

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

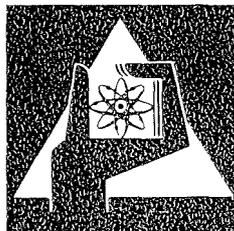
November 1977

KFK 2535

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Verfestigung radioaktiver Abfälle mit
anorganischen Bindern (Literaturübersicht)**

G. Rudolph, R. Köster



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2535

PWA 49/77

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen
Bindern (Literaturübersicht)

von

G. Rudolph und R. Köster

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Karlsruhe

Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindern
(Literaturübersicht)

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht gegeben über die Verfestigung von radioaktiven Abfalllösungen, Schlämmen und Tritiumwässern mittels Zement und anderen anorganischen Bindemitteln.

Einem allgemeinen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten folgt eine etwas ausführlichere, durch persönliche Informationen ergänzte Beschreibung der Arbeiten an vier Forschungsstätten in den Vereinigten Staaten, nämlich Oak Ridge National Laboratory, Savannah River Laboratory, Brookhaven National Laboratory und Atlantic Richfield Hanford Company.

Weitere Abschnitte beschreiben die Erfahrungen mit den verschiedenen Zementsorten und die Möglichkeiten zur Verbesserung der Verfestigungsprodukte durch Vorfixierung der toxischen Nuklide (Umwandlung in unlösliche Produkte oder Absorption); ferner gibt es die Möglichkeit einer Nachbehandlung durch Polymer-Imprägnation.

Schließlich werden Definition und Bestimmung der Auslaugbarkeit angegeben und einige Ergebnisse zusammengestellt.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindemitteln	1
2.1.	Fixierung von Abfalllösungen	1
2.2.	Fixierung von Schlämmen	4
2.3.	Fixierung weiterer Abfälle	5
3.	Fixierung von tritiumhaltigen Abwässern	6
3.1.	Fixierung in organischen Materialien	6
3.2.	Fixierung in Zement	9
3.3.	Fixierung zu Metallhydriden	10
4.	Gegenwärtiger Stand der Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindern in den USA	11
4.1.	Oak Ridge National Laboratory	11
4.2.	Savannah River Laboratory	17
4.3.	Brookhaven National Laboratory	28
4.4.	Atlantic Richfield Hanford Company	30
5.	Eigenschaften verschiedener Zementsorten	31
6.	Vorfixierungs- und Produkt-Nachbehandlungsschritte	33
6.1.	Vorfixierung durch Umsetzung mit Tonmineralien	33
6.2.	Vorfixierung durch Absorption	34
6.3.	Polymer-Zement	35
7.	Auslaugverhalten von LAW, MAW-Fixierungsprodukten	35
8.	Literatur	40

Solidification of Radioactive Wastes by Means of Inorganic
Binders (Literature Survey)

Abstract

A survey is given on the solidification of radioactive waste solutions, sludges, and tritium wastes by means of cement and other inorganic binder materials.

A general outline of the possibilities mentioned in the literature is followed by a somewhat more detailed description, supplemented by personal information, of the works in four research establishments in the United States, i.e. Oak Ridge National Laboratory, Savannah River Laboratory, Brookhaven National Laboratory, Atlantic Richfield Hanford Company.

In further sections, the experiences with the various types of cement and the possibilities to improve the solidified products by previous fixation of the toxic nuclides (conversion to insoluble products or absorption) are described; also a post-treatment by polymer impregnation is possible.

Finally, definition and determination of leachability are discussed and some results compiled.

1. Einleitung

Die Verwendung von Zementen und ähnlichen anorganischen Bindemitteln zur Verfestigung radioaktiver Abfälle ist bereits aus den Anfängen der Kerntechnik bekannt. Übersichten über die bekannten Verfahren existieren aus den Jahren 1968 (1), 1971 (2) und 1976 (3).

Im Rahmen von Entwicklungsarbeiten zu einem Verfestigungsverfahren für mittelaktive Abfälle mittels anorganischer Binder, das auch Tritium abfälle einschließt, wurde die vorliegende Literaturstudie angefertigt. Sie gibt einen allgemeinen Überblick über die bestehenden Möglichkeiten nach dem Stand von etwa Mitte 1977. Konkrete Informationen werden vor allem im Kapitel 4 vermittelt, in dem die in den Vereinigten Staaten gewonnenen Erfahrungen zusammengestellt sind.

2. Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindemitteln

2.1. Fixierung von Abfalllösungen

In einer der ersten Arbeiten über die Verwendung von Zement als Verfestigungsmittel wird über die Fixierung alkalischer Abfalllösungen berichtet. In ein Faß von ca. 210 l Inhalt werden ca. 95 l Abfalllösung gegeben, ferner ca. 172 kg Portland-Zement. Nach Verschließen wird das Faß 15 Minuten mit 3 Umdrehungen pro Minute rotiert (4).

Ein anderes älteres Verfahren verfestigt saure Abfälle (Säurekonzentration ≤ 2 N) und kommt dabei ohne Röhren aus. Ein Faß von ca. 114 l Inhalt mit ca. 57-64 l Abfalllösung gefüllt; anschließend wird eine Mischung von Portland-Zement und Vermiculit (Gewichtsverhältnis 10:1) zugegeben. Dies muß am Anfang sehr langsam geschehen, da starke Wärmeentwicklung auftritt (5).

In Chalk River (Kanada) wurden ebenfalls größere Mengen von sauren Abfallösungen, die teilweise hohe Gehalte an Ammoniumnitrat (bis zu 4 Mol/l) aufwiesen, in Zement verfestigt (6). Bewährt hat sich ein Mischungsverhältnis von 3,8 l Abfalllösung, 6,8 kg Portland-Zement und 0,136 kg Bentonit. Das Mischen erfolgt mit einem Propellerrührer. Auch hier tritt starke Temperaturerhöhung auf. Da die Auslaugung relativ hoch ist, muß ein wasserdichter Einschluß vorgesehen werden. Bei der Durchführung im großen Maßstab wurden die gefüllten Fässer in große monolithische Blöcke einzementiert.

In Los Alamos wurde ein Verfahren zur Verfestigung einer konzentrierten, stark salpetersauren Lösung mit Gehalten an Plutonium und Americium entwickelt und durchgeführt. Die Lösung wurde vor der Verfestigung mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. In ein Faß von 208 l Inhalt wurden 130 kg Portland-Zement, 4,1 kg Vermiculit und zwei halbe Ziegelsteine als Rührhilfe eingefüllt, anschließend 75 l Abfalllösung zugegeben und nach Verschließen 15 Minuten gerüttelt (7). Später wurde eine kontinuierliche Methode entwickelt, bei der Zement und Abfalllösung in einer Mörtelmühle vermischt und über 50 m in Erdlöcher gepumpt werden (8).

Von der Moskauer Lagerstation für radioaktive Abfälle wird über die gemeinsame Verfestigung schwachaktiver Abfallösungen (Salzgehalt 45 g/l, pH 7 bis 10) und fester Abfälle berichtet. Das Verhältnis Lösung : Zement beträgt 0,75. Die festen Abfälle werden in einen in den Erdboden eingelassenen Stahlbetonbehälter gefüllt und dort mit der Zementmischung übergossen (9).

Aus Japan sind Versuche beschrieben, die die Zementierung von Abfallösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen zwecks anschließender Meeresversenkung zum Ziele haben (10).

Simulierte salpetersaure Abfallösungen wurden neutralisiert und unter Variation verschiedener Parameter mit Zement verfestigt.

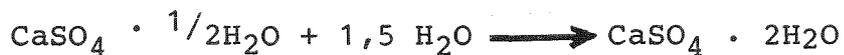
Bei Neutralisieren mit Ca(OH)_2 , das auch die Erhärtung

beschleunigt, wird die Festigkeit des Endproduktes am meisten durch hohe Salzkonzentration und ein niedriges Abfall/Zement-Verhältnis erhöht ; bei Neutralisation des Abfalls mit NaOH sind ein niedriges Abfall/Zement-Verhältnis und eine relativ lange Abbindezeit die wichtigsten Parameter.

Weitere Verfahren zur Verfestigung von Abfalllösungen, die sich von den bisher beschriebenen nur in technischen Einzelheiten unterscheiden, werden aus Frankreich (11), Norwegen (12) und Deutschland (13) berichtet. In den frühen Jahren der Kerntechnik wurden radioaktive Abfalllösungen häufig in Fässern zementiert, die anschließend ins Meer versenkt wurden (14).

Im Brookhaven National Laboratory (15) wird ein Verdampferkonzentrat mit 30 % Feststoffen in rechteckigen Betonbehältern von 15 cm Wandstärke und 2,27 m³ Rauminhalt verfestigt. Dazu werden Portland-Zement und Vermiculit im Volumenverhältnis 1:3 trocken vermischt und in den Behälter gefüllt; die Flüssigkeit wird durch ein bis fast zum Boden reichendes Rohr von unten her eingefüllt. Der gefüllte Behälter wird mit einer Betonschicht derselben Zusammensetzung wie die Behälterwände abgeschlossen. Eine typische Füllung besteht aus 0,91 m³ Portland-Zement, 2,7 m³ Vermiculit und 1250 l Abfallkonzentrat.

Neben Zement wird gelegentlich auch Gips zur Verfestigung radioaktiver Abfalllösungen vorgeschlagen. Der Nachteil, gemäß der Gleichung



maximal ca. 15 % Wasser chemisch binden zu können, wird dabei durch Zusätze von Adsorptionsmitteln ausgeschaltet.

Zur Verfestigung saurer und alkalischer wässriger Lösungen und wasserlöslicher organischer Verbindungen mit mindestens 50 % Wassergehalt, besonders in kleinen Mengen, soll sich ein Gemisch von Gips und Bimsstein oder Gips und Wasserglas eignen (16). Mit 1 kg eines Gips-Bimsstein-Gemisches im Verhältnis 1:1 lassen sich 500 ml einer radioaktiven Abfalllösung verfestigen. Bei Verwendung eines Gips-Wasserglas-Gemisches

werden zu 1 kg Gips portionsweise unter Rühren 200 bis 300 ml Natronwasserglas gemischt, worauf dem so gebildeten, teils körnigen, teils pulvrigen Gemisch bis zu ca. 500 ml einer radioaktiven wässrigen Lösung zugegeben werden kann.

In Japan werden plutoniumhaltigen Abfallösungen mittels Gips und Vermiculit verfestigt (17). Dabei wird in einem asphaltausgekleideten 20 l-Stahlbehälter eine Mischung von gebranntem Dentalgips und expandiertem Vermiculit (Volumenverhältnis 1:1) mit 10 l Abfallösung (mit Natronlauge neutralisiert) gemischt. Die Verfestigungszeit beträgt eine Stunde. Bis 1970 wurden bereits 1000 Tonnen Plutoniumabfall auf diese Weise verfestigt.

Für die Verfestigung einer vor allem Natriumnitrat und-hydroxid enthaltenen Abfallösung wurde im Oak River National Laboratory das "Hydraulic Fracturing" entwickelt (18), auf das später (S. 11) noch im einzelnen eingegangen wird.

2.2. Fixierung von Schlämmen

Die Verfestigung von Schlämmen aus der chemischen Fällung mittels Zement wurde an verschiedenen Stellen betriebsmäßig durchgeführt und ist relativ unproblematisch (1). Häufig dient eine Mischung von Zement und Vermiculit als Verfestigungsmittel. Schwierigkeiten ergeben sich hauptsächlich beim Mischen des Schlammes mit Zement.

Eine ganze Reihe von Laboruntersuchungen wurde über die Verfestigung von Fällschlämmen durchgeführt, die meistens die Auswahl einer geeigneten Zementsorte oder die Bestimmung der Auslaugbarkeit der entstehenden Produkte zum Ziel hatten. Oft wurde festgestellt, daß die Produkteigenschaften durch Zusätze verbessert werden können; neben Kalkstein (19) werden saugfähige Materialien, z.B. Sägemehl im Falle von Phosphatschlämmen (20), empfohlen.

Für die direkte Zementierung von Schlämmen aus Suspensionen ist die Methode der Vakuum-Absaugung geeignet (21). Dabei wird z.B.

eine Suspension mit 95 bis 98 % Wassergehalt mit 1,5 kg Portland-Zement pro Liter Suspension versetzt, mit einem Propeller-rührer vermischt und die Mischung im Vakuum abgesaugt. Dabei werden 0,5 l Filtrat gewonnen. Das Volumen der zurückbleiben- den Zementmischung beträgt 1 l. Nach 12 Stunden kann man die erstarrten Blöcke der Form entnehmen, nach 48 Stunden sind sie transportfähig. Mechanische Eigenschaften und Auslaugbeständig- keit werden durch diese Behandlung verbessert.

Im Savannah River Laboratory sind große Mengen Abfall in Tanks gelagert, die sich in Schlamm und überstehende Flüssigkeit ge- trennt haben. Diese beiden Phasen sollen getrennt verfestigt werden; vergl. dazu S.17 .

2.3. Fixierung weiterer Abfälle

Die Fixierung verbrauchter Ionenaustauscher als Vorbereitung zur Meeresversenkung wurde im Labormaßstab untersucht (22). Ein Volumenteil Mischbetaustauscher läßt sich mit zwei Volu- menteilen Portland-Zement und einem Volumenteil Wasser zu einem harten Block mit guten Auslaugeigenschaften verfestigen.

Zur Verfestigung von Spaltproduktlösungen, die aus dem Spülen eines Reaktor-Cores stammen, wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein hochaktiver Zementblock von einer Hülle aus nichtaktivem Beton und Edelstahl umgeben ist. Verwendet wird ein Puzzolan-Zement, dem zur Erhöhung der Selbstabschirmung Baryt zugefügt wird (23).

Die Zementierung wird auch als mögliche Alternative für die Verfestigung hochaktiver Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungs- anlagen diskutiert (24). Auch für die Verfestigung hochaktiver Kalzinate wurde Zement vorgeschlagen (25).

3. Fixierung von tritiumhaltigen Abwässern

Das überschwere Wasserstoffisotop Tritium entsteht beim Reaktorbetrieb als Spaltprodukt sowie aus Lithium, Bor und anderen Substanzen als Folgeprodukt von Neutroneneinfangsreaktionen, und fällt als stark verdünnte Lösung beim Wiederaufarbeitungsprozeß an. Eine Isotopenanreicherung ist im Prinzip möglich und soll vom Kostengesichtspunkt her auch durchaus nicht uninteressant sein (26,27).

Eine Diskussion der verschiedenen Fixierungsmittel, die für die Verfestigung von Tritiumwasser in Frage kommen, findet sich in einem Bericht aus dem Jahr 1973 (28):

- Bildung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen,
- mechanische Adsorption (z.B. am Sägemehl, Silikagel oder Aluminiumoxid),
- Bildung von Hydraten (Calciumsulfat), insbesondere von hydrierten Silikaten (Portland-Zement, Zeolithe, Tone),
- Bildung von Metallhydriden (z.B. Zirkoniumhydrid).
- Ferner gibt es Möglichkeiten, den Austausch von fixiertem Tritium mit der Umgebung durch geeignete Maßnahmen zu verhindern.

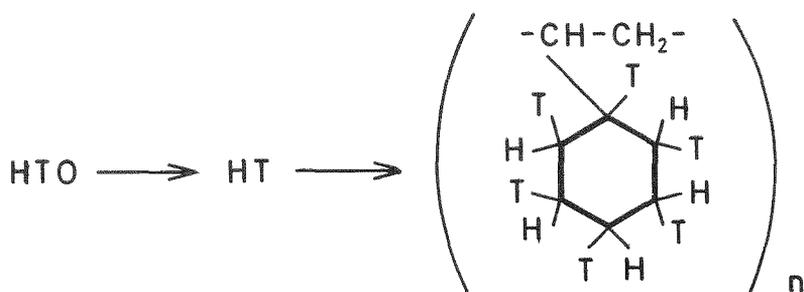
Die meisten Untersuchungen über die praktischen Möglichkeiten zur Tritiumfixierung stammen erst aus den letzten Jahren. Eine Übersicht über die bis zum Jahre 1973 praktisch angewendeten Verfahren zur Tritiumbehandlung liegt vor (29).

3.1. Fixierung in organischen Materialien

Die Fixierung von Tritium durch Bildung von C-H-Bindungen wurde im Battelle-Institut in Richland, Wash., ausführlich untersucht (27,30). Wegen der leichten Darstellbarkeit wurden zunächst Verfahren untersucht, bei denen aus Calciumcarbid und Tritiumwasser gebildetes Acetylen die erste Stufe darstellte. In einem Verfahren wird daraus durch katalytische Wasseranlagerung Acetaldehyd hergestellt, aus welchem durch Umsetzung mit Resorcin und Formaldehyd ein bakelitartiger

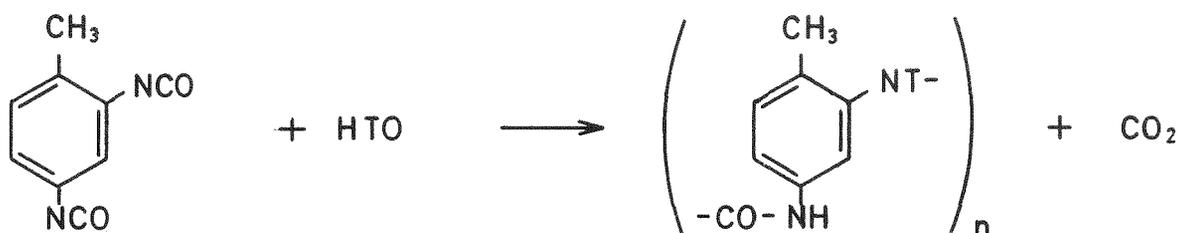
Kunststoff gebildet wird. Als Alternative kann durch Addition von Blausäure an Acetylen und anschließende Polymerisation Polyacrylnitril hergestellt werden. Gegen diese Verfahren spricht von vornherein, daß bei der Reaktion von Calciumcarbid mit HTO nur die Hälfte des Wasserstoffs an Acetylen geht, die andere an Calciumhydroxid, das infolge dessen recycelt werden muß. Darüber hinaus traten Schwierigkeiten (nicht vollständige Umsetzung) bei den Anlagerungsreaktionen von Wasser bzw. Blausäure an Acetylen auf.

Ein weiteres Verfahren zur Bildung von C-T-Bindungen ist die katalytische Hydrierung von Polystyrol, das die elektrolytische Darstellung von elementarem Wasserstoff zur Voraussetzung hat.

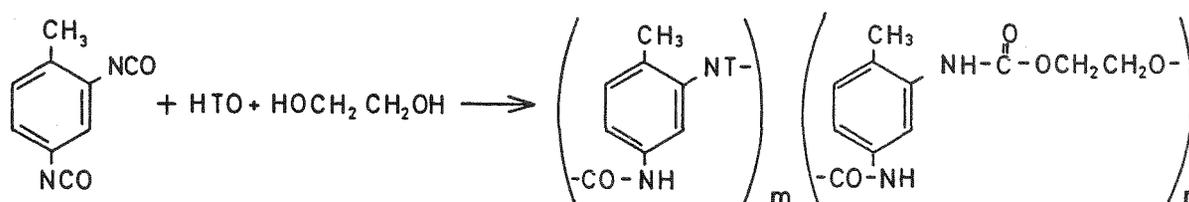


Es ließ sich ein Katalysator (Rh auf Al_2O_3) finden, mit dessen Hilfe die Reaktion bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur abläuft, wenngleich mit geringer Geschwindigkeit.

Das günstigste der von Battelle untersuchten Verfahren beruht auf der Anlagerung von Wasser an Isocyanaten. So entsteht aus Phenylisocyanat und tritiiertem Wasser über die Zwischenstufe eines Amins schließlich Diphenylharnstoff; aus substituierten Phenyldiisocyanaten bildet sich ein polymeres Polyureylen, wobei in beiden Fällen Tritium an Stickstoff gebunden ist:



Diese Produkte sind pulverförmig und zeigen hohe Austauschraten für Tritium. Produkte, die sich zu kompakten Blöcken zusammenschmelzen lassen, entstehen, wenn bei der Reaktion von Tolylen-2,4- diisocyanat ein Teil des Wassers durch Äthylenglycol ersetzt wird:



Die Komponenten werden in Aceton zur Reaktion gebracht, wobei das Verhältnis Wasser: Äthylenglycol maximal 4:1 betragen kann. Das entstehende Pulver wird in einer zylindrischen Form bei 220°C und 1500 at^m in 15 bis 20 Minuten zu einem Block der Dichte 1,15 zusammengepreßt. Ein solches Polymeres hat gegenüber Zement den Vorzug, wasserundurchlässig zu sein; ferner ist die Reaktion sehr schnell. Wesentlicher Nachteil sind die hohen Kosten, die die Anwendung auf kleine Mengen hochkonzentrierter Tritiumlösungen beschränken,

Untersuchungen über die direkte Polymerisation von tritiierten Acetylen wurden im Brookhaven National Laboratory durchgeführt (31). Das aus Calciumcarbid und Wasser hergestellte Acetylen läßt sich durch Bestrahlung mit ^{60}Co oder katalytisch mittels Kupferoxid bei etwa 240 bis 280°C polymerisieren. Das Produkt, dessen Molekulargewicht nicht bekannt ist und sicher eine breite Verteilung hat, ist inert und nicht flüchtig. Es zersetzt sich bei etwa 325°C und ist brennbar. Das Tritium ist nicht austauschbar. Zur weiteren Sicherung ist die Einbettung in Zement oder ein Polymeres möglich. Nachteile dieses Verfahrens werden nicht explizit aufgeführt, doch ist die Rede von einer Anzahl von gasförmigen Nebenprodukten, die bei der Polymerisation entstehen.

3.2. Fixierung in Zement

Die Verwendung von Tritiumwasser zur Herstellung eines Zementblockes führt zu einem Produkt, das noch freies Wasser und leicht austauschbare Wasserstoffatome enthält und daher in unmodifizierter Form wenig zur Tritiumfixierung geeignet ist. Zur Verringerung des Austauschs von Tritium mit der Umgebung wurde versucht, die Zementblöcke mit einer geeigneten Umhüllung zu versehen. Unter einer Vielzahl von untersuchten Materialien hat sich Asphalt am besten bewährt; auch Wachs und Paraffin sind geeignet (32).

Eine vom Produkt her bessere Methode, die Auswaschbarkeit von Tritium zu verringern, ist die Herstellung eines polymer-imprägnierten Tritium-Zements (PITC) (31). Zu seiner Herstellung wird ein Zementblock mit einem relativ geringem Wasser(mit HTO)/Zement-Verhältnis von 0,18 nach dem Erhärten durch Aufsaugenlassen mit Styrol, das 0,5 % Benzoylperoxid als Starter enthält, getränkt. Bei einem Zementblock von ca. 45 cm Durchmesser dauert das Aufsaugen 3 bis 4 Stunden; das Styrol macht etwa 15 Gew.% des Gesamtgewichtes aus. Anschließend erfolgt die Polymerisation; sie erfordert bei 50°C 24 Stunden.

Bei den so entstandenen Produkten liegt die Auswaschrates für Tritium, gemessen nach dem IAEA-Standard, bei etwa $2 \cdot 10^{-4}$ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$, während dieselben Proben vor dem Imprägnieren etwa 10^{-1} $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$ zeigen. Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse zeigen, daß Wasser sich erst oberhalb 120°C verflüchtigt; vollständiger Zerfall tritt ab 538°C ein. Die Druckfestigkeit wird durch die Polymer-Imprägnation von einigen hundert psi auf 16 000 bis 20 000 psi (1125 bis 1400 kp/cm^2) gesteigert; die verwendeten Zementarten zeigen nach Verfestigung mit einem gebräuchlichen Wasser/Zement-Verhältnis von $0,5$ eine Druckfestigkeit von $8\ 000$ bis $12\ 000$ psi (560 bis 850 kp/cm^2). Die Beständigkeit des Produktes gegen Radiolyse, Frost und Säureangriff ist ausgezeichnet.

3.3. Fixierung zu Metallhydriden

Die Fixierung von tritiumhaltigem Wasserstoff in Form von Zirkoniumhydrid bietet sich insofern an, als damit prinzipiell zugleich verbrauchte Zirkaloy-Brennelementhülsen beseitigt werden könnten (33). Das Phasendiagramm Zr/H zeigt, daß zwei ZrH_2 -Phasen einen Stabilitätsbereich von Raumtemperatur bis ca. 900°C haben und daher für die Fixierung von Wasserstoff in Frage kommen (34). Die praktische Durchführung der Hydridbildung ist allerdings nicht ganz einfach; insbesondere ist der Prozeß sehr empfindlich gegen Verunreinigungen (35).

Die Bedingungen, unter denen sich rasch, d.h. innerhalb von 20 Minuten, ein Zirkoniumhydrid der Zusammensetzung $\text{ZrH}_{1,5}$ bis $\text{ZrH}_{1,9}$ bildet, wurden bestimmt (33,36). Produkte von ausreichender Festigkeit entstehen bei isothermer Absorption von Wasserstoff bei 760 Torr und 600°C oder bei Anlagerung von Wasserstoff bei 760 Torr und Temperaturerhöhung von 600°C an, bis die Absorption beendet ist. In diesem Fall ist das Hydrid im wesentlichen frei von Rissen.

Die Beständigkeit von tritiiertem Zirkoniumhydrid gegenüber destilliertem Wasser, gesättigten Salzlösungen und verdünnten Säuren und Laugen erwies sich als ausgezeichnet (37). Arbeiten zur Tritiumfixierung mit Zirkonium werden auch in Brookhaven durchgeführt (S.29).

4. Gegenwärtiger Stand der Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindern in den USA.

Wegen der besonderen Bedeutung der in den USA durchgeführten Entwicklungsarbeiten ist diesen ein besonderes Kapitel gewidmet, das sowohl auf Literaturangaben als auch auf persönlichen Informationen (38) beruht.

4.1. Oak Ridge National Laboratory

Hydraulic Fracturing Process

Ausführliche Beschreibungen dieses Verfahrens finden sich in (18) und (39).

In Oak Ridge wird nur eigener Waste verarbeitet. Dieser gelangt in zentrale Sammelbehälter mit NaOH-Vorlage. Eine Konzentrierung erfolgt durch Verdampfung um den Faktor 20 bis 25. Die Destillate mit ungefähr $2,5 \cdot 10^{-7}$ Ci/l werden über Ionenaustauscher an den Vorfluter abgegeben. Die Konzentrate haben eine spezifische Aktivität von 0,25 bis 0,75 Ci/l; die β/γ -Aktivität wird überwiegend durch das Cäsium-137 bestimmt,

Der Hydraulic Fracturing Process erfolgt batchweise. Ca. 400 m^3 werden in acht Stunden injiziert; die Einpreßrate liegt bei ungefähr 700 l/Min. Dabei wird das Binder/MAW-Gemisch in Schiefertoneformationen, die ca. 250 m tief sind, gepreßt.

Vier Injektionen werden in eine Schicht eingepreßt. Die nächste Einpressung erfolgt etwa drei Meter höher. Insgesamt wurden bisher ca. 4000 m^3 MAW nach diesem Verfahren behandelt. Die Einpressung erfolgt durch ein koaxiales Rohr; dadurch

Tabelle 1

Zusammensetzung des flüssigen MAW-Konzentrats in Oak Ridge
National Laboratories.

Salzgehalt:

~ 100 g Salz/l

davon:

~ 70 Gew.% NaNO_3

~ 30 Gew.% Na_2CO_3

~ 13 Gew.% Na_2SO_4

Verteilung wesentlicher Nuklide:

Lösung

Schlamm

^{137}Cs ~ 1 Ci/gal

^{137}Cs 0,1 Ci/g

^{90}Sr 0,1 "

^{90}Sr 1 "

^{244}Cm 1 mCi/gal

^{244}Cm 0,1 "

Tabelle 2

Zusammensetzung des Bindemittelgemisches für Hydraulic Fracturing

Portland-Zement	38,5 Gew.%
Flugasche	38,5 Gew.%
Attapulgit	15,4 Gew.%
Töpferton	7,7 Gew.%
Verzögerer (TBP)	0,05 Gew.%

ist eine Kontrollmöglichkeit für das Festwerden der Binder-Abfallmischung gegeben, d.h. es kann das eventuell bei dem Abbinden freiwerdende Wasser durch das zweite Rohr zurückbefördert werden. Erfahrungsgemäß sind dies weniger als 5 % der insgesamt eingepreßten Menge. Die Verfolgung der sich im Schieferton ausbreitenden Schicht erfolgt über ein Observations-Bohrloch (ca. 30 m von der Einpreßstelle entfernt) mittels eines γ - Fühlers. Zu einer Verstopfung des Einpreßrohres in der Schieferschicht kam es aufgrund eines zu schnellen Erhärtens der Mischung im Laufe der Betriebszeit lediglich einmal.

Die Zusammensetzung der Abfälle und der verwendeten Zement-Tonmischungen zeigen die Tabellen 1 und 2 . Das TBP dient als Abbindeverzögerer, um eine hinreichend lange Pumpfähigkeit zu gewährleisten. Die Druckfestigkeit der entstehenden Produkte ist relativ schlecht; sie liegt bei etwa 20 kp/cm². Dies ist auf den hohen Wasser/Zementwert (W/Z ~ 3) zurückzuführen.

Laboruntersuchungen

Im Zusammenhang mit dem Hydraulic Fracturing-Verfahren wurden in Oak Ridge umfangreiche Laboruntersuchungen vorgenommen, die vor allem das Auslaugverhalten von simulierten Hydraulic-Fracturing-Produkten betrafen.

Theoretische Untersuchungen lieferten eine Reihe von Modellen für den Verlauf der Auslaugung, die auf der Annahme einer reinen Diffusion, einer Diffusion mit konzentrationsabhängiger Auflösesehwindigkeit und einigen weiteren Parametern beruhen (40, 41).

Die Auslaugversuche (42, 43) wurden mit einer simulierten Abfalllösung durchgeführt, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 angegeben ist. Die Zusammensetzung des Bindemittels glich der in Tabelle 2 angegebenen; als Verzögerer diente ein Zucker, neben Töpferton wurden auch andere Tonminerale untersucht. Bindemittel und Abfalllösung wurden im Verhältnis 6 lb/gal (720g/l)

gemischt, also mit einem sehr hohen Wasser/Zement-Wert. Das verwendete Auslaugverfahren ähnelte der IAEA-Methode (44); zur Beschleunigung des Verfahrens wurden kleinere Proben mit einem größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis verwendet und die gesamte Oberfläche der Auslaugung ausgesetzt.

Tabelle 3

Zusammensetzung der in Oak Ridge verwendeten simulierten
Abfalllösung.

68,85	g/l	NaNO ₃
27,0	"	Na ₂ CO ₃
13,25	"	Na ₂ SO ₄
7,2	"	NaOH
5,44	"	NaCl
2,78	"	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O
0,24	"	NH ₄ NO ₃

pH 11,52 Dichte 1,085 g/ml

Aus den Versuchsergebnissen, die unter Variierung verschiedener Parameter erhalten wurden, lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Mit den untersuchten Mörtelgemischen, die aus simuliertem mittelaktiven Abfall, Zement, Flugasche und geeigneten Tonmineralien hergestellt wurden, werden Auslaugraten erreicht, die vergleichbar sind mit denen von Abfällen, die in Borosilikatglas inkorporiert sind.

- Der Zusatz geeigneter Tonminerale vermag die Auslaugrate für Cäsium ganz erheblich herabzusetzen. Dabei bestanden zwischen den untersuchten Substanzen, nämlich Grundit (ein illitischer Ton), Töpferton und Conasauga - Schiefer, beträchtliche Unterschiede (Abb. 1).

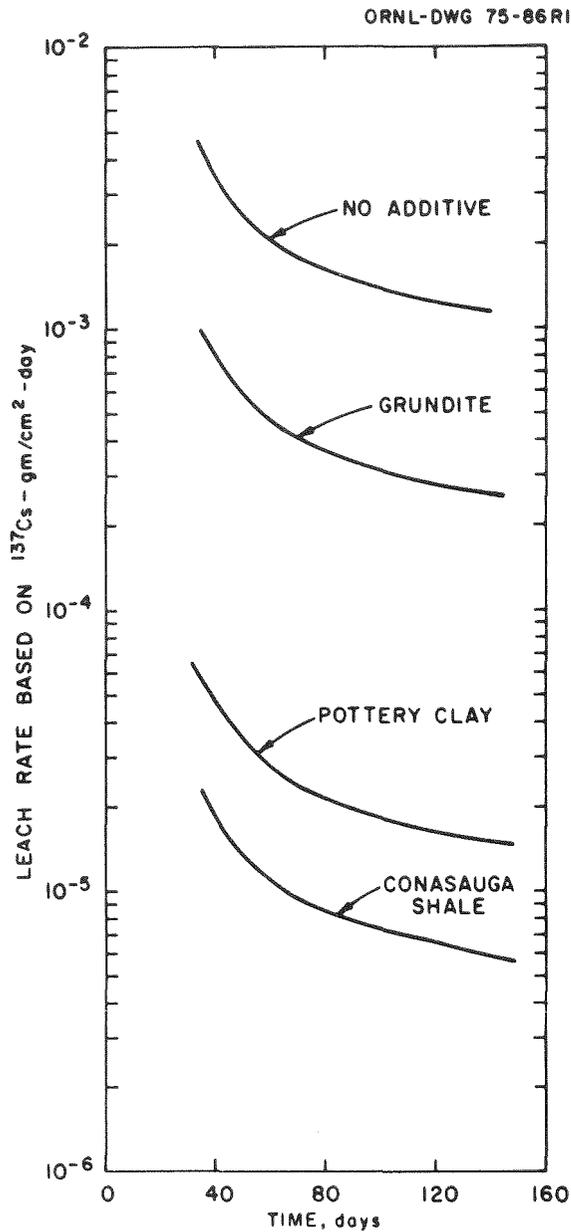


Abb. 1 ^{137}Cs - Auslaugraten aus Zementproben mit verschiedenen Tonzusätzen (nach (39)).

- Die Auslaugraten der untersuchten Radionuklide sinken in der Reihenfolge Cs, Sr, Cm, Pu.
- Eine Alterungszeit von bis zu 28 Tagen in feuchter Atmosphäre vor Beginn der Auslaugung verringert die ausgelaugten Anteile.
- Die IAEA-Standard-Auslaugmethode kann zu geringe Auslaugraten geben, vermutlich wegen des geringen Verhältnisses von Auslaugflüssigkeit von Probenoberfläche und des zu seltenen Wasserwechsels.
- Die ORNL-Auslaugmethode hat sich für schnelle und für systematische Untersuchungen bewährt und gibt in kurzer Zeit reproduzierbare Werte.
- Die insgesamt ausgelaugte Menge von Cäsium und Strontium sinkt mit steigender Abbindezeit und steigt, wenn die Probe während des Abbindens trocken gehalten wurde.
- Bei Proben, die 28 Tage gealtert sind, wird bei täglich zweimaligem Wasserwechsel eine theoretische Beziehung befolgt, die auf der Annahme eines Diffusionsmechanismus beruht.
- Die ausgelaugte Menge Caesium und Strontium hing ab von der Auslaugflüssigkeit in der Reihenfolge: dest. Wasser > Leitungswasser > Mörtelwasser (erhalten durch Mischen von frisch hergestelltem Zementbrei mit dest. Wasser).
- Kurzzeitversuche zeigten, daß eine Zunahme der Gesamt-Abfall-Konzentration wenig Einfluß auf die Auslaugbarkeit von Strontium und Caesium hat. Die Zugabe von stabilem Strontium verringert aber die Strontium-Auslaugung, während ein Zusatz von stabilem Caesium die Caesium-Auslaugung erhöht.
- Ein Kurzzeitversuch mit einem Bruchstück von echtem "hydraulic fracturing"-Produkt bestätigte die Laborversuche mit simuliertem Abfall.

- Langzeit-Auslaugversuche (550 Tage)
nach der IAEA-Testmethode bestätigten die Zuverlässigkeit von Extrapolationen von Daten, die in kürzeren Versuchen (140 Tage) gewonnen wurden.

4.2. Savannah River Laboratory

Die Savannah River Laboratories verfügen über 30 große Tanks, in denen HLLW (hochaktiver flüssiger Abfall) gelagert wird. In den Tanks hat sich eine Schlammschicht gebildet und eine überstehende Lösung (Supernate). Savannah River Laboratory betrachtet drei grundlegende Optionen für die HLLW-Behandlung:

1. Weitere Tanklagerung
2. Bedrock Storage
3. Verfestigung

Von den möglichen Fixierungsalternativen sind als Favoriten Borosilikatglas und Zement ermittelt worden.

Das Behandlungskonzept geht von einer getrennten Behandlung für Supernate und den Schlamm aus. Daher sind Untersuchungen über Methoden zur Schlammabtrennung durchgeführt worden. Als günstig erwiesen sich Zentrifugen, die vom Boden gespeist und über den Boden entleert werden. Bisher sind heiße Tests mit Durchsätzen von 2 bis 6 Liter pro Minute durchgeführt worden. Insgesamt sind rd. 700 l durchgesetzt worden; dabei wurden 8 kg Schlamm erhalten. In diesen Zentrifugen ließen sich mehr als 99 % der Feststoffe abtrennen. Das Filtrat erfährt eine weitgehende Reinigung durch ein nachgeschaltetes Sandbettfilter. Noch 1977 soll eine inaktive Zentrifuge mit einem 25fach höheren Durchsatz in Betrieb gehen. Die Zentrifugenversuche haben zusammengefaßt folgendes Ergebnis gezeigt:

Echter Schlamm verhält sich bezüglich der Abtrennbarkeit wie simulierter; der Trenneffekt wird durch mechanische Effekte limitiert (Vibrationen der Zentrifuge). Unterschiedliche

Schlammtypen verhalten sich bezüglich ihrer Zentrifugierbarkeit sehr ähnlich. Der Zusatz von Flockungsmitteln hatte wenig Effekt auf die Zentrifugenwirkung

Versuche mit simulierten Schlämmen.

Ein zusammenfassender Bericht über die Zementierungsversuche in Savannah River wurde kürzlich veröffentlicht(45).

Tabelle 4 zeigt die untersuchten simulierten Schlammtypen, die in getrockneter Form eingesetzt werden. Die untersuchten Zementtypen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Für die Herstellung von Probekörpern wurden Zement und trockener Schlamm gemischt (Schlammgehalt 10,25 oder 40Gew.%), Wasser bis zur gewünschten Konsistenz zugegeben und 28 Tage in feuchter Atmosphäre abbinden gelassen.

Versuche über die Druckfestigkeit ergaben einen starken Abfall mit steigendem Schlammgehalt. Auch der Zementtyp hat großen Einfluß, wobei Tonerdezement die höchsten Festigkeitswerte gibt. Andere Parameter wie Art des Schlammes und Wassergehalt haben einen geringen Einfluß.

Die Strontium-Auslaugung wurde mittels eines beschleunigten Testes an Proben von 2,52 cm Länge und 2,38 cm Durchmesser bestimmt, deren gesamte Oberfläche der Auslaugung durch destilliertes Wasser ausgesetzt war. Gemessen wurde mittels Spektralanalyse der ausgelaugte Anteil des natürlichen Strontiumgehaltes im Zement.

Tabelle 4 Zusammensetzung der simulierten Schlämme, die in Savannah River untersucht wurden.

Typ I. 50 Mol-% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 50 Mol-% $\text{Al}(\text{OH})_3$

Typ II. 40 Mol-% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 40 Mol-% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 20 Mol-% HgO

Typ III. 50 Mol-% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 50 Mol-% MnO_2

Tabelle 5 Zementsorten, die in Savannah River untersucht wurden.

Portland-Zement Typ I : normaler Portland-Zement

" Typ II : niedrige Wärmeentwicklung

" Typ III: schnell abbindend

" Typ V : sulfatbeständig

Puzzolan-Zement Typ I-P: 80 % Typ I, 20 % Flugasche

Tonerde-Zement "Lumnite": vorwiegend $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Die Auslaugraten lagen bei 10^{-5} bis 10^{-2} $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Die Abhängigkeit der Sr-Auslaugrate vom Schlammgehalt im Zement ist in Abb. 2 dargestellt. Bemerkenswert ist, daß der MnO_2 -haltige Schlamm vom Typ III die geringsten Auslaugraten hat und daß in diesem Fall die Auslaugbarkeit mit steigendem Schlammgehalt sinkt. Von den verschiedenen Zementsorten hat auch hier Tonerdezement die günstigsten Eigenschaften; der Wasser/Zement-Wert hat einen geringen Einfluß.

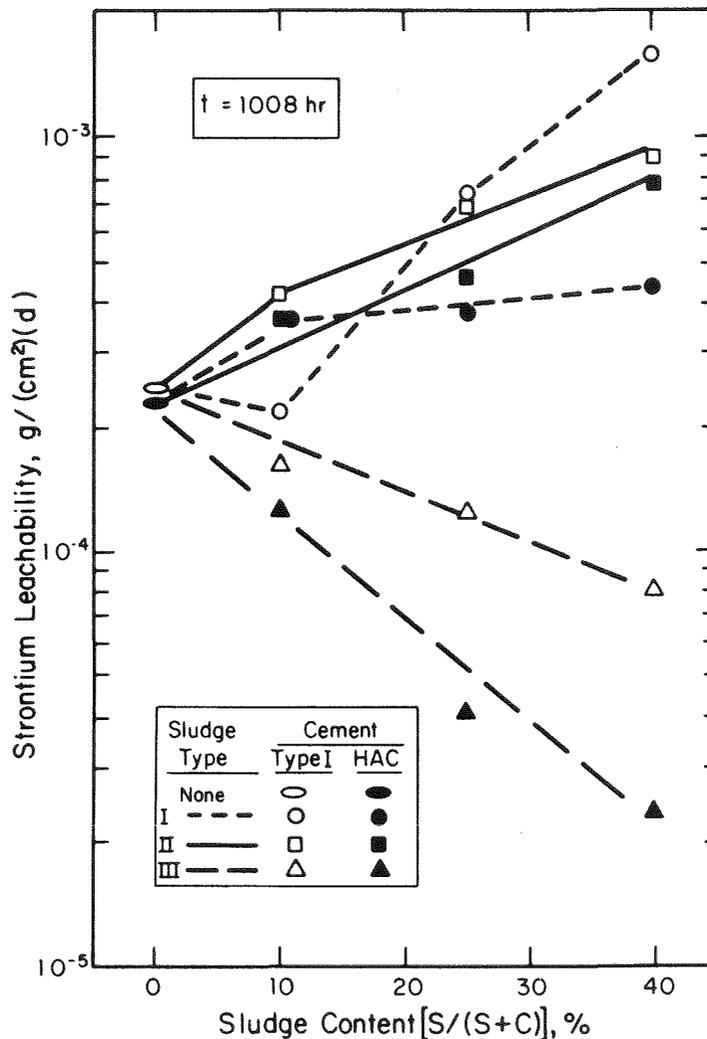


Abb. 2 Auswirkung des Schlammtypes auf die Auslaugbarkeit von Strontium (nach (45)).

Proben, die mehrere Monate in einem Labortrockenschrank mit Umluft auf 100°C gehalten wurden, erlitten einen Gewichtsverlust von 6 bis 16 % und eine Abnahme der Druckfestigkeit um ca. 25 %. Nach Bestrahlung auf 10^{10} rad mit ^{60}Co -Strahlung war keine Änderung der Druckfestigkeit festzustellen; die Auslaugbarkeit von Strontium nahm um den Faktor 2 bis 20 ab.

Bei allen diesen Versuchen war Tonerdezement den Portland-Zementen überlegen; Puzzolan-Zement I-P zeigte leichte Vorteile gegenüber den anderen Portland-Zementen. Daher wurden die weiteren Untersuchungen auf diese beiden Zementsorten beschränkt.

Das Verfestigungskonzept sieht vor, das in der überstehenden Flüssigkeit der Abfallösung (Supernate) vorliegende Caesium an Zeolithen zu absorbieren und diese zusammen mit dem Schlamm in Zement zu fixieren. Bei entsprechenden Versuchen traten keine größeren Schwierigkeiten auf.

Bemerkenswert ist, daß bei der Fixierung von Cs-beladenen Zeolith in Zement die Auslaugbarkeit von Caesium mit steigendem Zeolithgehalt sinkt (siehe Abb. 3). Als mögliche Erklärung wird angegeben, daß bei sinkendem Zement/Zeolith-Verhältnis die Austauschkapazität des Zeolithes im geringeren Maße durch Calciumionen beansprucht wird.

Der verwendete Zeolith war ein 20-50 mesh Linde AW-500, ein synthetischer Chabasit. Dieser war von mehreren untersuchten Zeolithen neben Zeolon 900, einem synthetischen Mordenit, der aus besten geeignete im Hinblick auf Sorptionsgeschwindigkeit, Auslaugbarkeit und Einfluß auf die Druckfestigkeit des Zements (46).

Die Untersuchung des Verhaltens von Zementproben bei erhöhten Temperaturen ergab unter anderem, daß die Proben bei 200°C und 400°C für mehrere Monate (mehr als 150 Tage) mechanisch stabil bleiben. Bei 600°C bricht die Probe nach einigen Wochen zusammen, bei 800°C nach einigen Stunden und bei 1000°C nach einigen Minuten. Gemessen wurde auch der Druck, der sich beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäß aufbaut. Er betrug bei 240°C

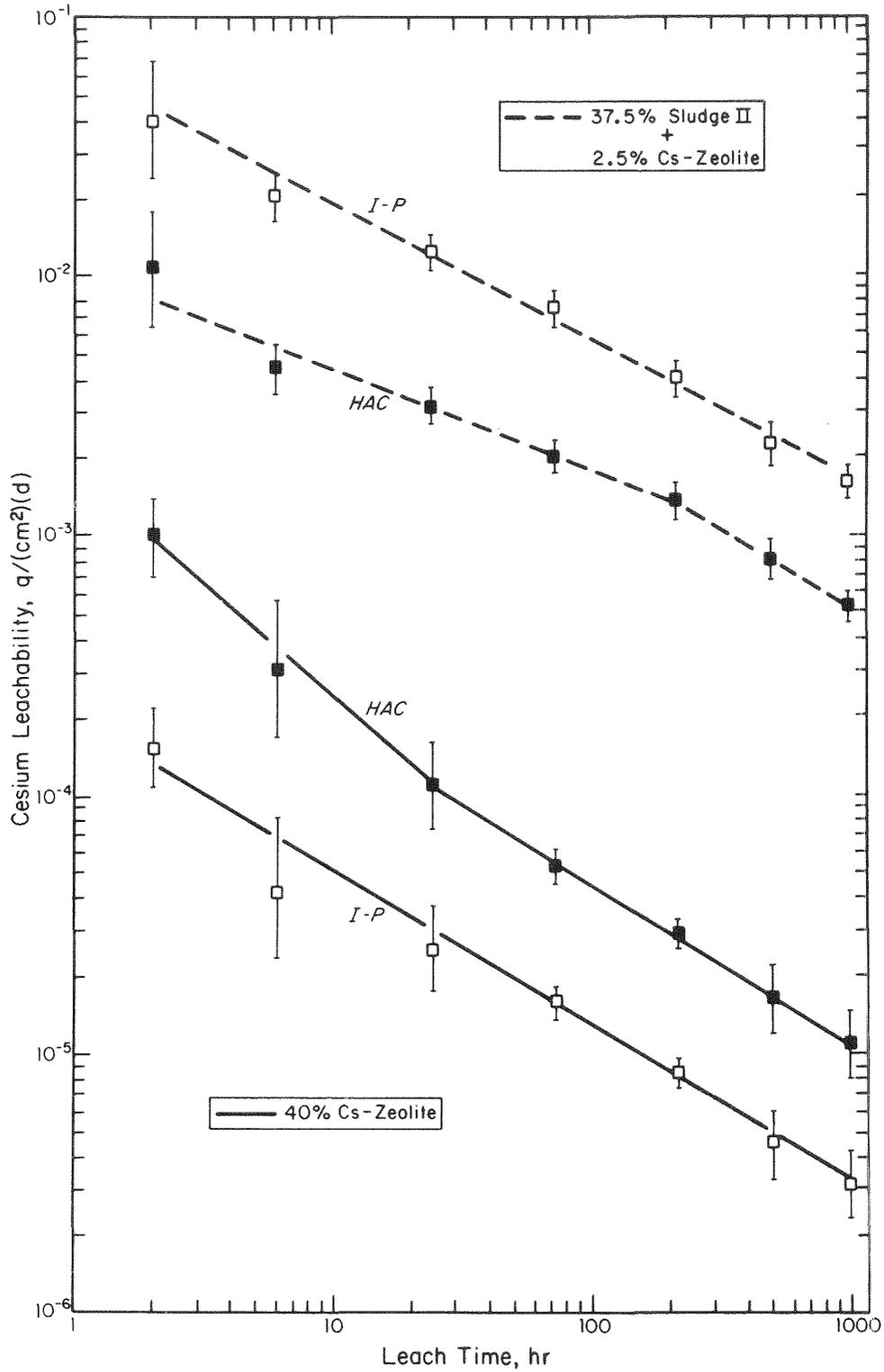


Abb. 3 Cäsium-Auslaugung aus Zementproben, die Cs-beladenen Zeolith enthalten.

30 bis 35 atü, was ungefähr dem Wasserdampfdruck entspricht. Durch Erhitzen auf 150°C vor dem Verschließen läßt sich so viel Wasser entfernen, daß der Druck bei 240°C nur noch ca. 3,5 atü beträgt.

Versuche mit echten Schlämmen.

Eine Reihe von Versuchen wurde auch mit echtem getrocknetem Schlamm aus den Lagertanks durchgeführt. Dabei wurden gegenüber den inaktiven Versuchen keine wesentlichen neuen Erkenntnisse gewonnen.

Abb. 4 zeigt die Auslaugraten für Caesium, Strontium und α -Strahler aus Tonerdezement-Proben, die echten Schlamm enthalten.

Die Abbindezeiten der Proben mit Tonerdezement lagen bei 30 Min. und ließen sich durch Zugabe von 1,5 Gew. % (bezogen auf die Feststoffe) eines kommerziellen organischen Verzögerers auf mehr als 4 Stunden verlängern.

Andere Untersuchungen.

Die Abhängigkeit der Abbindezeit von Zementgemischen von verschiedenen Parametern, nämlich zwei Zementsorten, zwei Typen von simulierten Abfallschlämmen, Anwesenheit eines Abbindeverzögerers, Wassergehalt und Mischverfahren (Mischen des Zementes mit feuchtem oder trockenem Schlamm), wurde untersucht (47). Es zeigte sich, daß Tonerdezement viel schneller abband als Puzzolan-Zement und daß Mörtel mit einer unzureichenden Wassermenge schneller erhärteten als solche, deren Wassergehalt ausreichte, einen leicht verarbeitbaren Zementbrei zu bilden. Die Wirkungen der anderen Faktoren blieben unter der statistischen Signifikanzgrenze. Das gilt insbesondere für den Abbindeverzögerer, der in der vom Hersteller empfohlenen Konzentration ohne Wirkung blieb; erst in der 5-bis 10fachen Dosis war eine Verzögerung zu erreichen.

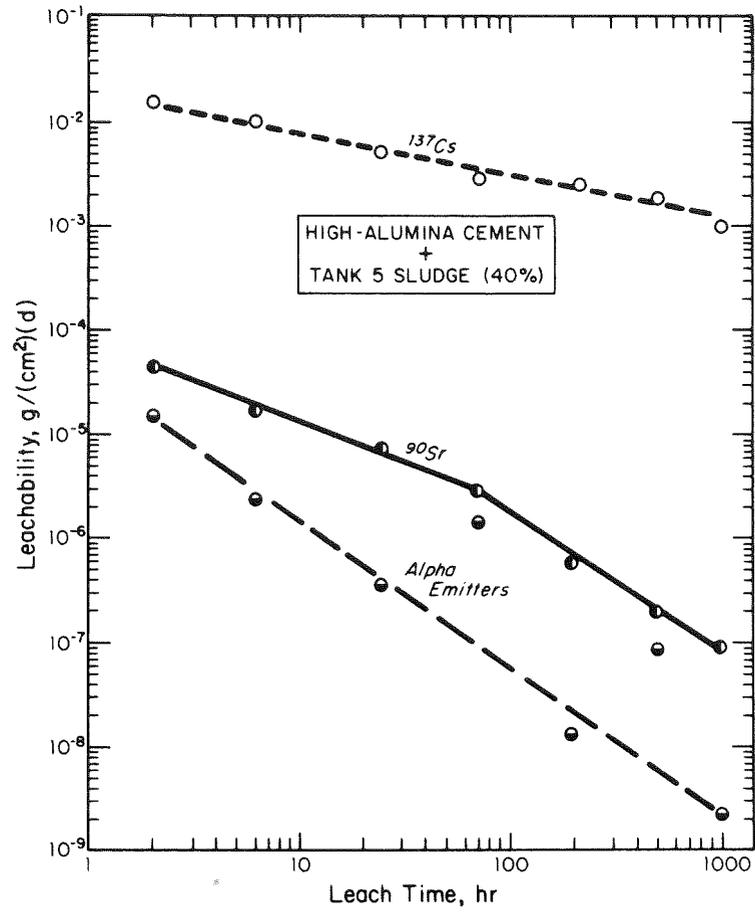


Abb. 4 Typische Auslaugraten von Zementprodukten, die radioaktive Abfälle enthalten (nach (45)).

Bei einer Untersuchung über die Schlagfestigkeit verschiedener Glas- und Zementproben (48) zeigte sich, daß die neugebildete Oberfläche A weitgehend der aufgewendeten Energie E proportional war, sodaß das Verhältnis A/E bei Sicherheitsbetrachtungen nützlich sein kann. Es betrug sowohl bei Glas als auch bei reinen Zementproben durchschnittlich $9,6 \text{ cm}^2/\text{Joule}$, bei Zementproben, die 40 Gew.% Abfallschlamm enthielten, durchschnittlich $24,7 \text{ cm}^2/\text{Joule}$.

Radiolyse von Zementschlammprodukten.

Es wurden Versuche mit externer γ -Bestrahlung mittels Cobalt-60-Quelle durchgeführt, ferner Versuche mit Curium-244, echten Schlämmen und Zement. Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß die Zement-Schlamm-Mischungen in Stahlkanister verschlossen wurden und der sich aufgrund der Radiolyse aufbauende Druck gemessen wurde. Für den Fall der externen γ -Bestrahlung ist als Radiolyseprodukt nur Wasserstoff gefunden worden. Es stellte sich nach einer Bestrahlung von integralen Dosen bis zu $2 \cdot 10^{10} \text{ rad}$ ein Gleichgewichts-Wasserstoffdruck ein. Der Gleichgewichts-Wasserstoffdruck war von der Dosisleistung abhängig; er ist unabhängig vom Gasvolumen (siehe Abb. 5). Die Extrapolation der Daten für Dosisleistungen des echten Schlammes (Abb.6) ergibt, daß für die ersten 100 Jahre, primär bedingt durch den Zerfall von $^{90} \text{Sr}$ und $^{137} \text{Cs}$, Gleichgewichtsdrucke zwischen 0,5 und 2 atm auftreten. Versuche mit echtem radioaktivem Schlamm ergaben Radiolysewerte, die mit denen aus der externen γ -Bestrahlung konsistent sind. Der beobachtete Gleichgewichtsdruck von etwa 0,5 atm liegt im aufgrund der externen γ -Bestrahlung extrapolierten Bereich. Den Effekt der α -Radiolyse durch Curium-244 auf Zement-Abfallprodukte zeigt die Abb. 7. Im Falle der α -Bestrahlung wird auch Sauerstoff als Radiolysegas gefunden, es tritt aber kein Gleichgewichtsdruck wie bei der γ -Bestrahlung auf; der Druck steigt linear mit der Dosis an. Der Endwasserstoffpartialdruck aus der α -Bestrahlung ($^{239} \text{Pu}$) kann nach 10^5 Jahren ca. 110 atm betragen, der Sauerstoffpartialdruck ca. 30 atm. Den Anstieg der integralen α -Dosis zeigt Abb.6.

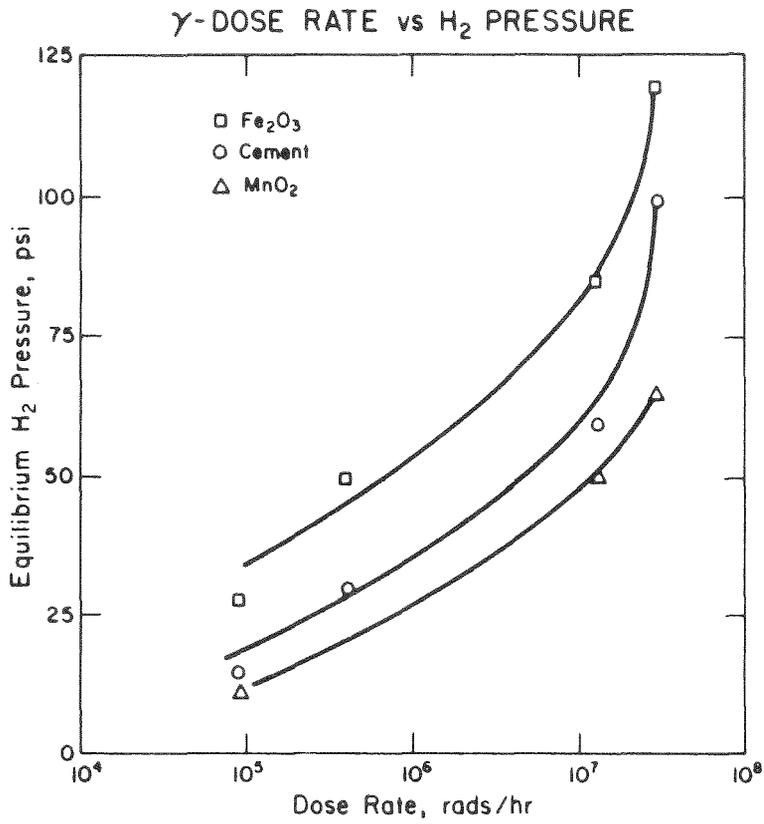


Abb. 5 Einfluß der Dosisleistung auf die Wasserstoff-Gleichgewichtsdrucke

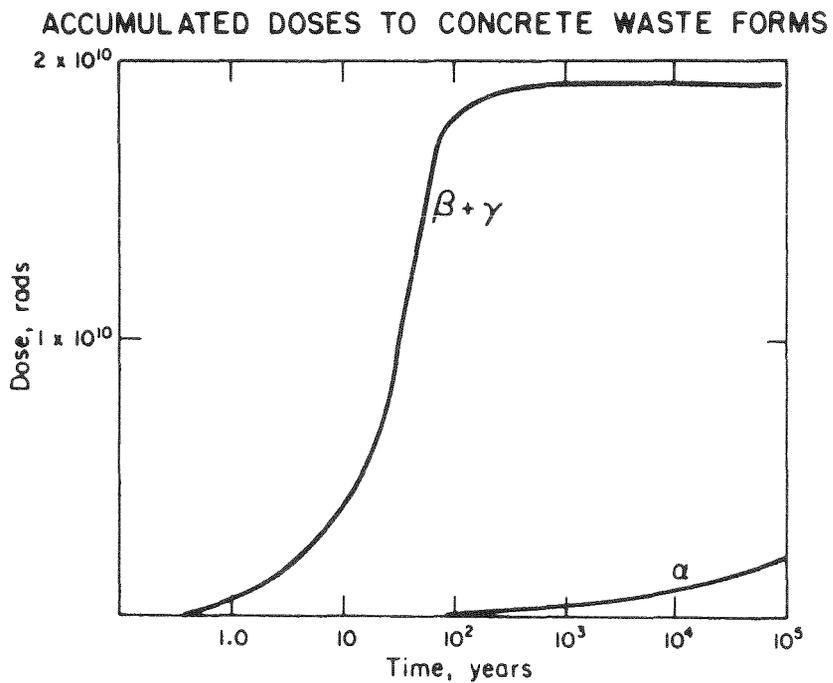


Abb. 6 Akkumulierung der Strahlendosis bei Zementblöcken, die Savannah-River-Abfall enthalten.

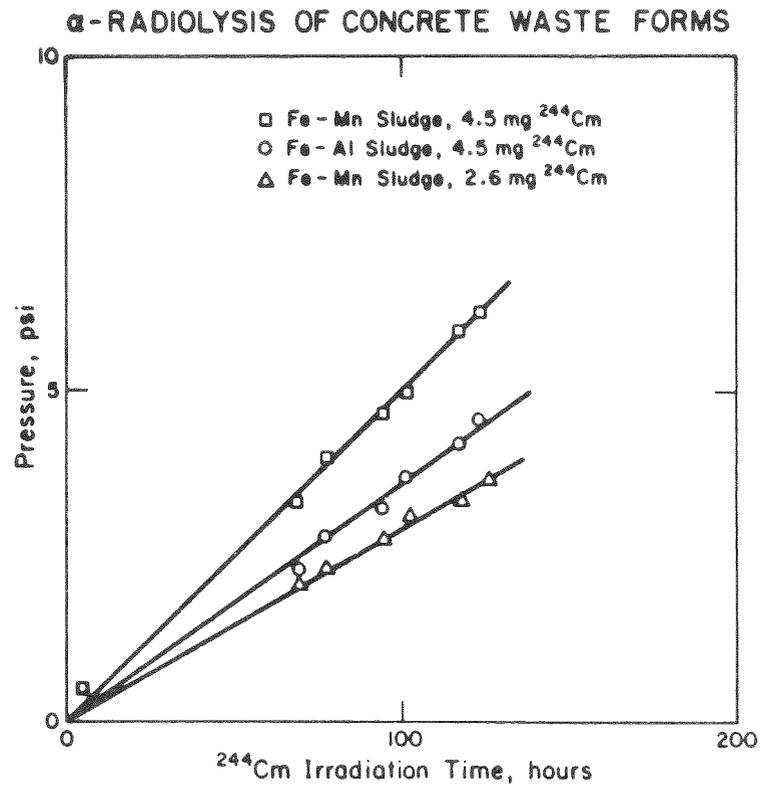


Abb. 7 α -Radiolyse von Zementproben, die simulierten Savannah-River-Abfall enthalten.

4.3. Brookhaven National Laboratory

BNL hat im Jahre 1976 ein Programm zur Bestimmung der Eigenschaften von radioaktiven Abfallprodukten und von Containern begonnen. Der Schwerpunkt bei den ersten Untersuchungen liegt bei den Abfallprodukten, die bei der Verfestigung von flüssigen Abfällen aus Kernkraftwerken entstehen. Untersucht werden verschiedene Fixierungsmaterialien: Portlandzement Typ II, Harnstoff-Formaldehyd, Bitumen, Tigerlock und Polyester.

Ältere Arbeitsgebiete sind die polymer-imprägnierten Zemente und die Fixierung von Tritiumwasser (Seite 9). Ferner wurden in Brookhaven einige Arbeiten über die in Savannah River lagernden Abfälle durchgeführt (15).

Polymer - imprägnierte Zemente

BNL hat große Erfahrungen auf dem Gebiet der polymerimprägnierten Zemente. Diese Materialien wurden ursprünglich als Konstruktionsmaterial entwickelt. Seit einiger Zeit wird, initiiert durch die großen Mengen an tritiumhaltigen Abwässern der Mound Laboratories, die Eignung von polymerimprägnierten Zementen zur Fixierung von tritiumhaltigem Wasser untersucht.

Es werden drei Arten von Polymerprodukten unterschieden(49):

- Polymer Impregnated Concrete (PIC)

Er wird hergestellt durch Imprägnieren eines abgebundenen Zementblockes mit einem geeigneten Monomeren, das anschließend polymerisiert wird. Wird der Zementblock getrocknet und evakuiert, so beträgt die Aufnahme von Monomeren (es kommen z.B. Methylmethacrylat, Styrol, Acrylnitril, t-Butylstyrol in Frage) etwa 6%. Die Polymerisation kann durch Bestrahlung, Erhitzen oder chemische Induzierung erfolgen. Bei einem Produkt, das mit normalem Zement hergestellt wurde, wird durch diese Behandlung die Druckfestigkeit von

350 kg/cm² auf 1400 kg/cm² gesteigert. Die Wasserabsorption wird um 99 % reduziert.

- Polymer Cement Concrete (PCC)

Dies ist die Bezeichnung von Produkten, bei denen das Monomere vor dem Erhärten mit dem Zementbrei gemischt wird. Hierbei sind die Ergebnisse bisher wenig überzeugend, weil organische Stoffe mit wässrigen Systemen nicht gut verträglich sind; es wird entweder die Polymerisation oder die Zementbildung gestört.

- Polymer Concrete (PC)

Hierunter versteht man Produkte, die als Beton aufgefaßt werden, bei dem ein Polymeres die Stelle des Zementes einnimmt.

Tritiumfixierung mittels Zirkonium

BNL hat mit der Untersuchung eines Fixierungsverfahrens für Tritium begonnen, das auf der Elektrolyse des Tritiumwassers zu HT beruht. Das HT wird anschließend an Sinter-Zirkonium addiert. In ersten Versuchen wurden festgestellt, daß der Grad der Absorptionsfähigkeit sehr stark von der Reinheit des Zirkoniums und von der Reinheit des HT abhängig ist. Geringe Spuren von Sauerstoff blockieren die Fixierungseigenschaften des Zirkoniums. Die Auslaugeigenschaften eines Zirkonium-HT-Produktes, das eine Hydridverbindung ist, sind selbst in natriumchloridhaltiger Lösung sehr gut. Zur Zeit wird eine Anlage im Labormaßstab gebaut; die Experimente mit dieser Anlage sollen Ende 1977 beginnen. Die Fixierung reinen Tritiums mit Zirkonium wird auch unter dem Hintergrund gesehen, daß damit eine Tritiumquelle für eine eventuelle spätere Verwendung in einem Fusionsreaktor zur Verfügung steht, denn durch Aufheizen läßt sich das Tritium relativ leicht entfernen. Arbeiten zur Verwendung der Zirkaloy-Brennelemente zur Konditionierung werden in BNL nicht durchgeführt (siehe auch S. 11).

4.4. Atlantic Richfield Hanford Company

In Hanford steht im wesentlichen die Behandlung folgender drei Abfall-Arten an:

1. Salzkuchen (im wesentlichen Natriumnitrat, $\sim 190 \times 10^6$ l),
2. Hochaktiver Schlamm ($\sim 40 \times 10^6$ l)
3. Durch Aktiniden kontaminierte Erde.

Ein wesentliches Ziel der Abfallbehandlung ist, den Waste in eine rückholbare Form zu bringen. Das kurzfristige Ziel besteht in der Umwandlung der jetzigen Waste-Arten in eine weniger mobile Form. Als Fixierungsmaterialien sind Tone in Kombination mit anderen Bindern und Glas untersucht worden.

Für die Fixierung der Salze wurde bei ARHCO ein Verfahren untersucht, das vom Einbau der Salze in das Kristallgitter bestimmter Silikate Gebrauch macht (50). Besonders geeignet dafür ist Cancrinit, der bei der Reaktion des Abfalls (in wässriger Lösung) mit Tonmineralien wie Kaolin oder Bentonit in Kristallen von etwa 0,5 mm Größe mit der ungefähren Zusammensetzung $2(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 0,52 \text{ NaNO}_3 \cdot 0,68 \text{ H}_2\text{O}$ entsteht. Für jedes gebildete Mol Cancrinit werden zwei Mol NaOH verbraucht. Die Auslaugraten des Cancrinites für Natrium oder Caesium betragen 10^{-7} bis 10^{-9} g/cm² · d, bezogen auf die BET-Oberfläche.

Für die praktische Durchführung der Reaktion mit Tonmineralien wurden drei Alternativen vorgeschlagen (51):

- "Rich Clay Process", d.h. Reaktion von Abfalllösung mit einem stöchiometrischen Überschuß an Tonmineral. Sein Vorteil ist die einfache Durchführung, nachteilig die mäßige Produktqualität infolge des im Überschuß vorhandenen Tonminerals.
- "Lean Clay Process", d.h. Reaktion von Abfalllösung mit Unterschluß an Tonmineral. Dabei entsteht relativ reiner Cancrinit in kleinen Kristallen; überschüssige Salze werden

in den Kreislauf zurückgeführt. Die Produktqualität kann verbessert werden durch Binden des Cancrinitis mittels Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Portland-Zement, Wasserglas + Zinkoxid oder Calciumoxid.

- "Clay Calcination Process", wobei fester oder flüssiger Abfall mit einem Tonmineral vermischt und bei 600 bis 1000°C zu Nephelin gebrannt wird. Auch dieser Prozeß ist verfahrenstechnisch relativ aufwendig:

Die Kalzinierung muß durch zweimalige Feuerung vorgenommen werden; es gibt dabei Staubprobleme. Das entstehende Produkt weist jedoch eine Reihe von Vorteilen auf. So gibt es keine NO_x -Radiolyse bei diesem Produkt; auch sind die Auslaugraten besser als für die Produkte aus den Tieftemperaturprozessen.

Die geplante Installation einer Prototypanlage zur Durchführung des Rich Clay-Processes ist durchgeführt worden; die Anlage ging jedoch nicht in Betrieb. Für Tonprodukte (Cancrinite) wurden Auslaugraten über ein Jahr Dauer gemessen. Dabei wurde keine Zerstörung der Matrix beobachtet. Probleme gab es jedoch bei einigen Produkten aus dem Rich Clay-Prozesses. So wurde gelegentlich ein Quellen des Tones in Wasser beobachtet.

5. Eigenschaften verschiedener Zementsorten

Im folgenden werden Aussagen zusammengestellt, die sich in der Literatur über die Verfestigung relevanten Eigenschaften verschiedener Zementsorten finden.

Portland-Zement

Dieser, als die gebräuchlichste Zementsorte, ist meistens gemeint, wenn von Zement die Rede ist.

Bei Portland-Zement wurde bei hohen Nitrat-Gehalten und nach langer Alterungszeit die höchste Festigkeit unter allen gängigen Zementsorten gefunden, während andere ein besseres Rückhaltevermögen für Radionuklide besitzen (52).

Die Auslaugung von Strontium sinkt sehr stark mit zunehmender Alterung des Zementblockes. Die Anwesenheit von größeren

Mengen Calciumnitrat beeinträchtigt die mechanische Festigkeit der Portlandzement-Produkte.

Portland-Zement wurde als geeignet zur Verfestigung von Fällschlammern gefunden, die zur Meeresversenkung vorgesehen sind (53).

Bei der Verfestigung von Phosphatschlammern bringt reiner Portland-Zement bessere Werte für Auslaugbarkeit, Härte und Volumenzunahme als Portland-Zement mit Zusatz von Sand. Ein Zusatz von geringen Mengen Wasserglas bewirkt eine starke Verringerung der Auslaugverluste (54).

Auch bei flüssigen Abfällen verschiedener Art bringt die Verfestigung mit Portland-Zement plus Wasserglas Vorteile gegenüber der mit reinem Portland-Zement, wobei allerdings wenig Einzelheiten mitgeteilt werden (55).

Wie bereits auf S. 18 erwähnt, wurden in Savannah River vier in den USA gebräuchliche Typen von Portland-Zement untersucht. Alle vier werden gegenüber Tonerde-Zement und Puzzolan-Zement als weniger geeignet eingestuft (45,56).

Eisenportland-Zement

Das Auslaugverhalten von mittels Eisenportland-Zement verfestigten simulierten Verdampferkonzentraten wurde gemessen (57).

Hochofen-Zement wird zur Verfestigung von Verdampferkonzentraten für die Ozeanversenkung wegen seiner chemischen Stabilität bevorzugt. Um eine Entmischung zu verhindern, wird dabei Schieferstaub (gemeint ist vielleicht Vermiculit) zugesetzt. Zur Verfestigung von Fällschlammern ist dagegen Portland-Zement günstiger(53).

Puzzolan-Zement, Traß-Zement

Ein Puzzolan-Zement und ein Eisen-Puzzolan-Zement wurden wegen ihrer aus der konventionellen Zementtechnologie bekannten Beständigkeit gegen aggressive Wässer zur Verfestigung von Spaltproduktlösungen ausgewählt (23).

Bei der Verfestigung von Fällschlammern werden gewissen Sorten Traß-ZementVorzüge gegenüber Portland-Zement zugeschrieben: höheres Aufnahmevermögen für Wasser, höhere Druckfestigkeit, bessere Auslaugbeständigkeit (45,58).

Tonerde-Zement

In den USA (Savannah River) wird ein aluminiumoxidreicher Zement (Handelsname "Lumnite") zur Verfestigung getrockneter Schlämme aus einer Wiederaufarbeitungsanlage wegen seiner schnellen Abbindezeit und seiner chemischen Widerstandsfähigkeit bevorzugt (59). Das Produkt besitzt eine höhere Druckfestigkeit und eine geringere Auslaugbarkeit für Strontium als Portland-Zement(45) Dieselbe Zementsorte wird auch für die Verfestigung konzentrierter Natriumnitrat-Lösungen verwendet (60).

Magnesia-Zement

Die Mischung von Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid wurde auf ihre Eignung zur Verfestigung von Phosphatschlammern untersucht, aber als ungünstig gefunden: die Erhärtung ist langsam und unregelmäßig, die Volumenzunahme groß (54).

6. Vorfixierungs- und Produkt-Nachbehandlungsschritte

6.1. Vorfixierung durch Umsetzung mit Tonmineralien

Über die Umwandlung von Radionukliden in unlösliche Silikate existiert eine umfangreiche Bibliographie (61). Die darin zusammengestellte Literatur betrifft drei Prozesse, durch welche Radionuklide, insbesondere Caesium und Strontium, in geeignete synthetische Mineralien eingebaut werden können:

- Hydrothermale Synthese

Beispiel: Aus CsOH , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:2:1 entsteht bei 90°C und atmosphärischem Druck innerhalb zwei Wochen Pollucit mit fest eingebautem Caesium.

- Gel-Prozeß

Aus Aluminiumhydroxid-Kieselsäure-Hydrogelen können in Gegenwart von Cs, Sr und anderen Ionen ebenfalls kristalline Substanzen bilden, deren Natur von der Temperatur und der Alkalikonzentration abhängt.

- "Clay Reaction Process"

Darunter wird die Bildung neuer Produkte durch Reaktion der zu fixierenden Ionen direkt mit geeigneten Tonmineralien verstanden, z.B. die Bildung von Pollucit aus Bentonit und Caesiumhydroxid.

Die Bibliographie umfaßt weiter Literatur über Fixierung durch Erhitzen und über die Kationenaustauschereigenschaften von Tonmineralien,

Die Umsetzung mit Tonmineralien ist besonders geeignet, die schädlichen Bestandteile radioaktiver Abfalllösungen unlöslich zu machen (50). So entsteht, wie erwähnt, durch Reaktion von Bentonit mit Caesiumhydroxid das Caesiummineral Pollucit, in dem die Caesiumionen chemisch fest gebunden sind (62). Bei anderen Ausgangsmaterialien und Abfallzusammensetzungen entstehen andere Endprodukte wie Zeolith, Sodalit, Cancrinit. So lassen sich Abfalllösungen, die NaOH, NaNO₃, NaNO₂ und NaAlO₂ enthalten, bei 30 bis 100°C mit Tonmineralien (vorzugsweise Kaolinit oder Bentonit, die bei 600°C für 48 Stunden entwässert wurden) in wenigen Stunden zu Cancrinit umsetzen, der die Ionen der Salzlösung in die Hohlräume seines Gitters einbaut und demgemäß eine sehr niedrige Auslaugbarkeit zeigt (63,64) (siehe auch S. 30).

6.2. Vorfixierung durch Absorption

Eine große Zahl von Naturprodukten besitzt Ionenaustauschereigenschaften und ist daher geeignet, in Lösung befindliche radioaktive Ionen direkt aufzunehmen und festzuhalten (65). Besonders hervorzuheben ist die Selektivität vieler Tonmineralien und Zeolithe für Caesium; andererseits soll Pyrolusit (natürliches MnO₂) ein wirksames Sorbens für Strontium sein.

Beim "Hydraulic Fracturing" enthält der Zementmörtel das Tonmineral Illit zur Rückhaltung von Caesium sowie Flugasche zur Verbesserung der Strontiumretention (18,42) (siehe S. 11).

Durch Zusatz von Mordenit, einem natürlichen Zeolith, zu einem Zementmörtel läßt sich die Auslaugrate für Caesium auf etwa den fünfzigsten Teil herabsetzen (66).

6.3. Polymer-Zement

Eine wesentliche Verbesserung der Zementeigenschaften läßt sich durch Polymerimprägnierung erreichen (siehe auch S.28).

Für die Herstellung eines polymer-imprägnierten Betons (67), der zu fixierende Schlämme enthält, werden die Verhältnisse Sand: Schotter = 1, (Sand + Schotter) : Zement = 3 und Schlämme: Zement = 0,8 eingehalten. Nach dem Abbinden wird der Zementblock bei 30 Torr und mindestens 150°C dehydriert. Die Imprägnierung mit Styrol oder Methylmethacrylat kann bei Unterdruck erfolgen und ist dann nach 15 Minuten zu 90 %, nach 2 1/2 Stunden vollständig erfolgt. Auch ohne Entlüftung beträgt der Imprägnierungsgrad nach 15 Minuten 80 %. Die Polymerisation erfolgt durch γ -Strahlen oder wird chemisch induziert. Das Produkt zeigt eine Erhöhung der Druckfestigkeit um bis zu 174 %. Bestrahlung auf $2,6 \cdot 10^8$ rad ruft keine Veränderung hervor. Die Auslaugung von Caesium (bei 95°C in 24 Stunden) sinkt gegenüber unbehandeltem Beton auf den zehnten Teil.

7. Auslaugverhalten von LAW,MAW-Fixierungsprodukten

Für Auslaugtests an Produkten, die bei der Verfestigung radioaktiver Abfälle entstehen, hat die IAEA eine Standardmethode vorgeschlagen (44). Sie sieht für Zementproben im wesentlichen folgendes Verfahren vor: Die Probe befindet sich in einem zylindrischen Probehälter von 5 cm Durchmesser und 5 cm Höhe; die offene Seite liegt nach oben und mindestens 5 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche. Das Verhältnis (Volumen der Auslaugflüssigkeit): (freiliegende Probeoberfläche) soll nicht größer als 10 cm sein. Die Zementprobe soll den Probehälter voll-

ständig füllen. Die Oberfläche soll mit einem Spatel geglättet werden, anschließend soll die Probe 28 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre abbinden. Wenn sich infolge Schrumpfung ein Spalt zwischen Probe und Behälter gebildet hat, dann soll dieser entweder mit einer wasserfesten und festhaftenden Substanz gefüllt werden, oder die Probe soll herausgenommen und an allen Oberflächen außer der für die Auslaugung vorgesehen mit einem wasserdichten Überzug versehen werden. Als Auslaugmittel dient destilliertes Wasser bei Raumtemperatur, das nicht gerührt wird. Die Auslaugflüssigkeit wird während der ersten Woche täglich gewechselt, wöchentlich während der folgenden acht Wochen, dann monatlich während der folgenden sechs Monate und schließlich zweimal im Jahr, solange erforderlich.

Gegen dieses Verfahren wird eingewendet, daß es zu niedrige Werte liefert, weil das Verhältnis Auslaugmittelvolumen: Probenoberfläche zu niedrig und der Probenwechsel zu selten ist (42).

Die Auslaugergebnisse können nach dem IAEA-Standard dargestellt werden, indem die differentielle Auslaugrate R_n gegen die Zeit t aufgetragen wird.

$$R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V) \cdot t_n} \quad (\text{cm} \cdot \text{d}^{-1})$$

a_n : Radioaktivität, die während der n-ten Periode ausgelaugt wird;

A_0 : Radioaktivität, die ursprünglich in der Probe vorhanden ist;

F : der Auslaugung ausgesetzte Probenoberfläche (cm^2);

V : Volumen der Probe (cm^3);

t_n : Dauer der Auslaugperiode in Tagen.

In manchen Fällen ergibt sich, wenn man $\frac{a_n}{A_0} / \frac{F}{V}$ gegen t aufträgt, eine gerade Linie. Dann folgt die Auslaugung den Diffusionsgesetzen und es läßt sich aus der Steigung m die-

ser Geraden ein Auslaugfaktor L berechnen:

$$L = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot v^2}{4 F^2} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$$

Diese Diffusionsgleichung läßt sich erweitern auf die Fälle, daß die Auflösungsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist und daß die Wanderungsgeschwindigkeit durch die Oberfläche proportional der Konzentrationsdifferenz zwischen Oberfläche und Umgebung ist. Ferner kann es erforderlich sein, den radioaktiven Zerfall zu berücksichtigen (40,41).

Weitere Verfahren zur Prüfung der Auslaugbarkeit bei verschiedenen Verfestigungsmitteln und zur Darstellung der Ergebnisse sind in einem Übersichtsartikel zusammengestellt worden (68).

Ein anderes viel verwendetes Maß für die Auslaugbarkeit ist die Auslaugrate in $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$. Eine solche Angabe ist jedoch mehrdeutig; die folgenden Definitionen, von denen die letztgenannte die gebräuchlichste ist, sind möglich:

Gramm ausgelaugte Substanz

Fläche · Zeit

Ausgelaugte Aktivität

Gesamtaktivität · Fläche · Zeit
Gramm Abfall

Ausgelaugte Aktivität

Gesamtaktivität · Fläche · Zeit
Gramm Feststoff

In jedem Falle würden sich andere Zahlenwerte ergeben. Aus diesem Grunde ist die im IAEA-Standardverfahren vorgeschlagene Auslaugrate vorzuziehen, die sich auch wie folgt schreiben läßt:

Ausgelaugte Aktivität

Gesamtaktivität · Fläche · Zeit
Volumen des Feststoffs

In vielen der bisher zitierten Arbeiten werden die Resultate von Auslaugversuchen einfach als ausgelaugter Anteil der Gesamtaktivität unter den jeweiligen Versuchsbedingungen angegeben. Ein Vergleich der Auslaugergebnisse verschiedener Autoren ist unter den beschriebenen Umständen praktisch unmöglich.

Bei Auslaugversuchen unter statischen und dynamischen Bedingungen wurde gefunden, daß Traß-Zement eine geringere Auslaugung hat als Portland-Zement. Die Auslaugrate für Cs ist relativ hoch, die für Sr und Nb bewegt sich in mittleren Größenordnungen; sehr niedrig ist sie für Ru (58).

In einer anderen Untersuchung hatte unter verschiedenen Zement-sorten Traß-Zement die niedrigste Auslaugung für Cs, Portland-Zement für Sr. Die Auslaugung von Strontium aus Portland-Zement Proben sank sehr stark mit der Alterungszeit und war nach einem Jahr nicht mehr meßbar (52).

Die Auslaugrate von Produkten, die durch Verfestigung von Eisenhydroxid- und Phosphatschlämmen mit Zement in verschiedenen Verhältnissen, teilweise unter Zusatz von Sägemehl, erhalten wurden, wurde gemessen und lag nach 91 Tagen in der Größenordnung von $10^{-5}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$ (20). In Eisenportland-Zement wurden Modelllösungen, die NaNO_3 oder NaCl enthielten, verfestigt. Bei Auslaugversuchen zeigte sich, daß Co und Sr mit Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung $10^{-8}(\text{cm}^2, \text{d}^{-1})$ sehr fest gebunden werden, während die Diffusionskoeffizienten von Cs, NaCl und NaNO_3 in derselben Größenordnung liegen wie in wäßriger Lösung (57).

Bei der Verfestigung borsäurehaltiger Abfalllösungen ist die Erhärtung stark beeinträchtigt; jedoch wird nur das Auslaugverhalten von Cs, kaum jedoch das von Co und Sr verschlechtert (69).

In Japan wurde eine Reihe von Auslaugversuchen an Zementproben im Hinblick auf die vorgesehene Meeresversenkung vorgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß sich die Auslaugbarkeit von Caesium durch Wahl einer geeigneten Zementsorte (Portland-Zement oder Hochofen-Zement), Verringerung des Wasser/Zement-Verhältnisses und der Salzkonzentration und einen Zusatz von Zeolith herabsetzen läßt; ferner spielt die Abbindezeit eine Rolle (70,71). Die Auslaugbarkeit von Kobalt hängt dagegen wenig von der Zusammensetzung der Zementprobe ab(72). Bei beiden Nukliden ist die Auslaugbarkeit direkt proportional dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis (73).

Diffusionskoeffizienten für Cs wurden zwischen $2,7 \cdot 10^{-8}$ und $8,3 \cdot 10^{-7}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$), je nach Art der verfestigten Salzlösung, gefunden. Vermiculit und Glauconit besitzen eine hohe selektive Austauschbarkeit für Cs (74).

An Tonerdezement, in dem 29,8 Gew. % NaNO_3 verfestigt waren, wurde nach 7 Tagen eine Auslaugrate für Natriumnitrat von 0,08 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) gemessen. Eine Bestrahlung auf 10^9 rad verursachte keine Veränderung von Auslaugverhalten und Druckfestigkeit (60), vgl. aber S. 21 .

Auf die umfangreichen Auslaugversuche, die in Oak Ridge (S. 13) und Savannah River (S.18) durchgeführt wurden, sei hier noch einmal hingewiesen.

8. Literatur

- 1 "Treatment of Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste Concentrates",
Technical Reports Series No. 82, IAEA, Wien 1968
- 2 R. H. BURNS,
Atomic Energy Review 9 , 547 (1971)
- 3 ERDA-76-43 (1976), Bd. 2, S. 12.13 bis 12.21
- 4 VITRO CORPORATION OF AMERICA, KLX-1377 (1952)
- 5 J. A. KAUFMAN, N.B. GARDEN,
UCRL-8684 (1959)
- 6 J.M. WHITE, G. LAHAIE,
AECL-1085 (1960)
- 7 L.A. EMELITY, C.W. CHRISTENSON, E.B. FOWLER,
LA-3150-MS (1965)
- 8 C.W. CHRISTENSON, L.A. EMELITY,
J. Water poll. Control Fed. 42, 1343 (1970)
- 9 V.V. KULICHENKO, F.S. DUKHOVICH, O.I. VOLKOVA,
M.V. BOYARINOVA, I.A. SOBOLEV, L.M. KHOMCHIK,
YU. M. BAZHENOV, in
Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-
Level Radioactive Wastes, Proceedings of a Symposium,
Vienna 1965, IAEA, Wien 1966, S. 779
(dt. Übersetzung: KFK-tr-490)
- 10 S. IWAI, Y. INOUE, Y. TERASIMA, I. AOYAMA,
Hoken Butsuri 1 (1), 12 (1966)
(engl. Übersetzung: NSJ-Tr-113)
- 11 J. POMAROLA, P. FELIERS, G. TESTEMALE, in
Management of Low- and Intermediate Level Wastes,
Proceedings of a Symposium, Aix-en-Provence 1970,
IAEA, Wien 1970, S. 537

- 12 K. M. NESET, J.E. LUNDBY, P. O. NIELSEN,
ebenda, S. 45
- 13 W. BÄHR, W. HEMPELMANN, H. KRAUSE, O. NENTWICH,
ebenda, S. 461.
- 14 T. JAEGER, Der Bauingenieur 35, 27 (1960)
- 15 P. COLOMBO, R. NEILSON, Jr., BNL-21571 (1976)
- 16 J. KNIEPER, H. PRINTZ, P.F. SAUERMAN, K. MAY,
AED-Conf-76-280-027 (1976)
- 17 H. AIKAWA, K. KATO, Y. WADACHI,
Jap. P. 1974-34880 /B/
- 18 W. de LAGUNA, T. TAMURA, H. O. WEEREN, E. G. STRUXNESS,
M. C. McCLAIN, R. C. SEXTON,
ORNL-4259 (1968)
- 19 G. BRANCA, P. D'ELIA, L. MENDIA,
RT/PROT (63) 2 (1963)
- 20 A.J. SMITH, AERE M. 2223 (1969)
- 21 J. NAPRAVNIK, M. VERNER,
UJV-2097 (1968), (dt. Übersetzung: KFK-tr-331)
- 22 R.R. HOLCOMB, ORNL-2899 (1960)
- 23 E. LAZZARINI, G. TOGNON,
Energia nucleare 10, 117 (19 63)
- 24 NUREG-0043 (1976)
- 25 J.R. BERRETH, H.S. COLE, E.G. SAMSEL, L.C. LEWIS,
ICP-1089 (1976)
- 26 S.V. RIBNIKAR, J.D. PUPEZIN, in Proc. of the 13 th AEC
Air Clearing Conference, San Francisco, 12-15. August 1974,
CONF-740807 (1975), S. 929.

- 27 J. A. FRANZ, L.L.BURGER, BNWL-B-430 (1975)
- 28 L.L. BURGER, J.L. RYAN, BNWL-1807 (1973)
- 29 T. B. RHINEHAMMER, P. H. LAMBERGER, WASH-1269 (1973)
- 30 J.A. FRANZ, L.L. BURGER, BNWL-B-430 SUP I (1976)
- 31 P. COLOMBO, R. NEILSON, Jr., M. STEINBERG, BNL-20898 (1975)
- 32 L. A. EMELITY, C. W. CHRISTENSON, J.J. WANNER, in Tritium, ed. by A. A. MOGHISSI and M.W. CARTER, Messenger Graphics, Phoenix, Arizona 1973.
- 33 R. D. SCHEELE, L.L. BURGER, BNWL-2083 (1976)
- 34 A. M. PLATT, BNWL-1952 (1975), S. 36-37
- 35 A. M. PLATT, BNWL-1978 (1976), S. 28-30
- 36 A. M. PLATT, BNWL-2029 (1976), Abschnitt 3.0.
- 37 BNL-20421 (1975), S. 23-24
- 38 R. KÖSTER, unveröffentlichter Reisebericht (1977)
- 39 H. O. WEEREN, ORNL-TM-5209 (1976)
- 40 H. W. GODBEE, D.S. JOY, ORNL-TM-4333 (1974)
- 41 W.W. DOERR, R. FILIBA, M. WANG, ORNL/MIT-194 (1974)
- 42 J. G. MOORE, H. W. GODBEE, A. H. KIBBEY, D. S. JOY, ORNL-4962 (1975)
- 43 J. G. MOORE, ORNL-5142 (1976)
- 44 E. D. HESPE,
Atomic Energy Review 9, 195 (1971)
- 45 J.A. STONE, DP-1448 (1977)
- 46 M.J. PLODINEC, DP-1444 (1977)
- 47 J.A. STONE, P.D. d'ENTREMONT, DP-1404 (1976)
- 48 R. M. WALLACE, J. A. KELLEY, DP-1400 (1976)

- 49 M. STEINBERG
BNL-17978 (1973)
- 50 G. S. BARNEY, in High-level Radioactive Waste
Management (M. H. CAMPBELL, editor), Advances in Chemistry
Series 153 (1976), S. 108.
- 51 C. H. DELEGARD, G.S. BARNEY, ARH-ST-124 (1975)
- 52 L. SCHEIJBALOVA, J. NOVOTNY,
UJV-1609 (1966), (dt. Übersetzung: KFK-tr-260)
- 53 H. KIKUKAWA, J. MURATA, S. OHTSUKA,
Semento Konkurito, Nr. 284, S. 26 (1970).
Referiert in Nuclear Science Abstracts 25 (1971),
Referat Nr. 54979
- 54 R. BONNIAUD, P. COHEN,
Energie nucléaire 2, 22 (1960)
- 55 H. W. HEACOCK, J.W. RICHES, ASME Paper 74-WA/NE-9 (1974)
- 56 J.A. STONE, DP-MS-74-69 (1975)
- 57 W. KÖRNER, SZS-140 (1972), S. 24-36
- 58 YU. M. BUTT, V.V. TIMASHEV, L.A. KUTSENKO,
I. E. KOZLOVA, A. V. GORDIEVSKII,
Atomnaya Energiya 17, 124 (1964), (engl. Übersetzung:
Soviet Atomic Energy 16/17, 832 (1964))
- 59 BNL-18731 (1974)
- 60 BNL-18830 (1974)
- 61 L.E. BROWNELL, C. H. KINDLE, T. L. THEIS,
ARH-2731 (Rev.) (1973)
- 62 G. S. BARNEY, ARH-SA-218 (1975)
- 63 G. S. BARNEY, ARH-SA-174 (1974)

- 64 G. S. BARNEY, L. E. BROWNELL, DT-PS 2.514.394
- 65 "Use of Local Minerals in the Treatment of Radioactive Waste", Technical Reports Series No. 136, IAEA, Wien 1972
- 66 A. M. PLATT, BNWL-434 (1967)
- 67 A. DONATO,
RT/PROT (75)9(1975) , (deutsche Übersetzung: KFK-tr-466)
- 68 J. E. MENDEL, BNWL-1765 (1973)
- 69 J. H. LEONARD, K.A. GABLIN,
ASME Paper 74-WA/NE-8 (1974)
- 70 S. EMURA, H. MATSUZURU, I. HISA, S. SEKI
JAERI-M-5779 (1974)
- 71 H. MATSUZURU, Y. WADACHI, A. ITO,
JAERI-M-6749 (1976).
- 72 H. MATSUZURU, I. HISA, K. OUCHI, N. MORIYAMA,
Y. WADACHI, JAERI-M-6361 (1976)
- 73 H. MATSUZURU, I. HISA, K. OUCHI, N. MORIYAMA,
Y. WADACHI, JAERI-M-6457 (1976)
- 74 Y. TERASHIMA
J. At. Energy Society Japan
15 (1), 52 (1973)