallzusammensetzungen und den Entsorgungsbedingungen. Im Rahmen dieses Seminars hielt H. Krause einen Vortrag mit dem Titel "The role of wastes from nuclear power plants in the overall management of radioactive wastes". In dieser Arbeit wurden die verschiedenen Entwicklungen zur Anwendung von organischen Bindemitteln an Kernkraftwerken zusammengestellt:

Die Einbindung von Abfällen von Kernkraftwerken in Zement war im Prinzip eine einfache und kostengünstige Methode und war daher auch das häufigste Verfahren. Der wesentliche Nachteil der Zementierung bestand in der Tatsache, dass sich das Abfallvolumen verdoppelte. Zwar reichte die Qualität der zementierten Abfallprodukte für die meisten Endlageroptionen aus, man stellte aber fest, dass die Zementierung von Ionenaustauscher Harzen zu mechanisch instabilen Produkten führte. Andere flüssige Abfälle, die Borsäure oder Detergentien enthielten, verzögerten das Abbinden des Zements.

Aus diesen Gründen wurde nach anderen Fixierungsmatrices gesucht: Die Verfestigung der Abfalllösungen wurde in einigen amerikanischen Kernkraftwerken mit Harnstoff-Formaldehyde durchgeführt. Gelegentlich traten Probleme bei diesem Prozess auf, wie z.B. die unvollständige Einbindung des Wassers. Weder die mechanische Stabilität noch das Auslagverhalten war zufrieden stellend.

Organische Kunststoffe, wie Polyester, Epoxidharz und Polystyrene, wurden ebenfalls als Matrices für Abfallkonzentrate verwendet. Polystyrene und Divinylbenzene waren gut geeignet für die Fixierung von Kugelharz-Ionenaustauschern. Dieses Verfahren wurde in Deutschland häufig mittels mobilen Einrichtungen angewandt. Die Methode war einfach: Das Monomer und der Katalysator wurden bei Raumtemperatur über die Kugelharze gegossen.

Die Anwendung von thermisch härtenden Polyestern und Epoxid-Harzen wurde hauptsächlich in Frankreich entwickelt. Die Verdampfer-Konzentrate, Schlämme und Ionenaustauscher-Harze konnten darin eingebettet werden. Die Verdampfer-Konzentrate mussten allerdings zuerst in ein trockenes Produkt überführt werden. Die Polymerisation fand auch bei Raumtemperatur statt. Auch Vinylester wurden für die Fixierung von Reaktorabfällen entwickelt (USA).

Weitere organische Fixierungsstoffe wurden für die Immobilisierung bestimmter Abfallarten untersucht. Bei KfK wurde für die Konditionierung des TBP aus der WAK ein PVC-Produkt entwickelt [17]. Die Firma Steag, Kernenergie GmbH, Essen ließ prüfen, ob beladene organische Mischbett-Ionenaustauscher aus Kernkraftwerken in Polystyrol-Polydivinylbenzol fixiert und die entstehenden Abfallprodukte die Einlagerungsbedingungen für das Salzbergwerk Asse erfüllen [21] (siehe Anhang). Dieses Verfahren bot sich auf Grund der Tatsache an, dass die Kationenaustauschharze wie Lewawit aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer bestanden. Ebenfalls bei KfK wurde die Einbettung von schwachradioaktiven Abfällen in Polyäthylen entwickelt.

3 Geeignete Abfallarten für organische Fixierung

Bei der Bituminierung laufen zwei Prozesse simultan: Das in den MAW/LAW-Konzentraten enthaltene Wasser wird verdampft und die vorher in Wasser gelösten Salze und andere Feststoffe werden gleichzeitig in Bitumen eingebettet. Umfassende Darstellungen der Eigenschaften von bituminierten Abfällen wurden in der Vergangenheit veröffentlicht [16, 22]. Kluger et al. [16] befasste sich mit den Untersuchungen im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Folgende Abfälle kamen für die Fixierung in Bitumen in Frage:

- Gemischte Verdampfer-Konzentrate aus der Wiederaufarbeitung und Forschungseinrichtungen des KfK
- Verdampfer Konzentrate aus Kernkraftwerken,
- Organische Ionenaustauscher aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik,
- Chemieschlämme aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik

Mit den chemischen Zusammensetzungen dieser radioaktiven Abfallkonzentrate wurden im Zusammenhang mit der Produktherstellung vorbereitende Laborversuche in Angriff genommen, die Versuchsaapparaturen und die Versuchsdurchführung behandelt und neben einigen apparatespezifischen und physikalisch-chemischen Parametern die Temperatureinflüsse beim Einrühren von Salzlösungen in Bitumen bewertet. Weitere Parameter, die Einfluss auf die Produkteigenschaften hatten, waren neben der Bitumenart die Anwesenheit von Fe(III)- und Al-Salzen, der pH-Wert der Konzentrate und die Verweilzeit des Bitumens in der Anlage. Hierbei traten allerdings auch Zersetzungen von bestimmten Abfallkomponenten auf.

Die Bituminierung wurde zunächst anhand von simulierten Abfällen aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik untersucht, dies betraf die Bituminierung von gemischten wässrigen Abfallkonzentraten aus der Wiederaufarbeitung und den anderen Einrichtungen des KfK, die Bituminierung wässriger Abfallkonzentrate aus Druckwasserreaktoren, die Bituminierung von beladenen Kugelharzen aus Druckwasserreaktoren sowie die Bituminierung von Chemieschlämmen.

Die Verdampfer-Konzentrate von Druckwasserreaktoren (PWR) enthielten hohe Anteile an Natriumbor- und Detergentien. Jährlich fielen pro PWR etwa 150 m^3 Verdampfer-Konzentrate zur Verfestigung an. Die Verdampfer-Konzentrate von Siedewasserreaktoren (BWR) waren stark Na_2SO_4 -haltig. Pro BWR fielen jährlich etwa 80 m^3 Konzentrate zur Verfestigung an [16].

3.1 Gemischte Verdampfer-Konzentrate aus der Wiederaufarbeitung

Die aus der Wiederaufarbeitung, den Forschungsinstituten, den Forschungsreaktoren und Dekontaminationsanlagen des KfK stammenden Abwässer wurden gemischt und in Verdampfern aufkonzentriert. Die

bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen nach dem Purex-Prozess entstanden Prozess-Abwässer aus der WAK enthielten hohen Nitratkonzentrationen. Insgesamt war die chemische Zusammensetzung der Verdampfer-Konzentrate sehr komplex und starken Schwankungen unterworfen. Hauptbestandteil der Salze war NaNO_3 , daneben waren auch andere anorganische Salze wie Na_2HPO_4 (bis zu 30% des Salzgehalts) und NaCl (bis zu 25% des Salzgehalts) enthalten. In den flüssigen schwach-aktiven Abfällen aus der Oberflächendekontamination von festen Gegenständen fanden sich geringe Salzmengen, wobei NaNO_2 , NH_4NO_3 etwa 1% des Salzgehalts des Verdampfer-Konzentrats ausmachten. Darüber hinaus waren neben anorganischen Säuren (HNO_3 , HCl , H_3PO_4) und Laugen (NaOH) auch organische Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure), EDTA, Beizpasten, Oxidantien (KMnO_4), Detergentien sowie Fe, Ni und Cr in den LAW-MAW-Verdampfer Konzentraten enthalten. Eine Zusammenstellung der zu bituminierenden Verdampfer Konzentrate aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen der Anlagen EUROCHIMIC in Mol, Belgien, WAK in KfK und der CEA in Marcoule (UP1) sowie die geplanten Anlagen in La Hague UP2 und UP3 sind in aus einem Besprechungsprotokoll einer gemeinsamen Sitzung von CEA, EUROCHIMIC, Cogéma, SCK CEN, KfK und WAK am 12.10.1982 in Mol entnommen (Tab. II).

Tab. II Bitumenprodukte aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

		EUROCHIMIC	KfK	CEA Marcoule	UP2, UP3 La Hague
Reprocessing waste	m^3	1995	1000		
Deko-Waste	m^3	204			
Sonstiger Abfall	m^3	111			
Unlösliche Niederschläge	%	15%		35 - 40%	70 - 85% 50 - 55% BaSO_4 10 - 12% CoS 10 % Ti(OH)_3 10 % $\text{Ni}_2\text{Fe(CN)}_6$
Lösliche Salze	%	25 % (NaNO_3 , Na_2SO_4)	60 % NaNO_3 10 % Deko- Mittel 30 % Na_2HPO_4	5 %	15-30%
Bitumen	%	40 % Mexphalt R81/40			
Spez. Aktivität α	mCi/kg	2 - 5.6	0.5		4
Spez. Aktivität Pu	mCi/kg	0.4 - 2.8			
Spez. Aktivität $\beta\gamma$	mCi/kg	200 - 500	100	100	1000
Anzahl Gebinde		9100 (1982)		30000	4000 pro a

Zahlreiche Produkteigenschaften wurden ermittelt. Die physikalischen Daten betrafen die Dichte, den Erweichungspunkt, das Fließverhalten, die Sedimentation der Abfallsalze, die Permeation und die Wärmeleitfähigkeit. Die chemischen Eigenschaften umfassten das Auslaugverhalten in deionisiertem Wasser in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Produkte, der Teilchengröße der fixierten Salze und der Abfallzusammensetzung. Auf Grund der beabsichtigten Endlagerung im Salzbergwerk Asse II war auch das Auslaugverhalten in gesättigten Salzlösungen von hohem Interesse.

Die thermische Beständigkeit der Produkte wurde mittels Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt. Weitere Daten umfassten den Brenn- und Zündpunkt und die Brenneigenschaften. Da Bitumen aus organischen Komponenten besteht war die Strahlenbeständigkeit eine wichtige Größe. Die Änderung der mechanischer und chemischen Eigenschaften durch Bestrahlung wurde ermittelt. Hierbei wurde das Radiolysegas hinsichtlich Menge und Zusammensetzung analysiert und G-Werte für Wasserstoffbildung

in Abhängigkeit von der Bitumensorte und von der Abfallzusammensetzung unter α - und β/γ -Strahlung abgeleitet.

3.2 Verdampfer-Konzentrate aus Kernkraftwerken

Im Auftrag der KWU wurden in KfK Versuche zur Bituminierung von Reaktorabfällen durchgeführt [16]. Eine ebenfalls sehr detaillierte Zusammenfassung zur Bituminierung von Reaktorabfällen einschließlich der Auflistung von 292 relevanten Literaturstellen wurde von Eschrich für die schwedische Waste Management Organisation SKB erarbeitet [22]. Publiziert wurden Erfahrungen aus dem Kernkraftwerk Gösgen in der Schweiz. Die Zusammensetzung von Reaktorabfällen, wie sie von der KWU an der Bituminierungsanlage des KKG Gösgen simuliert wurden, sind in den folgenden Tabellen aufgeführt [23].

Tab. III Zusammensetzung von Verdampfer Konzentraten aus dem Gösgen PWR [23].

Substanz	Verdampfer-Konzentrat mit hohem Gehalt an Detergentien Masse / kg pro 100 Liter Wasser	borsäurehaltige Verdampfer- konzentrat Masse / kg pro 100 Liter Wasser	Hersteller bzw. Bezeichnung
Fe ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ SO ₄	2.65	0.5	
NaCl	3.0	0.5	
H ₃ BO ₃		15.0	
Pril	0.5		Fa. Böhme Chemie
Burpal	2.0		Fa. Burnus
Faro	1.6		Fa. Henkel
BPS	1.0	0.2	Firma Max Morant, Waschmittel für radioaktiv kontami- nierte Wäsche
Oxygenol	0.4		Fa. Henkel
Handwaschpaste "Tuppix"	2.0		Fa. Burnus
Calcon W	0.5		
Na ₂ [H ₂ Y] 2H ₂ O	0.5	0.5	Ethylendiamintetra- essigsäure
Silikon Antischaum- emulsion SE41	1.0	0.5	Fa. Wacker
Diacel 150	1.0		
NaOH	0.42		
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O		0.50	
KNO ₃		1.00	
CaCl ₂ 2H ₂ O		1.00	
Betonstaub		0.25	
Feststoffrückstand von der inaktiven Waschlauge		0.80	
NH ₄ OH-Lösung		10 ml	25 %ig
pH	9.5	12	

Substanz	Verdampfer-Konzentrat mit hohem Gehalt an Detergentien Masse / kg pro 100 Liter Wasser	borsäurehaltige Verdampfer- konzentrat Masse / kg pro 100 Liter Wasser	Hersteller bzw. Bezeichnung
Eindampfrückstand	136 g/l (150°C)	280 g/l (120°C), 225 g/l (180°C)	
Dichte	1.107 g ml ⁻¹	1,164 g ml ⁻¹	

Im Zusammenhang mit der Installation der Bituminierungs-Anlage am KKG wurden von der KWU umfangreiche Tests durchgeführt und verschiedene Abfallströme simuliert. Die Eigenschaften der Bitumenprodukte sind in Kap. 1 für die relevanten Konzentrate und in Tab für die Ionenaustauscher zusammengestellt.

Das Flussdiagramm der Volumenströme von Abfällen, die im Kernkraftwerk Gösgen im Jahr 1980 zur Bituminierungsanlage kamen, sind in der Abb. 5 dargestellt. Insgesamt konnte das Volumen der Abfälle durch das Bituminierungsverfahren um den Faktor 10 reduziert werden [23].

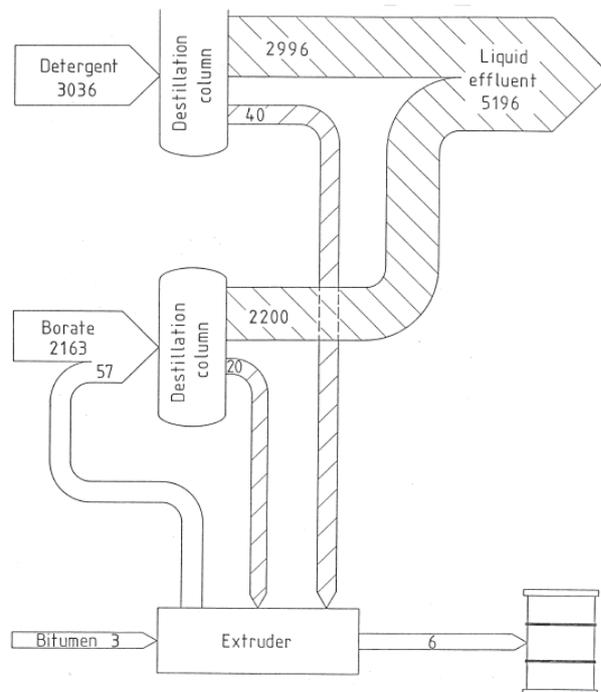


Abb. 5 Flussdiagramm der Volumenströme von Abfällen zur Bituminierungsanlage des KKG im Jahr 1980 (in m³ a⁻¹).

Abfallvolumen: 20 m³ Borate
40 m³ Detergentien
Bitumen: 3 m³
Abfallprodukt: 6 m³
Volumenreduktion: $(20\text{m}^3 + 40\text{m}^3) / 6\text{m}^3 = 10$
Destillat Vol.: 57 m³

3.3 Organische Ionenaustauscher

Die Bituminierung von beladenen Kugelharzen aus Druckwasserreaktoren und insbesondere die mögliche thermische Degradation der Ionenaustauscher Harze und die damit verbundene Amin-Freisetzung wurde bei KfK untersucht [16]. Aus Druckwasserreaktoren stammten Lithium- und Borat-beladene Kugelharze (pro 1300 MWe PWR etwa $6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ mit einem H_2O -Anteil von $> 50 \text{ Gew. } \%$, aus Siedewasserreaktoren Pulverharze (pro 1300 MWe BWR etwa $120 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ mit einem Wasser-Anteil bis zu $90 \text{ Gew. } \%$). Aus der Wiederaufarbeitung Karlsruhe kamen jährlich etwa $4 - 5 \text{ m}^3$ radioaktiv kontaminierte Kugelharze.

Bei den untersuchten organischen Austauschern handelt es sich um stark saure bzw. stark basische Typen. Es wurden Lewawit S100¹ in Lithium-Form und Lewawit M 500² in Borat-Form im Massenverhältnis 1:1 und einem Wassergehalt von $53 \text{ Gew. } \%$ eingesetzt. Die untersuchten Bitumenprodukte enthielten ca. $50\% \text{ Bitumen B15}$ und $48\% \text{ beladene Mischbett}$ Ionenaustauscher und $2\% \text{ H}_2\text{O}$. Bei einer Temperatur von 180°C am Ausgang des Extruders wurde starkes Schäumen und eine starke Geruchsbelästigung festgestellt, die im Wesentlichen durch die Abspaltung von Trimethylamin zu Stande kam. Die Trimethylamin-Bildung konnte bei niedrigeren Temperaturen vermieden werden.

Tab. IV Eigenschaften der Bitumenprodukten aus beladenen und getrockneten Mischbett Ionenaustauscher Harzen, die während der Testphase im KKG hergestellt wurden [23].

Ratio bitumen (wt. %) to resin (wt. %)	1.60
Density	1.11
Residual water content wt. %	2.3

¹ Lewatit® S 100 ist ein stark saures, gelförmiges Kationenaustauscherharz mit Perlen gleichmäßiger Größe (Monodispers) auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymers. Die monodispersen Perlen haben eine hohe chemische und osmotische Stabilität.

² Lewatit® M 500 ist ein stark basisches, gelförmiges Anionenaustauscherharz mit Perlen gleichmäßiger Größe (Monodispers) auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymers.

4 Bituminierungsverfahren

Im Folgenden werden die in den 1970er Jahren verfügbaren Bituminierungsverfahren kurz beschrieben.

4.1 Bitumen-Sedimentationsverfahren nach Schoeller-Blechmann

Nach diesem Verfahren wurden radioaktive Konzentrate in einem Dünnschichtverdampfer bis zur Trockene eingedampft [24]. Die entstehenden trockenen Salze fielen in einen beheizten Mischbehälter, in dem sich eine bestimmte Menge vorgewärmtes Bitumen befand, aus. Die Feststoffpartikel sanken in das flüssige Bitumen ein und wurden dabei durch Zugabe von Hilfsstoffen benetzt. Wenn das Bitumen-Feststoff-Sediment eine bestimmte Füllhöhe im Mischbehälter erreicht hatte, wurde das Gemisch in ein bereitgestelltes Abfallfass abgelassen, in dem es erkalte. Das Prinzip dieses relativ einfachen Verfahrens ist in Abb. 6 dargestellt.

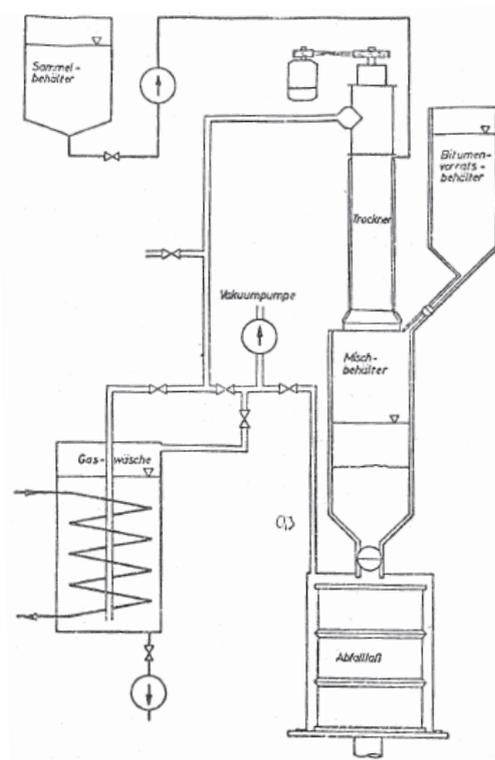


Abb. 6 Schematisches Fließbild des Bitumensedimentationsverfahrens nach Schoeller-Blechmann [24]

4.2 Bituminierungsverfahren nach Belgonucleaire: Rührkesselverfahren

Dieser Prozess war, wie der von Schoeller-Blechmann, ein Batch-Prozess [25-27]. Er wurde in verschiedenen Ländern als erstes Bituminierungsverfahren im industriellen Maßstab eingesetzt. Die Konzentrate oder die Schlämme wurden in ein vorgegebenes Volumen an heißem Bitumen eingerührt. Das Wasser verdampfte und die Feststoffe wurden mit dem Bitumen vermischt. Wenn die gewünschte Salzkonzentration im Produkt erreicht war (40%), wurde die Zugabe an Konzentrat gestoppt. Das Produkt wurde noch eine bestimmte Zeit gerührt, um das restliche Wasser auszudampfen. Über ein Ventil am Boden des Behälters wurde es in Fässer abgelassen.

4.3 Bituminierung in einem Dünnschichtverdampfer (LUWA)

In Frankreich wurde das LUWA-Verfahren entwickelt [28, 29]. Die radioaktiv-kontaminierten Abwässer oder die vorkonzentrierten Abfalllösungen wurden mit NaOH neutralisiert und auf einen pH-Wert von 9.6 eingestellt. Dann wurden die Lösungen mit vorgeheiztem Bitumen in den Verdampfer dosiert. Über Verteilerringe gelangten die Komponenten auf die Wischblätter, wurden von diesen erfasst und als dünner Film auf die meist dampfbeheizte Behälterwand aufgebracht. Die rotierenden Wischblätter verteilten das Gemisch über die Wand und streiften es kontinuierlich ab. Die Spaltbreite zwischen dem Rotor und der Wand betrug ca. 1 mm. Das Gemisch floss nach unten und wurde in Fässer abgelassen. Eine schematische Zeichnung einer LUWA-Anlage, d.h. Dünnschicht-Verdampfer und Bituminierungsanlage sind in Abb. 7 dargestellt.

Dieses Verfahren wurde hauptsächlich zur Verfestigung von Reaktorabfällen angewandt, die eine hohe Beladung mit Na_2SO_4 (200 g/l) aufwiesen [30, 31]. Diese Konzentrate stammten aus den Eluaten der Ionenaustauscher. Weitere Abfallströme, die mit dem LUWA-Verfahren verfestigt wurden, waren Ionenaustauscher Harze (Microionex) und Hilfsstoffe sowie Filtrationsschlämme (Diatomate, „solks floc“, etc.). Installierte Anlagen befanden sich in Frankreich, in Schweden (Barsebäck) und in Japan.

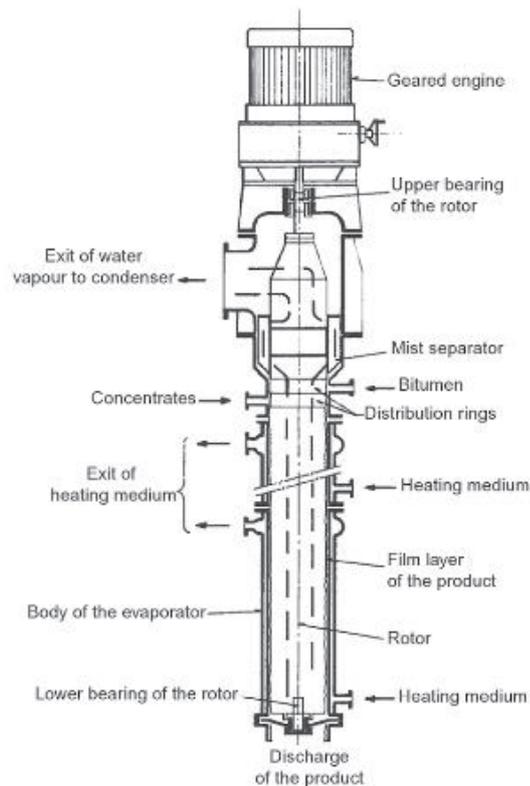


Abb. 7 Schematischer Schnitt durch eine Dünnschicht-Verdampfer-Bituminierungsanlage (LUWA) [32].

4.4 Bituminierungs-Anlage in Marcoule

Die von der CEA geplante und 1965 in Marcoule errichtete Anlage [33, 34] arbeitete in 3 Stufen:

- Vorbehandlung der LAW-Abwässer
- Konzentrierung
- Verfestigung.

Die wässrigen Abfalllösungen wurden in Behältern durch Zugabe von Chemikalien wie Eisen- und Kupfersalzen sowie Nickelferrocyanid und Natronlauge chemisch vorbehandelt. Hierbei wurde ein Großteil der Radionuklide ausgefällt. Die so erzeugten Fäll-Schlämme wurden zusammen mit Kieselgur in einem Drehtrommelfilter filtriert. In einem nachgeschalteten Homogenisator wurde der Schlamm durch Umpumpen und Passieren eines Siebtuches homogenisiert. Es entstand ein Schlamm mit etwa 85% Wasseranteil. Dieser Schlamm wurde zusammen mit Bitumen und einem Emulgator in einen ersten Extruder (ZDS T 83) dosiert. Bei einer Temperatur von etwa 50°C im Extruder wurde das Wasser einschließlich der darin gelösten Salze mechanisch aus dem Bitumen-Schlammprodukt entfernt. Die Restfeuchte des Produkts lag zwischen 10 und 20%. In einem zweiten Extruder wurde dann bei etwa 160°C das Restwasser bis auf 0.5 % ausgedampft. Das Bitumen-Feststoff-Gemisch gelangte schließlich in 200 l-Fässer.

4.5 KfK-Bituminierungsanlage

Seit den 1960er Jahren wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe F&E-Arbeiten zur Fixierung von radioaktiven Abfällen in Bitumen durchgeführt [35]. Auf Basis dieser Arbeiten konnte 1972 eine aktive Bituminierungsanlage in Betrieb genommen werden. Eine Beschreibung der Anlage und ihrer Komponenten, der Betriebserfahrungen und Störfälle wurde von Meier&Bähr publiziert [36].

Aus einem Lagertank, der ständig auf 140°C gehalten wurde, wurde das Bitumen durch eine Schraubenspindelpumpe dem Einlass-Teil des dampfbeheizten Extruders zugeführt. Das Verdampfer-Konzentrat gelangte aus den Lagerbehältern in einen Vorlagebehälter, wurde dort auf den richtigen pH-Wert eingestellt und dann in den Extruder eingespeist. Das beim Einrühren des Konzentrates in das Bitumen ausgedampfte Wasser wurde in 5 Kondensatoren niedergeschlagen und über einen Teerfilter dem Destillat-Sammeltank zugeführt. Das Bitumen/Salz-Gemisch trat in einer abgeschirmten Kabine aus dem Extruder aus und wurde in 175 l-Blechtrommeln abgefüllt. Diese wurden nach ausreichender Abkühlzeit (ca. 24 h) an das Zwischenlager des KfK abgegeben. Das vereinfachte Fließbild der im KfK installierten Zweiwellen-Extruder-Bituminierungsanlage ZDS-T 28 ist in Abb. 8 dargestellt [37].

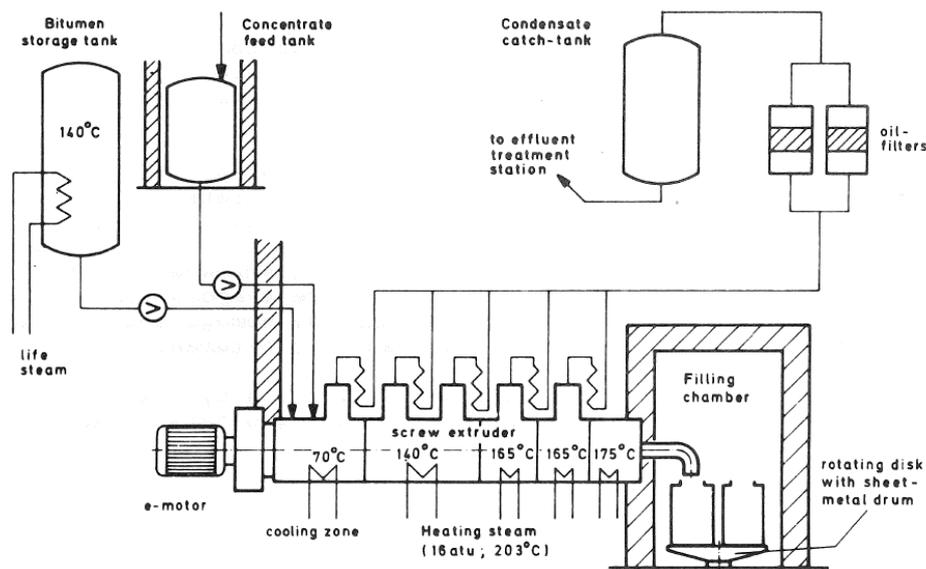


Abb. 8 Vereinfachtes Fließbild der im Kernforschungszentrum Karlsruhe installierten Bituminierungsanlage.

Die im KfK installierten Zweiwellen-Extruder-Bituminierungsanlage war für die in Abb. 9 angegebenen Durchsätze ausgelegt [37].

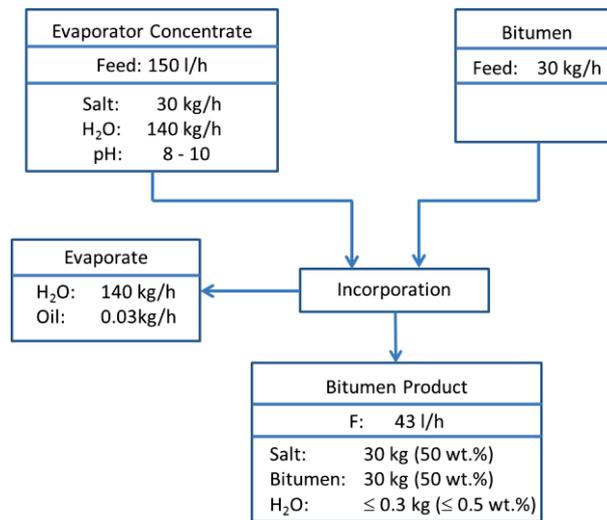


Abb. 9 Durchsatz der Bituminierungsanlage im Kernforschungszentrum Karlsruhe

Das Kernstück der Anlage war ein Zweiwellen-Schnecken-Extruder der Firma Werner und Pfleiderer, in dem Verdampfer-Konzentrate und heißes Bitumen innig miteinander vermischt werden. Dabei wird das in den Konzentraten enthaltene Wasser praktisch vollständig ausgetrieben. Einige wenige Male traten während des Betriebes Ablagerungen im Auslass der Maschine auf, die zur völligen Blockade des Produktstromes führten. Diese Störungen führten zum Rückstau und Aufsteigen des Produktes im Ausdampfstutzen. Durch den weiterhin entstehenden Wasserdampf wurde das Produkt schaumartig im Ausdampfstutzen hochgetrieben. Diese Störungen konnten durch Austausch des Auslassrohrs behoben werden [36]. Bis zum Störfall am 30.3.1974 wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe Verdampfer-Konzentrate aus der Verdampfung von mehr als 25000 m³ niedrig- und mittelaktiven Primärabwässern bituminiert. Dabei fielen über 1100 mit Bitumenprodukt gefüllte Fässer mit einer mittleren spezifischen Aktivität von 0.1 Ci/l an. Eine Zusammenfassung der F&E-Arbeiten zu den bituminierten Abfällen wurde von Kluger et al. erarbeitet [16].

4.6 Bituminierungsanlage der Eurochemie in Mol

Die in Mol errichtete Bituminierungsanlage entsprach der Anlage im Kernforschungszentrum Karlsruhe [38, 39]. Die Anlagen unterschieden sich dadurch, dass in Mol dem Bituminierungsprozess eine Vorbehandlung der Abfalllösung vorgeschaltet war und die Einbettung der vorbehandelten Konzentrate in einem Vierwellen-Extruder vorgenommen wurde. Aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung wurden die einzelnen Abfallströme chemisch vorbehandelt und verschnitten, wobei die Hauptaktivitätsträger wie Cs, Sr und Ru durch entsprechende Fällungs-Reagenzien ausgefällt wurden. Durch die Überführung der Radionuklide in schwerlösliche Salze wurde das Auslagverhalten der Bitumenprodukte wesentlich verbessert.

Die Konzentrate mit einem Feststoffanteil von etwa 25 - 30% und einem Anteil von gelösten Salzen von 15% wurden in Mol einem Vierwellen-Extruder mit zwei jeweils gleichsinnig drehenden Schnecken zugeführt, wobei wie in der Karlsruher Anlage das Wasser in unterschiedlich beheizten Zonen ausgedampft wurde.

Auf dem Vierwellenextruder (VDS-V 83) der EUROBITUM-Anlage in Mol wurde demonstriert, dass es grundsätzlich möglich ist, Phosphate in Bitumen einzurühren. Die dabei aufgetretenen Schwierigkeiten (Blockage der Schneckenwelle) konnten durch entsprechende Dosierung und Feed-Einstellung ausgeschaltet werden.

4.7 Extruder-Anlagen

Eine Zusammenstellung der im Jahr 1982 weltweit betriebenen Bituminierungsanlagen (siehe Anhang Behandlung radioaktiver Abfälle in Werner & Pfleiderer Extruder-Anlagen) zeigt die Dominanz eines Herstellers von kontinuierlich arbeitenden Extruder-Anlagen zum Mischen der radioaktiven Abfälle mit der Bitumenmatrix. Dies war die Maschinenfabrik Werner & Pfleiderer, Stuttgart mit zahlreichen Niederlassungen weltweit. Die Anlagen wurden als Zwei-Wellen- und Vier-Wellen-Extruder entsprechend dem gewünschten Durchsatz geliefert. Der Querschnitt der Anlagen ist in Abb. 10 gezeigt.

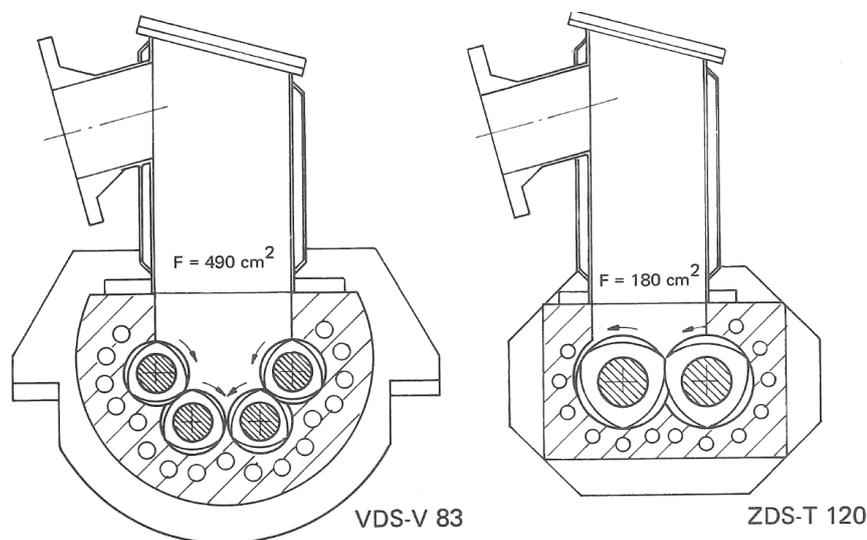


Abb. 10 Schematischer Querschnitt durch den Vier-Wellen-Extruder (VDS-V) und Zwei-Wellen-Extruder (ZDS-T) der Firma Werner & Pfleiderer [40].

Der mit den Extrudern durchgeführte Prozess zielte auf die Ausdampfung von Restwasser aus dem Trägersubstanz (Bitumen)-Salzgemisch ab. Hierzu war ein hoher Wärmestrom, der durch Wasserdampf eingetragen wurde, notwendig. Das Gehäuse der Anlagen war mit Öffnungen für die Abführung des

verdampften Restwassers ausgestattet. Die Abb. 11 zeigt eine Zweiwellern-Extruder-Anlage von der Fa. Werner & Pfleiderer. An dieser Anlage konnten in den Abschnitten unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden. Mit diesen Extrudern konnten außer Bitumen auch eine Polyäthylen-Matrix für Abfälle aus Kernkraftwerken verarbeitet werden. 1978 erarbeitete die Fa. Werner & Pfleiderer eine umfangreiche Studie für die amerikanische Genehmigungsbehörde NRC, in welcher der Bituminierungsprozess, die für die Bituminierung geeigneten Abfälle und die Betriebserfahrungen zusammengestellt waren [41].

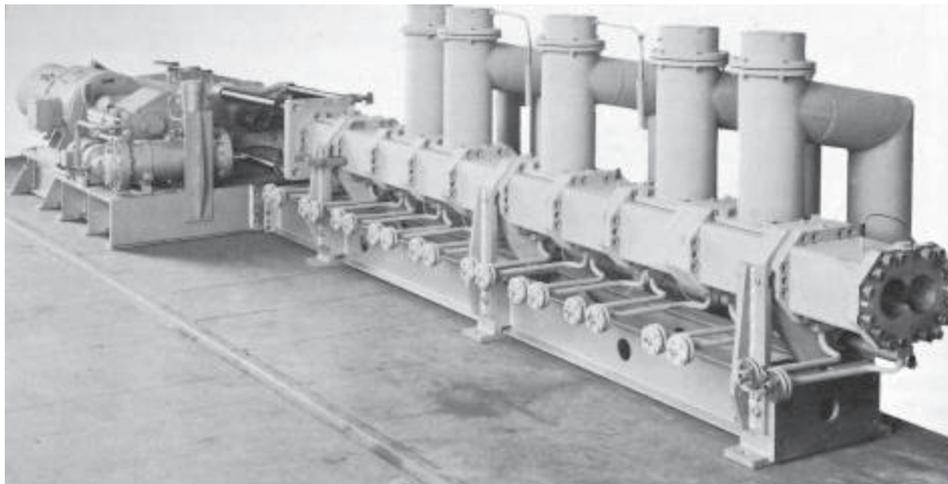


Abb. 11 Ansicht einer Zweiwellern-Extruder-Anlage (ZDS-T 120/3800)

Man entnimmt der Tabelle im Anhang, dass einige deutsche Kernkraftwerke, wie das Kernkraftwerk Unterweser und das GKN Neckarwestheim I, Zweiwellern-Extruder-Anlagen zur Fixierung ihrer Abfälle in Polyäthylen nutzten.

5 Eigenschaften der Abfallprodukte

Bestimmte Eigenschaften der in organischen Matrices eingebundenen Abfallprodukte haben unterschiedliche Bedeutung während ihrer Herstellung, der Zwischenlagerung, des Transports und der Endlagerung. Tab. V gibt einen Überblick in welchen Phasen bestimmte Eigenschaften wichtig sind.

Tab. V Wichtige Eigenschaften von bituminierten Abfallprodukten in verschiedenen Phasen des Waste Management Prozesses [22].

Eigenschaft	Herstellung	Zwischenlagerung	Transport	Endlagerung
Dichte	+		+	
Penetration		+	++	+
Viskosität	++	+		
Erweichungspunkt	++	++	++	++
Plastizität			++	+
Homogenität	++	+	+	++
Porosität		+	+	++
Druckfestigkeit				++
Schlagfestigkeit		+	++	+
Kälteempfindlichkeit		++	++	++
Feststoffgehalt	++	+	+	++
Spezifische Aktivität (α, β, γ)	++	++	++	++
Temperaturleitfähigkeit	++	+	++	++
Thermische Ausdehnung	+	+	++	++
Entzündungstemperatur	++	++	++	+
Siedepunkt	++	++	++	+
Flammpunkt	++	++	++	+
Abbrand Rate	++	+	++	+
Phase separation beim Brand	++	+	++	+
Strahlenstabilität		++		++
Dosisleistung	++	++	++	++
Gasbildung		++		++
Quellverhalten (Radiolyse)		+		++
Quellverhalten (Wasseraufnahme)		+	+	++
Wasserabsorption		+	+	++
Wassergehalt	+	+	+	++
Auslaugbarkeit		+	+	++
Mikrobielle Effekte				++
Alterung				++

Im Folgenden sind die wesentlichen Eigenschaften der bituminierten Abfälle aus Kernkraftwerken, die von KWU errichtet wurden und aus der Wiederaufarbeitung bei der WAK, die dann bei KfK hergestellt wurden, zusammengestellt.

5.1 Physikalische Eigenschaften

Unter den physikalischen Eigenschaften wurden unter anderem die Dichten der bituminierten Produkte, ihre thermischen Eigenschaften, Auslaugbarkeit in destilliertem Wasser und Strahlenbeständigkeit verstanden. In Tab. VI sind diese Eigenschaften für bituminierte Ionenaustauscher, Konzentrate aus Druckwasser- und aus Siedewasserreaktoren gegenübergestellt. Wesentliche Unterschiede zeigten sich nur im Auslaugverhalten, die bituminierten Ionenaustauscher-Harze zeigten die geringste Auslaugbarkeit.

Tab. VI Typische Eigenschaften von bituminierten LWR-Abfallprodukten

Eigenschaft	Einheit	PWR/BWR 50 % Bitumen 48 % Ionenaustauscher, 2 % Wasser	PWR 53 % Bitumen, 47 % Salze 0.3 % Wasser	BWR 50 % Bitumen 35 % Salze 15 % Füllstoffe 0.5 % Wasser
Spezifische Dichte	g cm^{-3}	1.18	1.40	1.35
Thermische Eigenschaften				
Erweichungspunkt	$^{\circ}\text{C}$	90	90	> 85
Siedepunkt	$^{\circ}\text{C}$	> 300	> 300	> 300
Entzündungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	~ 440	~ 400	~ 425
Auslaugbarkeit in destilliertem Wasser	$\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$	3×10^{-5}	8×10^{-4}	1×10^{-3}
Spezifische Aktivität	Ci/l	0.05	< 0.01	> 0.02
Wärmeleistung	W/	< 3×10^{-4}	> 5×10^{-5}	< 1×10^{-5}
Integrierte Dosis	Rad	< 10^7	< 2×10^6	< 4×10^6
Spezifische Wasserstoffbildungsrate	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{Mrad}^{-1}$	< 0.005	< 0.005	< 0.005

Mit der Inbetriebnahme der Bituminierungsanlage am KKG wurden zahlreiche Versuche mit simulierten Konzentraten durchgeführt. Typische Ergebnisse sind für Konzentrate aus Druck- und Siedewasserreaktoren in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. VII Eigenschaften von bituminierten simulierten Konzentraten während der Testphase im KKG [23].

Type of Power Plant	PWR				BWR
Characteristic of waste type	Borate	Detergent	Sodium sulfate	Barium sulfate	Sodium nitrate
Wt.% solids in concentrate	15	10	18	10	17
Density of concentrate	1.11	1.07	1.15	1.09	1.12
Ratio bitumen to solid waste	2	5	3	3	2
Density of waste product	1.22	1.3		1.31	1.36
Residual water content wt.%	0.5	1.6	1.2	2.8	2.6
DF (concentrate/destilate)					
Cs	1000	200	550	1000	300
Na	2000	250	650	200	1000
B	240	100	50	50	100

Da neben der Bituminierung auch die Fixierung der Kernkraftwerksabfälle in Polyäthylen erfolgte, sind in Tab. VIII die physikalischen Eigenschaften dieser Abfallarten miteinander verglichen. Zusätzlich sind auch die Daten des reinen Polyäthylens angegeben. Unterschiede zeigen sich nur in der Bor-Freisetzung des borsäurehaltigen Bitumenprodukts und dem metaborathaltigem Polyäthylen. Es ist allerdings unklar, ob Bor-Freisetzung aus dem metaborathaltigem Polyäthylen gemessen wurde.

Tab. VIII Vergleich der physikalischen Eigenschaften von bituminierten und in Polyäthylen eingebundenen Reaktorabfällen.

Eigenschaft	Borsäurehaltiges Bitumenprodukt	Reines Polyäthylen, Alcatene 15	Metaborathaltiges Polyäthylen	Waschmittelhaltiges Polyäthylen
Thermische Eigenschaften				
Erweichungstemperatur	88.5/89	109	85/87	108
Flammpunkt	400	338	420	320
Brennpunkt	440	379	420	382
Entzündungstemperatur	n.d.	400	n.d.	400
Auslaugbarkeit in dest. Wasser $10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$				
Indikatoren				
Bor	6.4	-	-	-
Na+	-	1.1	-	0.8
Eindampfdruckstand	7	-	1.45	-
Gravimetr. Messung	-	3.1		1.0
Dichteänderung bei Bestrahlung				
10 Mrad	0.032	-	0.03	-
80 Mrad	-	0.0025	-	0.001
Radiolysegas (H_2 ml/g)				
10 Mrad	-	0.47	-	0.41
80 Mrad	0.32	-	-	-

Die Tab. IX zeigt die typischen physikalischen Eigenschaften der Wiederaufarbeitungsabfälle, die in der HDB mit einem Bitumengehalt von 55% und 45 Gew. % Abfallsalz hergestellt wurden. Von 1972 bis 1974 wurden 1210 Blechtrommeln abgefüllt, wobei die maximale Dosisleistung 2 Sv/h betrug. Ab Oktober

1974 wurde die Bituminierung bis 1977 weiterbetrieben. Im Anschluss sollte sie, unter Berücksichtigung der bisherigen Betriebserfahrung, komplett neu errichtet werden. Nach Beendigung der Einlagerung der Abfälle in die Schachanlage Asse II im Jahr 1978 wurde, da brennbare Produkte in dem Zwischenlager der HDB nicht gelagert werden durften, die fast fertige Bituminierungs-Anlage wieder zur Zementierungs-Anlage umgebaut. Diese ging 1987 in Betrieb [42].

Tab. IX Typische Eigenschaften von bituminierten Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen.

Eigenschaft	Einheit	WAA Abfälle 55% Bitumen 45% Salz, 0.3% Wasser
Spezifische Dichte	g cm^{-3}	1.36
Erweichungspunkt	$^{\circ}\text{C}$	115
Siedepunkt	$^{\circ}\text{C}$	> 290
Entzündungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	~ 380
Auslaugbarkeit in destilliertem Wasser	$\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$	1×10^{-4}
Spezifische Aktivität	Ci/l	0.8
Wärmeleistung	W/	$< 5 \times 10^{-3}$
Integrierte Dosis	rad	$< 2 \times 10^8$
Spezifische Wasserstoffbildungsrate	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{Mrad}^{-1}$	< 0.005

Diffusion von Gasen in Bitumen wurden im Auftrag von KfK am Institut für Kernchemie der Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Für Wasserstoffgas wurde ein Diffusionskoeffizient von $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt [16]. Bitumen kann Wasser aufnehmen, insbesondere wenn es mit Salzen beladen ist. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Diffusion von Wasser in Bitumen in verschiedenen Laboratorien durchgeführt. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wurden entweder an 4 - 5 mm dicken Membranen aus Bitumen mit tritiiertem Wasser (HTO) [43] oder aus der Wasseraufnahme von Bitumen zurückgerechnet [44]. In beiden Fällen ergaben sich relativ gut übereinstimmende Werte für reines Bitumen. Im Falle der Membranen lagen die Werte bei $D = 1 - 4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für nicht gealtertes Bitumen, und bei $D = 6 - 40 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ aus der Analyse der Wasseraufnahme. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit dem Anteil der eingebundenen Abfälle zu. Hierzu wurden Daten von Shell publiziert [45], welche in iTab. X wiedergegeben sind.

Tab. X Zunahme des Diffusionskoeffizienten für Wasser in Bitumenabfallprodukten in Abhängigkeit des Anteils an Abfall ([45], S. 355).

	Verhältnis NaNO_3 zu Bitumen				Verhältnis NaNO_3 zu Bitumen zu Schlämmen		
	60 / 40	40 / 60	20 / 80	0 / 100	40 / 20 / 40	20 / 20 / 60	0 / 20 / 80
$D(\text{H}_2\text{O})$	220	80	60	0.5	380	240	1.4
$D(\text{Na}^+)$	9	10	1.3	-	1500	11	-

Aus diesen Werten wurde von Snellman und Valkiainen eine effektive Diffusionskonstante von $D = 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Wasser in Bitumenprodukte abgeleitet [46].

5.2 Radiolysegase

Die Menge an Radiolysegasen bei Bestrahlung von bituminierten Abfällen war proportional zur integralen Dosis und lag in inerter Atmosphäre (Ar) teilweise höher als in Luft. Die G-Werte für die gesamte Gasbildung lagen zwischen 0.4 und 0.5 Mol pro 100 eV absorbierter Strahlung [16]. Diese geringen G-Werte deuteten darauf hin, dass ein großer Teil der absorbierten Strahlung zur Anregung ohne nachfolgende chemische Reaktion führte [22]. Eschrich fasste die publizierten Radiolysegas-Daten folgendermaßen zusammen: Die hauptsächlichen Radiolysegase waren

- Wasserstoff (H₂)
- Methan (CH₄)

Diese Bestandteile machten zusammen 75 - 95% der gesamten Gase aus (Tab. XI) aus. Weitere Radiolysegas Bestandteile waren

- Ethane (C₂H₆) mit 2 - 8%
- Ethylen (C₂H₄)
- C₃H_x+C₄H_x mit 1%
- Kohlenstoffmonoxid (CO)
- Kohlenstoffdioxid (CO₂)
- Wasser (H₂O) mit 0 - 20 %.

Die Art der Strahlung (α , β , γ) hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Radiolysegas-Ausbeute. In der Tab. XI sind die Radiolysegas-Ausbeuten aus verschiedenen bituminierten Abfallprodukten, wie sie von Kluger et al. und Eschrich angegeben wurden [16, 22], angegeben.

Tab. XI Radiolysegas-Ausbeuten aus verschiedenen bituminierten Abfallprodukten [16, 22].

Produkt	Strahlung	Radiolysegas-Ausbeute $\text{cm}^3 \text{ Gas g}^{-1} \text{ Mrad}^{-1}$
Bitumen Rein	10 MeV Elektronen	5.6×10^{-3}
Bitumen mit 50 Gew.% NaNO_3	10 MeV Elektronen	3.0×10^{-3}
B45 mit 30 – 40 Gew.% Nitrat		1.0×10^{-2}
B15 mit 40 Gew.% Li- und B-beladenen Ionenaustauscher, 10 Gew.% Wasser	γ , 80 Mrad	3.8×10^{-3}
Li- und B-beladene Ionenaustauscher mit 24 Gew.% Wasser	100 Mrad im BE-Lagerbecken des FR2 γ -Dosisleistung 10^5 R/h	1.4×10^{-3}

5.3 Brennbarkeit

Durch äußere Brände konnte die Entzündungstemperatur der organischen Abfallprodukte überschritten werden. Der Brennpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der die von den Produkten entwickelten Dämpfe nach vorübergehender Annäherung einer Zündflamme von selbst weiterbrennen. Die Brennpunkte wurden für verschiedene Bitumensorten und das B15 Bitumen mit unterschiedlicher Abfallbelastung an Laborproben ermittelt. Es zeigte sich, dass mit Ausnahme der Bitumen B15/ NaNO_3 -Gemische mit hohem Anteil an Na-Citrat (Dekomittel) und eines B15/Salzgemisches, welches durch Inkorporation einer $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bei relativ hohem pH-Wert (13.3) hergestellt wurde, die Brennpunkte aller anderen Produkte über 300°C lagen. Im Falle der B15 / Citrat / Nitrat-Produkte mit hohen Citrat-Gehalten (50% der Gesamtsalze) fingen die Produkte teilweise schon bei 220°C zu brennen an, wobei der pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösungen einen deutlichen Einfluss auf die thermische Stabilität der Produkte hatte. B15 / Citrat / Nitrat-Produkte mit vergleichsweise niedrigen Citrat-Gehalten (5% der Gesamtsalze) zeigten bei pH-Werten um 11 Brennpunkte über 300°C . Bei Abwesenheit von Nitratsalzen und pH-Werten um 11 lagen die Brennpunkte von B15 / Na-Citrat-Gemischen über 400°C [16]. Für Kraftwerksabfälle lagen die Brennpunkte deutlich höher.

Neben den Laborproben wurden auch die in 200 l-Rollreifensäcken eingeschlossenen 175 l-Einsatztrommeln, die mit Bitumenprodukten mit unterschiedlichem NaNO_3 -Gehalt wurden zur Feststellung der Brenneigenschaften in einer Blechwanne einem halbstündigen Ölfeuer ausgesetzt. Lösversuche wurden ebenfalls durchgeführt, wobei mittels hinreichend großen CO_2 -Mengen das Feuer innerhalb von wenigen Minuten gelöscht werden konnte [16].

5.4 Auslaugverhalten

In den Tabellen Tab. VI bis Tab. IX sind Auslaugraten in destilliertem Wasser angegeben. Diese lagen für bituminierte Abfälle aus der Wiederaufarbeitung bei $1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Kluger et al. geben Ergebnisse der Auslaugtests (Tab. XII) in den relevanten Salzlösungen bei Raumtemperatur an [16].

Tab. XII Mittlere Auslaugraten von Bitumen/Salz-Produkten in gesättigten Salzlösungen nach 367 Tagen [16].

Produkt Indikator für Auslaugung	Bitumen / Salz Gew. %	Gesättigte NaCl-Lösung	Gesättigte MgCl ₂ - Lösung (Q-Lauge)
Bitumen / NaNO ₃ LiNO ₃	60 / 40	1×10^{-5}	8.5×10^{-6}
Bitumen / NaNO ₃ LiNO ₃	50 / 50	4.5×10^{-4}	2.4×10^{-4}
Bitumen / NaNO ₃ / 4.8% org. Bestandteile CsNO ₃	50 / 50	1×10^{-2}	2.2×10^{-3}
Bitumen / NaNO ₃ / org. Bestandteile / 18 % Na ₂ HPO ₄ CsNO ₃	50 / 50	2.8×10^{-2}	1.3×10^{-3}
Bitumen / Na ₂ SO ₄ LiNO ₃	50 / 50	1.7×10^{-6}	1×10^{-6}

Die Messung der Auslaugrate der mit organischen Bestandteilen beladenen Bitumenproben in NaCl-Lösung konnte wegen der hohen Auslaugrate nur über wenige Monate durchgeführt werden, die Proben schwammen auf.

Für eine Reihe von gesättigten Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden die Auslaugraten eines typischen Bitumenabfallproduktes (WA) $\rho = 1.38 \text{ g/cm}^3$ auch bei 55°C gemessen (Proben: $\sim 250 \text{ g}$, abgefüllt in Gläsern $\varnothing = 6,5 \text{ cm}$, $S/V = 0.18 \text{ cm}^{-1}$, Auslaugung der Stirnflächen, 1 l Auslaugflüssigkeit, jeweils Wechsel) [47]. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. Für die relevanten MgCl₂ (QL)- und NaCl-Lösungen liegen die gemessenen Auslaugraten auch langfristig unterhalb der Werte in reinem Wasser.

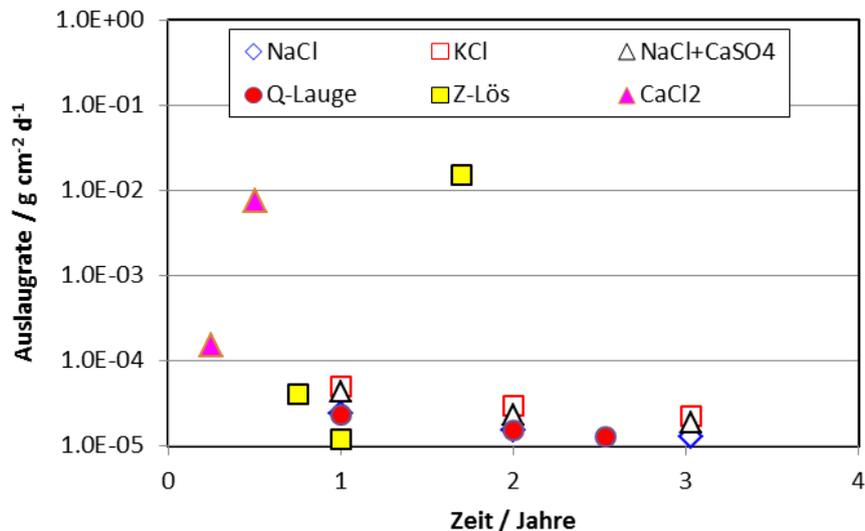


Abb. 12 Vergleich der langzeitlichen Auslaugraten von Bitumenprodukten mit 40 Gew.% Abfallbeladung bei 55°C in verschiedenen Salzlösungen.

5.5 Osmose/Quellvorgänge

Osmose beschreibt die spontane Passage von Wasser (oder eines anderen Lösungsmittels) durch eine semipermeable Membran, die für das Lösungsmittel, jedoch nicht die darin gelösten Stoffe durchlässig ist. Durch die Mischung der Konzentrate mit dem heißen Bitumen entstehen kleine auskristallisierte Salzpartikel, die von einer Bitumenschicht umhüllt sind. Diese Prozesse wurden besonders für die bei der EUROBITUM-Anlage hergestellten (simulierten) Abfallprodukte untersucht [48, 49].

Die Salzkonzentration, die Verteilung der Salzkristalle und die Membraneffizienz beeinflussen das Quellverhalten und den damit verbundenen Druckaufbau. Eine hohe Membraneffizienz und der große Anteil an hygroskopischen Salzen innerhalb der Bitumenmatrix führte auf Grund der osmotisch bedingten Wasseraufnahme zu hohen Drucken, auch wenn nur ein geringes Quellen beobachtet wurde. Der Druck in kleinen Proben mit 28 Gew.% NaNO_3 stieg innerhalb von 3 Jahren Auslagerung in Wasser bis auf 19 MPa an. Bei geringerer Beladung ergeben sich auch geringere Drücke.

Die Effizienz der Bitumen-Membran ist ein wichtiger Parameter der das Quellen und den Druckaufbau infolge der Osmose bestimmt. Diese Größe hängt von der Porosität der Probe ab und wird auch durch den Salzgehalt und die Alterung des Bitumens bestimmt. Da sich die Porosität als Funktion der Zeit mit der Wasseraufnahme ändert, entwickelt sich auch die Membraneffizienz. Zu Beginn führt die Hydratation zu einer Zunahme der Porosität. Abhängig von der Menge des herausgelösten Salzes nimmt der osmotische Druck der NaNO_3 -Lösung innerhalb des Bitumens ab. Danach können die äußeren ausgelagerten Schichten durch Druck wieder verdichtet werden. Daher hängt die Auslaugung der Bitumenprodukte stark von den osmotischen Drücken ab. Der Alterungseffekt des Bitumens auf die osmotischen Eigenschaften der semipermeablen Membran war weniger ausgeprägt für Proben, deren Quellen begrenzt war. Es veränderte sich mit der Zeit, was auf die Bildung von gering porösen Schichten zurückgeführt wurde [49].

Das Quellen von bituminierten Abfallprodukten wurde auch von Kluger et al. beschrieben. Für bituminierte Kernkraftwerksabfälle stellte man fest, dass „bei Produkten mit hohem Gehalt an Detergentien und Alkalien auch eine starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser beobachtet wurde. Diese Eigenschaft ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den hohen Anteil von Alkalien bzw. Detergentien zurückzuführen, die beide eine emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben“. Bitumenproben mit großen Anteilen an Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 und Trinatriumcitrat ($\sim 50\%$ der eingebundenen Salze) zeigten beim Lagern dieser Proben in destilliertem Wasser auch starke Quellungen. Das Ausmaß des Quellens wurde jedoch nicht quantifiziert.

Als Demonstration für die osmotisch bedingten Quellvorgänge wurde auf einen sogenannten „Tiefseefund“ verwiesen:

Im Rahmen einer Forschungsfahrt der WALTHER HERWIG¹ im Jahr 1885 wurden beim Tiefseetrawlen aus dem NEA-Meeresversenkungs-Gebiet im Atlantik aus ca. 5000 m Tiefe zwei dort versenkte Abfallfässer geborgen und zwischen folgenden Positionen gefunden. Das „Faß Nr. 2“ wies an der Oberfläche eine Dosisleistung von 3 mrem/h auf und bestand aus einem bituminierten Abfallprodukt, in welchen Wiederaufarbeitungsabfälle konditioniert waren. Dieses konnte aus den Verhältnis von ^{60}Co zu ^{137}Cs und

¹ Die „Walther Herwig“ war ein Fischereiforschungsschiff, das 1973 in Dienst gestellt wurde und Forschungsarbeiten in der Nord- und Ostsee sowie dem Atlantik im Auftrag der Bundesforschungsanstalt für Fischerei (seit 2008 Thünen-Institut des Bundesforschungsinstituts für Ländliche Räume, Wald und Fischerei) durchführte.

dem Nachweis von ^{241}Am und ^{243}Am geschlossen werden. Das Gebinde wurde an die HDB geliefert und eine Fotodokumentation erstellt. Bei diesem Gebinde zeigten sich auch in Kontakt mit Meerwasser Quellvorgänge, die in Abb. 13 deutlich sichtbar sind.



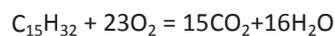
Abb. 13 Vorder- und Rückseite eines aus dem Atlantik geborgenen Bitumenabfallprodukts, das mindestens 10 Jahre in Kontakt mit Seewasser stand und Quellvorgänge zeigte.

Im Gegensatz zu einem ebenfalls geborgenen Gebinde mit zementiertem Abfall war das Gebinde mit dem Bitumenprodukt (Abb. 13) stärker zerstört, sowohl am Mantel als auch im Bodenbereich des Blechfasses. Dies deutet darauf hin, dass Quellvorgänge zum Austreten des Bitumens beigetragen hatten.

5.6 Mikrobieller Abbau von Bitumen

C. E. ZoBell und M. A. Molecke veröffentlichten 1978 im Zusammenhang mit der WIPP einen Überblick über die mikrobielle Degradation von Bitumen [50]. In dieser Arbeit wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Bitumen, die ihre biologische Abbaubarkeit beeinflussen aufgezeigt. Viele ihrer Bestandteile, wie Asphaltene, Harze und paraffinische, naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe sind widerstandsfähiger gegen chemische Reagenzien, wie starke Säuren oder Basen, als gegenüber den mikrobiellen Enzymsystemen. Verschiedene Methoden zum Nachweis des mikrobiellen Abbaus von Bitumen wurden beschrieben.

Nur wenige Arten greifen Bitumen an, jedoch sind diese Arten weit verbreitet. Sie kommen am häufigsten im Boden oder in Bodensedimenten, die in Kontakt mit Rohöl oder Asphalt stehen, vor. Bitumen-oxidierende Bakterien wurden u.a. für die Beschädigung von asphaltierten Straßen verantwortlich gemacht. Diese Befunde deuteten darauf hin, dass unter bestimmten Endlagerbedingungen, in denen Mikroorganismen, Mineralstoffe, die essentiell für ihr Wachstum sind, und ein wenig Feuchtigkeit vorhanden sind, Bitumen innerhalb von einigen Jahrzehnten durch Bakterien angegriffen werden kann. Zusammengefasst kamen die Autoren zu folgenden Aussagen: Auch unter optimalen Bedingungen ist die mikrobielle Degradationsrate von Bitumen sehr gering. Im Allgemeinen dauert es Tage bis Wochen bevor überhaupt ein mikrobieller Angriff festgestellt werden kann. Die Degradationsrate hängt von der chemischen Zusammensetzung des Bitumens und seinen physikalischen Eigenschaften ab. Die Degradationsrate scheint proportional zur Oberfläche zu sein, die sauerstoffhaltigem Wasser ausgesetzt ist. In den meisten Böden ist hinreichend Wasser vorhanden, um die Lebensbedingungen für Bakterien aufrecht zu erhalten. Einige Öl-oxidierende Bakterien enthalten selbst genügend Wasser, um folgende Reaktion in Gang zu setzen:



Dabei entsteht wieder Wasser. In Kontakt zwischen den Enzymen und dem Bitumen können bestimmte Detergentien die Degradationsrate beeinflussen. Zahlreiche Bakterien produzieren oberflächenaktive Stoffe (Surfactants). Die Biodegradation von Bitumen und anderen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird durch Bio-Emulgatoren, die von *Pseudomonas* Spezies gebildet werden, gefördert. *Corynebacterium lepus* und *Pseudomonas asphaltenicus* wurden in Bitumen Lagerstätten in Ontario, Kanada gefunden. Beide Bakterien greifen höhere Kohlenwasserstoff-Verbindungen an und produzieren oberflächenaktive Substanzen, welche die Grenzflächenspannung zwischen den (Salz-)Lösungen und den Bitumenkomponenten reduzieren. Aufgrund der zunehmenden Viskosität, ist Bitumen anfälliger für mikrobielle Degradation bei erhöhten Temperaturen. Es ist unklar, ob Bitumen abbauende Bakterien in anaeroben Systemen existieren können. Man beobachtet jedoch eine drastische Abnahme der Degradationsrate. Mikroorganismen können in weiten Redox-Bereichen existieren, Eisen-oxidierende Bakterien findet man im Allgemeinen im Redox-Bereich $+60 \text{ mV} \leq E_h \leq 850 \text{ mV}$, Sulfatreduziere im Bereich $-450 \text{ mV} \leq E_h \leq +50 \text{ mV}$.

Andere Untersuchungen zeigten, dass Mexphalt R 90/40 mit einem hohem Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen abgebaut wurde. In Batchversuchen baute *Saccharomycopsis lipolytica* die maximale Menge von 9 Gew.% des Mexphalt R 90/40 biologisch ab ($3.2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$). Die Abbaugeschwindigkeit war eng mit der Biofilmbildung gekoppelt. Die mikrobielle Aktivität betraf überwiegend die Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Destillationsbitumen 80/100 mit einem niedrigen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen und einem hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Harzen war widerstandsfähiger gegenüber biologischem Abbau [51].

Im Technischen Bericht NTB 89 - 14 der Nagra [52], kam Wolf et al. zum Ergebnis, dass in einem Endlager die Anwesenheit von Mikroorganismen nicht ausgeschlossen werden kann. Experimentelle Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Bitumen wurden durchgeführt und quantifiziert. Dies betraf Untersuchungen mit verschiedenen Kulturen sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen. Es konnte festgestellt werden, dass Bitumen-abbauende Mikroorganismen ubiquitär sind; sie bilden einen Biofilm an der Bitumenoberfläche. Die beobachtete Bitumenabbaurate war im Wesentlichen unabhängig von der ursprünglichen mikrobiellen Kultur: unter aeroben Bedingungen lag die Degradationsrate zwischen 20 und 50 g Bitumen pro m^2 und Jahr; dies entsprach einer CO_2 -Entwicklung zwischen 15 und 40 Liter (STP) pro m^2 und Jahr. Unter anaeroben Bedingungen sank die Abbaurate auf

ungefähr ein Prozent dieser Werte ab. Durch eine lineare Extrapolation der Ergebnisse unter anaeroben Bedingungen für typischen Endlager-Verhältnisse (200 Liter-Fässer) ließ sich eine Bitumenabbaurate in der Größenordnung von 0.3 bis 0.8 Prozent pro 1000 Jahre ableiten.

Im Endlager Morsleben (ERAM) wird Bitumen als Dichtbaustoff eingesetzt [53]. Die mikrobiellen Degradationsprozesse werden nach NTB 89 - 14 der Nagra angegeben. Nach [54] dringt der mikrobielle Abbau von Bitumen unter aeroben Bedingungen pro Jahr etwa 5.5×10^{-6} m vor.

6 Störfälle

In der Literatur werden einige Fälle von Selbstentzündung von bituminierten Abfällen berichtet [55]. Solche Vorfälle fanden statt in radioaktiven Abfallbituminierungsanlagen in Harwell, UK (1967), Karlsruhe, Deutschland (1974), Saclay, France and Barseback, Schweden (1977), Mol, Belgium (1981) [56], Tokai, Japan (1984) Saclay (1992) und Tokai (1997). Berichte und Analysen, wie es zu den Vorfällen und nachfolgenden Bränden kam, wurden publiziert für die Vorfälle in Karlsruhe [16], bei der Eurochimic in Belgien [56] und für den Brand in der Bituminierungsanlage von PNC in Tokai Works im Jahr 1997 [57, 58].

6.1 Brände in der Bituminierungsanlage des Kernforschungszentrums

Am 30.3.1974 morgens um 7.15 Uhr kam es in der Abfüllzelle in der Bituminierungsanlage der ADB zu einer Verpuffung mit anschließendem Brand. Beim Abfüllen des Bitumenproduktes in die bereitstehenden Fässer wurde bereits in der Nacht ein starkes Gasen des Bitumenendproduktes festgestellt. Da dies jedoch häufiger vorkam und in der Regel auf Wasserdampfeinschlüsse im Bitumen zurückzuführen war, wurde lediglich die Einspeisung des Konzentrates reduziert. Am Morgen wurde ein bräunlich-gelber Rauch in der Abfüllzelle festgestellt. Kurz darauf kam es zu einer Verpuffung in der Zelle, als deren Folge die beiden zuletzt befüllten Fässer zu brennen begannen [36]. Als wahrscheinliche Ursache dieses Störfalles wurde der unbemerkte Ausfall des Rührwerkes in einem Vorlagebehälter identifiziert. Details zu diesem Störfall, die Auswirkungen und getroffenen Maßnahmen wurden von Kluger et al. dokumentiert [16]. Als Ursache wurde festgestellt, dass die Rührung im Vorlagebehälter ausgefallen war. Der Salzgehalt einer routinemäßig direkt aus dem Verdampfer vor dem Störfall genommenen Konzentrat-Probe lag bei 24 Gew.%. Der pH-Wert bei 11.5, die spezifische beta-Aktivität bei 7 Ci m^{-3} und die Alpha-Aktivität bei 2.5 Ci m^{-3} . Ein ungewöhnliches Verhalten des Konzentrats bei der Fixierung in Bitumen war nicht vorhersehbar.

Am 3.2.1975 ereignete sich ein weiterer Brand in den ADB-Betrieben im Zusammenhang mit der Bituminierung wobei das Gebinde Nr. 1415 brannte. Die Freisetzung von flüchtigen organischen Verbindungen wurden an Proben von Bitumengebinden untersucht, die vor bzw. direkt nach dem Gebinde 1415 hergestellt worden waren (Fass Nr. 1414, 1416, 1417, 1418, sowie inaktives Bitumen B 15 und "Z") [59]. Im Vergleich zu den Referenzproben B 15 und "Z" war bei den Proben Nr. 1416 - 1418 die Freisetzung von flüchtigen organischen Substanzen stark erhöht (Faktor 10 bis 30). Die Hauptkomponente in der freigesetzten Gasmischung war Benzol, dessen Konzentration relativ zu den Referenzproben bis zu 200 – 300 -fach höher lag. Die Gebinde wiesen auch stark unterschiedliche Oberflächendosisleistungen auf, wobei das betroffene Gebinde 1415 um den Faktor 40 über dem vorhergehenden und um den Faktor 6 über den nachfolgenden lag.

Aus diesen Befunden wurde geschlossen, dass mit großer Wahrscheinlichkeit die Freisetzung großer Mengen an Benzol die Ursache des Störfalles vom 3.2.1975 war.

6.2 Brand bei der EUROBITUM-Anlage in Mol

Am 15. Dezember 1981 trat ein Feuer in der EUROBITUM-Anlage in Mol, Belgien auf [56]. Dabei entzündeten sich 3 Abfallgebinde innerhalb von 2 Stunden selbst. Das Feuer konnte schnell gelöscht werden. Die Aktivitätsfreisetzung blieb im zugelassenen Bereich.

6.3 Brand bei PNC, Tokai Works, Japan

Am 11. März 1997 ereignete sich eine Explosion mit nachfolgendem Feuer in der Bituminierungsanlage der Power Reactor and Nuclear Fuel Development Forschungseinrichtung in Tokai, Japan. Dort wurde ein 4-Wellenextruder eingesetzt. Seit der Inbetriebnahme 1982 waren dort 7400 m³ flüssiger Abfalls behandelt und ca. 30 000 Abfallgebinde hergestellt worden. Der Störfall fand in der Abfüllstation statt. Die Operateure beobachteten eine 2 m hohe Stichflamme aus einem Abfallfass [60]. Das Feuer wurde mit Wasser gelöscht und die Lüftung abgeschaltet. 10 Stunden später kam es zu einer Explosion und Rauch trat aus. Bei der Explosion wurden ein Abschirmblech aus seiner Position zwischen dem Füllraum und dem Extruder Raum um einige Meter geblasen. Zwei der fünf Dachluken fielen auf das Abschirmblech. Diese Beobachtungen deuteten auf eine typische Gas-Explosion. Die Schäden waren gering, im Wesentlichen Verschmutzungen durch Rauchgase. Vor dem Störfall beobachtete man eine weichere Bitumen-Abfall-Mischung, weißen Dampf und zahlreiche Blasen an der Oberfläche des Produkts und eine Verhärtung der Oberfläche beim Abkühlen. Eine Reihe von Arbeiten zur Aufklärung der Ursache des Feuers und der Explosion wurden durchgeführt [61]. Die Schlussfolgerung war, dass die Selbstentzündungstemperatur des Bitumens in Gegenwart von NiNO₃, AgNO₃ und AgI in Abhängigkeit von der Heizrate gesenkt wurde. Je kleiner die Heizrate, desto niedriger die Temperatur, bei der sich das Bitumen-nitratgemisch entzündete.

Folgende Schlussfolgerungen konnten aus den Störfällen gezogen werden:

- Bituminierung bzw. Abfüllung der Produkte erfolgten zwischen 170°C und 200°C.
- Zeitpunkt der Selbstentzündung 8 bis 48 Stunden nach der Abfüllung.
- Bituminierung von ungeprüften Abfalllösungen (hohe pH-Werte [16], Anwesenheit von Phosphatsalzen [57] oder Ammoniak NH₃ [55]).
- Anwesenheit von organischen Verbindungen wie Tributylphosphat und deren Abbauprodukte [55].
- Häufig erfolgte ein ungenügendes Mischen in dem Vorlagebehälter [16] oder beim Extrudieren [57].
- Die Selbstentzündungstemperatur (SIT) von Bitumen-Nitrat Mischungen hängt von der Aufheizgeschwindigkeit ab: Je geringer die Aufheizgeschwindigkeit, desto niedriger die SIT [58].
- Die Aktivierungsenergie für die SIT von Bitumen-Nitrat-Mischungen liegt bei 30 kJ/mol [58].
- Nach dem Abkühlen unter 170°C (180°) wurden keine Selbstentzündungen beobachtet.

7 Zusammenfassung und Bewertung

R.H. Burns publizierte im Jahr 1971 einen Review Artikel zum Thema „Verfestigung von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen“ [62]. Burns listete die Vor- und Nachteile der Zementierung und der Bituminierung auf:

Vorteile der Zementierung radioaktiver Abfälle:

1. Das einfache und weit verfügbare Verfahren und die entsprechenden Einrichtungen
2. Geringe Kosten für Investitionen, Betrieb und Energie
3. Keine erhöhten Temperaturen erforderlich, dadurch geringere Probleme bei der Abgasbehandlung
4. Automatische Prozessführung möglich.
5. Operateure können leicht trainiert werden.
6. Billiges und verfügbares Matrixmaterial Zement.
7. Bekannte physikalische und chemische Eigenschaften
8. Gutes Abschirmeigenschaften
9. Neutralisation der Lösungen durch den Zement
10. Kaum Phasenseparationen in der Mischung.
11. Wasser ist notwendig zum Abbinden, daher keine aufwändigen Entwässerungsmaßnahmen des Abfalls erforderlich
12. Anwesenheit von Nitrat und anderen oxidierenden Substanzen hat keinen schädlichen Effekt im Gegensatz zu Mischungen mit organischen Stoffen.
13. Weniger anfällig für Strahlenschäden.

Nachteile der Zementierung

1. Die Auslaugrate kann um 2 bis 3 Größenordnungen höher sein als im Falle des Bitumens.
2. Die Masse und das Volumen von zementierten Abfällen ist deutlich höher als von Bitumenprodukten.
3. Möglichkeit der Verkrustung der Mischeinrichtung und erforderliche Reinigung

Vorteile der Bituminierung

1. Deutlich geringere Auslaugrate
2. Verfügbarkeit von zahlreichen Bitumentypen für die verschiedenen Anwendungen.
3. Bitumen hat gute Benetzungs- und Hafteigenschaften um die Abfälle einzubinden.
4. Vernachlässigbare Löslichkeit von Bitumen.
5. Bitumen verfügt über Plastizitäts- und Elastizitätseigenschaften, die sich positiv für die Herstellung und Endlagerung erweisen.
6. Bitumen ist weitgehend resistent gegenüber mikrobiellen Angriffen.
7. Es gab Hinweise, dass Bitumen besser geeignet ist als Zement für Abfälle, bei denen Gas austritt.

Nachteile von Bitumen

1. Risiko der Wechselwirkung von Bitumen mit organischem Material bei erhöhten Temperaturen (nicht im Falle von inerten Stoffen).
2. Erhöhung der Brandgefahr bei Inkorporation von Nitraten oder Nitriden bei heftigem Brandverlauf. Eine Mischung von Bitumen mit Eisendibutylphosphat kann die Entzündungstemperatur unter 200°C reduzieren. Solche Probleme entstehen nicht bei der Zementierung.
3. Eine Bituminierung von Substanzen, die sich bei den erforderlichen Temperaturen zersetzen.
4. Die Aufheizung des Abfalls kann zur Emission von Gasen oder Aerosolen und somit zu Kontaminationen führen.
5. Die Aufheizung von Bitumen kann zur Emission von Öl, Rauch und Merkaptan führen.
6. Obwohl Bitumen über einen niedrigen Erweichungspunkt verfügt, muss die Temperatur höher gewählt werden um eine gut Durchmischung des Abfalls mit dem Bitumen zu erreichen.
7. Bei der Bituminierung sollte möglichst wenig Wasser im Abfall vorhanden sein, da die Auslaugbarkeit mit dem Wassergehalt zunimmt.
8. Eine genaue Temperaturregelung des Bituminierungsprozesses ist erforderlich.
9. Es fehlen wichtige Erkenntnisse zum Wärmeaustausch innerhalb des Bitumenprodukts. Dieses Wissen könnte zur Verbesserung der Technik und zur Reduzierung der Kosten beitragen.
10. Mischungen von Bitumen mit Tetraboraten sowie mit Eisen- oder Aluminiumsalzen erhöhen die Härte des Produkts und können zu Störungen beim Austrag aus dem Prozess führen.
11. Die Bestrahlung von Bitumen verändert dessen physikalische und chemische Eigenschaften, die von der Bitumenart und der Dosis abhängen.
12. Phasenseparationen können in Bitumenprodukten eher auftreten als in Zementprodukten, besonders im Falle von Bränden beim Transport oder bei der Lagerung.
13. Experimente in Marcoule und Karlsruhe zeigten ein Aufquellen des Bitumens in Kontakt mit Wasser. Im Falle der Fixierung eines Abfalls mit 38.5 Gew.% Na_2CO_3 in ein Bitumenprodukt, erfuhr dieses eine Volumenzunahme um den Faktor 2 innerhalb von 15 Tagen Lagerung in Wasser.
14. Der Betrieb einer Bituminierung-Anlage erfordert höheres Können als für eine Zementierungsanlage. Daher ist ein höherer Schulungsaufwand für das Personal erforderlich.

Obwohl Burns für die Zementierung 13 Vor- und 7 Nachteile und für die Bituminierung 7 Vor- und 14 Nachteile fand, kam er im Jahr 1971 zum Schluss, dass die Zementierung und Bituminierung von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen die einzigen real verfügbaren Behandlungsmethoden waren. Die Fixierung von Abfällen aus der Wiederaufarbeitung in Kunststoffe wurde nirgends verfolgt, hierfür kam neben Zement nur Bitumen in Frage. Der große Vorteil des Bituminierens von schwach- bzw. mittelradioaktiven Abfällen bestand in der deutlich höheren Beladung der Abfallprodukte im Vergleich zu zementierten Abfällen. Fixierung in Plastik-Matrices wurde für Kernkraftwerks-Abfälle angewandt.

Insgesamt finden sich in Deutschland nur wenige radioaktive Abfälle, die mit organischen Bindemittel fixiert wurden. Das ggf. zu bergende Inventar in der der Schachanlage Asse II liegt bei 2 % der Abfallgebinde, die mit Bitumen fixiert sind und bei 0.6 % der Gebinde, die mit anderen organischen Bindemittel fixiert sind. Dies sind über 3200 Gebinde von insgesamt 125 787 eingelagerten schwachaktiven Abfallgebänden. In der Kammer 8a auf der 511 m Sohle befinden sich insgesamt 1293 Gebinde mit mittelradi-

oaktiven Abfällen. Davon sind ca. 400 St. bituminierte 200 l-Gebinde. Die β/γ -Aktivitätsbegrenzung der MAW-Abfälle in der Kammer 8a basierte auf der Begrenzung der integralen Gesamtdosis von 10^6 Gray für Bitumenprodukte und 10^8 Gray für zementierte Abfälle [63]. Sonstige, noch vorhandene Menge mit organischen Matrices fixierten radioaktiven Abfällen in den Zwischenlagern, die sogenannten „sonstigen vernachlässigbar Wärme-entwickelnden Mischabfälle inklusive endlagergerechter Verpackung“ belaufen sich auf 136 Mg in Bitumen fixierte und 49 Mg in Kunststoffe fixierte radioaktive Abfälle. Vermutlich sind diese Abfälle ebenfalls in 175 l-Blechtrommeln verpackt, die in 200 l-Gebinde eingesetzt sind.

Bei der α -Radiolyse von Bitumenprodukten werden neben Methan zahlreiche Kohlenwasserstoffe wie z.B. C_3H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 mit geringen Ausbeuten gebildet. Infolge von mikrobieller Umsetzung bituminiertes Abfälle kann CO_2 gebildet werden. Wesentliche Arbeiten hierzu wurden in der Schweiz und in Finnland durchgeführt. Besonders unter aeroben Bedingungen können langfristig große Mengen CO_2 gebildet und letztendlich das gesamte Inventar an Bitumen durch mikrobiellen Abbau umgesetzt werden. Die Umsetzungsraten unter anaeroben Bedingungen sind allerdings mindestens um eine Größenordnung geringer.

In einigen Arbeiten wird die Freisetzungsrates von Radionukliden aus Bitumenprodukten auf den Massenverlust des Produktes in $g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$ bezogen. Andere Arbeiten geben "Leaching-Koeffizienten" oder Diffusionskoeffizienten an [64]. Werte des Leaching-Koeffizienten für Cs reichen von $2 \cdot 10^{-6}$ zu $17 \cdot 10^{-6}$ und für Sr von $2 \cdot 10^{-6}$ zu $47 \cdot 10^{-6} \cdot cm^2 \cdot d^{-1}$. Die Beziehung zwischen Freisetzungsrates und Leaching-Koeffizient für Radionuklide wird berechnet aus den gemessenen zeitlichen Konzentrationsverläufen in den Testlösungen, dem Anfangsinventar, der Probengeometrie und der Zeit. Hierzu wird unterstellt, dass lediglich Diffusionsprozesse zur Freisetzung beitragen und dass die Probe als eindimensionales semi-infinites Medium betrachtet werden kann. Auch Sorptionsdaten von einigen Radionukliden auf Bitumen sind in der Literatur verfügbar [65, 66].

8 Referenzen

- [1] Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, ABSCHLUSSBERICHT: Verantwortung für die Zukunft: Ein faires und transparentes Verfahren für die Auswahl eines nationalen Endlagerstandortes. Geschäftsstelle der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, K-Drs 268, 2016.
- [2] S. Krawczynski, Die Verdampfung als Methode zur Entaktivierung von radioaktiven Abwaessern *Kerntechnik*, Vol. 1, p. 15-21, 60-66, 145-149 1959.
- [3] S. Krawczynski, Behandlung radioaktiver Abwaesser. *Das Gas- und Wasserfach (GWf)*, Vol. 100, p. 1-8, 1959.
- [4] S. Krawczynski, Die Behandlung der Abwässer auf dem Gelände des Atomforschungszentrums Karlsruhe. Kernforschungszentrum, Karlsruhe, KfK 36, 1960.
- [5] W. Kluger, H. Krause, and O. Nentwich, Fixing of radioactive residues in bitumen Gesellschaft für Kernforschung GmbH, Karlsruhe, KfK-1037, 1969.
- [6] S. Krawczynski. (1960). *Kernbrennstoffaufbereitungsprozesse*.
- [7] S. Krawczynski, Fragen zur Kernbrennstoffaufbereitung. *Kerntechnik*, Vol. 2, p. 157-160, 1960.
- [8] K. Reinhartz, *Auflösung und Rückgewinnung des Kernbrennstoffes bei der Lösungsmittelextraktion*. 1961
- [9] Friedrich Uhde GmbH., *Entwurf für eine Wiederaufbereitungsanlage für bestrahlte Brennstoffe*: Ingenieurgemeinschaft Kernverfahrenstechnik (IGK), Leybold Hoch-Vakuum Anlagen, Lurgi Gesellschaft für Chemietechnik, Friedrich Uhde GmbH, 1964.
- [10] BMU, Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Sylvia Kotting-Uhl, Hans-Josef Fell, Bärbel Höhn, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN – Drucksache 16/12532: Rolle der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe bei der Herkunft des radioaktiven Inventars im Atommülllager Asse II. Vol. Drucksache 16/13037, ed: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2009.
- [11] D. W. Clelland, R. Bonniaud, A. D. W. Corbet, E. Detilleux, and H. Krause, A review of European high-level waste solidification technology.. presented at the Internat. Symposium on the Management of Wastes from the LWR Fuel Cycle, Denver, Colo., July 11-16, 1976, 1976.
- [12] H. Krause and F. Perzl, Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle. in *Haus der Technik-Vortragsveröffentlichungen*. Heft 214 »Der nukleare Brennstoffkreislauf«, ed Essen: Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, p. 70-84, 1969.
- [13] C. Madic and M. J. Hudson, High-level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants,. European Commission, Brussels, EUR 18038, 1998.
- [14] M. Jacob, Statistische Auswertung der im Jahre 1978 von der HDB an das Versuchsendlager Asse II abgelieferten Abfälle. Primärbericht 99.01.09P06B, 1989.
- [15] H. Nickel, The spent fuel and waste management concept of German nuclear power plants. *Atomwirtsch.-Atomtech.*, Vol. 37, p. 368, 1992.
- [16] W. Kluger, W. Hild, R. Köster, G. Meier, and H. Krause, Bituminierung radioaktiver Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken. KfK 2975, 1980.
- [17] P. Vejmelka, S. Drobnik, and R. Köster, Vorläufige Charakterisierung von organischen MAW-Produkten. TBP/PVC-Produkt. ABRA/EGT, PWA-Nr. 105/78 unveröffentlicht, 1978.
- [18] B. Buchheim, H. Meyer, and M. Tholen. (2004). *Bestimmung des Inventars an chemischen und chemotoxischen Stoffen in den eingelagerten radioaktiven Abfällen der Schachanlage Asse*. Available: <http://www.asse.bund.de/SharedDocs/Downloads/Asse/DE/IP/historische-dokumente/stilllegungskonzept-hmgu/10-chemische-chemotoxische-stoffe.html>
- [19] F. Peiffer, B. McStocker, D. Gründler, F. Ewig, B. Thomaske, A. Havenith, and J. Kettler, Abfallspezifikation und Mengengerüst: Basis Ausstieg aus der Kernenergienutzung. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, GRS – 278, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, 2011.

- [20] IAEA, Management of radioactive waste from nuclear power plants. International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-276, 1981.
- [21] M. C. Schuchardt, Bericht über die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen zur Bewertung von Polystyrol als Verfestigungsprodukt von radioaktiven Ionenaustauschern für die Einlagerung im Salzbergwerk Asse. Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, 1975.
- [22] H. Eschrich, Properties and long-term behaviour of bitumen and radioactive waste bitumen mixtures. Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB), Stockholm, Sweden, SKBF/KBS TR 80-14, 1980.
- [23] F. Brandt, L. Fiume, and C. Taennler, Radwaste volume reduction and solidification system for on-site storage of radioactive waste at the Goesgen Nuclear Power Plant. in *ANS winter meeting, 1981*, San Francisco, CA, USA, 29 Nov, 1981, p. 210-211.
- [24] H. Jakusch and K. Knotik, Die Bituminierung fester radioaktiver Rückstände durch Sedimentationdirekt im Endlagerfass. presented at the Nuclex 1975, Basel, 1975.
- [25] Van de Voorde N. and Dejonghe P., Insolubilisation de concentrats radioactifs par enrobage dans le bitume. in *Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes*, Vienna 1966, p. 569.
- [26] L. Mergan et al., Bituminization process for nuclear power station radwaste. presented at the Nuclex 1975, Basel, 1975.
- [27] N. van de Voorde and K. Peeters, Experience dans la domaine de l'enrobage dans le bitume en Belgique in *Seminar on the Bituminization of low an medium level radioactive wastes*, Antwerpen 1976, p. 99.
- [28] P. Pottier et al., Progres dans les techniques de traitement et de conditionnement des effluents dans les centres de recherche. in *4. Conference Internationale sur l'Utilisation Pacifique de l'Energie Atomique* GENEVE Septembre 1971, p. 332-334, 1972.
- [29] G. Lefillatre, Conditionnement dans le bitume des dechets radioactifs de faible et moyenne activite. in *Seminar on the bituminization of low and medium level radioactive wastes*, Antwerp 18.-19. May 1976.
- [30] G. Lefillatre, The bituminization of radioactive waste of low nad moderate activity: The French operations. *Rev. Gen. Nucl.*, p. 406-500, 1976.
- [31] G. Lefillatre, The conditioning in bitumen of low and medium activity radwastes: The French Experiences. Seminar on the bituminization of low and medium level radioactive wastes. Antwerp, Belgium; 18.-19 May 1976.
- [32] M. Ojovan and W. Lee, *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, 2nd Edition*: Elsevier, 2013.
- [33] J. Rodier, et al., Enrobage par le Bitume des Boues Radioactives de la Station de Traitements des Effluents du Centre de Marcoule. CEA – 2331, 1963.
- [34] N. Fernandez, Enrobage bitumeux des boues de traitement des effluents radioactifs. *Radioactifs - Realisation industrielle - Energie Nucleaire*, Vol. 11, p. 357-365, 1969.
- [35] W. Kluger, H. Krause, and O. Nentwich, Fixing of radioactive residues in bitumen. In *KFK-1037*, 1969.
- [36] G. Meier and W. Bähr, Die Fixierung radioaktiver Abfälle in Bitumen: Teil 1 Die Betriebsanlage zm Fixierung radioaktiver Verdamllferkonzentrate in Bitumen im Kemfordsmngszentrum Karlsruhe. in *KFK-2104*, 1976.
- [37] W. Hild, W. Kluger, and H. Krause, Bituminization of radioactive wastes at the Nuclear Research Center Karlsruhe - Experience from plant operation and development work. Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, KFK-2328, 1976.
- [38] H. Eschrich, The Bituminization of radioactive waste solutions at Eurochemic. *Seminar on The bituminization of low and medium level radioactive wastes*, Antwerp 18.-19. May 1976 p. 26-55.
- [39] M. Demonie, Commissioning and start-up tests of Eurochemic's waste biturninization facility. *Seminar on The bituminization of low and medium level radioactive wastes*, Antwerp 18.-19. May 1976, p. 55-76.

- [40] Werner und Pleiderer, Radioaktive Rückstände, Entstehung und Beseitigung. Werner und Pleiderer, Maschinenfabrik, Stuttgart, KS-Information Kurzmitteilung Nr. 20, 1975.
- [41] Werner & Pleiderer, Radwaste volume reduction and solidification system. Werner and Pleiderer Corporation, Waldwick, N.J., USA, Report No. WPC-VRS-001, prepared for the US Nuclear Regulatory Commission, 1978.
- [42] W. Pfeifer (Hrsg.), Symposium Behandlung radioaktiver Reststoffe der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB), 26. August 1993 im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 5351, 1994.
- [43] G. Beaudoin, B. Duding, H. Launay, R. Maragita, V. Moulin, M. Theyssier, M. N. Levelut, and P. Convert, Measure of water transfers by diffusion and permeation through materials. presented at the 3rd International Land Fill Symposium, Cagliari, It, 14-18 October, 1991.
- [44] M. F. Libert and I. Walczak, Effect of ageing under gamma radiation on long-term behavior of bitumen material. presented at the Atalante 2000 International conference Scientific research on the back-end of the fuel cycle for the 21. century. Avignon, F, 24-26 Oct, 2000.
- [45] P. Morgan and A. Mulder, *The Shell bitumen Industrial Handbook: Shell Bitumen*, 1995.
- [46] M. Snellman and M. Valkiainen, *Long-term properties of bituminized waste products: Nordic liaison committee for atomic energy (NKA)*, 1985.
- [47] W. Kluger, A. Görtzen, and L. Endo, Übersicht über das Auslaugverhalten von WA-spezifischen Bitumenabfallprodukten bei höheren Temperaturen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht, 1984.
- [48] A. Mariën, S. Smets, and E. Valcke, Study of the Processes Related to the Water Uptake of Eurobitum Bituminized Radioactive Waste: Effect of Salt Concentration. *MRS Online Proceedings Library*, Vol. 1193, p. 513-520, 2009.
- [49] A. Mariën, E. Valcke, N. Bleyen, and S. Smets, The osmosis-induced swelling and NaNO_3 leaching of radioactive and artificially aged Eurobitum bituminized waste. *MRS Online Proceedings Library*, Vol. 1475, p. 113-118, 2012.
- [50] C. E. ZoBell and M. A. Molecke, Survey of microbial degradation of asphalts with notes on relationship to nuclear waste management. Sandia Laboratories, Albuquerque, NM, SAND 78-1371, 1978.
- [51] N. Ait-Langomazino, R. Sellier, G. Jouquet, and M. Trescinski, Microbial degradation of bitumen. *Experientia*, Vol. 47, p. 533-539, 1991.
- [52] M. Wolf and R. Bachofen, Microbial degradation of bitumen. *Experientia*, Vol. 47, p. 542-548, 1991.
- [53] H. Rauche, P. Sitz, V. Lukas, K. Rumphorst, G. Lippmann, K. Wagner, and T. Teichert, Nachweisführungen zur Langzeitsicherheit, zur Tragfähigkeit und zur Gebrauchstauglichkeit der Schachtverschlüsse ERA Morsleben. Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter, P 177, Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben, 2003.
- [54] U. Krakau and V. Köckritz, Langzeitbeständigkeit von Bitumen und Asphalten aus geologischer und historischer Sicht. in *Natürliche Analoga zur Endlagerung Radioaktiver Abfälle*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 4. und 5. November 1993, p. 210-211.
- [55] K. P. Zakharova and O. L. Masanov, Bituminization of liquid radioactive wastes. Safety assessment and operation experience. *Atomic Energy*, Vol. 89, 2000.
- [56] M. Demonie, E. Detilleux, H. Eschrich, W. Hild, A. Osipenco, and R. Reynders, *The fire incident in the Eurobitum plant on December 15, 1991 - Description, evaluation and Conclusions* ETR-314,; Eurochemic, Belgium, 1990.
- [57] K. Hasegawa and Y. Li, Explosion of asphalt-salt mixtures in a reprocessing plant. Presented at the AIChE 1999 Houston, Texas, USA, March 14-18, 1999.
- [58] K. Okada, Analysis of the fire hazards on bituminization in nuclear fuel reprocessing. Department of Nuclear Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, 2000.
- [59] L. Stieglitz, Untersuchung der Freisetzung von flüchtigen, organischen Komponenten aus Bitumenproben. Institut für Heiße Chemie, 1975.

- [60] A. Miura, Y. Sato, T. Koyama, E. Omori, Y. Kato, H. Suzuki, I. Nojiri, and T. Yamanouchi, Fire and explosion at the bituminization demonstration facility at Tokai works. *Saikuru Kiko Giho*, Vol. 8, p. 1-12, 1997.
- [61] K. Okada, R. M. Nur, and Y. Fujii, The formation of explosive compounds in bitumen nitrate mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A69, p. 245-256, 1999.
- [62] R. H. Burns, Solidification of low-and intermediate-level wastes. *At. Energy Rev.*, Vol. 9, p. 547-599, 1971.
- [63] E. Albrecht, W. Bechthold, W. Diefenbacher, K. Duerr, H. J. Engelmann, H. Feddersen, D. Flach, N. Jockwer, K. Klarr, H. Kolditz, E. Korthaus, H. Krause, K. Kuehn, O. Opp, R. Proske, T. Rothfuchs, M. Schmidt, K. Schneider, M. C. Schuchardt, E. Smailos, G. Staupendahl, K. Thielemann, and E. P. Uerpmann, Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfaelle. Jahresbericht 1976. KFK-2522, 1977.
- [64] A. A. Fahad, R. M. Shihab, and A. W. Ali, Leaching characteristics of some radionuclides from solidified liquid wastes. *Isotope and Radiation Research*, Vol. 22, p. 127-134, 1991.
- [65] R. Hietanen, M. Alaluusua, and T. Jaakkola, Sorption of cesium, strontium, iodine, nickel and carbon in mixtures of concrete, crushed rock and bitumen. VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, Helsinki, Report YJT-85-38, 1985.
- [66] L. R. van Loon and Z. Kopajtic, The adsorption of Radionuclides on bitumen. Part I: Strontium. *Radiochimica Acta*, Vol. 55, 1991.

Anhang

Fixierung von Abfällen in PVC und Polystyrol

Planungen der Wiederaufarbeitungsanlage in Gorleben gingen von einer Menge von $128 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ TBP-haltiger Rohabfälle aus (DWK-Abfallliste vom 7.8.1978). Es wurde überlegt, diese Abfälle mit PVC zu $177 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ Endprodukte zu verarbeiten (72 Vol.% bzw. 58 Gew. % TBP). Gemäß der Planungen lag die β -Aktivität bei 1.35 Ci pro 400 l-Gebinde, die α -Aktivität bei 6.6×10^{-4} Ci pro Gebinde. KfK/ADB stellte ein TBP/PVC-Produkt her, das etwa 50 Gew.% TBP im Endprodukt enthielt. Um ein festes Produkt zu erhalten, darf der Dodecanegehalt im TBP 10 Vol% nicht überschreiten. Das verwendete Fixierungsmaterial PVC war ein Massenpolymerisat (Emulsionspolymerisat) der Fa. Dynamit Nobel AG als Granulat. Die Verarbeitung erfolgte durch übergießen des PVC mit TBP bei Raumtemperatur.

Das TBP verhielt sich als Weichmacher, d.h. es diffundierte in das PVC ein und bildet mit dem PVC ein festes, homogenes Endprodukt, das gummielastische Eigenschaften aufweist. Die Eigenschaften des Endprodukts PVC/TBP waren u.a. abhängig von der verwendeten PVC-Sorte.

Es wurden im Prinzip die gleichen Parameter wie im Falle der Bitumenprodukte ermittelt. Die Dichte des Produkts betrug 1.2 g cm^{-3} , der Erweichungspunkt bzw. die „Heat Distorsion Temperature“ (HDT) lag bei PVC zwischen 68 und 72°C , bei den Abfallprodukten zwischen 10 und 20°C . Die Auslaugrate wurde erhöht gegenüber bituminierten Abfällen abgeschätzt. Ein mögliches Problem bei diesen in PVC-fixierten Abfällen war die radiolytische Bildung von HCl. Die in der Literatur angegebenen G-Werte streuten zwischen 0.77 und 13 , so dass HCl-Gas Mengen zwischen 3.4 l und 60 l je 400 l-Gebinde innerhalb eines Zeitraums von 100 Jahren abgeschätzt wurden. Außerdem wurden 14.4 l H_2 -Gas erwartet. Die berechneten Kohlenwasserstoffmengen lagen etwas niedriger (gesamt 10.6 l) [17].

Für die Polystyrol-Produktherstellung wurden folgende Mengenverhältnisse an Monomer und Katalysator benötigt: Styrol 95 Gew. %, Divinylbenzol (60%ig) 1.4 Gew. %, Katalysator 1.4 Gew. % und Emulgator 2.4 Gew. %. Zur Verfestigung von 1 l feuchter Harze (700 g) wurden 0.4 l der oben angegebenen Lösung (360 g) benötigt.

In den Ionenaustauschern betrug der Wasseranteil etwa 50%. Basische und saure gebrauchte Mischbettaustauscher wurden im Verhältnis 1 zu 1 gemischt und bei 25°C innerhalb von $6-8$ Tagen polymerisiert. Die Zusammensetzung des Endprodukts ist in Tab. XIII gelistet.

Tab. XIII Zusammensetzung des Polystyrol-Endproduktes

Polystyrol/PVB	ca. 38 Gew.%
Mischbettaustauscher, trocken	31 Gew.%
im Mischbettaustauscher gebundenes Wasser	31 Gew.%
Produktdichte	1.1 g/cm^3
Aktivität pro 100 l-Gebinde	5 Ci

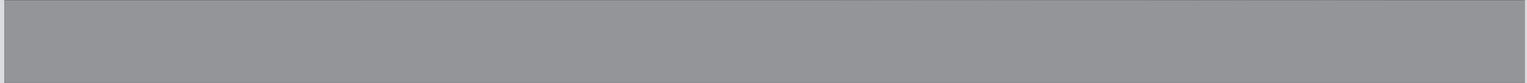
Die Auslaugbeständigkeit in destilliertem Wasser wurde von KfK untersucht, die thermischen Größen im Institut für die Chemie der Treib- und Explosivstoffe (ICT), Berghausen. Es war beabsichtigt, jährlich 700 bis 800 Behälter mit in Polystyrol/PVB verfestigten radioaktiven Ionenaustauschern im Salzbergwerk Asse einzulagern.

Behandlung radioaktiver Abfälle in Werner & Pfeleiderer Extruder-Anlagen

1978 erarbeitete Werner und Pfeleiderer eine umfangreiche Studie für die amerikanische Genehmigungsbehörde NRC, in welcher der Bituminierungsprozess, die für die Bituminierung geeigneten Abfälle und die Betriebserfahrungen zusammengestellt waren [41]. Die Tab. XIV basiert auf dieser Studie.

Tab. XIV Kontinuierlich arbeitende Extruder für die Konditionierung von radioaktiven Konzentraten

Standort	Anzahl	Maschinentyp	Matrix	Inbetriebnahme	Abfallart	Reaktor(MWe)
CEA, Marcoule, France	1	ZSK 120/3500	Bitumen	1965	WAA	-
CEA, Marcoule, France	1	ZHS 250				
CEA, Cadarache, France	1	ZDS-T 83	Bitumen	1969	WAA	-
KfK, Karlsruhe, Germany	1	ZDS-T 120	Bitumen	1971	WAA	-
KfK, Karlsruhe, Germany	1	ZDS-T 28	Bitumen	1972	Forschung	-
KCB, Borssele, Netherlands	1	ZDS-T 53	Polyäthylen	1974	KKW	DWR/450
CNA, Atucha, Argentina	1	ZDS-T 53	Polyäthylen	1974	KKW	DWR/320
GKN, Neckarwestheim, Germany	1	ZDS-T 53	Polyäthylen	1976	KKW	DWR/800
Eurochemie, Mol, Belgium	1	VDS-VT 83	Bitumen	1976	WAA	-
AECL, Canada	1	ZDS-T 28	Bitumen	1976	Forschung	-
KKG, Gösgen, Switzerland	1	VDS-VT 83	Bitumen	1977/78	KKW	DWR/920
KKU, Unterweser, Germany	1	ZDS-T 83	Polyäthylen	1977	KKW	DWR/1230
CFE, Laguna Verde, Mexico	2	ZDS-T 120	Bitumen	1979	KKW	DWR 2x650
Cons. Power, Midland, USA	1	ZDS-T 120	Bitumen	1982	KKW	DWR 2x816
Japan Organa, Japan	1	ZDS-T 53	Bitumen	1977	Forschung	-
JGC, Japan	1	ZDS-T 53	Bitumen	1978	Forschung	-
Puget Sound, Skagit 1, USA	1	ZDS-T 120	Bitumen	1982	KKW	SWR/1270
Cap de la Hague France	1	VDS-VT 120	Bitumen	1979	WAA	
BN/PNC, Japan	1	VDS-VT 120	Bitumen	1980	WAA	
Scriba N.Y. NMP 2, USA	1	ZDS-T 120	Bitumen	1983	KKW	SWR/1080
S. Haven Mich. , Palisades, USA	1	ZDS-T 120	Bitumen	1980	KKW	DWR/740
UKAEA / AEE Winfrith GB	1	ZDS-T 53	Bitumen	1980	Forschung	
Detroit Edison, Fermi 2	1	ZDS-T 120	-	1982	KKW	BWR



ISSN 1869-9669
ISBN 978-3-7315-0650-8

ISBN 978-3-7315-0650-8



9 783731 506508 >