

KfK 2765
Januar 1979

KfK / Eurochemic- Zusammenarbeitsprogramm

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

S. Kowa
Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2765

PWA Nr. 98/78, 99/78, 100/78

KfK/Eurochemic-Zusammenarbeitsprogramm

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

S. Kowa

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

KfK/Eurochemic - Zusammenarbeitsprogramm

Zusammenfassung:

Dieser Bericht gibt einen Überblick über die im Rahmen des KfK/Eurochemic-Zusammenarbeitsvertrages durchgeführten F + E -Arbeiten zur Verfestigung mittelaktiver Abfallkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit Bitumen. Außerdem wird zusammenfassend die inaktive und aktive Testphase der Eurobitum/Eurostorage-Anlage beschrieben.

Abfallkonzentrate enthalten Chemikalien, die bei 160 - 200°C - das ist der Arbeitsbereich des Bituminierungsprozesses - mit dem Bitumen exotherm reagieren können. Ihr Verhalten in Gegenwart von Bitumen wurde mit der Differentialthermoanalyse genauer untersucht.

Unter statischen und dynamischen Bedingungen wurden mit Bitumen/Abfall-Produkten Auslaugversuche mit destilliertem Wasser durchgeführt. Die Auslaugraten wurden berechnet und diskutiert.

Die Eurobitum-Eurostorage-Anlage wird beschrieben. Während der Inbetriebnahme traten technische Schwierigkeiten auf, deren Beseitigung erläutert wird.

KfK/Eurochemic - Cooperation Program

Description of the R + D-work and the inactive and active test period of the Eurobitum/Eurostorage facility.

Conclusion:

This report gives a survey over the R + D-work, regarding the solidification of medium level waste concentrates from the reprocessing of spent fuels in bitumen. It describes the inactive and active test period of the Eurobitum/Eurostorage facility at Eurochemic, related to the KfK/Eurochemic cooperation program.

It is known, that special components of radioactive concentrates can lead to an exothermic reaction with bitumen in the temperature range of 160 - 200°C (working temperature of the bituminization).

To investigate the influence of this special components, differential thermal analyses were carried out and calculated.

The leaching behaviour of bitumen/waste mixture under static and dynamic conditions was investigated. The leaching rates had been calculated and discussed.

The Eurobitum/Eurostorage facility and the difficulties during the inactive and active start-up period are described and discussed in detail.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität von
Bitumen/Salzprodukten

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Theoretische Grundlagen zur DTA
3. Versuchsanordnung
 - 3.1 Apparatur
 - 3.2 Probenherstellung
 - 3.2.1 Zusammensetzung der Bitumenprodukte
 - 3.2.2 Auswahl der möglichen Testsubstanzen und Präparation
4. Erzielte Ergebnisse.
5. Zusammenfassung



1. Einleitung

Ziel dieser Untersuchungen war es, mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) Aussagen darüber zu machen, inwieweit bestimmte Inhaltsstoffe der hier betrachteten radioaktiven Konzentrate den Einbettungsprozeß in Bitumen im Arbeitsbereich von 160°C bis 200°C stören können. Die Auswahl der als störende Inhaltsstoffe in Frage kommenden Substanzen basiert auf bereits vorliegenden Ergebnissen anderer Untersuchungen /1/. Zum besseren Verständnis der DTA geht der Beschreibung der Versuchsdurchführung eine allgemeine Darstellung der differentialthermoanalytischen Methode voraus.

2. Theoretische Grundlagen zur DTA /2,3/

Das Grundprinzip der DTA ist es, durch Messung von Thermospannungsdifferenzen (ΔU), und damit Temperaturdifferenzen (ΔT) endotherme oder exotherme Reaktionen von Stoffen bzw. Stoffgemischen bei einer Wärmebehandlung zu ermitteln. Dabei werden eine Inertsubstanz (A) und eine Probesubstanz (B), ausgehend von einer bestimmten Anfangstemperatur t_{A0} und t_{B0} , nach einer vorwählbaren Temperatur-Zeitfunktion erhitzt. Die Messung von ΔT bzw. ΔU erfolgt über in der Probe und Inertsubstanz befindliche Thermoelemente, die so gegeneinander geschaltet sind, daß bei einer Temperaturänderung in B, d.h. $T_B \neq T_A$, ΔU bzw. $\Delta T \neq 0$ wird; dieses ΔU -Signal wird über einen Verstärker an einen Schreiber gegeben und in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen als $-\Delta T = f(t)$.

Unter der Voraussetzung, daß A keine thermische Umwandlungen während der Wärmebehandlung erleidet, gilt:

$$\Delta T = 0 = T_B - T_A \text{ wenn } T_A = T_B$$

und damit $\Delta U = 0 = U_B - U_A$

Keine Registrierung auf dem Schreiber, Basislinie konstant.

Bei einer endothermen Reaktion in der Probe gilt:

$$\Delta T < 0 \quad \text{wenn } T_B < T_A$$

Für eine exotherme Reaktion gilt:

$$\Delta T > 0 \quad \text{wenn } T_B > T_A$$

Der Schreiber registriert einen Ausschlag nach rechts oder links.

Die oben genannten Formeln stellen die einfachste mathematische Formulierung für die DTA dar. Die DTA ist jedoch eine Methode, die von einer Vielzahl von Variablen abhängt. Im 1. Absatz sind bereits drei das Ergebnis einer DTA beeinflussenden Parameter aufgeführt.

- Anfangstemperatur t_{A0}, t_{B0}
- Aufheizgeschwindigkeit $f_A(t), f_B(t)$
- Art der Inert- bzw. Vergleichssubstanz

Nach DEEG ist die DTA im allgemeinen Fall eine Funktion von 16 Variablen /2,3/. Die wesentlichen davon sind:

- Wärmeleitfähigkeit der Versuchskörper
- Temperaturleitfähigkeit
- Dichte der Versuchskörper
- Konzentration reagierender Substanz in der Probe
(bezogen auf Volumeneinheit)
- Wärmeströmung stattfindender Reaktionen
- Geometrie der Versuchskörper
- Anordnung der Thermoelemente
- Zeit

Eine mathematische Formulierung ist mit diesen genannten Variablen möglich. Die oben genannten Parameter zeigen, daß es sich bei der DTA um ein Wärmeleitungsproblem handelt. Dieses läßt sich mit der Kontinuitätsgleichung und einem Fourierschen Ansatz mit temperaturabhängigen Charakteristika darstellen. Aus diesen Gleichungen ergibt sich die Differentialgleichung der Wärmeleitung. Aufbauend auf diesen Grundgleichungen ist man in der Lage, mit Hilfe der genannten Parameter eine rechnerische Theorie der DTA aufzustellen.

Neben diesen mathematisch erfaßbaren Parametern sind jedoch eine Vielzahl anderer DTA-beeinflussender Komponenten zu berücksichtigen, wie z.B.

- die Verteilung der Probe in der Probehaltung (Tiegel)
(Verminderung der Differenz der Wärmekapazitäten und leitfähigkeiten von Proben und Inertsubstanz)

- Teilchengröße und Packungsdichte der Probe
- Material der Probenhalterung
- Einfluß der Ofenatmosphäre, etc. /3/

Der Einfluß der Verteilung der Probe in der Probenhalterung soll hier an Hand von reinem Bitumen Mexphalt 10/20 gezeigt werden. Um den Einfluß der Wärmeleitfähigkeit der Probesubstanz auf die DTA-Kurve zu korrigieren und die Differenzen der Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten von Probe- und Inertsubstanz zu vermindern, wird häufig zur Untersuchung nicht die reine Substanz sondern eine Mischung mit einer größeren Menge Inertsubstanz verwendet. Man spricht von einer Verdünnung der Probe. Da bei der klassischen DTA-Anordnung mit der Thermoelementlötstelle in der Probemitte (Abb. I-1a) hauptsächlich die in der Umgebung des Thermoelementes befindlichen Anteile der Probe zum DTA-Effekt beitragen, können weiter entfernte Gebiete der Probe durch Inertsubstanz ersetzt werden. Die resultierende (Sandwich-) Anordnung) (Abb. I-1b) lieferte trotz erheblich verminderter Probemenge nur einen unwesentlich abgeschwächten DTA-Effekt, ergibt also eine relative Empfindlichkeitssteigerung (s. Diagramm I-1 und I-2). Es ist ersichtlich, daß sich bei der Differentialthermoanalyse um eine sehr komplexe Bestimmungsmethode handelt, deren Hauptschwierigkeit in der genauen Erfassung der beeinflussenden chemisch und physikalischen Parameter, und in der Interpretation der Versuchsergebnisse liegt.

3. Versuchsanordnung

3.1 Benutzte Apparatur

Zur Untersuchung der Proben wurde das DTA-Gerät Typ 404P der Firma Netzsch, Selb (Bayern), herangezogen. Das Gerät besteht aus drei Grundeinheiten

- dem Ofenstativ mit Kanthalbandofen und Meßkopf
- der sogenannten Leistungseinheit
- dem Auswerteteil mit Verstärkereinheiten und Schreiber.

Der Meßkopf ist mit Thermoelementen Pt-Pt-Rh, 0.3 mm \varnothing bestückt. Die genaue Beschreibung und Funktionsweise des Gerätes ist der Literatur zu entnehmen /4,5/.

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Zusammensetzung der Bitumenprodukte

Als Ausgangsprodukte dienten Bitumenprodukte der Versuche VM1 und VM2, die auf dem Vierwellenextruder VDS-V83 der Eurobitumenanlage hergestellt wurden /6/.

Die beiden Produkte unterscheiden sich in ihrem Gehalt an organischen Bestandteilen.

Produkt A (VM1/F9/PIII)

Gew% Bitumen Mexphalt 10/20	52,70%
Gew% Salze	45,20% +)
Gew% H ₂ O	2,10%
+)	davon sind
	98,2% NaNO ₃
	1,5% NaNO ₂
	0,3% TiO ₂ , NaF, NaCl, Tegiloxan 350 (Antischaummittel)

Produkt B (VM2/F4/PIII)

Gew% Bitumen Mexphalt 10/20	48,90%
Gew% Salz	50,75% +)
Gew% H ₂ O	0,35%
+)	davon sind
	87,90% NaNO ₃
	0,02% NaNO ₂
	0,25% unlösliche Bestandteile
	11,83% Bestandteile wie Na-Zitrat, Na-Oxalat, Waschmittel und Waschmittelbeimengungen, Anti- schaummittel.

3.2.2 Auswahl der Testsubstanzen und Präparation

Als Testsubstanzen dienten überwiegend Komponenten, die häufig in Dekontaminationsmitteln auftreten und von denen bereits aus vorausgegangenen Untersuchungen weitgehendst bekannt ist, daß sie eventuell störenden Einfluß auf den Bituminierungsprozeß haben könnten.

Es waren dies die Substanzen:

NH₄NO₃, HCOONa, MnO₂, KMnO₄, Na-Zitrat, Na-Oxalat, Na-Tartrat and Al(OH)₃.

Die genannten Regenzien wurden in destilliertem Wasser gelöst bzw. aufgeschlemmt (Al(OH)₃), die Lösungen anschließend auf den pH-Bereich 8-10 eingestellt und bis zur Trockene bei 90-100°C eingeeengt.

Die Bitumenprodukte wurden bei -25°C im Gefrierschrank stark abgekühlt und durch mehrere Zerkleinerungsschritte in der Reibschale pulverisiert.

Danach wurden die getrockneten Salze mit dem Bitumenpulver homogen vermischt und in den DTA-Tiegel übergeführt. Tabelle I-1 zeigt die Daten für die Herstellung der zu untersuchenden Proben (Basisprodukt und Testsubstanz).

Die folgenden Angaben für das Meßgerät beziehen sich auf alle Messungen:

verwendetes Tiegelmaterial	Al ₂ O ₃ (Sinterkorund)
Gasatmosphäre	Luft
Trägergasdurchsatz	4,5 l/h
Thermoelement	Pt-Rh-Pt 10% Ø 0,3 mm
Aufheizgeschwindigkeit	10°C/min
Meßbereich DTA	0,5 mV
Versuchsendtemperatur	600°C
Papiervorschub	120 mm/h
Anfahrspannung	60 V

4. Erzielte Ergebnisse

Wie bereits aus Tabelle I-1 zu sehen ist, wurden für alle Tests eine Konzentration an Testsubstanz von 3,0-4,0 Gew% im Endprodukt gewählt.

Die eventuell zu erwartenden exothermen Reaktionen im Arbeitstemperaturbereich der Bituminierung - 160°C - 200°C - traten bei keiner der Testsubstanzen auf.

Lediglich bei den Proben mit NH₄NO₃, KMnO₄ und Na-tartrat war unterhalb 300°C eine exotherme Reaktion (275°C) bzw. eine beginnende exotherme Reaktion (230-240°C) dem DTA-Diagramm zu entnehmen. Die anderen Testprodukte verhielten sich wie die Ausgangsbitumenprodukte A (VM1) und B (VM2); siehe Diagramme I-3 - I-10.

5. Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Differentialthermoanalyse von den erwähnten Parametern, stellt die DTA eine geeignete Methode dar, das Verhalten radioaktiver Konzentrate beim Bituminierungsprozeß im Hinblick auf zu erwartende Störungen zu untersuchen. Sie ist eine Eingangsuntersuchung im Bezug auf die Konzentrate. Ihre Aussagen können aber

nur dann voll genutzt werden, wenn die Möglichkeit besteht, solche Konzentrate einer Vorbehandlung zur Beseitigung störender Bestandteile zuzuführen, bei denen nach Ausweis der DTA Prozeßstörungen zu erwarten sind.

Literatur

/1/ W. Kluger

"Über die Brenneigenschaften von Bitumen/Salz-Gemischen
mit hohen Anteilen an Nitraten. (unveröffentlicht) 1971

/2/ E. Deeg

"Grundlagen zur theoretischen Behandlung der Differentialthermo-
analyse. Folgerungen für die Praxis"
Ber. Deutsch-Keram. Gesellschaft 33, No. 10/321-329 /1956/

/3/ D. Schultze

"Die Differentialthermoanalyse"
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße /1969/

/4/ Betriebsanleitung Netzsch Gerätebau

Gerät Typ 404P

/5/ S. Kowa

"General description and operation manual of the differential
thermo analysis (DTA) and evolved gas analysis (EGA) equipment"
(unveröffentlicht) 1976

/6/ S. Kowa; W. Hild

Herstellung von Bitumen/Salzprodukten auf Vierwellenextruder
VDS-V83 (unveröffentlicht) 1976

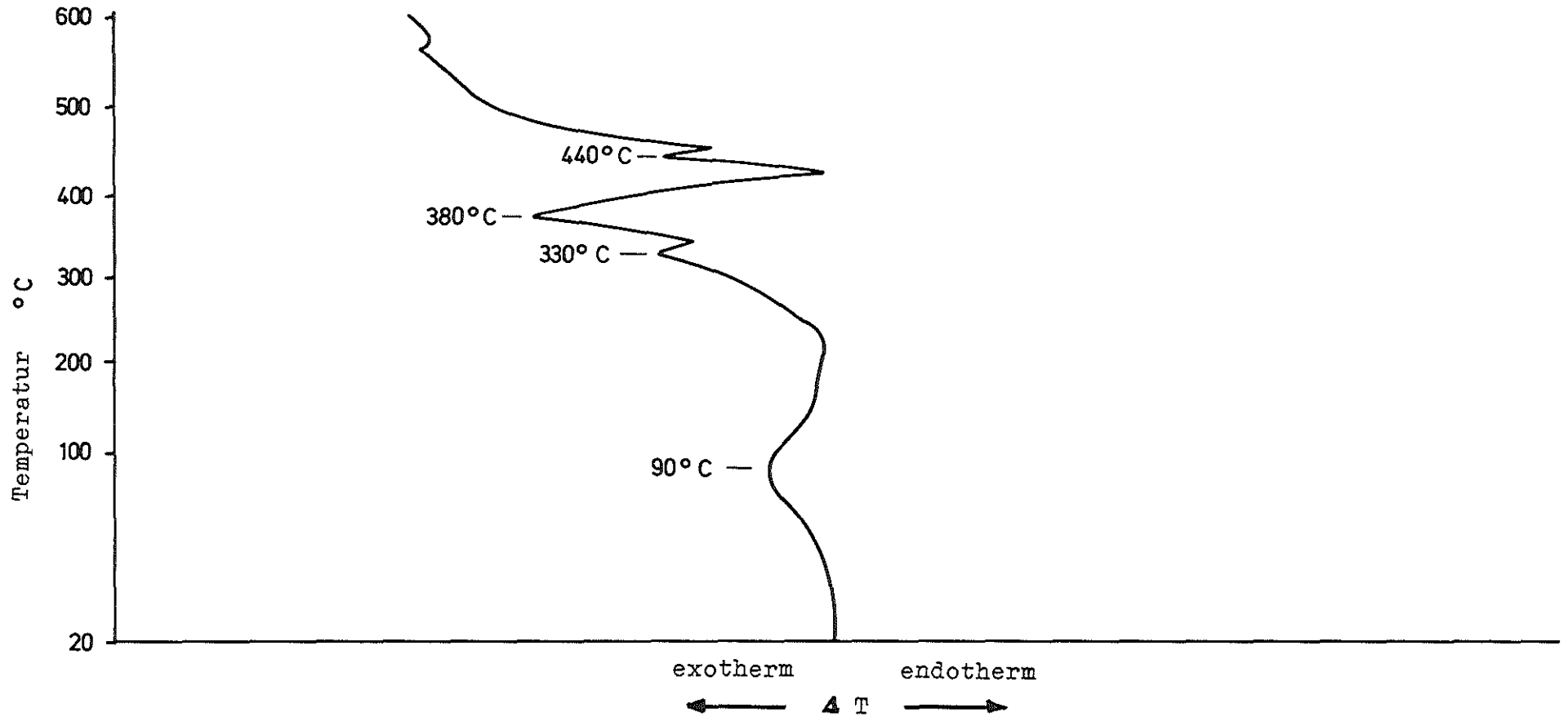


Diagramm I-1: Mexphalt 10/20 - klassische Probenanordnung

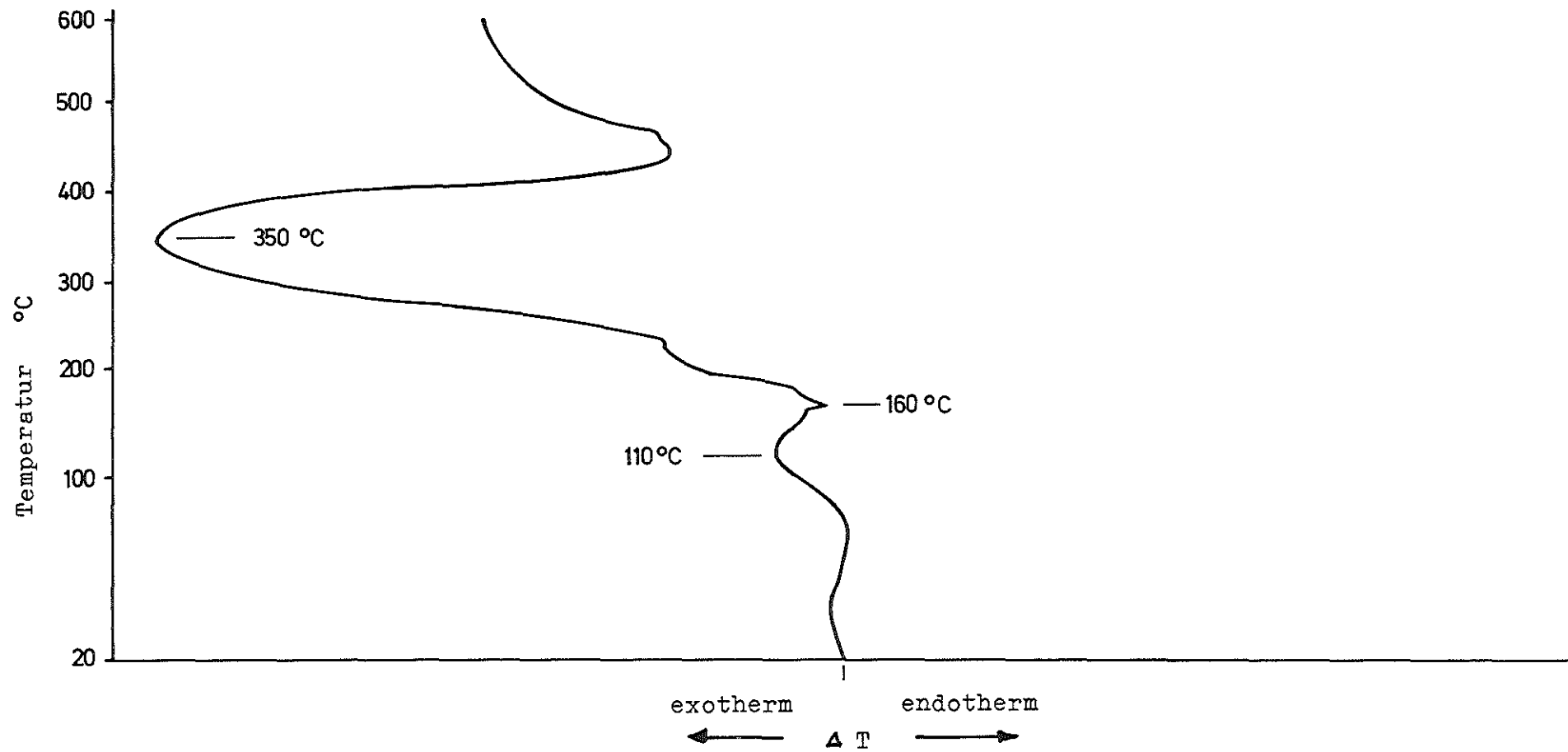


Diagramm I-2: Mexphalt 10/20 - Sandwich Anordnung

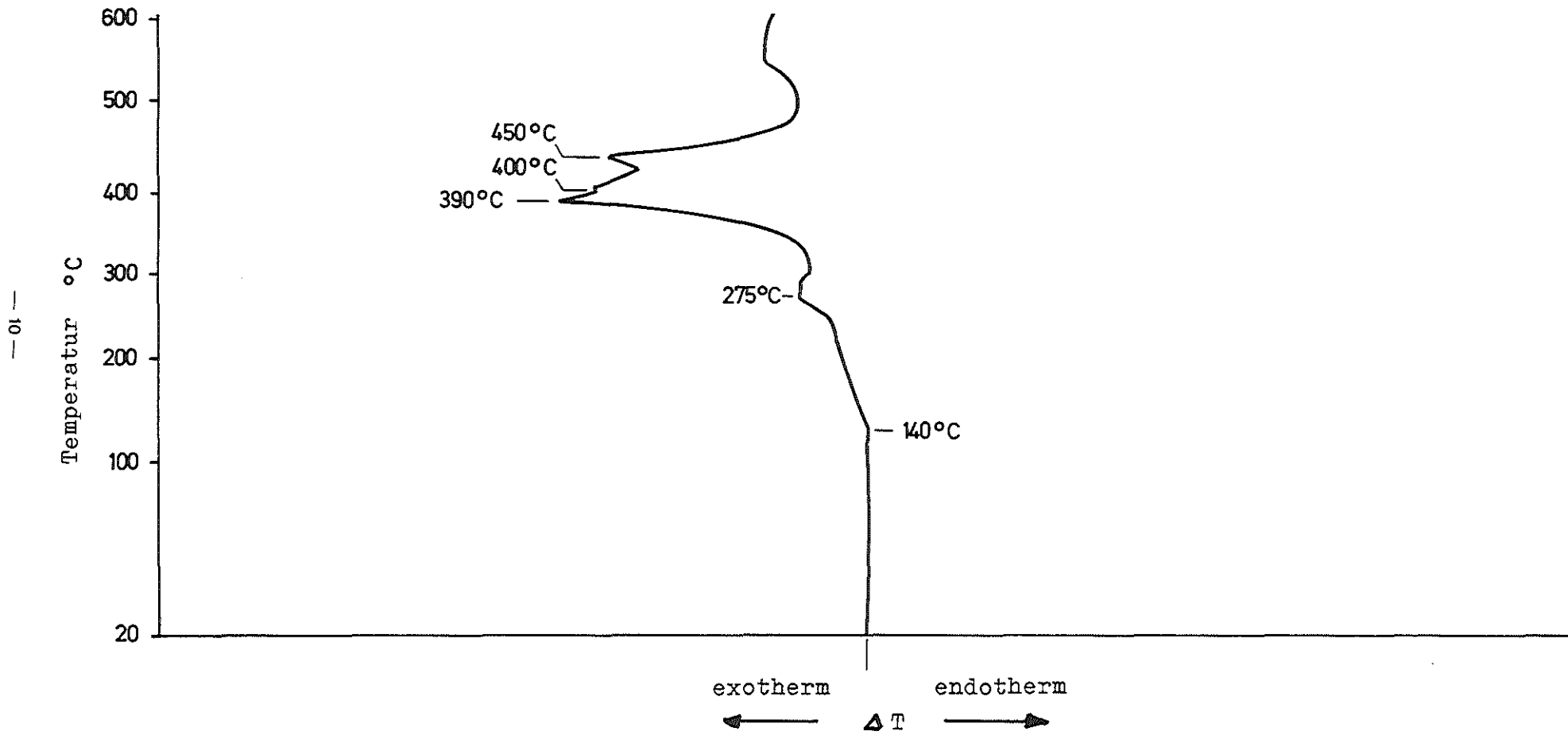


Diagramm I-3: Basisprodukt A mit 3.28 Gew.% Ammoniumnitrat

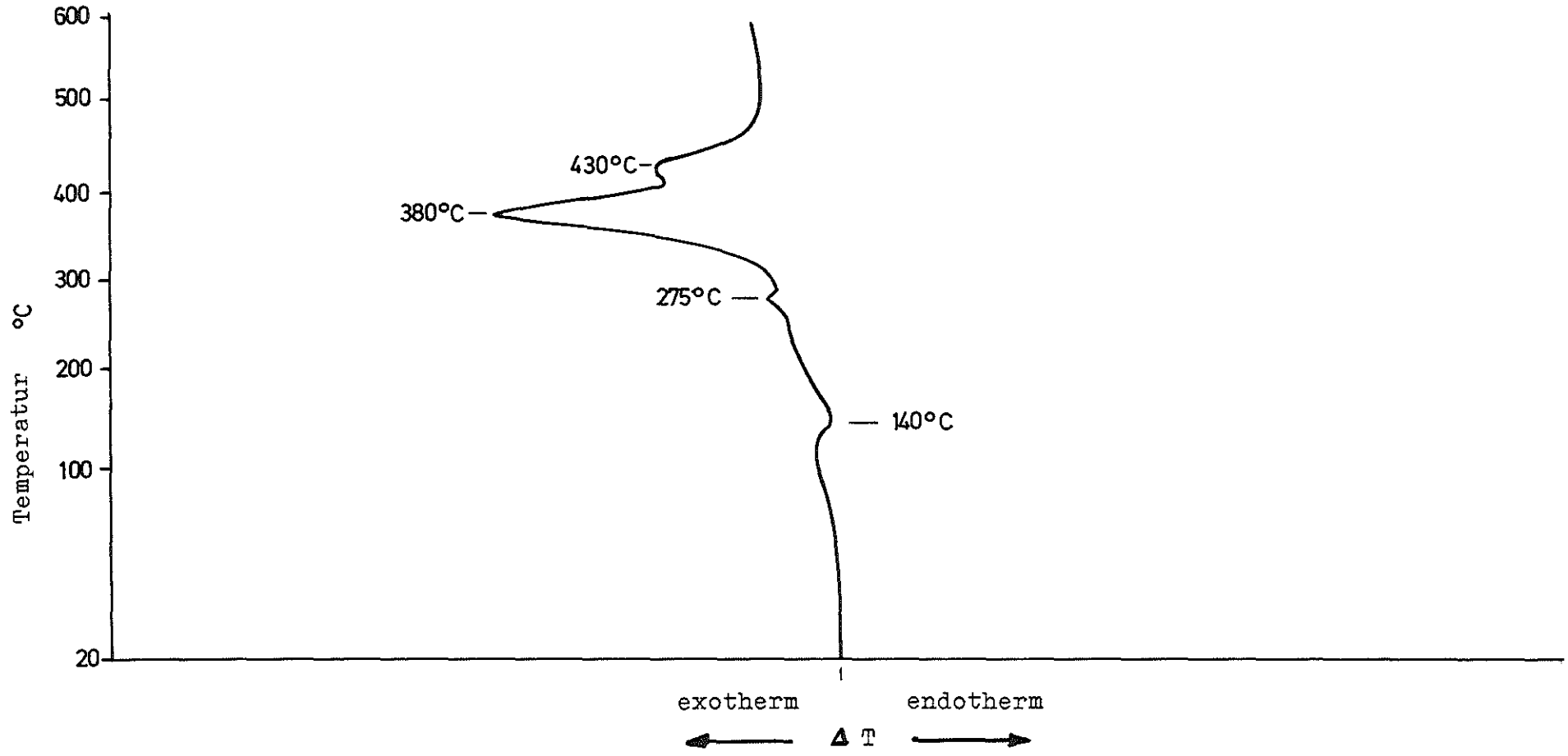


Diagramm I-4: Basisprodukt A mit 3.39 Gew.% Kaliumpermanganat

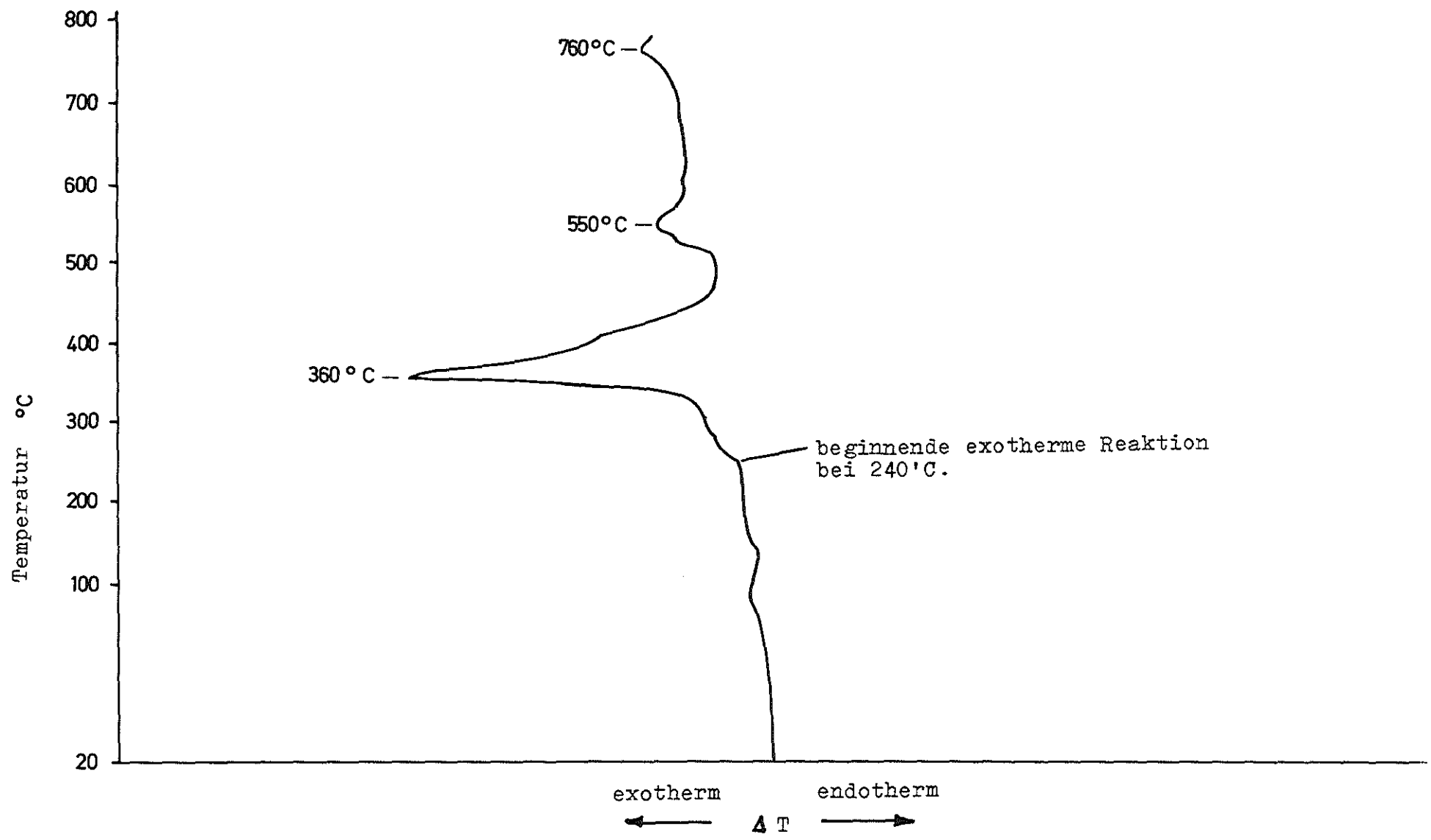


Diagramm I-5: Basisprodukt A mit 4.10 Gew.% Natriumtartrat

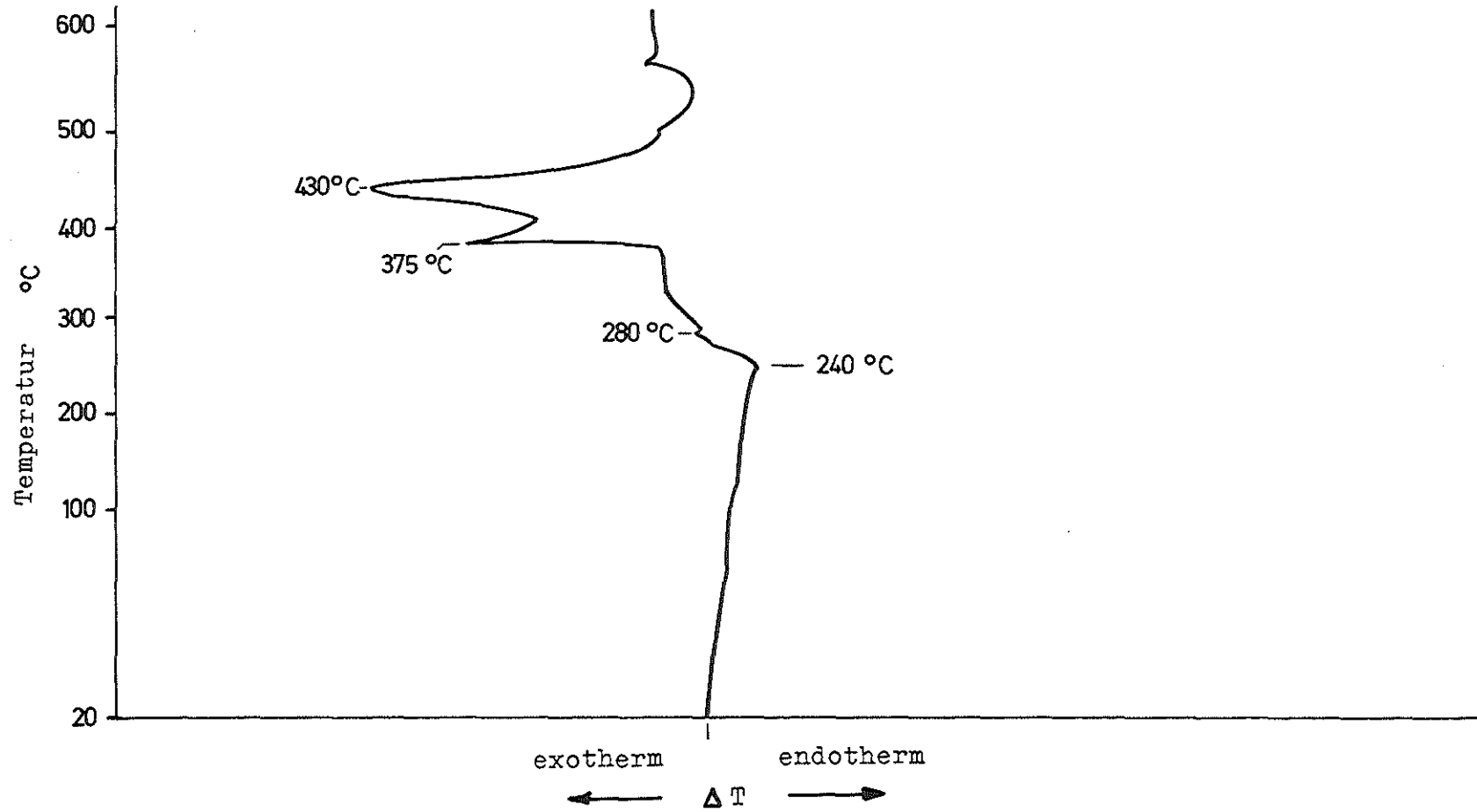


Diagramm I-6: Basisprodukt B mit 3.33 Gew.% Ammoniumnitrat

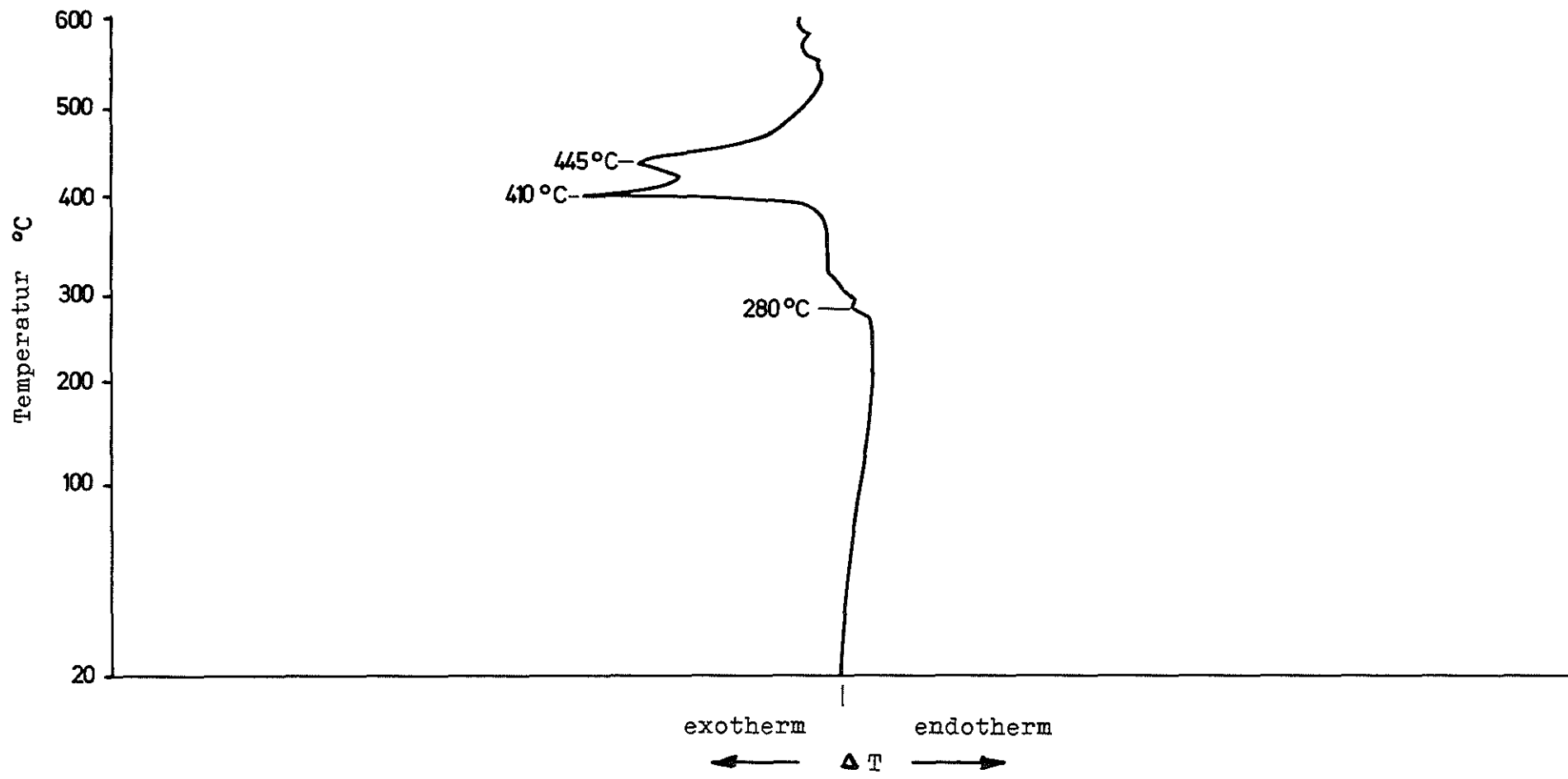


Diagramm I-7: Basisprodukt B mit 3.48 Gew.% Kaliumpermanganat

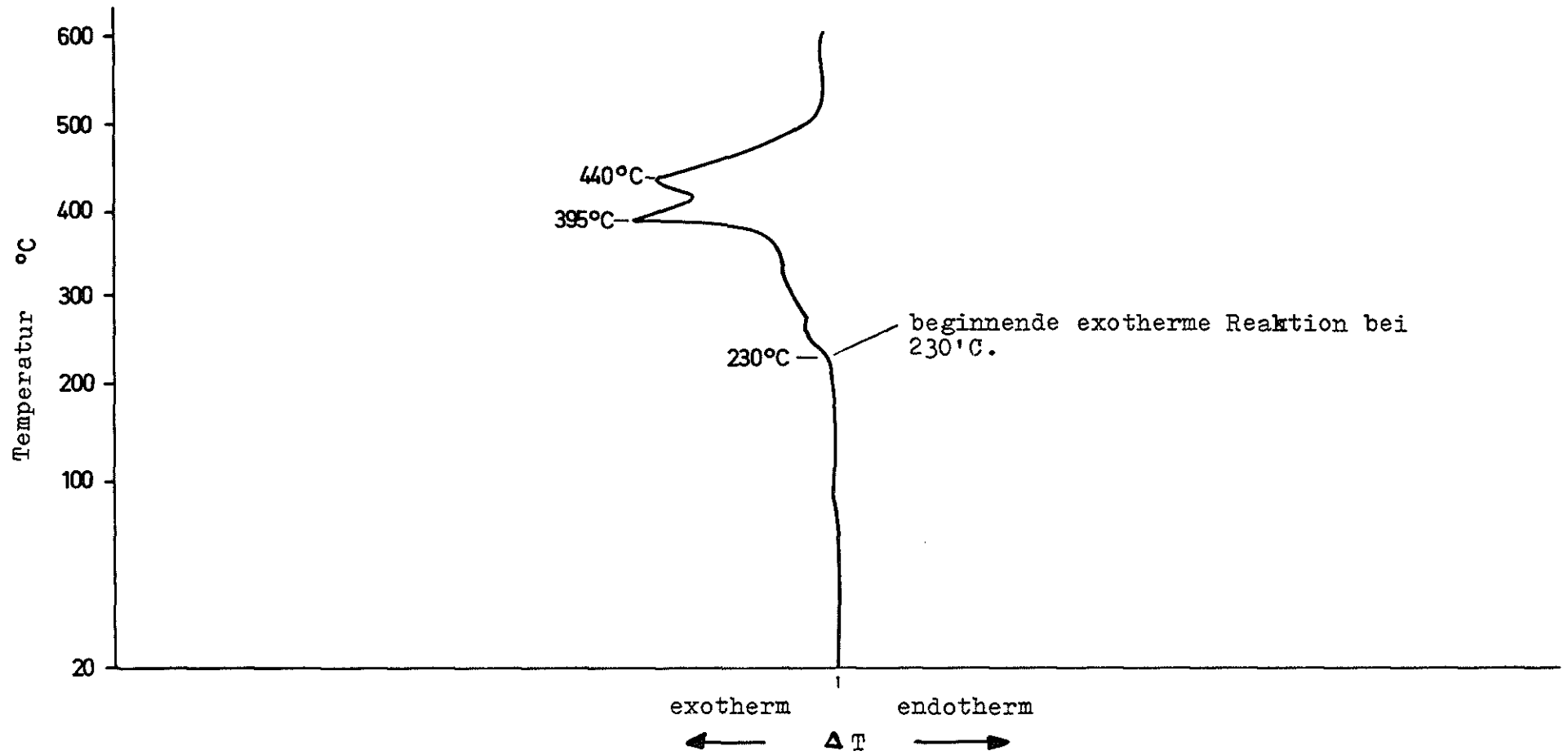


Diagramm I-8: Basisprodukt B mit 3.38 Gew.% Natriumtartrat

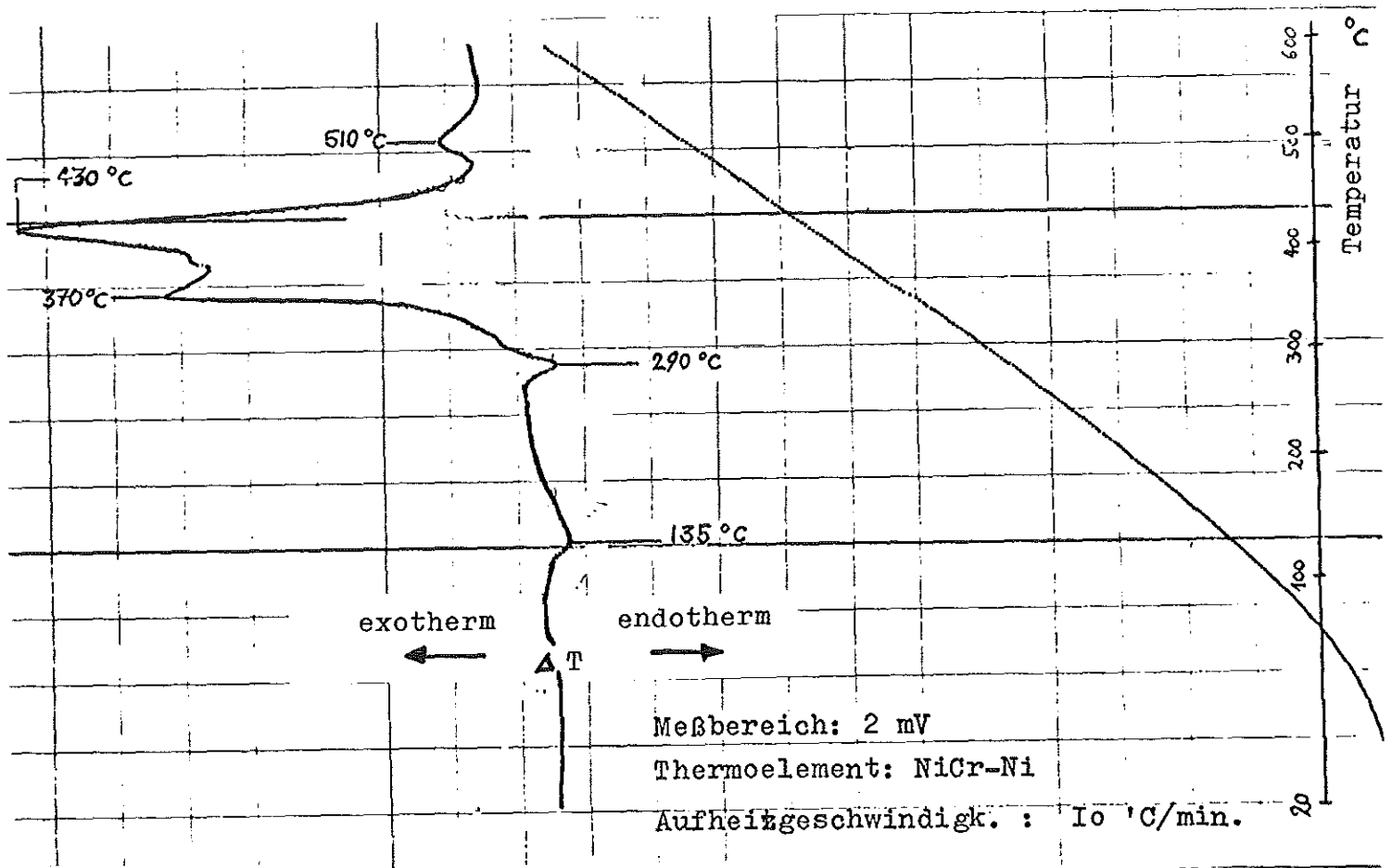


Diagramm I-9: Ausgangsbitumenprodukt A (VM 1)

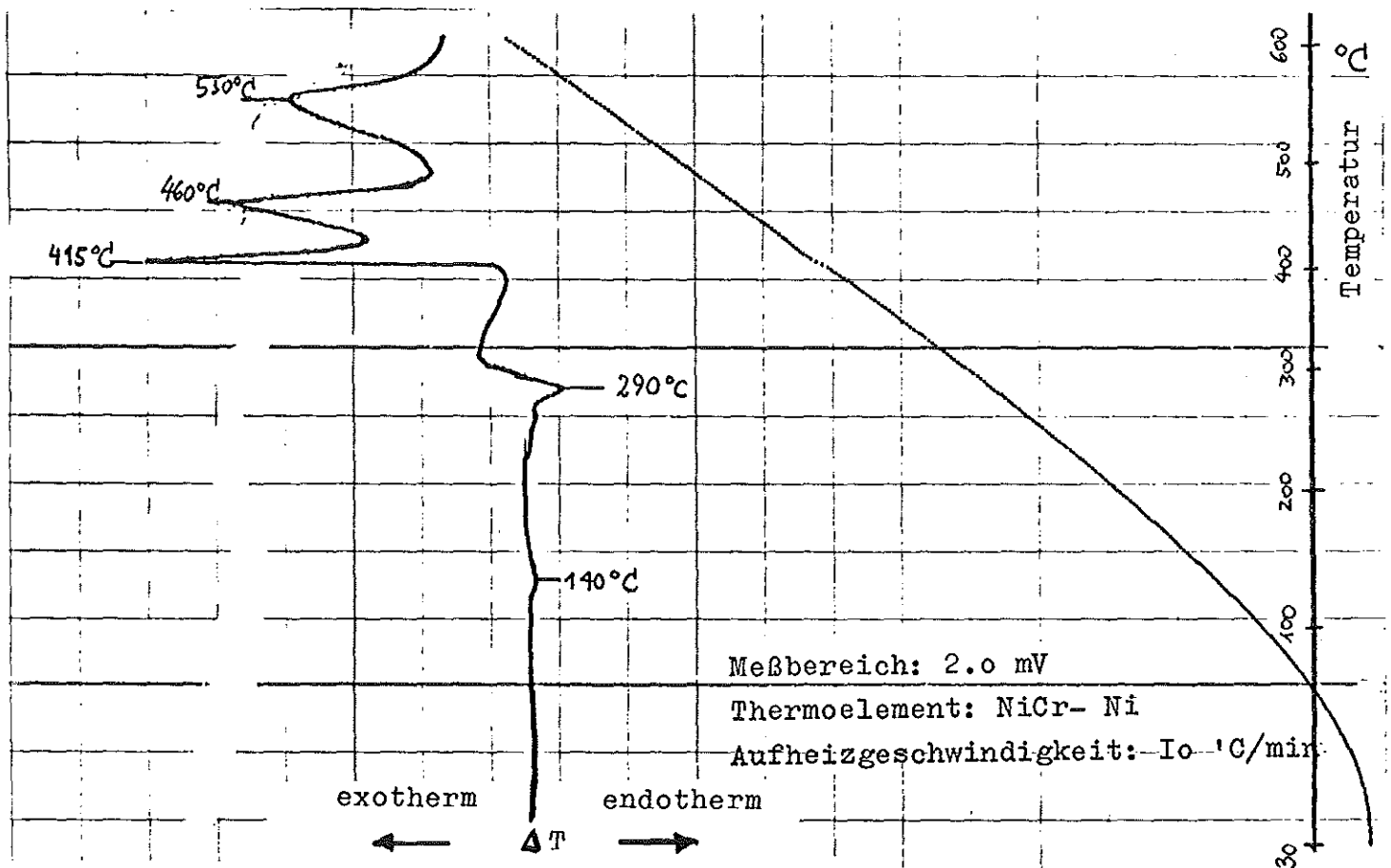
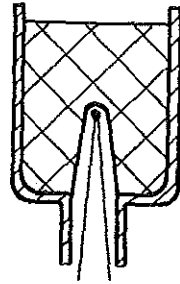


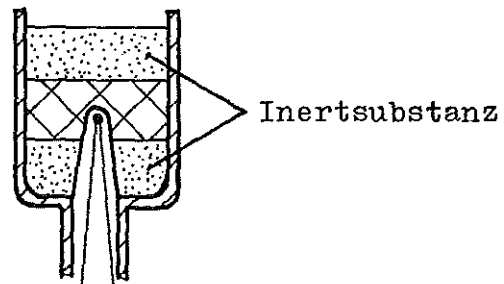
Diagramm I-10: Ausgangsbitumenprodukt B (VM 2) Diagramme entnommen aus /6/

Abb. I-1a:



reine Probe

Abb. I-1b:



Sandwich-Anordnung

Tabelle I-1: Daten der Ausgangsstoffe und neue Zusammensetzung der untersuchten Produkte.

Lfd. Nr.	Störsubstanz: zur späteren Trocknung hergestellte Lösung bzw. Aufschlemmung in (Gew%)	gemessener pH-Wert der Lösung bzw. Aufschlemmung	eingest. PH (Soll:8-10)	Einwaagebasisprodukt A,B (mg)	Einw. Störsubstanz (Lösung getrocknet) (mg)	Gesamt. neues Produkt (mg)	Salzgeh. A, B (Gew%)	Salzgeh. neues Produkt (Gew%)	Gew% an Störsubstanz
1 A	25 Gew% NH_4NO_3	5	8-9	94,1	6,0	100,1	45,2	48,48	3,28
2 A	25 Gew% NaOOCH	7-8	9	93,8	6,1	99,9	45,2	48,55	3,35
3 A	10 Gew% MnO_2	6-7	9-10	94,0	6,1	100,1	45,2	48,54	3,34
4 A	10 Gew% KMnO_4			93,9	6,2	100,1	45,2	48,59	3,39
5 A	25 Gew% Zitrons	2-3	9-10	93,8	6,7	100,5	45,2	48,85	3,65
6 A	10 Gew% Oxalsäure	1-2	9-10	94,3	6,1	100,4	45,2	48,53	3,33
7 A	25 Gew% Na-Tartrat	5	9-10	95,2	7,7	102,9	45,2	49,30	4,10
8 A	5 Gew% $\text{Al}(\text{OH})_3$	6-7	9	93,8	7,6	101,4	45,2	49,31	4,11
1 B	25 Gew% NH_4NO_3	5	8-9	96,86	7,02	103,88	50,75	54,08	3,33
2 B	25 Gew% NaOOCH	7-8	9	381,16	28,12	409,28	50,75	54,13	3,38
3 B	10 Gew% MnO_2	6-7	9-10	379,90	28,26	408,16	50,75	54,16	3,41
4 B	10 Gew% KMnO_4			381,52	29,03	410,55	50,75	54,23	3,48
5 B	25 Gew% Zitrons.	2-3	9-10	382,06	28,41	410,47	50,75	54,16	3,41
6 B	10 Gew% Oxalsäure	1-2	9-10	379,80	27,95	407,75	50,75	54,13	3,38
7 B	25 Gew% Na-Tartrat	5	9-10	417,95	30,80	448,75	50,75	54,13	3,38
8 B	5 Gew% $\text{Al}(\text{OH})_3$	6-7	9	381,17	28,04	409,21	50,75	54,12	3,37

Betrachtungen zum Auslaugverhalten von
Bitumen/Salzprodukten bei verschiedenen
Auslaugsystemen.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. Beschreibung der Probekörper und der
Auslaugapparatur
3. Diskussion der Ergebnisse



1. Einleitung

Der steigende Anfall an radioaktiven Abfällen, vor allem durch die Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennelementen, von denen die Flüssigabfälle einen großen Anteil darstellen, stellt immer höhere Anforderungen an eine sichere Verarbeitung, Beseitigung und Lagerung dieser Abfälle. Unter dem Aspekt einer Langzeitlagerung müssen geeignete Bindemittel zur Fixierung der radioaktiven Abfälle gefunden werden. Als Bindemittel dienen Substanzen, die chemisch verträglich mit den inkorporierten Abfällen sind, die bei höheren Aktivitäten des Abfalls resistent gegen dessen Strahlung und die beim radioaktiven Zerfall erzeugte Wärme sind. Außerdem müssen sie beständig gegen potentielle Auslaugflüssigkeiten sein, damit das Austreten und der Abtransport der gebundenen Aktivität verhindert wird. Die derzeit gebräuchlichsten Bindemittel sind Bitumen und Zement für leicht- und mittelaktive Abfälle.

Die im folgenden beschriebenen Versuche dienen zur Erarbeitung der für die Beurteilung eines durch Bitumen verfestigten Abfalles und zur Endlagerung vorgesehenen Abfallproduktes geforderten Auslaugdaten.

Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf die wohl wahrscheinlichste Form einer durch Störfälle eintretenden Beanspruchung des verfestigten Abfalls, dem Angriff der durch Eindringen von Wasser sich bildenden Salzlauge in eine mit Bitumenprodukten gefüllte Endlagerstätte.

Für einen Einbruch von Wasser werden zwei Fälle diskutiert:

- a) auszulaugende Körper umgeben von ruhendem Auslaugmedium
- statisches System -
- b) auszulaugender Körper umgeben von zirkulierendem Auslaugmedium
- dynamisches System.-

Als Probekörper dienten Bitumenprodukte mit der in Tabelle II-1 und II-2 angegebenen Zusammensetzung, die auf dem Vierwellenextruder VDS-V83 der Eurobitumanlage, Eurochemie Mol, hergestellt wurden. /1,2/. Der Einfachheit halber wurde als Auslaugmedium destilliertes Wasser mit einem pH-Wert von 5.5 zu Beginn der Auslaugung gewählt. Erfahrungsgemäß gibt diese Verfahrensweise das Auslaugverhalten von Bitumenprodukten in Salzlauge mit genügender Genauigkeit wieder.

2. Beschreibung der Probekörper und der Auslaugapparatur.

Um eine belastbare Aussage mit den erhaltenen Ergebnissen machen zu können, wurden reine Extruderprodukte herangezogen. Die Probezylinder hatten einen mittleren Durchmesser von ca. 4,3 cm und eine mittlere Höhe von ca. 4,3 cm. Die Abfüllung der Produkte erfolgte direkt am Extruderaustrag in 250 ml PE-Flaschen, die zur schnelleren Wärmeabfuhr mit Aluminiumfolie umwickelt waren. Nach Abkühlen der Proben wurde die PE-Hülle entfernt und der Bitumen-Zylinder zum Auslaugversuch vorbereitet. Als Auslaugindikator wurden für die Versuche VM 1,2,3 und 4-NO₃⁻ berechnet als NaNO₃ und für Versuch VM 4 zusätzlich PO₄³⁻ berechnet als Na₂HPO₄ herangezogen.

Nach Ermittlung von Salzgehalt im Produkt, Gewicht und Volumen der Probe und der spezifischen Oberfläche, (Tab. II-1 und II-2) wurden die Bitumenzylinder in ein PE-Netz verpackt und in den Auslaugbehälter eingelassen. Abb. No. II-1 zeigt die gesamte Auslaugapparatur.

Für das dynamische System wurde zur Zirkulation der Auslaugflüssigkeit eine Airliftanordnung gewählt (s. Abb. II-2). Die mittlere Umwälzrate betrug 1,0 l/min.

Für das statische System dienten die gleichen Behälter mit Bodenauslauf, jedoch ohne Umwälzvorrichtung (s. Abb. II-3).

Die Auslaugtemperatur betrug 20°C ± 3°C. Das Volumen der Auslaugflüssigkeit wurde konstant auf 1 l gehalten.

Zur Bestimmung der Auslaugung wurde immer das gesamte Volumen entnommen und erneuert. Die Wasserwechsel erfolgten im Rhythmus:

- nach 1 Tag, nach 7 Tagen, nach 13, 29, 61, 112 und 161 Tagen

Tabelle II-4 zeigt die errechneten mittleren Auslaugraten für die einzelnen Auslaugperioden, sowie die bereits ausgelaugte Menge an Indikator in Prozent, bezogen auf den Ausgangsgehalt an NaNO₃ bzw. Na₂HPO₄ in der Probe.

Die für jeden Wasserwechsel gemessenen pH-Werte der Auslaugflüssigkeit sind in Tabelle II-5 zusammengefaßt.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse basieren auf der für die Ermittlung der Auslaugrate üblicherweise gebräuchlichen Gleichung:

$$R_L = \frac{Q_L}{A_{sp} \cdot t} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$$

Q_L = Σ der in der Auslaugzeit t ausgelaugten Menge an NaNO_3 (g)

Q_0 = ursprünglich in der Probe vorhandene Menge an NaNO_3 (g)

A_{sp} = spezifische Oberfläche des Auslaugkörpers ($\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$)

t = Zeit der Auslaugung (Tage)

Die Einzelwerte sind in Tabelle II-3 zusammengefaßt. Die Angaben beziehen sich auf die gesamte Auslaugzeit von 161 Tagen.

Die Kurven II-1 und Kurve II-2 zeigen die mittlere Auslaugraten (vergl. Tab. II-3 und II-4).

Tabelle II-3 zeigt, daß sich die Werte der Auslaugraten für die Proben 1 und 5 in beiden Systemen nur unwesentlich unterscheiden. Früher ermittelte Werte /3/ für die Auslaugraten von vergleichbaren Bitumenprodukten zeigen ähnliche Werte. Auch für die Proben 2 und 6 beträgt der Unterschied in der dynamisch und statisch gemessenen Auslaugrate lediglich den Faktor 1.8.

Stellt man in Tabelle II-5 die pH-Werte den ermittelten Auslaugraten gegenüber, so ist hier eine Abhängigkeit feststellbar. Mit zunehmender Salzauslaugung steigt der pH-Wert im Auslaugmedium an.

Die hohen Auslaugraten für NaNO_3 in den Proben 3 und 7 und 4 und 8 sind auf den hohen Gehalt an löslichem Phosphat im Bitumenprodukt zurückzuführen. Phosphate neigen zur Bildung von Hydraten und führen dadurch zum Quellen. In Tabelle II-6 sind die Werte für die Quellung der untersuchten Proben zusammengefaßt. Die Werte sind Arbeitswerte, die durch Messung der mittleren Höhe und des mittleren Durchmessers der Proben nach 161 Tagen Auslaugung ermittelt wurden. Die schlechteren Auslaugraten für das phosphathaltige Produkt sind außerdem über die Porosität des Produktes zu erklären. Vergleicht man die Bruchflächen eines NaNO_3 -Gemisches (Abb. II-4) und eines Phosphatgemisches (Abb. II-5), so sieht man, daß sich beim Phosphatprodukt große Poren ausgebildet haben, in die das Auslaugmedium leicht eindringen kann. Die Molekülvergrößerung bei der Hydratbildung verursacht den Quelleffekt. Die Proben glichen nach 161 Tagen Auslaugung einem vollgesogenen Schwamm.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Auslaugung im dynamischen System schneller abläuft, als im statischen System.

Literatur:

/1/ S. KOWA; W. HILD

Herstellung von Bitumen/Salzprodukten auf Vierwellenextruder
VDS-V83 (unveröffentlicht) 1976

/2/ S. KOWA; W. HILD

Herstellung von Bitumen/Salzprodukten auf Vierwellenextruder
VDS-V83 (unveröffentlicht) 1977

/3/ KfK 1500

H. KRAUSE, Jahresbericht 1970 der ADB

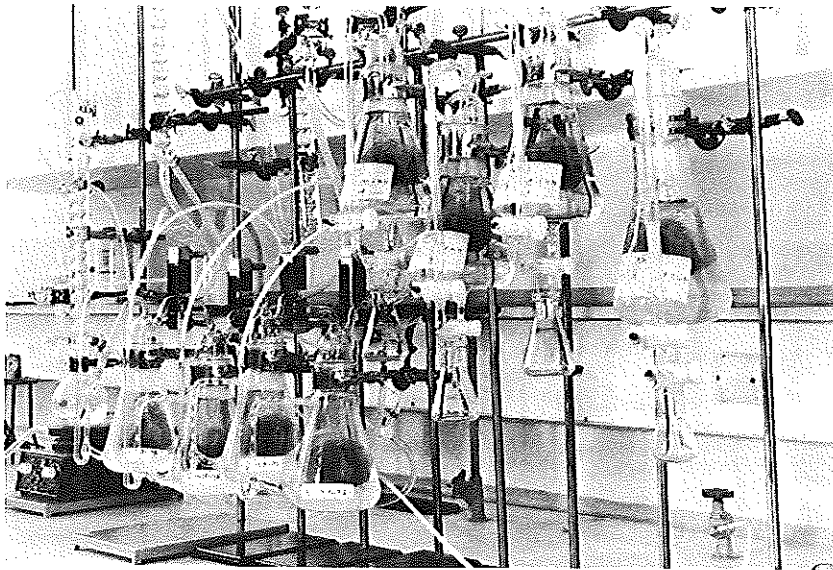


Abbildung II-1: Blick auf die gesamte Auslaugapparatur.

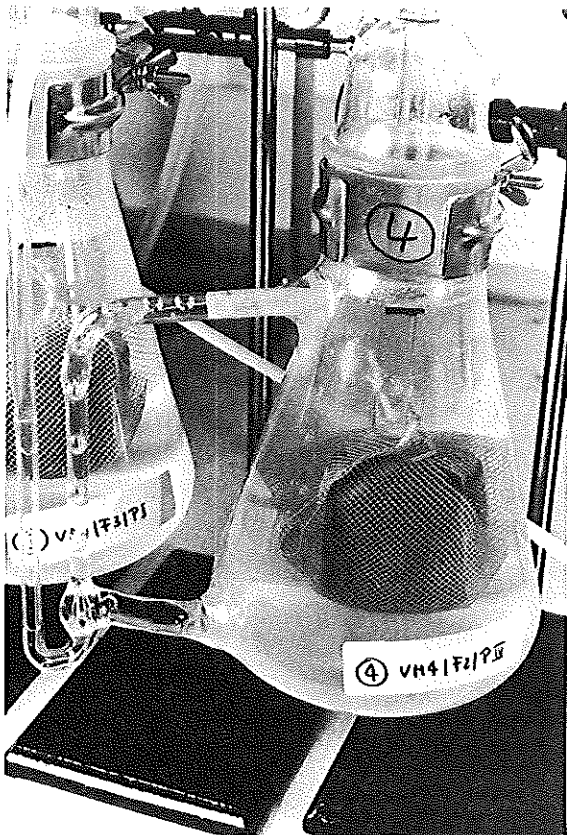


Abb. II-2: Auslaugbehälter-dynamisches System.

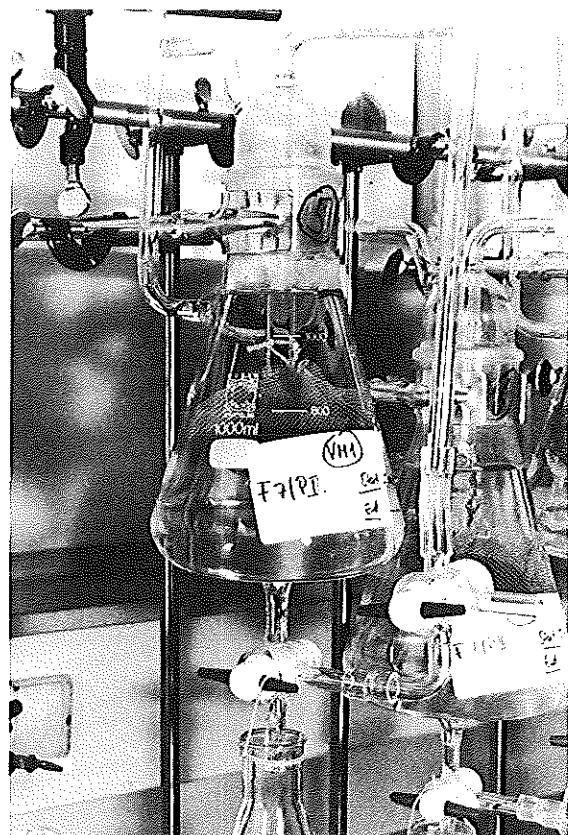


Abb. II-3: Auslaugbehälter statisches System.

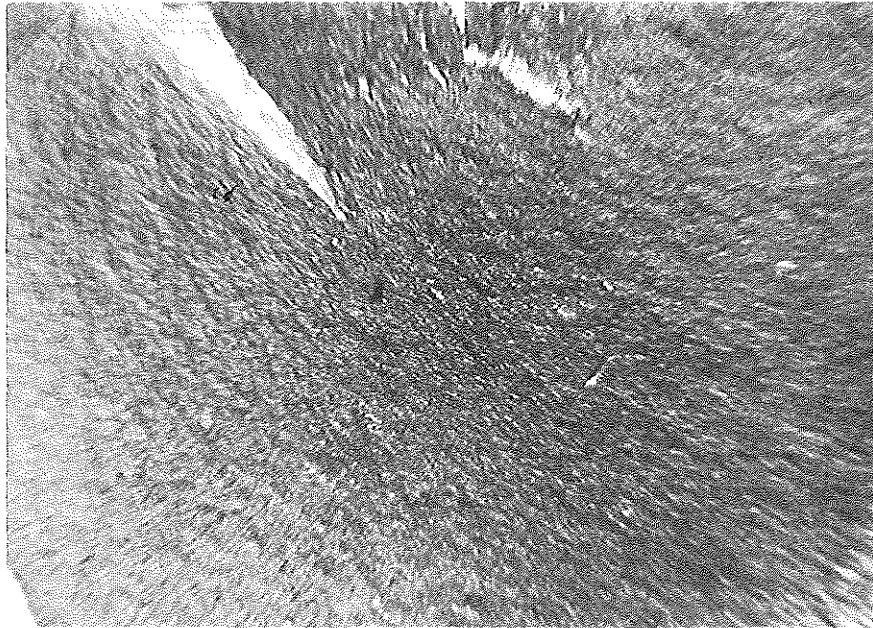


Abb. II-4: Bruchfläche eines NaNO_3 /Bitumenproduktes (VM1)

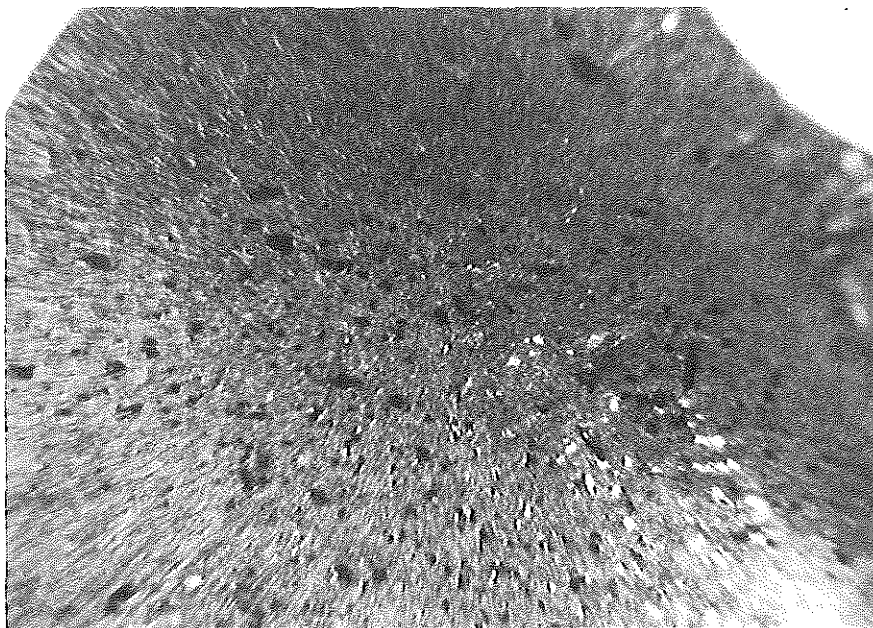


Abb. II-5: Bruchfläche eines Na_2HPO_4 /Bitumenproduktes (VM4)

Tabelle II-1: Zusammensetzung der Probekörper für die Auslaugversuche.

Probe No.	Bezeichnung ^{+))}	Z u s a m m e n s e t z u n g				
		Gew% NaNO ₃	Gew.% Na ₂ HPO ₄	Gew% org. Bestandteile	Gew% unlösliche u. andere Bestandteile	Gew% Bitumen Mexphalt 10/20
1	VM1/F6/PII	51,60	-	0,3	2,75	45,35
5	VM1/F7/PII	47,00	-	0,3	4,30	48,40
2	VM2/F7/PIV	41,35	-	5,25	1,10	52,30
6	VM2/F4/PII	36,05	-	5,25	0,95	57,75
3	VM3/F3/PI	16,40	24,60	5,00	-	54,00
7	VM3/F1/PIV	16,65	25,00	5,00	-	53,35
4	VM4/F2/PIV	2,55	28,85	5,00	-	63,60
8	VM4/F1/PIV	2,95	28,35	5,00	-	63,70

^{+))} Die Bezeichnung der Proben erfolgte im Rahmen der für die Extruderversuche in Mol frei gewählten Nomenklatur.

VM = Versuch Mol

F.. = Faß Nr.

P.. = Probennummer

Tabelle II-2: Für die Berechnung der Auslaugrate erforderliche Angaben:

Probe No.	Gewicht der Probe (g)	Oberfl. der Probe (cm ²)	spezif. Oberfläche (cm ² ·g ⁻¹)	Gew% total Salze in Probe	Gew% NaNO ₃ in Probe	g NaNO ₃ in Probe	g Na ₂ HPO ₄ in Probe
x) 1	75,55	83,63	1,1070	54,65	51,60	38,98	-
2	71,90	77,77	1,0820	47,70	41,35	29,73	-
3	95,15	94,56	0,9940	46,00	16,40	15,60	-
4	103,90	103,67	0,9980	36,40	2,55	2,65	35,17
5	84,10	79,87	0,9500	51,60	47,00	39,53	-
6	69,30	75,65	1,0920	42,25	36,05	24,98	-
7	92,85	93,21	1,0040	46,65	16,65	15,46	-
8	96,05	97,45	1,0150	36,30	2,95	2,83	32,03

x) Die Proben 1-4 unterlagen dem dynamischen Auslaugsystem
Die Proben 5-8 unterlagen dem statischen Auslaugsystem

Tabelle II-3: Mittlere Auslaugrate R_L ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) für die Produkte 1-8 nach einer Auslaugzeit von 161 Tagen.
(Gemessen bei $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$)

Probe No.		mittlere Auslaugrate für NaNO_3		mittlere Auslaugrate für Na_2HPO_4	
dynam.	stat.	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch
1	$\hat{5}=1$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-	-
2	$\hat{6}=2$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	-	-
3	$\hat{7}=3$	$8,42 \cdot 10^{-3}^+$ (112 Tage)	$3,10 \cdot 10^{-3}$	-	-
4	$\hat{8}=4$	$3,11 \cdot 10^{-2}^+$ (29 Tage)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$5,60 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$

Der mittlere Fehler bei den Messungen wurden zu $\pm 10\%$ abgeschätzt.

+) Versuch wegen zu starker Auslaugung der Proben vor 161 Tagen abgebrochen.

Tabelle II-4: Mittlere Auslaugrate nach jedem Wasserwechsel für NO_3^- als NaNO_3 .

Ver- such	Zeit t ausgelaugt (Tage)	mittlere Auslaugrate NaNO_3 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$		bereits ausgelaugte Menge an NaNO_3 in % bezogen auf Gesamtnitratgehalt in Probe	
		dynamisch	statisch	dynamisch	statisch
VM1		<u>Probe 1</u>	<u>Probe 5</u>		
	1	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	1,35	3,09
	7	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	3,60	3,58
	13	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	3,69	3,67
	29	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	3,83	3,82
	61	$5,90 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$	4,01	4,00
	112	$3,30 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	4,08	4,09
	161	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	4,14	4,18
VM2		<u>Probe 2</u>	<u>Probe 4</u>		
	1	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	3,08	5,73
	7	$8,70 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	6,58	7,99
	13	$6,53 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	9,18	8,27
	29	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	10,78	8,77
	61	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	13,55	9,43
	112	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	17,81	9,77
	161	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-4}$	21,20	11,77
VM3		<u>Probe 3</u>	<u>Probe 7</u>		
	1	$5,80 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	5,80	16,15
	7	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	20,99	33,26
	13	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	24,84	43,00
	29	$9,76 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	28,13	46,24
	61	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	51,58	49,00
	112	$8,42 \cdot 10^{-3}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$	93,73	49,85
	161	x) -	$3,10 \cdot 10^{-3}$	x)-	50,55
VM4		<u>Probe 4</u>	<u>Probe 8</u>		
	1	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	13,65	6,87
	7	$6,60 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	46,12	8,37
	13	$5,45 \cdot 10^{-2}$	$8,55 \cdot 10^{-3}$	70,70	11,78
	29	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	90,06	14,76
	61	x) -	$3,06 \cdot 10^{-3}$	x)-	18,93
	112	x) -	$2,17 \cdot 10^{-3}$	x)-	84,72
	161	x) -	$1,70 \cdot 10^{-3}$	x)-	87,72

x) Probe nicht mehr auswertbar.

Fortsetzung Tabelle II-4: Mittlere Auslaugraten nach jedem Wasserwechsel für PO_4^{3-} als Na_2HPO_4

Ver- such	Zeit t aus- gelaugt Tage	mittlere Auslaugrate Na_2HPO_4 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$		bereits ausgelaugte Menge an Na_2HPO_4 in % bezogen auf Gesamtphosphatgehalt in Probe	
		dynamisch	statisch	dynamisch	statisch
VM4		<u>Probe 4</u>	<u>Probe 8</u>		
	1	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$	3,64	4,65
	7	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	12,03	10,14
	13	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	22,20	13,77
	29	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	54,40	15,91
	61	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	87,86	18,47
	112	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	89,85	19,37
161	$5,60 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	89,95	20,18	

Tabelle II-5: pH-Werte der Auslaugflüssigkeiten nach jedem Wasserwechsel.

Proben- nummer Tage	dynamisch				statisch			
	VM1	VM2	VM3	VM4	VM1	VM2	VM3	VM4
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	6,38	7,05	7,90	7,87	6,60	7,21	9,44	7,90
7	6,43	7,20	8,23	8,10	6,54	7,72	8,69	8,00
13	6,58	6,44	8,11	8,28	6,70	7,09	7,71	8,00
29	6,51	6,82	8,00	8,70	6,72	7,48	7,09	7,90
61	6,42	6,84	8,32	9,10	6,81	7,20	7,32	7,80
112	6,41	7,32	8,96	8,05	5,63	6,12	6,22	7,33
161	5,88	6,68	8,79	7,02	-	-	6,88	7,41

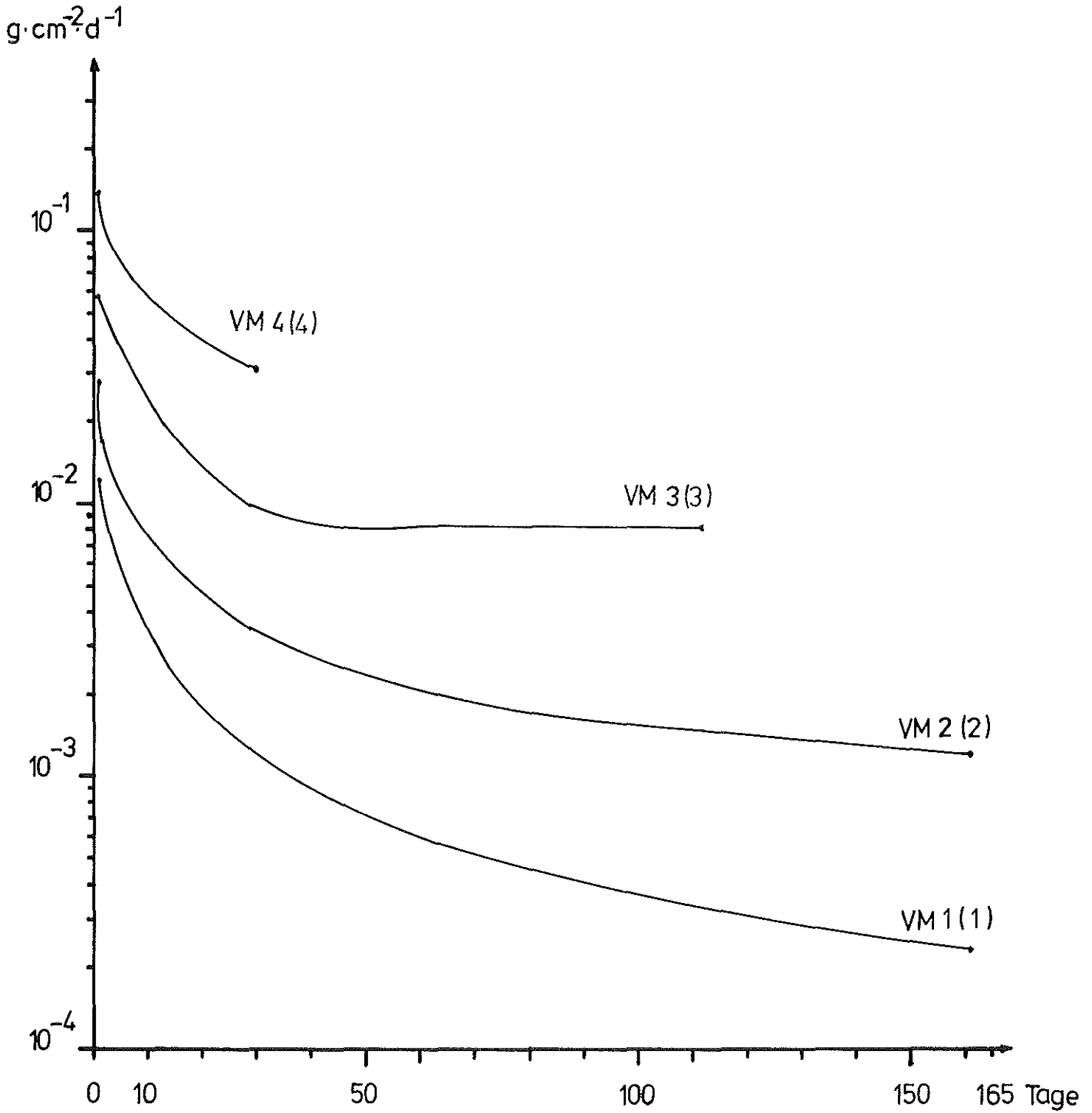
Tabelle II-6: Quellung der Proben nach einer Gesamtauslaugzeit von 161 Tagen, in Prozent.

Probe No.	Volumen des Auslaugkörpers vor der Auslaugung V_0	Volumen des Körpers nach 161 Tagen Auslaugung V_1	Quellung %
1	58,50	63,60	8,6
2	52,50	56,20	7,1
3	70,40	101,80	44,5
4	80,60	101,20	20,6
5	54,10	65,10	20,4
6	50,10	62,70	25,2
7	69,00	118,50	71,8
8	73,80	- +)	75,0-80,0 ⁺)

+) Probe konnte nicht ausgemessen werden, da sie beim Herausholen aus Auslaugbehälter zerbrach. Quellung daher nur theoretisch.

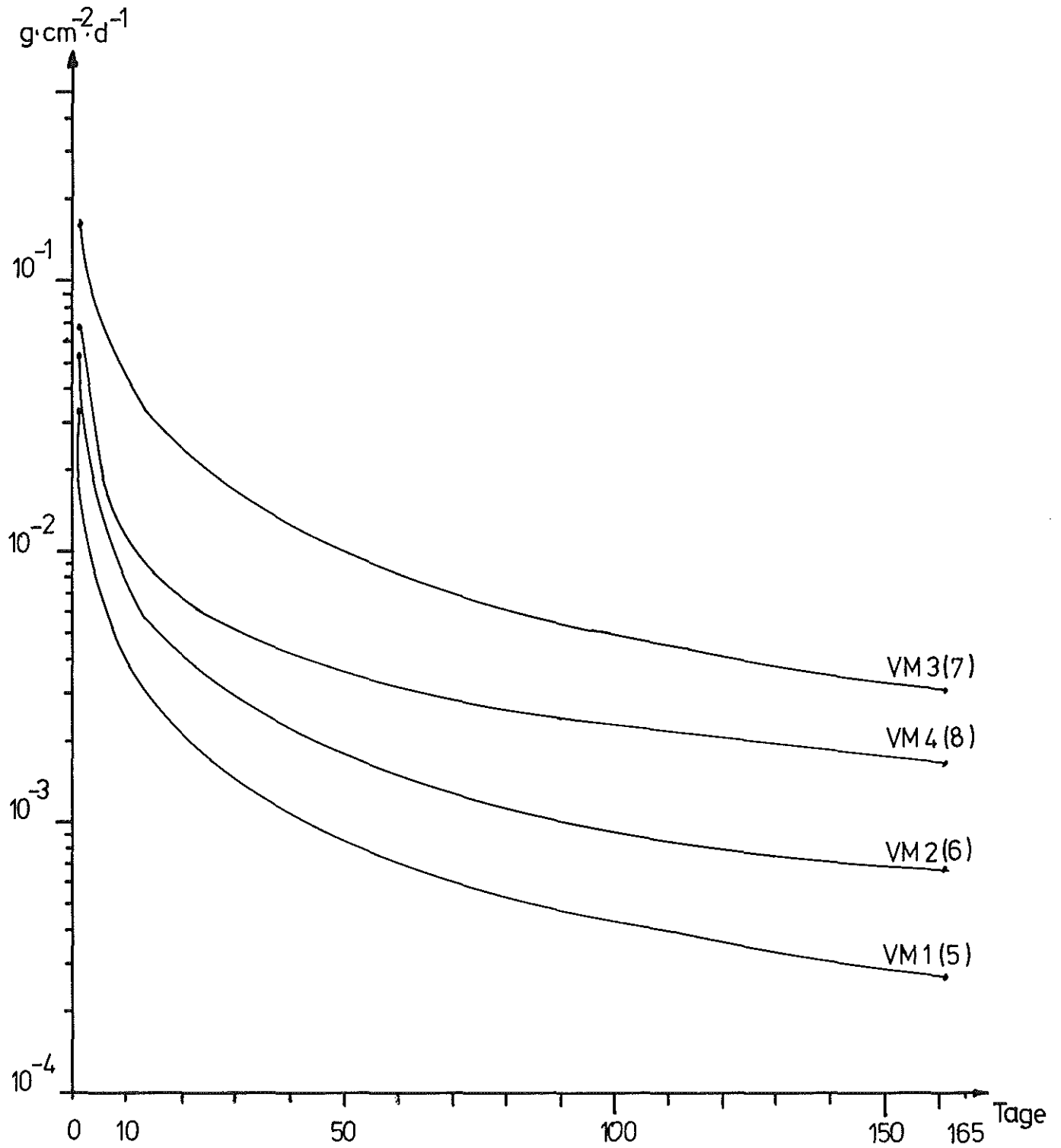
Kurve II-1

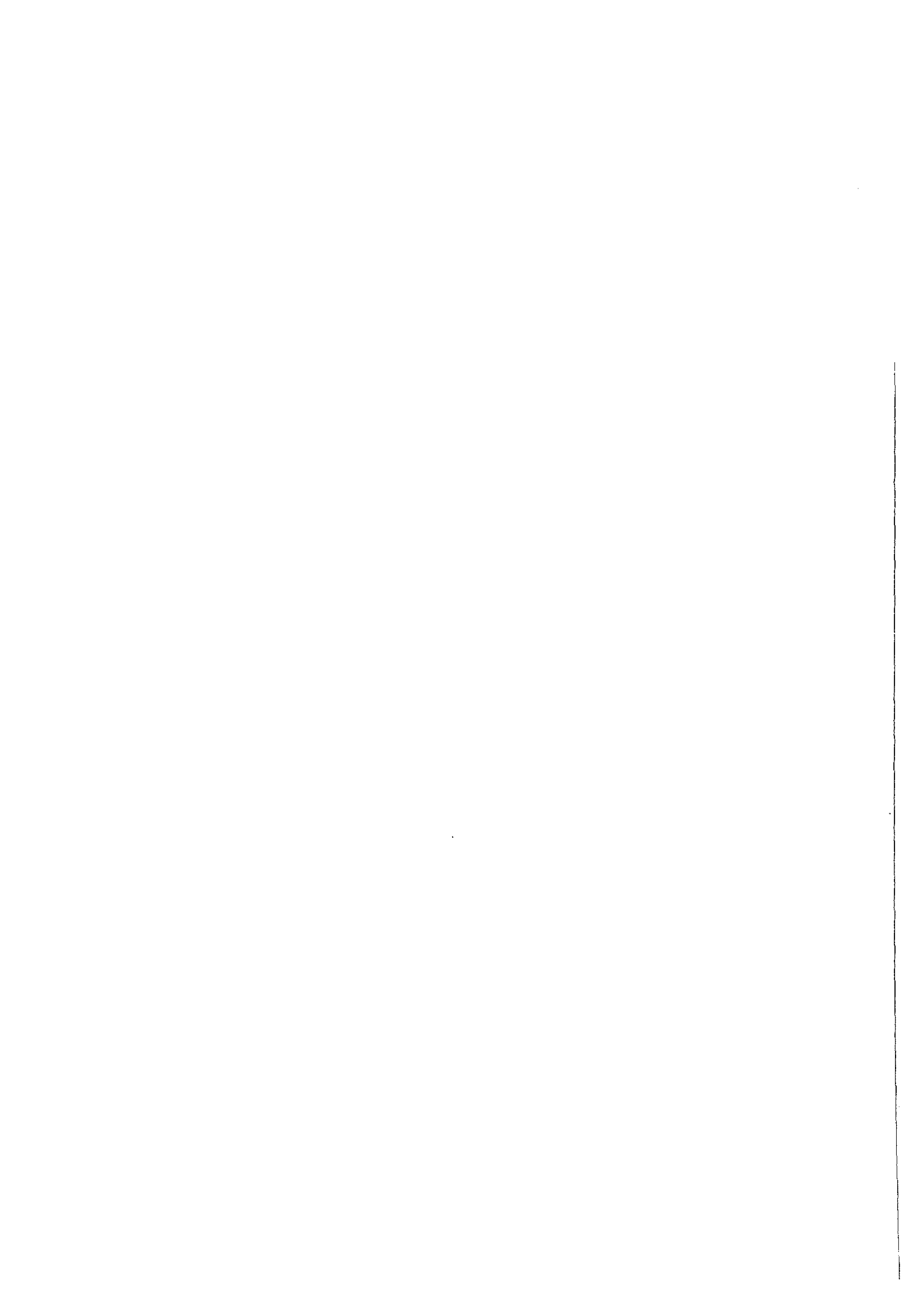
Mittlere Auslaugraten für NaNO_3 der Produkte VM 1 - VM 4 im dynamischen System.
Auslaugzeit 161 Tage.



Kurve II-2:

Mittlere Auslaugrate für NaNO_3 der Produkte VM 1 - VM 4 im statischen System. Auslaugzeit 161 Tage.





Erfahrungen bei der inaktiven und aktiven
Inbetriebnahme der Eurobitumanlage.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Beschreibung der Eurobitum/Eurostorage Anlage
 - 2.1 Gebäude
 - 2.2 Maschinen, Anlagenteile
3. Beschreibung des Verfahrens
 - 3.1 Zusammensetzung des zu fixierenden Wastes
 - 3.2 Extrudereinbettung
 - 3.3 Betriebsanalytik
4. Inaktive Testphase
5. Aktive Testphase und Start mit Euro-chemic Waste
6. Zusammenfassung

1. Einleitung

- III-1 -

Der Bericht beschreibt die Verfestigungsanlage für mittelaktiven, flüssigen Abfall (MLW), "Eurobitum", sowie das damit verbundene Zwischenlager "Eurostorage" für den bitumenfixierten Abfall in Mol, Belgien.

Seit der Betriebsaufnahme der Wiederaufbereitungsanlage in Mol im Jahre 1966 bis zur Schließung 1974 fielen insgesamt ca. 2500 m³ mittelaktive Lösungen an /1/. Dieser MLW ist aufgeteilt in den sogenannten Jacket Decladding Waste (JDW), das durch Aufkonzentrierung von LLW erhaltene Hot Waste Concentrate (HWC) und den bei der Reinigung der Anlage bzw. Anlagenteile angefallenen Dekontaminationswaste (siehe auch Kapitel 3.3.1).

Der Bericht beschreibt die inaktive und aktive Testphase der Eurobitumanlage, sowie die dabei aufgetretenen Schwierigkeiten und deren Beseitigung.

2. Beschreibung der Eurobitum/Eurostorage-Anlage.

2.1 Gebäude:

Das Eurobitumgebäude ist 3-geschoßig ausgelegt, mit einer Grundfläche von rund 1000 m². Im Gebäude sind in ca. 50 Räumen bzw. Zellen die für den Prozess erforderlichen Anlagen untergebracht (siehe Abb. III-1, III-2). Die Wände sind in Stahlbeton ausgeführt. Das Gebäude trägt die Nummer 26, und soll im folgenden mit B 26 bezeichnet werden.

In der Verlängerung der Bitumenabfüllzelle, der Abkühlzelle mit Deckelschließ-einrichtung und der Luftschleuse (Zellen 005, 013 und 014, B 26,) beginnt das "Eurostoragegebäude" Nr. 27, im folgenden B 27 genannt.

B 27 besteht aus 4 Hauptteilen (siehe Abb. III-3 und III-4):

- dem Korridor (Verlängerung von 005, 013, 014) zum Transport der Fässer auf Spezialwagen bis zur Kranübernahmestelle vor dem Lagerbunker;
- den 2 Lagerbunkern, die auf der Ostseite liegend, mit einer Länge von 64 Metern, 12 m Breite und 8 m Höhe, eine Gesamtaufnahmekapazität für 5000 Bitumenfässer bieten;
- der Übernahmestelle für Festabfälle; auf der Westseite des Korridors. Dieser Abfall stammt nicht aus der Bituminierung.
- sowie der über Zelle 014 im 1. Stock liegenden Überwachungszentrale.

2.2 Maschinen, Anlagenteile

Die Hauptkomponente der Bituminierungsanlage stellt der Vierwellenextruder VDS-V 83 der Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, dar. Er ist über die gesamte Länge in drei getrennten Zonen heizbar (20 kg/cm^2 Sattedampf), und für eine Gesamtausdampftrate von ca. 140 l/h ausgelegt. Das verwendete Material ist rostfreier Stahl. In drei, ebenfalls beheizbaren Domen wird der Wasserdampf abgeführt und in angeschlossenen Kondensatoren gekühlt. Das Destillat wird je nach Aktivität in dafür vorgesehene Behälter zur späteren Weiterverarbeitung gesammelt.

Neben dem Extruder sind in B 26 die vier Vorlagebehälter mit je 9.2 m^3 zur Aufnahme der verschiedenen MLW-Lösungen untergebracht. Diese Lösungen werden mit Hilfe von Dampfjets aus dem Abfallager (B 24) über einen Diverter in die vier Vorlagebehälter übergeführt.

In zwei Reaktionskesseln mit je $2,5 \text{ m}^3$ werden die chemischen Vorbehandlungen (Fällung, Neutralisation) durchgeführt. An diese Behälter angeschlossen, ist auch die Ammoniakabtrennung (siehe Abb. III-5). Die vorbehandelten MLW-Lösungen werden dann in die Extrudervorlage (Tank 10) gepumpt. Von dort erfolgt die Zudosierung über einen 2-stufigen Airlift zum Extruder.

Weiterhin sind in B 26 die für die chemische Vorbehandlung nötigen Chemikalienbehälter, die Laboreinrichtungen für die vor Ort durchführbaren Betriebsanalysen, sowie die notwendigen Prozessteile wie Ventilgalerie, Transmittergalerie, Dampferzeuger und die Elektroversorgung untergebracht.

Der wichtigste Anlagenteil in B 27 ist der vollautomatisch gesteuerte Manipulorkran (Abb. III-11), mit dessen Hilfe die gefüllten Bitumenfässer von dem Spezialwagen im Korridor (siehe Abb. III-3, III-4) aufgenommen und an die gewünschte Position im Bunker gebracht werden. Dieser Arbeitsvorgang kann von der Schaltwarte aus über Kameras beobachtet werden:

Der Wagen kann maximal 12 Fässer aufnehmen und wird elektrisch angetrieben. Bei Ausfall des Elektroantriebes kann auf manuelle Bedienung umgeschaltet werden.

3. Beschreibung des Verfahrens.

3.1 Zusammensetzung des zu fixierenden Wastes:

Die bei Eurochemic angefallenen mittelaktiven Abfalllösungen stammen aus drei verschiedenen Quellen:

- aus dem chemischen Auflösen der metallischen Brennelementhülsen von bestrahlten Brennelementen (Decladding);
- aus der Aufkonzentrierung von mittel-aktiven Lösungen ($\geq 3 \cdot 10^{-2} \text{ Ci/m}^3$) und
- aus der Dekontamination von Zellen und Anlagenteilen der Wiederaufbereitungsanlage.

Aus Tabelle III-1 sind die wichtigsten Daten der MLW-Lösungen ersichtlich.

Aus der Tabelle geht gleichzeitig hervor, daß der "Decladding Waste" in 4 Einzellösungen unterteilt ist, herrührend von der Art des zu lösenden Hülsenmaterials.

- dem Zirflex-Waste (ZrJDW); entstanden durch Auflösen von Zirkaloy-Hüllrohren
- dem Sulfex-Waste (SS-JDW); entstanden durch Auflösen von Brennelementhüllen aus rostfreiem Stahl
- dem Aluminium-Waste (Al-JDW); entstanden durch Auflösen von Aluminiumhüllrohren und
- dem Magnesium-Waste (Mg-JDW); entstanden durch Auflösen von Hüllrohren aus verschiedenen Magnesiumlegierungen.

Das durch Aufkonzentrierung von LLW mit einer höheren spezifischen Aktivität als $3 \times 10^{-2} \text{ Ci/m}^3$ erhaltene Hot Waste Concentrate (HWC), besteht überwiegend aus 5 m NaNO_3 .

Um die Lagerkapazität sinnvoll auszunutzen, wurden einige Lösungen gemischt, so z.B. Sulfex-Waste mit Magnesium-Waste und die Dekontaminationslösungen wurden auf den Aluminium-Waste und auf das HWC verteilt.

Die sauren bzw. alkalischen Dekolösungen enthalten in der Hauptsache Oxidantien, Komplexbildner, ammoniumhaltige Substanzen und andere

organische Bestandteile.

3.2 Extrudereinbettung.

Der Bituminierungsprozeß besteht aus zwei grundsätzlichen Verfahrensschritten:

1. Chemische Vorbehandlung.

Die chemische Vorbehandlung hat drei Ziele. Zunächst werden die Radionuklide durch Fällung vorfixiert, z. B. Cäsium durch Fällung mit $K_4(Fe(CN)_6)$ und $NiSO_4$. Daneben wird die Korrosivität der Abfall-Lösungen gegenüber dem Apparatewerkstoff reduziert. Außerdem wird der aus der Verarbeitung von Zirkaloy-Hüllrohren stammende Ammoniak entfernt, da dieser zu Betriebsstörungen führen kann (Abb. III-5).

2. Einbettung in Bitumen.

Die vorbehandelten und auf pH 8-10 eingestellten Lösungen (Schlämme 60% $H_2O/40$ Gew% Salze) werden bei ca. $180^{\circ}C$, unter Ausdampfung des Wassers und homogener Verteilung der zurückbleibenden Salze in geschmolzenem Bitumen (Qualität R 85/40) eingebettet. Das Bitumenprodukt mit einem Gehalt von ca. 45 Gew% Salzen und $\leq 0,5$ Gew% Wasser wird in 220 l Fässer abgefüllt und nach dem Abkühlen und Verschließen in das Zwischenlager "Eurostorage" gebracht.

Die Abbildungen III-6, III-7 und III-8 zeigen neben dem Gesamtfließschema der Bituminierung (Abb. III-6), ein Blockdiagramm für die chemische Vorbehandlung (Abb. III-7 - Standard-Fließschema A) und ein Einbettungsfließschema (Abb. III-8).

3.3 Betriebsanalytik

Bei der Bituminierung kann man zwei Gruppen betriebsbegleitender Analysen unterscheiden:

- die Analyse der Konzentrate vor der Einbettung in Bitumen und
- die Analyse der Bitumenprodukte nach der Einbettung

Unter Gruppe 1 fällt die Ermittlung der Daten der einzelnen Abfalllösungen; es sind dies

Bestimmung der Dichte, der pH-Werte, der Salzgehalte (Nitrat, Nitrit), des Ammoniumgehaltes und der Aktivität. Die Ermittlung der Daten nach der chemischen Vorbehandlung (Endlösung), umfaßt: Dichte, Salzgehalte (Nitrat, Nitrit, lösliche, unlösliche Bestandteile) pH-Werte, Restammoniumgehalt und die Aktivität.

Ferner die Kontrolle der Endlösung auf exotherme Reaktionen im Arbeitstemperaturbereich (160 - 200°C) über die Methode der Differentialthermoanalyse mit Hilfe von im Labor hergestellten Bitumenproben.

Unter Gruppe 2 fällt die Untersuchung des Endproduktes auf den Salzgehalt (Nitrat, Nitrit, lösliche und unlösliche Bestandteile), die Dichte und den Restwassergehalt.

Außerdem die Untersuchung der anfallenden Extruderdestillate auf pH-Wert, Ölgehalt, Leitfähigkeit, Nitrat- und Nitritgehalt und die Aktivität.

Darüber hinaus wird hier auch die Abreicherung radioaktivem Materials ins Kondensat gegenüber der Ausgangslösung bestimmt (Dekontaminationsfaktor).

Die Durchführung dieser Analysen wird überwiegend in B 26 vorgenommen. Es steht im ersten Stock ein speziell eingerichtetes Labor mit abgeschirmten Boxen zur Verfügung (siehe Abb. III-11). Für die dort nicht durchführbaren Analysen (DTA, Dichtebestimmung) steht ein Rohrpostsystem zur Verfügung, mit dessen Hilfe die zu bestimmenden Proben an den dafür vorgesehenen Arbeitsplatz geschickt werden können. Die Probenahme selbst erfolgt für die Lösungen über ein sogenanntes "Blistersystem" (Thorex-Typ) (Abb. III-9); die Probenahme für das Endprodukt erfolgt in der Abfüllzelle über ein speziell von Eurochemic entwickeltes System oder mit Hilfe eines Manipulators.

Nach dem Abkühlen der Fässer auf $\leq 100^{\circ}\text{C}$ (24 h, $\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{h}$) werden diese mit einem Deckel verschlossen (siehe Abb. III-12) und mittels eines Manipulators auf den Transportwagen aufgesetzt. Der Wagen kann insgesamt 12 Fässer aufnehmen. Danach fährt der Wagen in den Lagerkorridor vor den Lagerbunker, von wo aus dann die Bitumenfässer mittels des Manipulatorkrans aufgenommen und in der vorgesehenen Position im Bunker abgesetzt werden. Die Überwachung dieses Vorganges erfolgt von einer Schaltwarte aus mit TV-Kameras.

4. Inaktive Testphase:

Im November 1974 wurde mit den Funktionsprüfungen der Einzelaggregate der Eurobitumanlage begonnen /3/.

Es waren dies vor allem die Überprüfungen der einzelnen Kreisläufe, Druck- und Lecktests, die Kalibrierung der einzelnen Behälter, Jets und Airlifts.

Ferner der Test der gesamten Kesselventilation, der Ammoniakabtrennung durch Resorption bzw. Absorption, sowie der gesamte Anlagenteil für die Faßmanipulation und die Feuerlöscheinrichtungen (Wassersprühdüse, CO₂-Löscher).

Bereits in dieser Testphase wurden die den Anforderungen nicht genügenden Teile ausgetauscht, bzw. modifiziert, z.B. der Umbau von Airlifts, der Ersatz von Pumpen durch Airlifts /3,4/, der Umbau des Probenahmesystems, sowie meß- und regeltechnische Änderungen.

Anfang 1976 begannen die inaktiven Testläufe des Extruders VDS-V 83. In den ersten Tests wurden im Rahmen des KfK/Eurochemie-Zusammenarbeitsprogrammes Lösungen verschiedener Zusammensetzung /5,6/ gefahren. Diese Produkte wurden für Abbrandversuche und Fallversuche in einer Kaverne hergestellt.

Hier traten relativ große Schwierigkeiten auf, so z.B. verstopfte schon nach kurzer Zeit die Speiselösungszuleitung mit Bitumen. Durch Änderung der Zuführungen für Bitumen und Speiselösung konnte dies zukünftig vermieden werden. Gleichzeitig wurde die Temperatur in diesem Teil so weit reduziert, daß nur eine minimale Dampfbildung im Einlaufteil entstehen konnte. (Temperaturunterschiede-Bitumen: 180°C, Feed: 20 - 50°C) /5/.

In diesem Zusammenhang wurde auch ein Leck an den Stopfbüchsen des Schnecken- einganges in das Extrudergehäuse festgestellt. Ursache dafür war ein Druckaufbau im Eingangsteil des Extruders und Alterung der Originalstopfbüchsen.

Die nach kurzer Zeit aufgetretene Verstopfung der Austragsöffnung war auf einen Ausfall bzw. Verstopfung der Bitumenzuleitung zurückzuführen, so daß überwiegend Salz dosiert wurde. Eine Analyse des Produktes im Austrag ergab einen Salzgehalt von 70 Gew%. Diese noch häufiger auftretende Störung, sowie Beobachtungen eines Bitumenaufbaus im Auffangtrichter (siehe Abb. III-13) des Bitumenaustrages (Auffangwanne für das Bitumenprodukt während des Faßwechsels) führten dazu, einen neuen Bitumenaustrag zu entwickeln.

Nach Erprobung mehrerer Möglichkeiten wurde letztlich ein in seinem Aufbau und seiner Funktion einfacher Bitumenaustrag entwickelt, der seit einem Einbau störungsfrei arbeitet. Sämtliche Versuche für KfK wurden mit dem auch in Karlsruhe verwendeten Bitumen/Mexphalt 10/20 durchgeführt. Nach Abschluß der KfK-Versuche wurde die Anlage auf Bitumen R 85/40 (geblasenes Bitumen) umgestellt, das auf der Basis umfassender Voruntersuchungen für die Einbettung des Eurochemic-spezifischen Abfalles ausgewählt wurde.

In zahlreichen Testläufen wurden simulierte mittelaktive Abfalllösungen in Bitumen eingebettet. Gleichzeitig wurden mehrere chemische Vorbehandlungsschritte getestet, abweichend von Standard A (Abb. III-7) um beim späteren aktiven Betrieb optimale Einbettungsbedingungen zu erreichen und um Störfälle weitgehendst auszuschließen.

Während dieser Testphase ergaben sich weitere Schwierigkeiten, die einen Austausch bzw. Modifikation von Anlagenteile zur Folge hatten. So wurden zur Erhöhung der Abkühlleistung für das Extruderdestillat die ursprünglichen Kondensatoren nach den Ausgangsdomen des Extruders ausgebaut und gegen neue, mit höherem Wirkungsgrad arbeitende Kondensatoren ausgetauscht. Ebenso wurden zahlreiche meß- regeltechnische Aggregate modifiziert bzw. durch funktionstüchtigere ersetzt. Diese Arbeiten erfolgten simultan mit den Einbettungsversuchen.

Eine der Hauptschwierigkeiten in B 27 war die Handhabung des lasergesteuerten Kranmanipulators. Nach mehreren Funktionsprüfungen wurde die Lasersteuerung ausgebaut, und durch eine Koordinatensteuerung über Koaxialkabel (x,y,z) ersetzt. Durch Einteilung des Bunkers in Abschnitte bestimmter Größe ist es möglich, den Kran an jeder in der Schaltwarte eingegebenen Position zu betätigen.

5. Aktive Testphase und Start mit echten MLW-Lösungen.

Nach Abschluss der inaktiven Testphase wurde Mitte 1977 die Anlage zum erstenmal aktiv betrieben. Als Speiselösungen dienten eine salpeter- bzw. schwefelsaure, uranhaltige Lösung und eine nach Standard A hergestellte Lösung (s. Abb. III-7), dotiert mit einer 10 Ci Au¹⁹⁸-Lösung /7,8/.

Diese Versuche ergaben letzte kleinere Änderungen an verschiedenen Anlagenkomponenten und dienten gleichzeitig zur Ermittlung von Dosisleistungswerten an den wichtigsten Anlagenteilen.

Diese aktiven Versuche stellten den Abschluss der Testperiode von

Eurobitum dar, so daß im Juli 1978 mit der Verarbeitung der MLW-Lösungen begonnen werden konnte. Für diesen ersten aktiven Betrieb wurden Al-JDW und HWC gemischt, chemisch vorbehandelt und in den Extruder eingespeist. Die spezifischen Daten für die Speiselösung sind aus Tabelle III-2 ersichtlich. Folgende Einbettungsbedingungen lagen zugrunde:

Gefahren wurden mit einem mittleren Temperaturprofil des Extruders (12 Meßstellen) von:

Meßstelle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 Bitumen- austrag
Temp. °C	45	55	110	145	180	175	175	180	185	185	180	150

Extruderdrehzahl: 250 U/min
Bitumenrate: 90 l/h
Speiserate: 135 l/h \cong 75 kg/h Salz
Ausdampfrate (Dest.) 107 l/h

Die Produktanalyse ergab ein Bitumen/Salzverhältnis von 55,2 Gew% zu 44,8 Gew%.

Die Aktivität im Extruderdestillat betrug:

α - gesamt $\leq 2 \cdot 10^{-7}$ mCi/l
 β - gesamt $8,3 \cdot 10^{-6}$ mCi/l

Der pH-Wert des Destillats wurde mit 9,2 gemessen. In dieser Betriebsphase wurden ca. 30 Fässer Bitumenprodukt hergestellt.

Während des ersten aktiven Laufes trat lediglich eine Störung am pneumatisch betriebenen Bitumenausstrag auf, die durch eine kleine Intervention in der Abfüllzelle behoben werden konnte. Durch anschließendes Auswechseln der Pneumatik wurde der Wirkungsgrad des Bitumenausstrages erhöht. Ansonsten arbeitete die Anlage störungsfrei.

6. Zusammenfassung

Eine umfangreiche Testphase erbrachte den Nachweis, daß die zur Verfestigung von mittelaktiven Abfalllösungen spezifischer Zusammensetzung konzipierte Eurobitumanlage der Eurochemic für die Einbettung der bei der Wiederaufbereitung von bestrahlten Brennelementen entstandenen Abfalllösungen ge-

eignet ist. Die in der Inbetriebnahmephase aufgetauchten Probleme wurden gelöst und die störanfälligen Komponenten durch betriebssichere Typen ersetzt. Damit ist eine sichere Prozessführung gewährleistet.

Literatur:

- /1/ Eschrich, H.
 "The Bituminization of radioactive waste solutions
 at Eurochemic"
 Paper presented at the Seminar on the Bituminization
 of Low and Medium Level Radioactive Waste, Antwerp, Belgium
 18-19 May 1976
- /2/ Balseyro-Castro, M.
 "Storage Facility for Solid Medium Level Waste at
 Eurochemic"
 Paper presented at the Seminar on the Bituminization
 of Low and Medium Level Radioactive Waste, Antwerp, Belgium
 18-19 May 1976
- /3/ Demonie, M.
 "Commissioning and start-up tests of Eurochemic's
 Waste Bituminization Facility"
 Paper presented at the Seminar on the Bituminization
 of Low and Medium Level Radioactive Waste, Antwerp, Belgium
 18-19 May 1976
- /4/ Scarabelli, R.
 "Two Stage Airlift System for slurry transfer from Feedtank
 10 to Extruder" (unveröffentlicht) 1976
- /5/ Kowa, S., W. Hild
 Herstellung von Bitumen/Salzgemischen auf Vierwellenextruder
 VDS-V83 (unveröffentlicht) 1976

- /6/ Kowa, S; Hild, W.
"Herstellung von Bitumen/Salzgemischen auf Vierwellenextruder
VDS-V83 Eurobitum (unveröffentlicht) 1977

- /7/ Kowa, D., Kluger, W., John, H.E., Köster, R.
(unveröffentlicht) 1978

- /8/ Sterner, H.
Extruder Active Test Run Report No. 2
(unveröffentlicht) 1978

Abb.III-1:BITUMINIZATION PLANT
PLAN SECTION
GROUND FLOOR

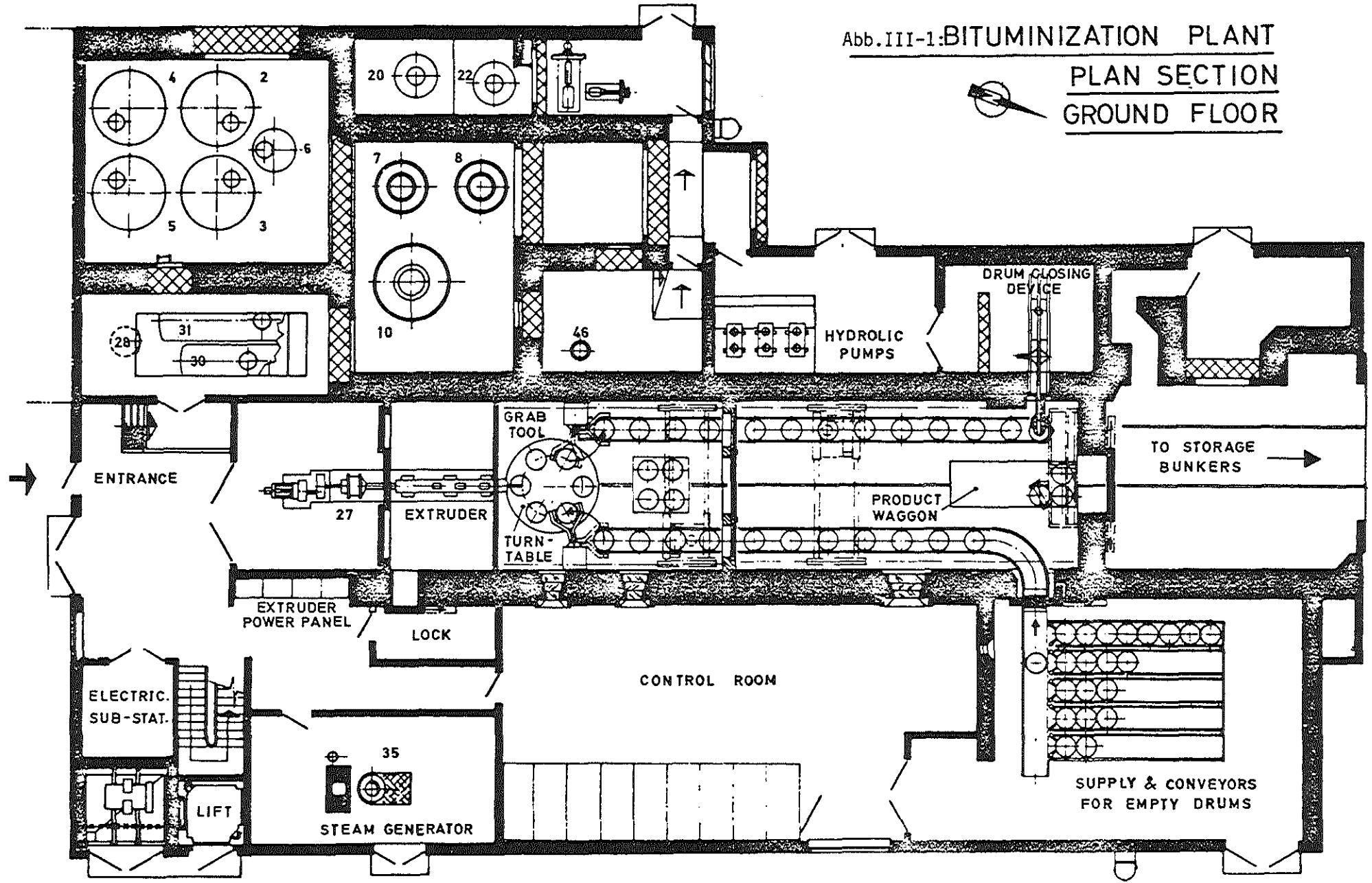
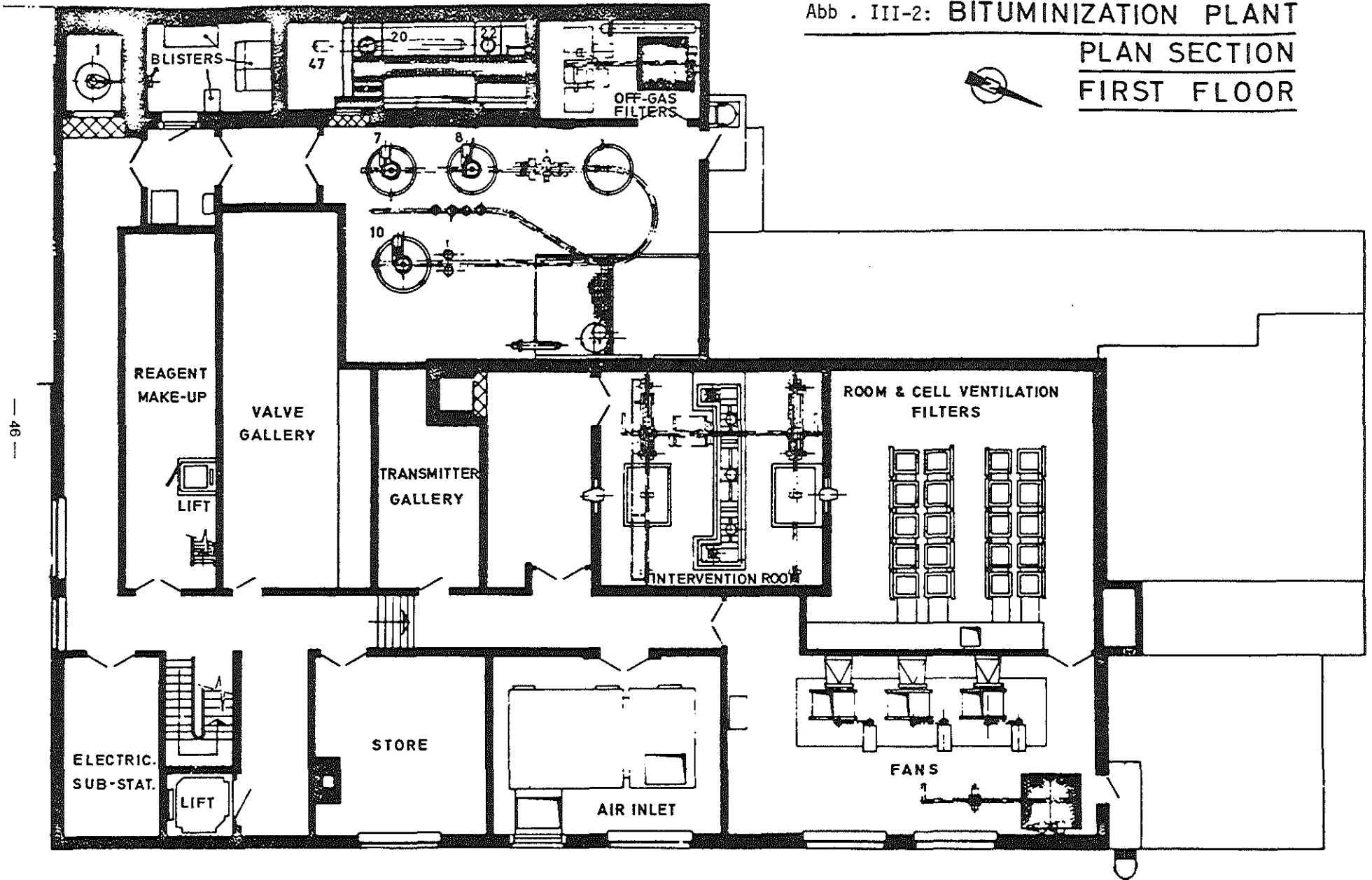


Abb . III-2: BITUMINIZATION PLANT
PLAN SECTION
FIRST FLOOR



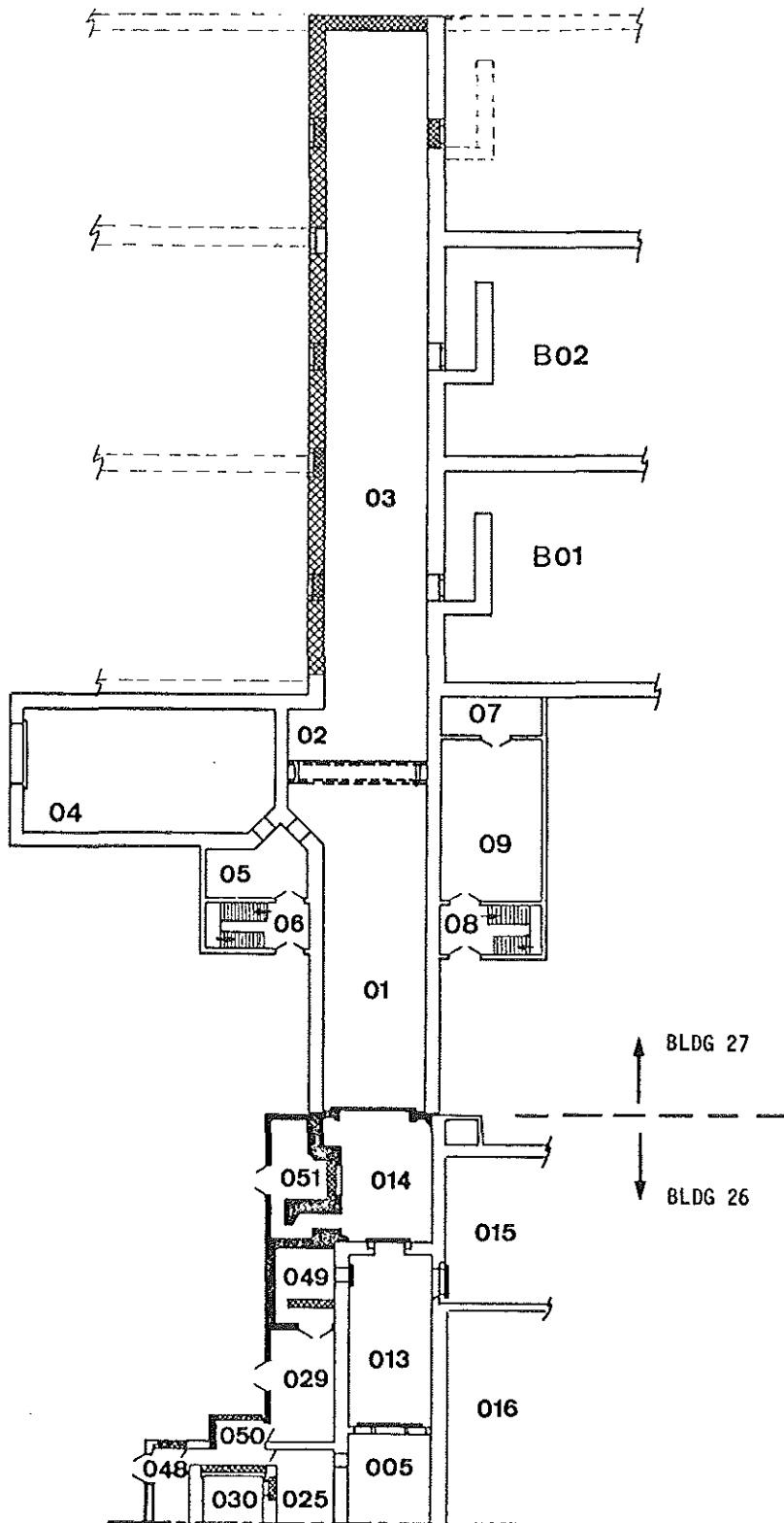


Abb. III-3: PLAN-VIEW OF BUILDING 27 (Ground floor)

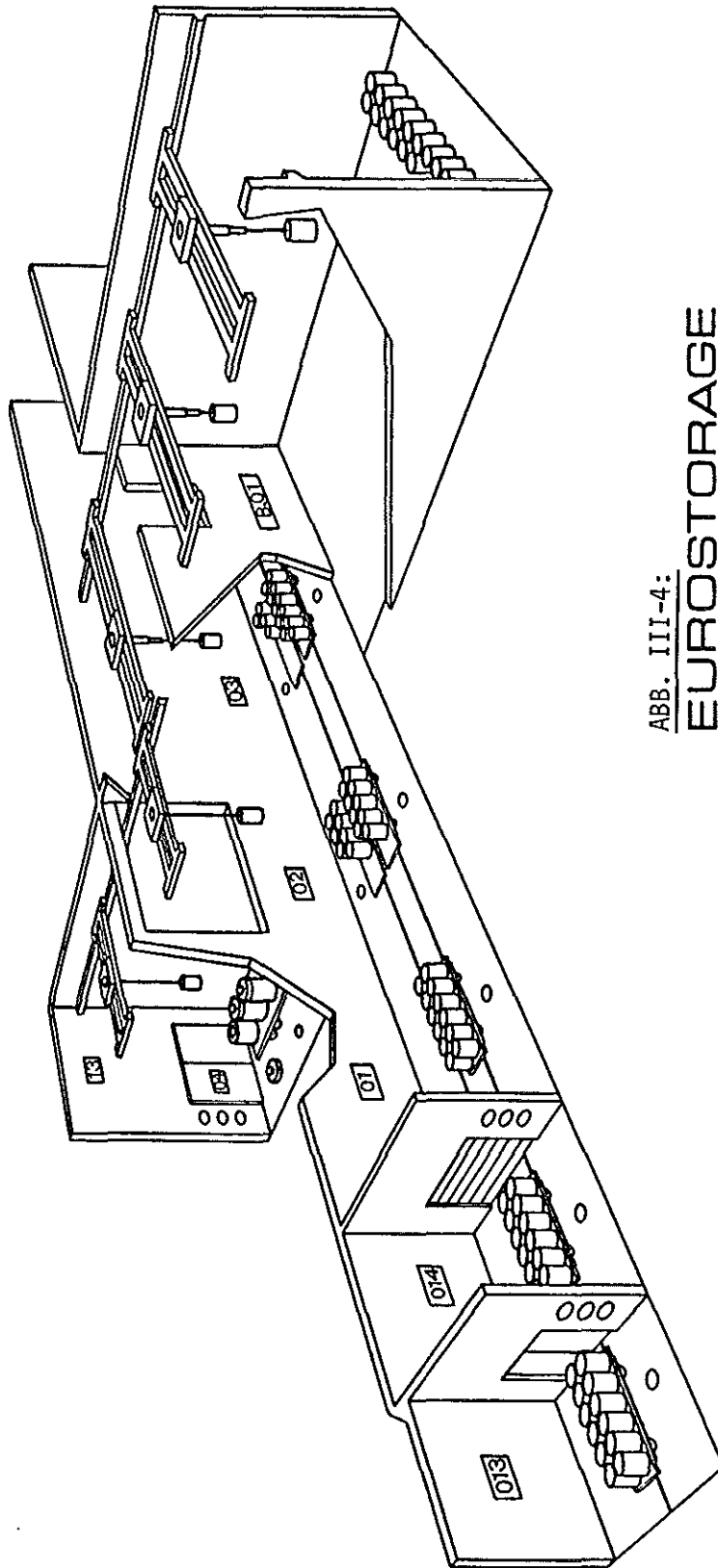


ABB. III-4:
EUROSTORAGE

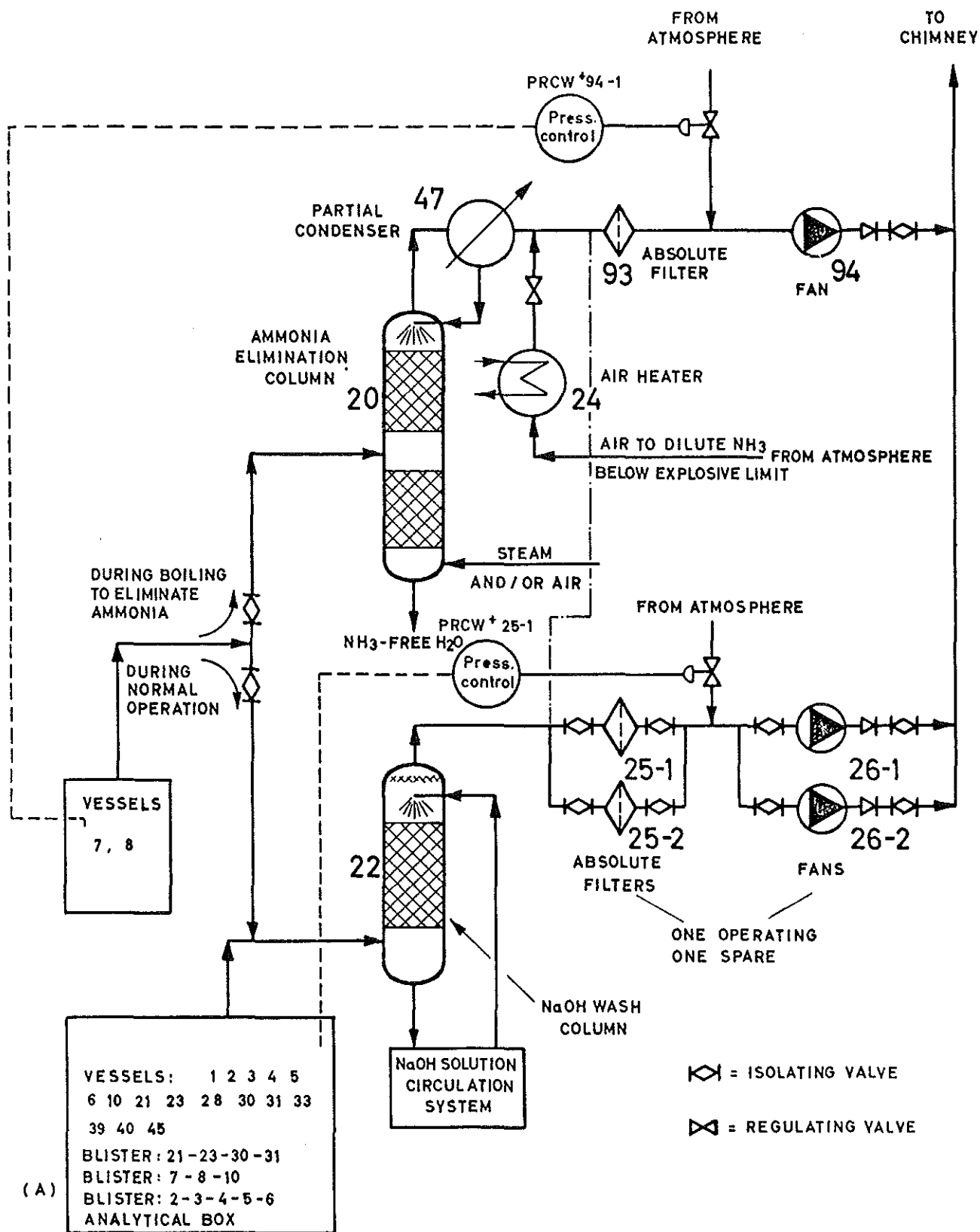
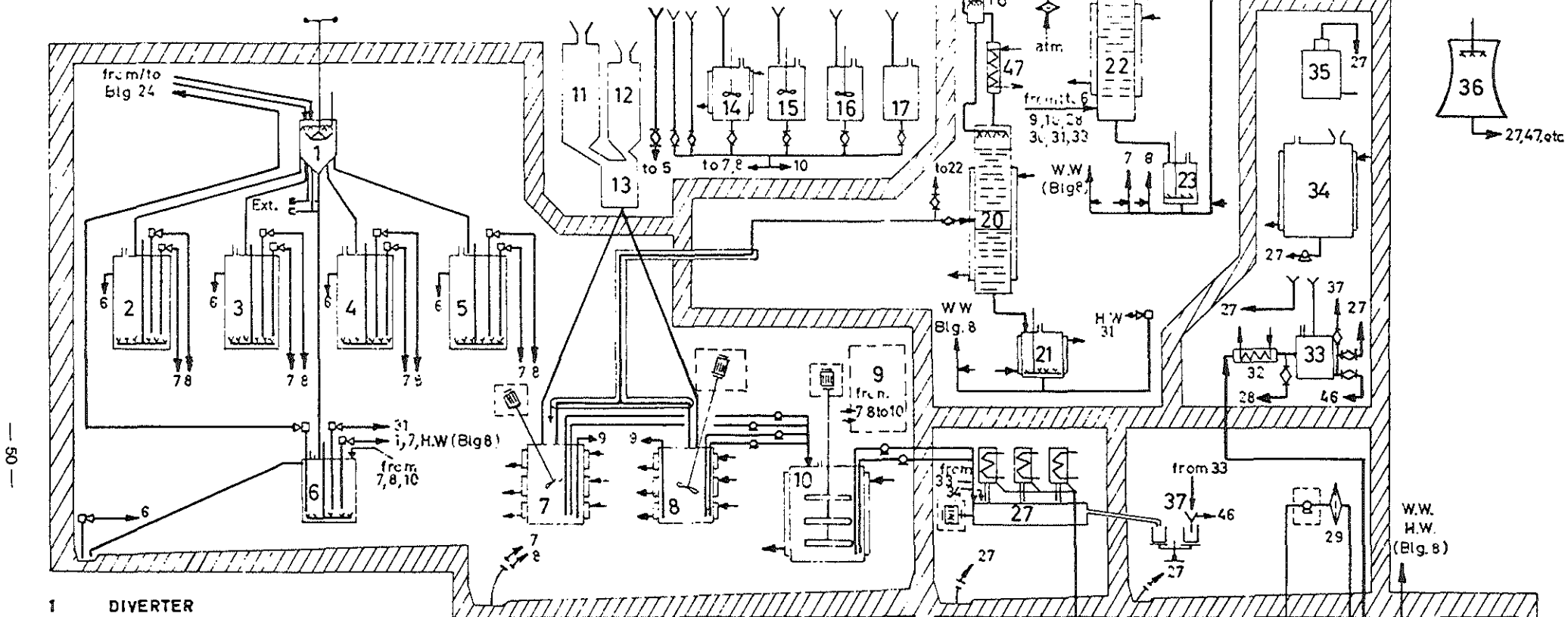


Abb. III-5: SIMPLIFIED DIAGRAM OF VESSEL VENTILATION AND OFF-GAS SYSTEM

Abb. III-6: FUNCTIONAL FLOWSHEET OF THE EUROBITUM MLW SOLIDIFICATION PROCESS



— 50 —

- | | | | | | | | |
|----------|------------------------------------|----|-----------------------------|----|----------------------|----|--------------------|
| 1 | DIVERTER | 23 | NaOH SCRUB VESSEL | 34 | BITUMEN STORAGE TANK | 46 | SOLVENT EVAPORATOR |
| 2,3,4,5 | WASTE BUFFER TANK | 24 | HEATER | 35 | STEAM GENERATOR | 47 | CONDENSOR |
| 6 | DRAIN TANK | 25 | PRE-AND ABSOLUTE FILTER | 36 | COOLING TOWER | 93 | FILTER |
| 7,8 | REACTION VESSEL | 26 | FAN | 37 | FILLING STATION | 94 | FAN |
| 9 | LIQUID SOLID SEPARATION UNIT | 27 | EXTRUDER EVAPORATOR | | | | |
| 10 | SLURRY FEED TANK | 28 | CONDENSATE CATCH TANK | | | | |
| 11,12 | SOLID REAGENT SILO | 29 | FILTER | | | | |
| 13 | SOLID METERING AND TRANSFER SYSTEM | 30 | AQUEOUS FILTRATE CATCH TANK | | | | |
| 14 to 17 | REAGENT MAKE-UP TANKS | 31 | HOT WASTE TANK | | | | |
| 18 | DROPLET SEPARATOR | 32 | CONDENSER AND COOLER | | | | |
| 20 | DESORPTION COLUMN | 33 | SOLVENT TANK | | | | |
| 21 | RECYCLE VESSEL | | | | | | |
| 22 | NaOH SCRUB COLUMN | | | | | | |

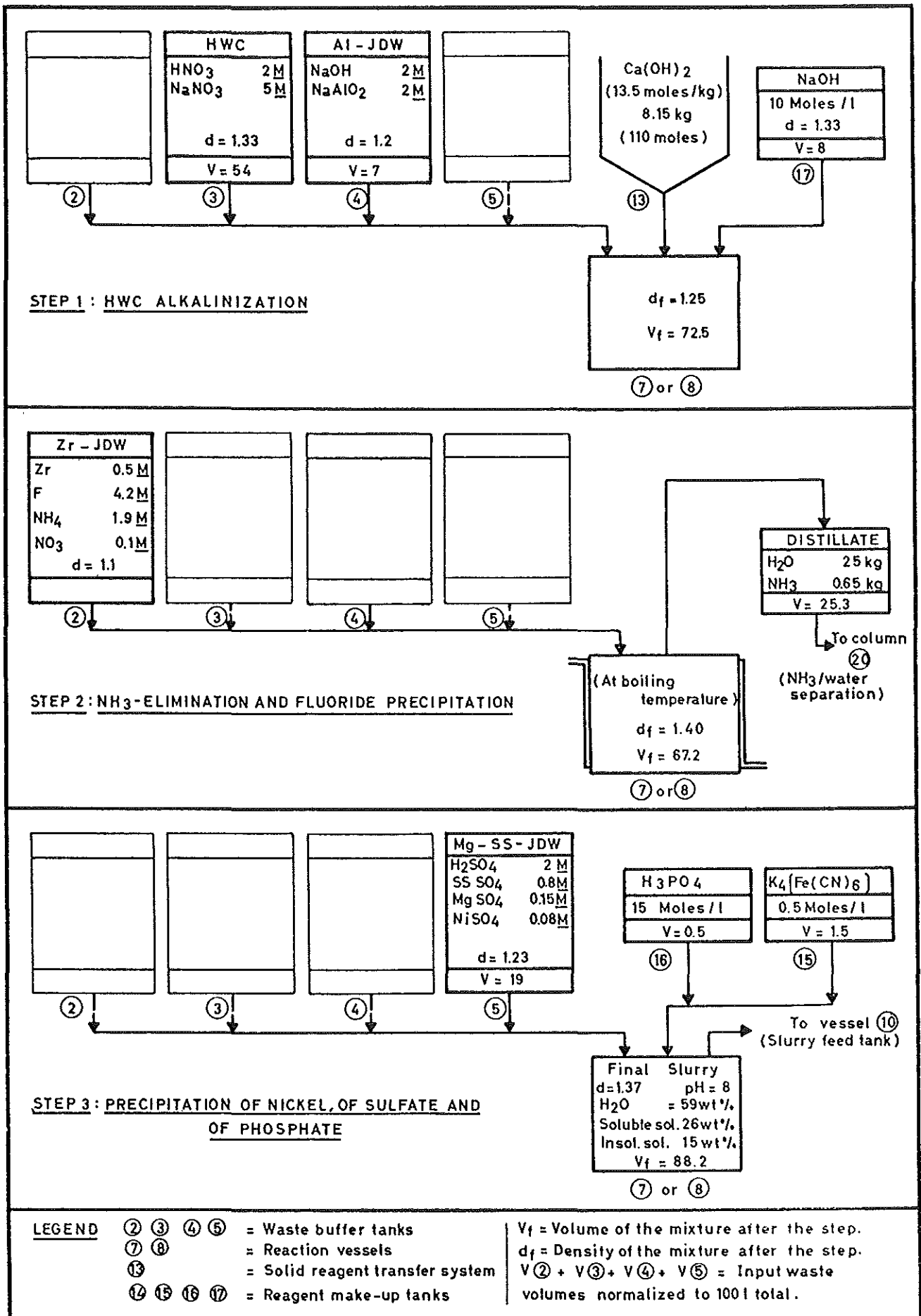


Abb. III-7: EXAMPLE OF A
CHEMICAL PRETREATMENT FLOWSHEET

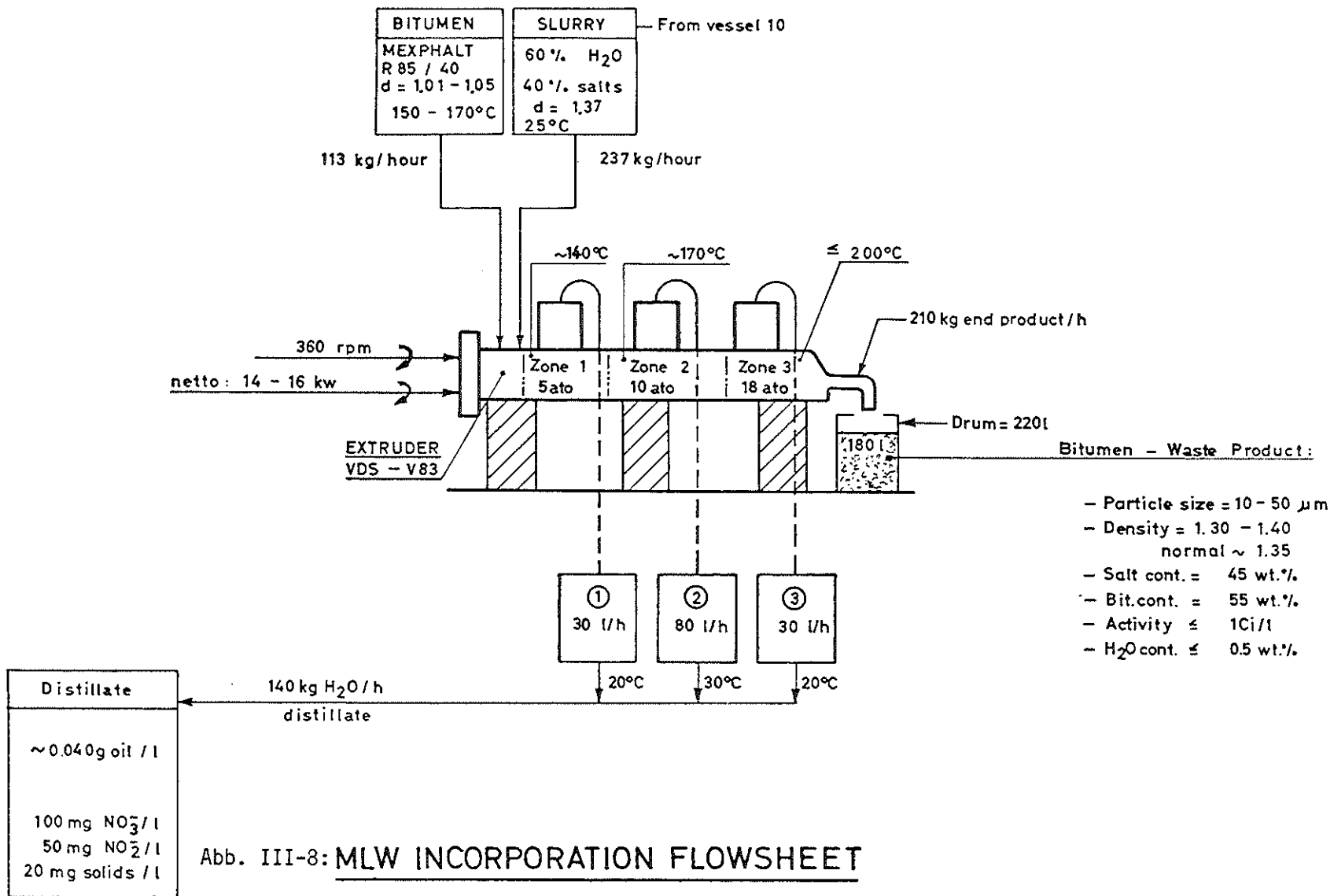


Abb. III-8: MLW INCORPORATION FLOWSHEET

EUROCHEMIC - MOL
Code: 5831 G. Venedice
4-E-17475 b 2-3-1973

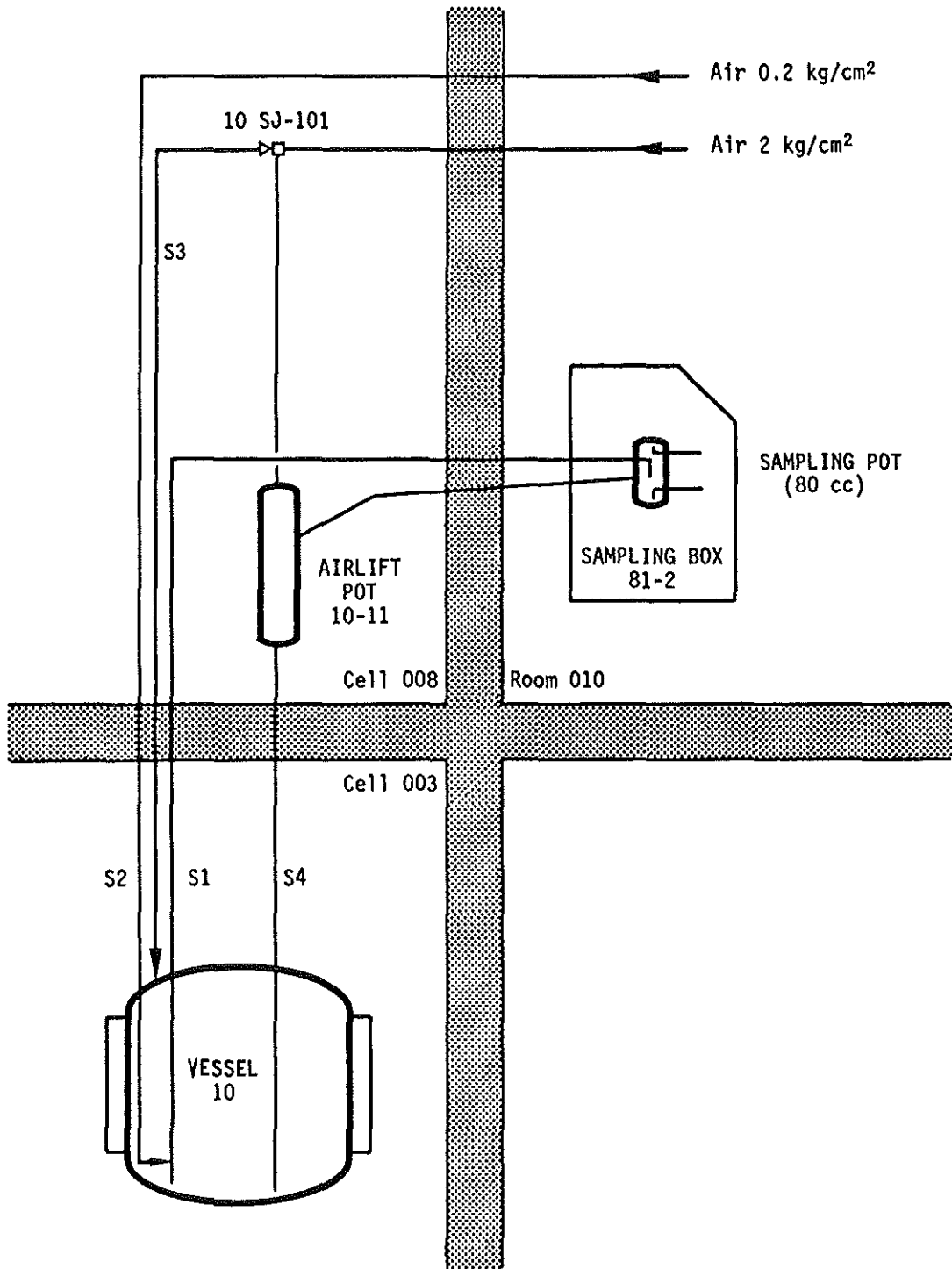


Abb. III - 9: - MODIFIED SLURRY SAMPLING SYSTEM

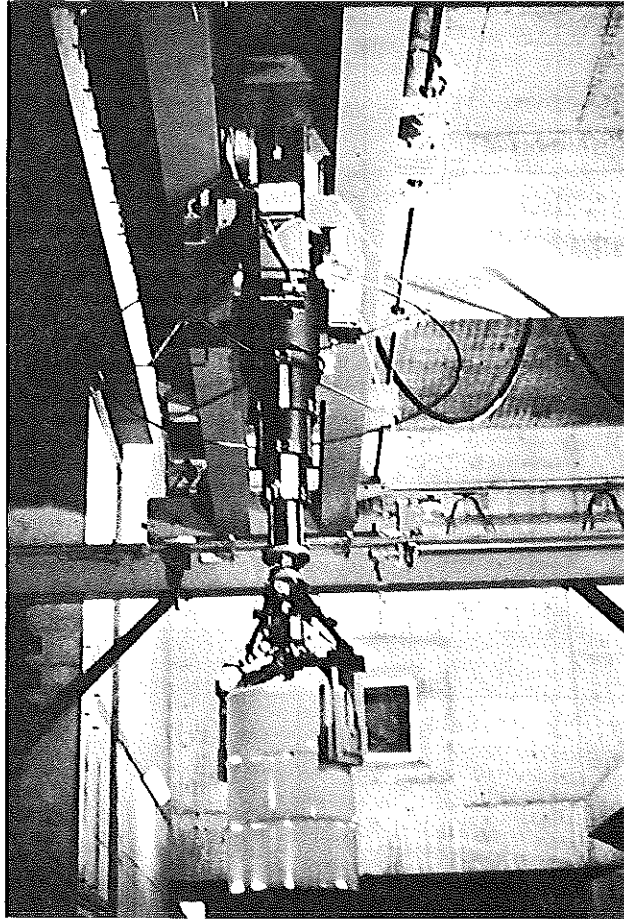


Abb. III-10: Manipulorkran zur Einlegung der Bitumenfässer in den Lagerbunker.

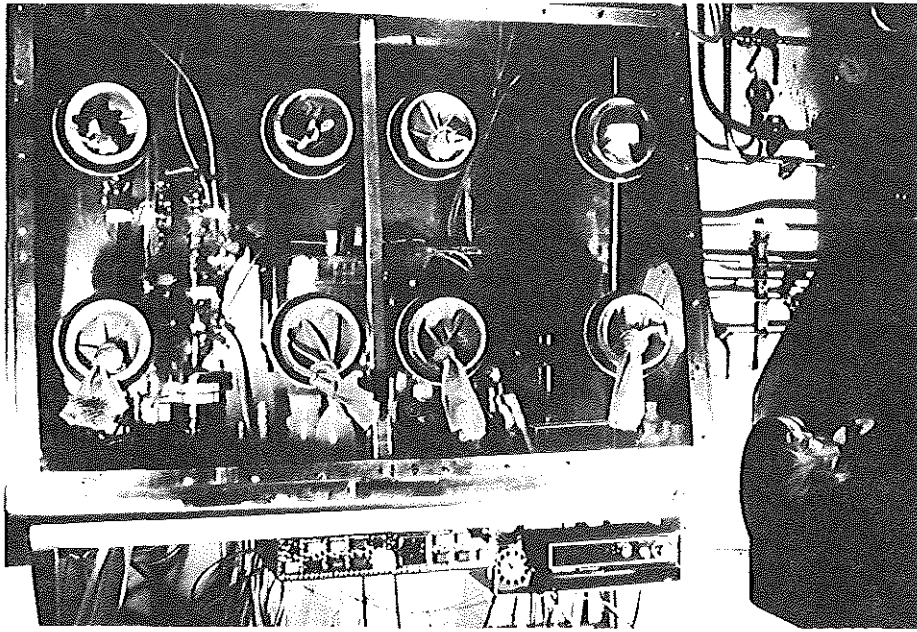


Abb. III-11: Handschuhbox zur Durchführung der Betriebsanalysen.

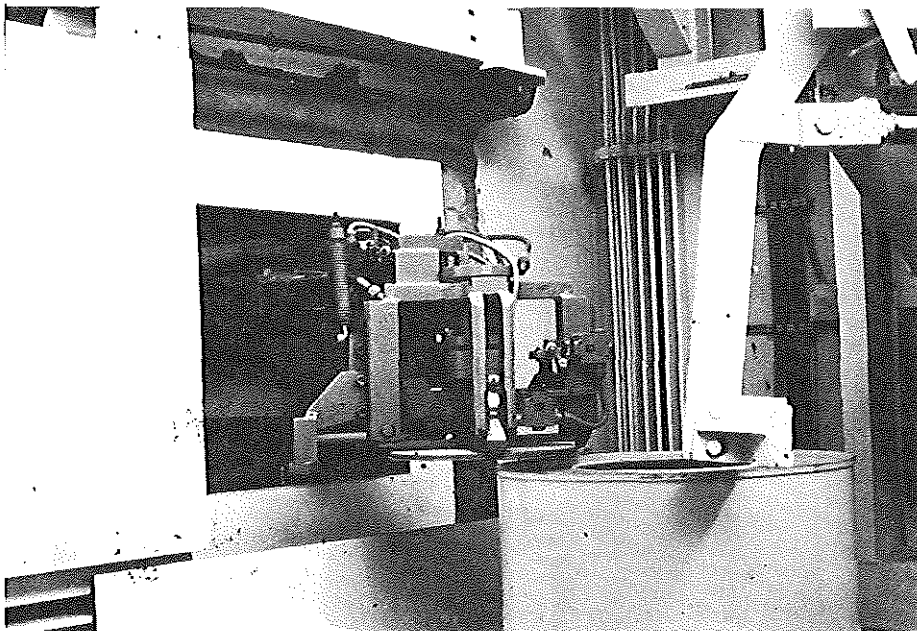


Abb. III-12: Deckelschließeinrichtung für die gefüllten, abgekühlten Bitumenfässer.

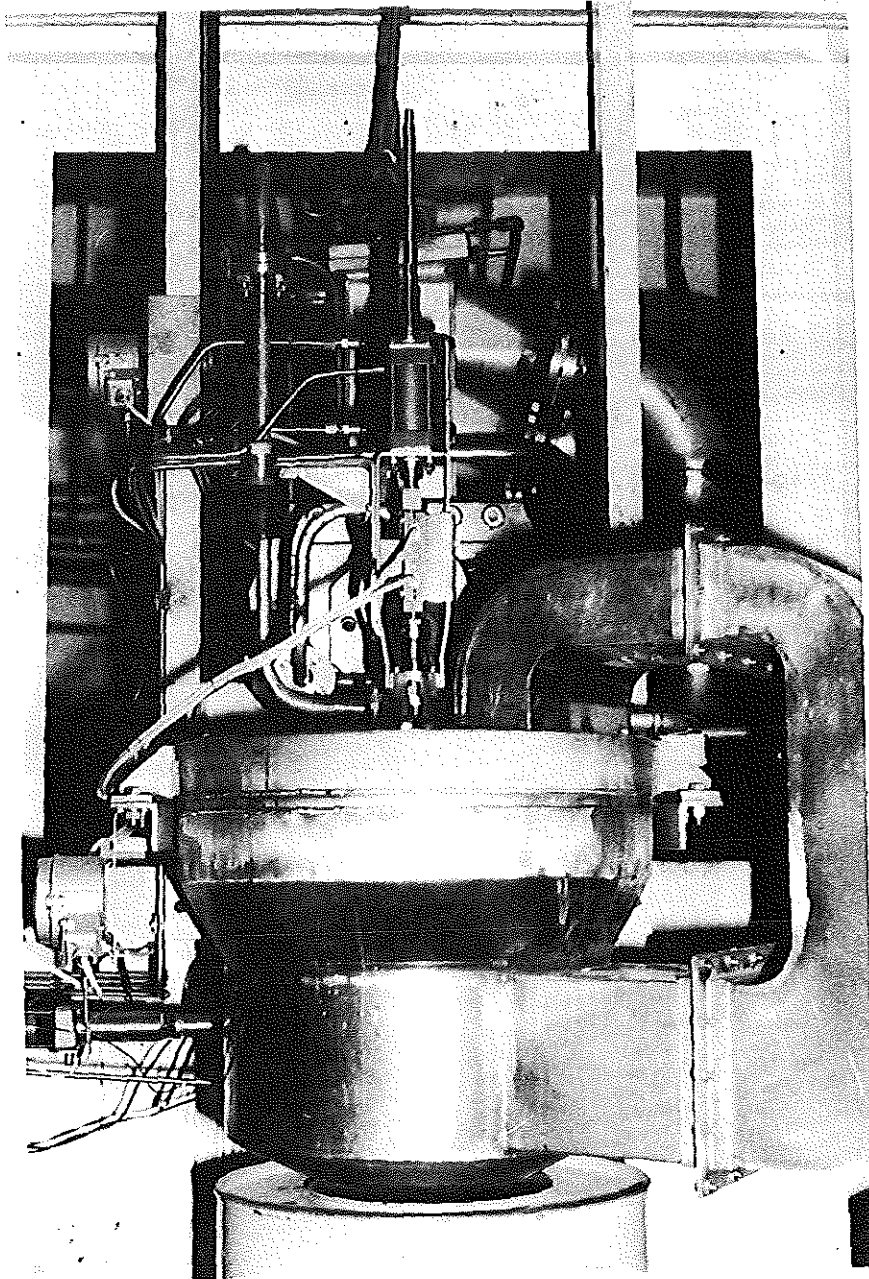


Abb. III-13: Originalproduktauslauf mit Auffangwanne und Faßventilation.

Tabelle III-1: DATA ON EUROCHEMIC'S MLW SOLUTIONS
 (JDW = Jacket Decladding Waste)
 (SS = Stainless steel)

WASTE SOL.	CONCENTRATION OF MAIN COMPONENTS	SPEC. ACTIVITY (May 1976) Ci/m ³	VOLUME (May 1976) m ³
Al-JDW	2 M NaAlO ₂ , 2 M NaOH	< 400	150
SS-JDW	0.8 M SS-SO ₄ , 2 M H ₂ SO ₄	1000	135
Mg-JDW	} 0.58 M SS-SO ₄ , 0.21 M Mg SO ₄ }	800	260
SS-JDW			
Zr-JDW	0.4 M Zr , 2.7 M F ⁻ 1.1 M NH ₄ , 0.1 M NO ₃ ⁻	800	400
HWC	5 M NaNO ₃ , 2 M HNO ₃ (NH ₄ ⁺ , Mn, organic complexing agents present)	700	1160

Tabelle III-2: Zusammensetzung der 1. aktiven
Speiselösung zur Einbettung in
Bitumen R85/40

Analyse	Wert
Dichte (g/cm ³)	1.3
Gew.% Gesamtfeststoffe	42.9
Gew.% lösliche Salze	32.3
Gew.% unlösliche Bestand- teile	10.6
Ammoniumgehalt (m/l)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Gesamt α -Aktivität (mCi/l)	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Gesamt β -Aktivität (mCi/l)	12.8
pH-Wert	9.31

Danksagung:

Die in diesem Bericht veröffentlichten Angaben beruhen im wesentlichen auf Informationen und Berichten der Eurochemic.

Die Abb. III - 1 bis III - 14 wurden freundlicherweise von der Eurochemic zur Verfügung gestellt.

An dieser Stelle sei auch allen, die zum Gelingen der hier beschriebenen Arbeiten beigetragen haben, mein Dank ausgesprochen. Besonderen Dank Herrn H. Sterner, der maßgeblich an den Arbeiten zum Auslaugverhalten von Bitumenprodukten beteiligt war.

Thanks:

The published datas are mainly based on informations and reports of Eurochemic.

Figures III - 1 to III - 14 were friendly made available by Eurochemic.

At this point, I take the opportunity to thank all members of Eurochemic for their help and advises. Special thanks to Mr. H. Sterner for his help during the leaching tests and their evaluation.