

KfK 2796
März 1979
(1. Ex.)

Übersicht über Produkteigenschaften von mit Bitumen verfestigten Abfallkonzentraten aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken

W. Kluger, R. Köster, H. Krause
Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbibliothek

INHALTSVERZEICHNIS

Seite:

| | | |
|--------|---|---|
| 1. | EINLEITUNG | 1 |
| 2. | CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER ABFÄLLE | 1 |
| 2.1. | Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen (Beispiel KfK) | |
| 2.2. | Abfallkonzentrate aus Kernkraftwerken | |
| 2.3. | Ionenaustauscher aus Kernkraftwerken | |
| 3. | AUSLAUGVERHALTEN VON BITUMENPRODUKTEN | 2 |
| 3.1. | Auslaugverhalten in destilliertem Wasser | |
| 3.1.1. | Abhängigkeit der Auslaugung vom Salzgehalt der Produkte | |
| 3.1.2. | Abhängigkeit der Auslaugung vom Dispersitätsgrad der fixierten Salze | |
| 3.1.3. | Abhängigkeit der Auslaugung von der Abfallzusammensetzung | |
| 3.1.4. | Auslaugverhalten von Bitumen/Ionenaustauscher-Produkten | |
| 3.2. | Auslaugverhalten in gesättigten Salzlösungen | |
| 4. | STRAHLENBESTÄNDIGKEIT VON BITUMENPRODUKTEN | 9 |
| 4.1. | Änderung der mechanischen Eigenschaften | |
| 4.2. | Änderung der chemischen Eigenschaften (Auslaugung, thermische Stabilität) | |
| 4.3. | Radiolysegasbildung | |
| 4.4. | Strahlenbeständigkeit von Bitumenprodukten in Abhängig- keit von der Abfallzusammensetzung | |
| 4.4.1. | Abfallkonzentrate mit hohen Anteilen an Boraten, Deter- gentien | |
| 4.4.2. | Ionenaustauscher | |

INHALTSVERZEICHNIS-FORTSETZUNG

Seite:

| | | |
|--------|---|----|
| 5. | THERMISCHE BESTÄNDIGKEIT VON BITUMENPRODUKTEN | 15 |
| 5.1. | Differentialthermoanalyse (DTA) | |
| 5.2.1. | Brennpunkt | |
| 5.2.2. | Zündpunkt | |
| 5.3. | Brennverhalten | |
| 5.3.1. | Test mit kleinen Probemengen | |
| 5.3.2. | Test mit Handhabungseinheiten | |
| 5.3.3. | Detonationstests | |
| 6. | SONSTIGE EIGENSCHAFTEN | 21 |
| 6.1.1. | Kurzzeitsedimentation | |
| 6.1.2. | Langzeitsedimentation | |
| 7. | LITERATUR | 28 |

* * *

1. Einleitung

Dieser Bericht enthält eine Übersicht über Produkteigenschaften von bituminierten Abfällen aus den verschiedenen Bereichen der Kerntechnik.

Die Daten basieren überwiegend auf Ergebnissen der im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten; zusätzlich wurden auch Versuchsergebnisse anderer Laboratorien angegeben /1,2/.

2. Chemische Zusammensetzung der Abfälle

2.1. Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen (Beispiel KfK)

Bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen nach dem Purex-Prozeß entstehen Prozeßabwässer mit hohen Nitratgehalten. Die radioaktiven Verdampferkonzentrate des KfK weisen darum hohe Gehalte an NaNO_3 auf. Neben kleinen Anteilen an Schwermetallsalzen und Salzen organischer Säuren (Zitronensäure und Oxalsäure) kommen in geringen Konzentrationen Tenside, Antischaummittel und Natriumnitrit vor. Phosphate können sporadisch in mittleren Konzentrationen auftreten.

Entsprechend der Tatsache, daß die aus der Wiederaufarbeitung stammenden Abwässer mit den Abwässern der Forschungsinstitute, Forschungsreaktoren und Dekontaminationsanlagen des KfK gemischt werden, ist die chemische Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate sehr komplex und starken Schwankungen unterworfen.

2.2. Abfallkonzentrate aus Kernkraftwerken

Im Gegensatz zu den Verdampferkonzentraten aus der Wiederaufarbeitung enthalten die Verdampferkonzentrate aus Kernkraftwerken keine oder nur geringe Anteile an Nitraten.

Die Verdampferkonzentrate von Druckwasserreaktoren (DWR) enthalten hohe Anteile an Natriumborat und Detergentien, während die Verdampferkonzentrate von Siedewasserreaktoren (SWR) stark Na_2SO_4 -haltig sind.

2.3. Ionenaustauscher aus Kernkraftwerken

Als zu fixierende Festabfälle kommen bei den Druckwasserreaktoren unter anderem Li- und boratbeladene Kugelharze, bei den Siedewasserreaktoren Pulverharze vor.

3. Auslaugverhalten von Bitumenprodukten

3.1. Auslaugverhalten in destilliertem Wasser

Die Versuche zeigten, daß die Auslaugung von Bitumen/Salz-Produkten in destilliertem Wasser vom Salzgehalt der Produkte, vom Zerteilungsgrad und der Homogenität der eingebundenen Salze, und vor allem von deren chemischer Zusammensetzung abhängig ist.

Die von anderen Autoren in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Auslaugung von der Bitumensorte ist gering im Vergleich zu der bei unseren Versuchen festgestellten Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der eingebundenen Salze /3,4/.

3.1.1. Abhängigkeit vom Salzgehalt

In Tabelle 1 sind die Na-Auslaugraten* in destilliertem Wasser von Bitumen B15/ NaNO_3 -Gemischen als Funktion des NaNO_3 -Gehaltes eingetragen (Mittelwerte über 1 Jahr).

Die Produkte wurden im Labor in einem beheizten Rührbehälter hergestellt. Die mittlere Teilchengröße der inkorporierten Salze lag bei etwa 500 μ .

Die Auslaugversuche wurden in Anlehnung an die Vorschläge von der IAEA durchgeführt.

* Die mittlere Auslaugrate \bar{R}_L ist definiert:

$$\bar{R}_L \text{ (g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}) = \frac{\sum f_L}{O \text{ spez.} \cdot t \text{ ges.}} \quad \sum f_L = \text{Fraktion des insgesamt ausgelaugten Elements (bzw. Aktivität) in der gesamten Auslaugzeit } t.$$

O spez. = spezifische Oberfläche der Probe (cm^2/g)

t ges. = gesamte Auslaugzeit (Tage)

Tabelle 1: Na-Auslaugung von Bitumen/NaNO₃-Gemischen in destilliertem Wasser in Abhängigkeit vom Salzgehalt

| NaNO ₃ -Gehalt (Gew.-%) | 0,1 | 1 | 5 | 10 | 20 | 38,5 |
|---|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| mittlere Aus- laugrate g·cm ⁻² ·d ⁻¹ (Zeit=1a) | nicht nach- weisbar | nicht nach- weisbar | 4·10 ⁻⁶ | 7·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ | 9·10 ⁻⁵ |

3.1.2. Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad der fixierten Salze

Abbildung 1 zeigt die Na-Auslaugung von Bitumen/NaCl-Gemischen (38,5 % NaCl) in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad der in Bitumen (B15) fixierten Salze.

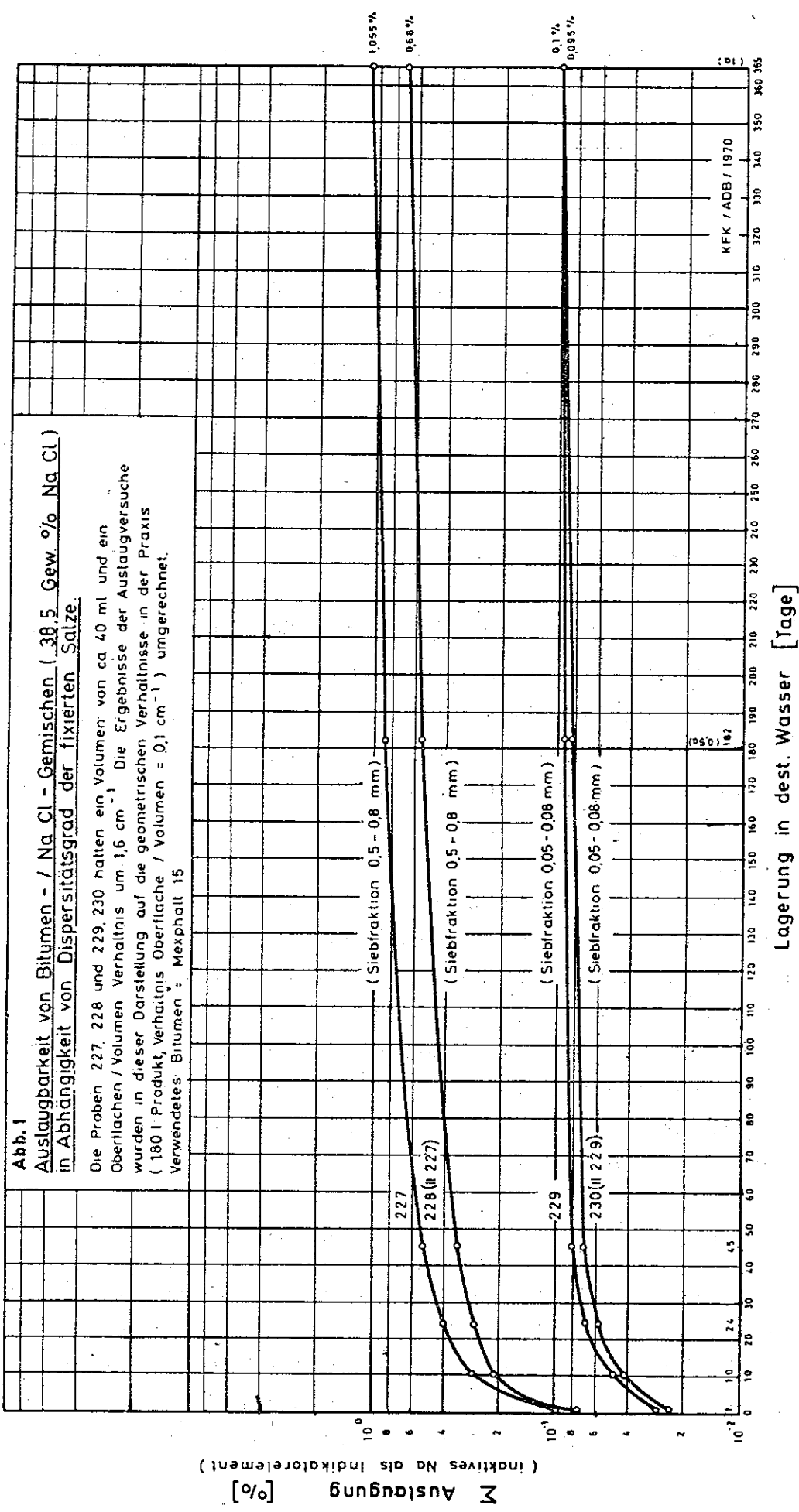
Die Produkte wurden durch Einrühren von festen Salzkristallen (Siebfraktion 500 - 800 µ und 50 - 80 µ) in Bitumen im beheizten Rührbehälter hergestellt.

Die integralen Auslaugkurven zeigen, daß die Bitumen/Salz-Gemische mit den kleineren Salzkristallen gegenüber den Produkten mit den größeren Salzkristallen eine bis zu einer Größenordnung bessere Auslaugresistenz aufweisen.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß beim Einrühren von Verdampferkonzentraten in Bitumen im Extruder extrem homogene Bitumen/Salz-Produkte mit Teilchengrößen zwischen 10 und 30 µ erhalten werden.

3.1.3. Abhängigkeit von der Abfallzusammensetzung

Das Auslaugverhalten einer Reihe von Bitumen B15/NaNO₃-Gemischen mit einem Salzgehalt von rund 40 % und typischer Zusammensetzung für die Verdampferkonzentrate des KfK wurde in destilliertem Wasser über 1 Jahr durch Bestimmung von inaktivem Natrium in der Auslaugflüssigkeit gemessen.



Lagerung in dest. Wasser [Tage]

Z Auslaugung [%] (inaktives Na als Indikator)

Die Produkte wurden im Labor im beheizten Rührbehälter hergestellt. Die mittleren Auslaugraten (1 a) der Proben (16 Stck.) lagen im Durchschnitt bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Produkte mit niedriger Auslaugbeständigkeit wurden beim Einrühren von Natriumkarbonat in Bitumen erhalten. Ein Produkt, welches zum Beispiel 38,5% Na_2CO_3 enthielt, hatte eine mittlere Na-Auslaugrate von $1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (84 d). Beim Lagern dieses Produktes in destilliertem Wasser wurden auch Quellungen beobachtet.

Ähnliche Auslaugbeständigkeiten wurden auch bei Bitumenprodukten festgestellt, die Na_2SO_4 enthielten (SWR-typische Produkte). Die Auslaugversuche wurden mit im Pilotextruder hergestellten Bitumen/ Na_2SO_4 -Gemischen mit 50%, 39% und 30% Na_2SO_4 durchgeführt. Nach 7-tägiger Lagerung dieser Produkte in destilliertem Wasser wurden für SO_4^{2-} als Indikator mittlere Auslaugraten von $8,2 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$ und $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ gemessen. Bei den untersuchten Bitumen/ Na_2SO_4 -Gemischen wurde ebenfalls eine starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser beobachtet.

Die Ursache für das Auslaugverhalten der Bitumenprodukte mit hohem Anteil an Na_2SO_4 bzw. Na_2CO_3 dürfte in der Bildung von Salzhydraten liegen. In Bitumen eingebundene lösliche Phosphate verhalten sich aus dem gleichen Grund analog wie Na_2CO_3 und Na_2SO_4 . Sowohl Na_2SO_4 als auch Na_2CO_3 und Na_3PO_4 vermögen beträchtliche Mengen an Wasser als Kristallwasser zu binden, was zugleich mit einer starken Volumenvergrößerung der Kristalle verbunden ist.

Beim Kontakt von Wasser mit den im Oberflächenbereich fixierten Salzen dieser Produkte kann es so zu einer starken Rißbildung kommen, wodurch der Zutritt von weiterem Wasser in die Bitumenmatrix erleichtert wird.

Eine Verbesserung der Auslaugbeständigkeit dieser Produkte kann durch eine chemische Vorbehandlung der Konzentrate vor der Inkorporation in Bitumen erfolgen (zum Beispiel Fällung des SO_4^{2-} mit Ca^{++}).

Borathaltige und detergentienhaltige Bitumenprodukte

Das Auslaugverhalten von Bitumenprodukten mit fixierten Abfallkonzentraten aus DWR wurde ebenfalls untersucht. Die Produkte (Salzgehalt ca. 50%) wurden im Pilotextruder hergestellt. Gravimetrisch wurde für das borathaltige und stark alkalische Bitumen/Salz-Gemisch eine mittlere Auslaugrate von $7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (100 d) und für das stark detergentienhaltige Bitumen/Salz-Gemisch (mehr als 2/3 der Salze bestanden aus Waschmitteln), in der gleichen Zeit eine solche von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ gemessen.

Bei den DWR-typischen Produkten mit hohem Gehalt an Detergentien und Alkalien wurde auch eine starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser beobachtet. Diese Eigenschaften sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf den hohen Anteil an Alkalien bzw. Detergentien zurückzuführen, die beide eine emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben /5/.

3.1.4. Auslaugverhalten von Bitumen/Ionenaustauscher-Produkten

Für ein im Pilotextruder in Bitumen (B15) eingebundenes Li- und boratbeladenes Kugelharz (40 % Kugelharz, 50 % Bitumen, 10 % Restwasser) wurde in destilliertem Wasser eine mittlere Li-Auslaugrate von $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (100 d) gemessen.

3.2. Auslaugverhalten in gesättigten Salzlösungen

In Tabelle 2 sind die Auslaugraten einiger im Pilotextruder hergestellter Bitumen (B15)/Salz-Gemische (Salzgehalt mit einer Ausnahme 50%) in bei 20°C gesättigter NaCl-Lösung und quinärer Salzlauge* angegeben.

Die Zusammensetzung der Produkte ist typisch für Abfallkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen sowie von Konzentraten aus Siedewasserreaktoren. Als Indikator für die Auslaugversuche enthielten die in Bitumen eingebundenen Salze 10% an inaktiven CsNO₃ bzw. LiNO₃ bzw. Li₂SO₄.

Aufgrund der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse lässt sich feststellen:

- Die Auslaugung von Cs, Li in gesättigten Salzlösungen ist stark von der chemischen Zusammensetzung der in Bitumen eingebundenen Abfallkonzentrate abhängig.
- Durch lösliche Phosphate, Tenside und organische Komplexbildner wird die Auslaugbeständigkeit besonders in gesättigter NaCl-Lösung stark herabgesetzt.
- Die Auslaugresistenz von Bitumen/Na₂SO₄-Gemischen (SWR-typische Produkte) ist in gesättigter NaCl-Lösung und in quinärer Salzlauge gut.
Dies steht im Gegensatz zum Auslaugverhalten von Na₂SO₄-haltigen Produkten in destilliertem Wasser.
- Bei den bisher untersuchten Bitumen/Salz-Produkten mit niedriger Auslaugresistenz in gesättigten Salzlösungen liegen die in quinärer Salzlauge gemessenen Auslaugraten im Vergleich zu den in gesättigter NaCl-Lösung bis zu einer Größenordnung niedriger.

* Die bei den Versuchen verwendete quinäre Salzlauge hatte die im folgenden beschriebene Zusammensetzung (Gew.-%):
31,20 % MgCl₂, 1,85 % MgSO₄, 0,56 % KCl, 0,18 % NaCl, 66,21 % H₂O

Tabelle 2: Auslaugverhalten von Bitumen/Salz-Produkten in gesättigten Salzlösungen (Mittelwerte)

| Produkt Nr. | Produkt (Chem. Indikator für die Auslaugung) | Bitumen/Salz (Gew.-%) | mittlere Auslaugrate gesättigte NaCl-Lösung ($\text{gcm}^{-2}\text{d}^{-1}$) | quiräre Salzlauge |
|-------------|--|-----------------------|--|-----------------------------|
| V56 | Bitumen/ NaNO_3 (LiNO_3) | ~ 60/40 | $1 \cdot 10^{-5}$ (367d) | $8.5 \cdot 10^{-6}$ (367 d) |
| V57 | Bitumen/ NaNO_3 (LiNO_3) | ~ 50/50 | $4.5 \cdot 10^{-4}$ (367d) | $2.4 \cdot 10^{-4}$ (367 d) |
| V59 | Bitumen/ NaNO_3 /org. Bestandteile (4,8%) (CsNO_3) | ~ 50/50 | $1 \cdot 10^{-2}$ (157d) ¹⁾ | $2.2 \cdot 10^{-3}$ (367 d) |
| V60 | Bitumen/ NaNO_3 /org. Bestandteile/ Na_2HPO_4 (18%) (CsNO_3) | ~ 50/50 | $2.8 \cdot 10^{-2}$ (66d) ²⁾ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ (367 d) |
| V55 | Bitumen/ Na_2SO_4 (Li_2SO_4) | ~ 50/50 | $1.7 \cdot 10^{-6}$ (367d) | $1 \cdot 10^{-6}$ (367 d) |

1) Messungen wegen zu starker Auslaugung nach 157 d beendet. Proben nach ca. 120 d aufgeschwommen, aber noch in der Auslaugflüssigkeit.

2) Messungen wegen zu starker Auslaugung nach 66 d beendet. Proben nach 68 d aufgeschwommen, aber noch in der Auslaugflüssigkeit.

4. Strahlenbeständigkeit von Bitumenprodukten

Verschiedene Bitumensorten und Bitumen/Salz-Produkte wurden extern mit 10 MeV-Elektronen bzw. γ -Strahlen bestrahlt. Interne Bestrahlungsversuche von Bitumen/ NaNO_3 -Gemischen mit inkorporierten α -Emittern werden in Zusammenarbeit mit Eurochemic/Mol durchgeführt.

Zur externen Bestrahlung von Bitumen und Bitumen/Salz-Gemischen standen zwei verschiedene Strahlenquellen zur Verfügung.

- Bestrahlung der Produkte mit 10 MeV-Elektronen im Linac (Beschleuniger Varian V 7703)
- Bestrahlung der Produkte mit γ -Strahlen im Brennelementlagerbecken des FR 2 des KfK (mittlere γ -Dosisleistung ca. 10^5R/h), $\bar{E}_\gamma \approx 0,7 \text{ MeV}$)

4.1. Änderung der mechanischen Eigenschaften

Erhöhung der Erweichungspunkte

Bei 10 MeV-Bestrahlung verschiedener Bitumensorten und verschiedener Bitumen/Salz-Gemische (8/5) in Luft wurde erst oberhalb von 100 Mrad* eine deutliche Änderung der Erweichungspunkte und damit eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften der Produkte beobachtet (Abbildung 2).

Erhöhung der Porosität

Ein Bitumen/Salz-Gemisch mit der Zusammensetzung:

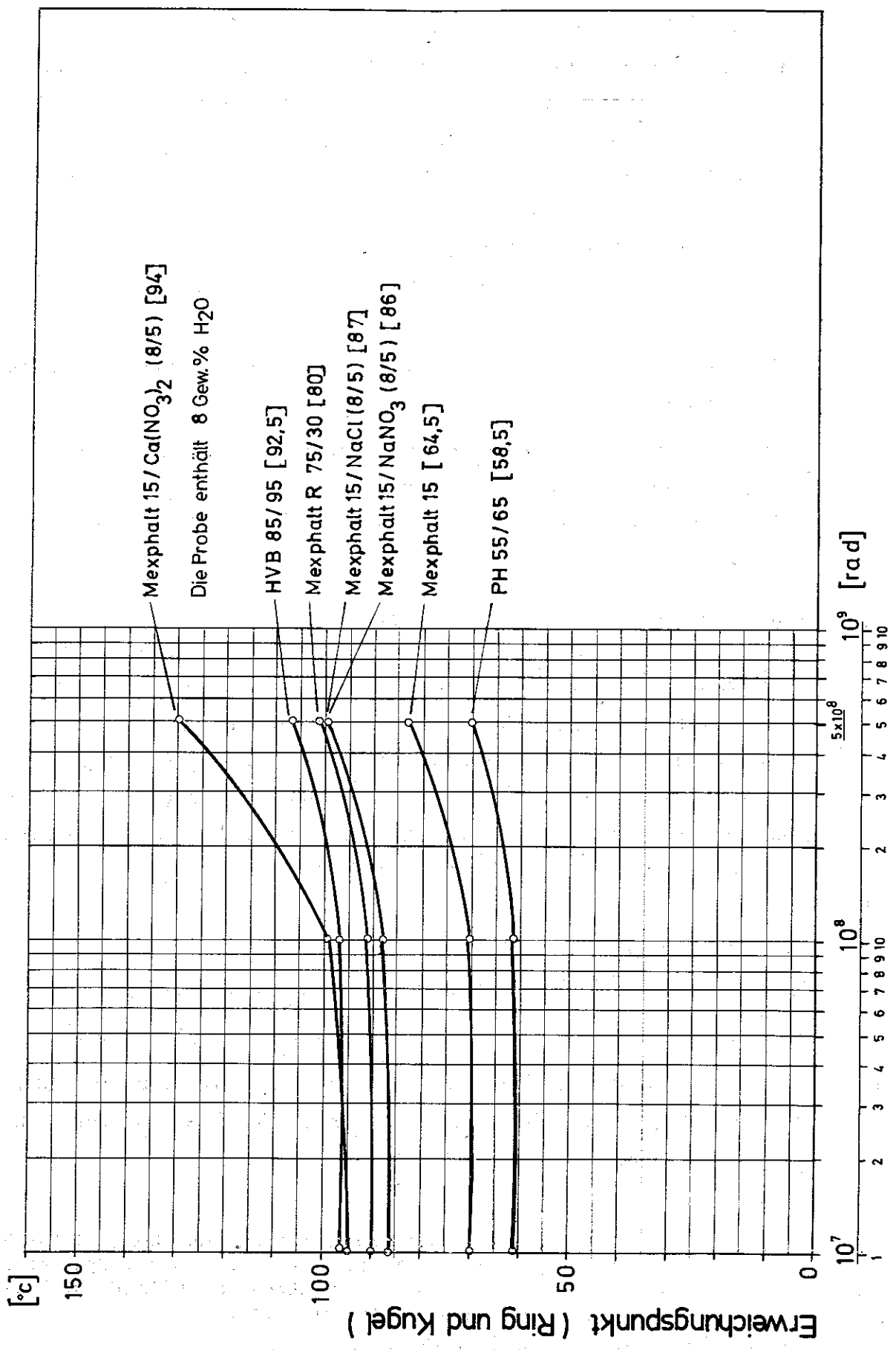
57,2 % Ebano 15^{**}, 42 % NaNO_3 , 0,75 % H_2O , 0,05 % NaOH

wurde mit 10 MeV-Elektronen im Linac in Luft auf 10, 50, 100 und 500 Mrad bestrahlt und die Porosität des bestrahlten Produktes gemessen (Abbildung 3).

* Die absorbierte integrale Strahlendosis beträgt zum Beispiel für Bitumen-Produkte mit einer spez. β/γ -Aktivität von 1 Ci/l (reine Spaltprodukte, 2a alt, typisch für WA-Abfall nach 200 Jahren rd. 90 Mrad. Nach dieser Zeit verläuft die integrale Dosis asymptotisch.

** Ebano = Handelsname von Bitumen der Firma ESSO.

Abb. 2 : Härtung von Bitumen und Bitumen / Salz - Produkten nach Bestrahlung mit 10 MeV - Elektronen.
 (Die Werte in eckigen Klammern sind die Erweichungspunkte der nichtbestrahlten Proben)



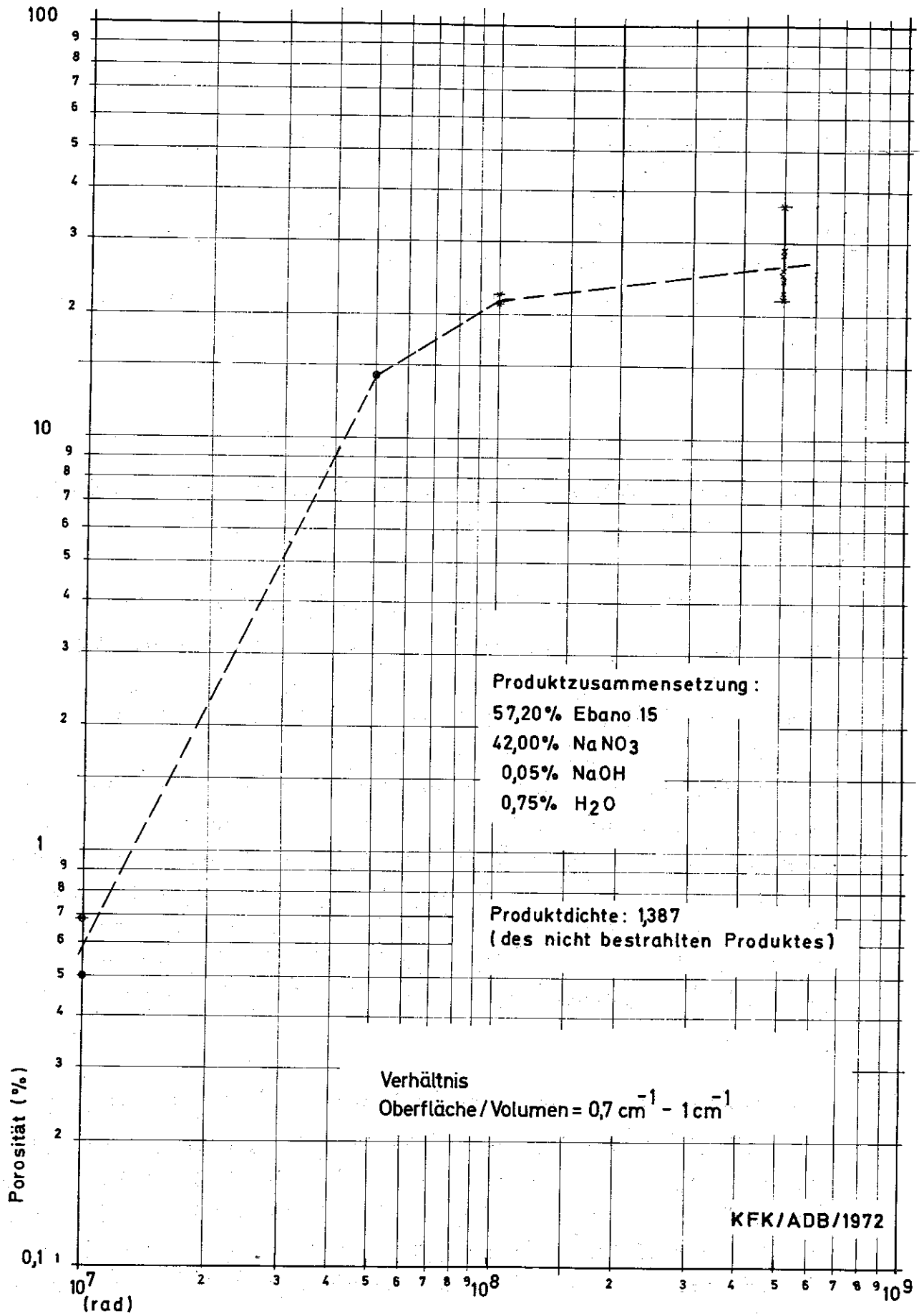


Abb: 3

Porosität als Funktion der absorbierten Dosis
bei Bestrahlung eines Bitumen-NaNO₃-
Gemisches mit 10MeV-Elektronen.

Die Porosität ϵ ist definiert:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bestrahlt}}}{\rho_{\text{unbestrahlt}}}, \quad \rho = \text{Produktdichte}$$

Bis 10 Mrad beträgt die Porositätsänderung nur 0,7 %. Das auf 500 Mrad bestrahlte Produkt war durch Einschlüsse von Gasblasen - die im Produkt ungleichmäßig verteilt waren - inhomogen. Die Porositätsänderungen lagen zwischen 22 % und 37 %, im Mittel bei 26 %.

4.2. Änderung der chemischen Eigenschaften (Auslaugung, thermische Stabilität)

Auslaugverhalten von bestrahlten Bitumen/Salz-Gemischen

Nach Experimenten, die in Belgien und in den USA durchgeführt wurden, zeigten Bitumenprodukte (darunter auch Bitumen/Salz-Gemische) nach externer Bestrahlung mit einer Co-60-Quelle auf 100 Mrad bzw. interner Bestrahlung (durch Inkorporation von Spaltprodukten) auf 40 Mrad keine Erniedrigung der Auslaugbeständigkeit /6/. Im Gegensatz dazu wurden bei Versuchen in der USSR Erniedrigungen in der Auslaugbeständigkeit der Produkte nach Bestrahlungen festgestellt. Danach wird für einen Block mit 10^3 Ci/m^3 nach einer Zeit von über 50 Jahren (integrale Dosis schätzungsweise 60 Mrad) eine Erhöhung der Auslaugraten um den Faktor 5 - 10 angenommen /7/.

Thermische Beständigkeit bestrahlter Bitumen/Salz-Gemische

Dazu wurde ein Bitumen/Salz-Gemisch der Zusammensetzung (40 % Mexphalt 15, 58 % NaNO_3 , 1 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0,7 % NaOH) mit 10 MeV-Elektronen auf 150 Mrad bestrahlt. Im Vergleich mit dem nichtbestrahlten Produkt gleicher Zusammensetzung konnte keine Erniedrigung der Entzündungstemperatur ($> 400^\circ \text{C}$) festgestellt werden.

4.3. Radiolysegasbildung

Zur Messung der Radiolysegasbildung wurden Proben (57,2 % Eban 15, 42 % NaNO_3 , 0,75 % H_2O , 0,05 % NaOH) unter Ein- schluß in Glasampullen (300 Torr Luft oder 300 Torr Argon als Bestrahlungsatmosphäre) mit 10 MeV-Elektronen im Linac bzw. mit γ -Strahlen im Brennelementlagerbecken des FR 2 des KfK bis auf 100 Mrad bestrahlt.

Ergebnisse:

- Hauptbestandteil der Radiolysegase war Wasserstoff
- Die bei den Versuchen gemessenen H_2 -Bildungsraten lagen zwischen 0,4 - 0,5 $\text{cm}^3/\text{g} \cdot 100 \text{ Mrad}$ (760 Torr, 25° C)
- Wasserstoffausbeute und Dosis waren innerhalb des unter- suchten Bereiches (von 10 bis zu 100 Mrad) linear.

Die in der Literatur angegebenen Werte der H_2 -Bildungsrate für Bitumen und Bitumenprodukte sind mit den von uns gefun- denen Werten vergleichbar /8,9 /.

4.4. Strahlenbeständigkeit von Bitumenprodukten in Abhängigkeit von der Abfall-Zusammensetzung

Vergleich der Strahlenbeständigkeit unterschiedlicher Bi- tumensorten

In vergleichenden Untersuchungen wurde die H_2 -Bildungsrate von Mexphalt 15 und dem geblasenen Bitumen Mexphalt R 90/40 und deren Gemische mit festem NaNO_3 (1:1) mit 10 MeV-Elek- tron (D=100 Mrad, Bestrahlungsatmosphäre 300 Torr Argon) gemessen. Außerdem wurde die Änderung der Porosität nach Be- strahlung der entsprechenden Bitumen/ NaNO_3 -Gemische (1:1) in Luft auf 500 Mrad bestimmt.

Als Ergebnis der vergleichenden Untersuchungen läßt sich fest- stellen, daß bei externer Bestrahlung von Bitumen und Bitumen/ NaNO_3 -Gemischen (1:1) für geblasenes Bitumen im Vergleich zu destilliertem Bitumen keine unterschiedliche Strahlenstabilität zu beobachten ist /10/.

Vom KfK wurden diese Versuche durchgeführt, weil die Strahlenstabilität von geblasenem Bitumen gegenüber der von destilliertem Bitumen in zwei Berichten aus Frankreich günstiger beurteilt wird /11,12/.

4.4.1. Abfallkonzentrate mit hohen Anteilen an Boraten, Detergentien

Bitumen (B15)/Salz-Gemische (1:1) mit hohen Gehalten an Natriumborat bzw. Detergentien wurden mit γ -Strahlen bzw. 10 MeV-Elektronen auf eine integrale Dosis von 80 Mrad bestrahlt. Die für die Produkte gemessenen Porositätsänderungen lagen im Bereich 1-4 % / 13 /.

Diese Werte liegen deutlich niedriger als die Vergleichswerte, die bei der Bestrahlung eines Bitumen (B15)/ NaNO_3 -Gemisches (42 % NaNO_3) mit 10 MeV-Elektronen gefunden wurden (ca. 18 % Porositätsänderung).

4.4.2. Ionenaustauscher

Für ein in Bitumen (B15) eingebundenes Li- und boratbeladenes Kugelharz (40 % Kugelharz, 50 % Bitumen, 10 % Restwasser) wurde nach Bestrahlung auf 80 Mrad unter den bei 4.4.1. angegebenen Bedingungen eine gleiche Porositätsänderung festgestellt.

Als Hauptbestandteil der Radiolysegase des mit γ -Strahlen in Argonatmosphäre (300 Torr) bestrahlten Bitumen/Kugelharz-Gemisches mit 10 Gew.-% Restwassergehalt wurde Wasserstoff gefunden: $0,32 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 80 \text{ Mrad}$ (760 Torr, 25° C).

Zum Vergleich wurde auch ein nicht fixiertes, auf einen Restwassergehalt von 24 % vorgetrocknetes Li- und boratbeladenes Kugelharz mit γ -Strahlen unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Dabei wurde eine H_2 -Bildungsrate von $0,11 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 80 \text{ Mrad}$ (760 Torr, 25° C) gemessen.

5. Thermische Beständigkeit von Bitumenprodukten

Als kritische Abfallsorte bezüglich der thermischen Stabilität der Produkte kommen die Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitungsanlagen (WA) und Kernforschungseinrichtungen (FE) in Frage.

Für Bitumen/Salz-Gemische (40/60) mit der für WA und FE-typischen Zusammensetzung wurden vom Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe (ICT) Berghausen/Karlsruhe umfangreiche Untersuchungen durchgeführt /14/.

Die Untersuchungen haben gezeigt:

1. Bitumen/ NaNO_3 -Mischungen (40/60)* sind nicht als explosionsfähige Stoffe zu betrachten.
2. Die untersuchten Bitumen/Salz-Gemische fallen nach dem Prüfungsergebnis nicht in die Klasse der explosionsgefährlichen Stoffe.

5.1. Differentialthermoanalyse (DTA)

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) erhält man Thermogramme, die Enthalpieänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen (endotherme und exotherme Peaks). Die Enthalpieänderungen werden durch Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen bedingt.

Die DTA-Analyse eines Bitumen (B15)/ NaNO_3 -Gemisches (40/60), bei welchem das Salz trocken in Bitumen eingerührt wurde, zeigte bei 404°C und 445°C exotherme Reaktionen an.

Endotherme Peaks treten im Bereich von 270°C - 300°C auf.

Die endothermen Peaks sind auf erniedrigte Schmelzpunkte (durch Salzbeimischungen) von NaNO_3 zurückzuführen.

Die exothermen Peaks fallen praktisch mit den Zündpunkten und Brennpunkten zusammen. Im Vergleich dazu liegen auch die Brennpunkte von reinem Bitumen (B15) bei rd. 400°C .

* Beim KfK werden Gemische mit niedrigerem Salzgehalt (rd. 50 %) hergestellt.

Durch eine Reihe von Substanzen, die im allgemeinen speziell im Dekoabfall anfallen, können die Brennpunkte (gleichzeitig auch das Auftreten von exothermen Peaks im DTA-Diagramm) stark erniedrigt werden.

Zum Beispiel:

Bitumen/Salz-Gemische (Salzgehalt 40 %) mit extrem hohem Zitratregehalt (20 Gew.-% Na_3 -Zitrat) in Gegenwart von Nitraten haben sehr niedrige Brennpunkte ($230 - 260^\circ \text{C}$).

DTA-Analysen von radioaktiven Eindampfrückständen der Verdampferkonzentrate des KfK im Gemisch mit Bitumen (1:1)

Die bis zu einer Temperatur von 350°C gemessenen DTA-Diagramme zeigen endotherme Peaks im Bereich $270-300^\circ \text{C}$ (meistens bei 280°C). Erst über 300°C lassen sich exotherme Anstiege erkennen.

5.2. Entflammbarkeit

Die Entflammbarkeit der Produkte wurde mit Hilfe des Brennpunktes und der Entzündungstemperatur gemessen.

5.2.1. Brennpunkt

Der Brennpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der sich die von den Produkten entwickelten Dämpfe nach vorübergehender Annäherung einer Zündflamme von selbst weiterbrennen. Es wurde nach einer nicht standardisierten Methode durch Erhitzen von 1 g Produkt auf einer Stahlschale in Gegenwart einer fächernden Flamme gemessen.

- Bitumen B15

Nach den Messungen besitzt das beim KfK verwendete Bitumen B15 einen relativ hohen Brennpunkt (bei 400°C). Die von ICT gemessene Entzündungstemperatur liegt $> 400^\circ \text{C}$ (keine Entzündung nach 15 Minuten bei 400°C).

- Bitumen/Salz-Produkte (40% bzw. 60% Salz)

Salzzusammensetzungen typisch für gemischten Abfall aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen (WA und FE).

Von einigen Ausnahmen abgesehen, lagen die Brennpunkte von 70 simulierten Bitumen (B15)/Salz-Gemischen $\geq 300^\circ \text{C}$.

Bitumen (B15)/Salz-Produkte (50% Salz)

Salzzusammensetzung typisch für Abfall aus Kernkraftwerken

Die Brennpunkte der aus diesem Bereich in Betracht kommenden Bitumen/Salz-Produkte (borathaltige, detergentienhaltige und Na_2SO_4 -haltige Produkte) liegen $\geq 400^\circ\text{C}$.

Bitumen/Ionenaustauscher-Produkt

Für das Bitumen (B15)/Kugelharz-Gemisch (50% Bitumen, 40% Li/boratbeladenes Kugelharz, 10% Restwasser) wurde ebenfalls ein hoher Brennpunkt gemessen (rund 400°C). Organische Ionenaustauscher, besonders die basischen Harze, sind thermisch nicht stabil. Beim Erhitzen der basischen Austauscher über 120°C treten thermische Degradationen unter Abspaltung von Aminen auf /5/. Die thermische Degradation tritt unabhängig davon auf ob der Austauscher fixiert ist, oder nicht bzw. in welchem Bindemittel er eingebunden ist.

5.2.2. Entzündungstemperatur

Die Entzündungstemperatur ist die Temperatur, bei der sich die Produkte in Kontakt mit der Luft von selbst entzünden. Sie wird im elektrisch beheizten Metallbad bei einer Temperatursteigerung von $20^\circ\text{C}/\text{min}$. ermittelt. Eine Probe von 0,5 g wird im Reagenzglas in das auf 100°C vorgeheizte Bad eingesetzt.

Bitumen/Salz-Produkte (60% Salz)

Salzzusammensetzung typisch für gemischten Abfall aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen

Die Entzündungstemperaturen lagen bei den meisten der von ICT untersuchten Proben über 400°C . Einige Proben mit erhöhtem Anteil an Schwermetalloxiden und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zeigten Entzündungstemperaturen zwischen 360° und 380°C .

5.2.3. Zündversuche mit Wasserstoff/Luft-Explosionen

Bei der Lagerung von Abfällen der oberen Mittelaktiv-Kategorie können Radiolysegase, insbesondere Wasserstoff entstehen. Obwohl die Bildung zündfähiger Gas/Luft-Gemische durch geeignete Maßnahmen vermieden werden kann, wurden Bitumen-Produkte den folgenden Tests unterzogen:

In 175 l-Einsatztrommeln abgefüllte Bitumen/Salz-Gemische mit etwa 48% NaNO_3 wurden vor dem Zündversuch zunächst durch einen 15 m hohen Fall deformiert, aber nicht zerstört. Diese Fässer wurden im Sprengbunker des ICT zentral aufgestellt, und der Inhalt eines weiteren Fasses über den Boden verstreut und ein Bruchstück frei im Raum aufgehängt. Die Probetemperatur lag bei allen Proben bei $30^\circ - 35^\circ\text{C}$. Die Zündversuche wurden mit ca. 6, 7, 8 und 10 Vol.-% Wasserstoff in Luft durchgeführt.

In keinem Fall wurden die Bitumenprodukte in Brand gesetzt.

5.3. Brennverhalten

5.3.1. Tests mit kleinen Probemengen

Bitumen (B15)/Salz-Produkte (40/60) mit hohen Gehalten an NaNO_3

Abfallzusammensetzung typisch für gemischten Abfall aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen

Das Brennverhalten der Bitumen/Salz-Mischungen (5 g) in der glühenden Stahlschale (700°C) unterscheidet sich vom salzfreien Bitumen um eine Größenordnung bezüglich der Zeit der Entzündung (Bitumen 30 sec., Gemische 1-5 sec.).

Während salzfreies Bitumen ruhig und mit stark rußender Flamme abbrennt und einen relativ großen Koksrückstand hinterläßt, brennen die Gemische lebhaft, gegen Ende bisweilen sogar heftig ab, und der Koksrückstand im Rückstand ist gering.

Bitumen (B15)/Salz-Produkte (50/50) aus Kernkraftwerken

Diese Produkte brennen im Vergleich zu den stark nitrat-haltigen Produkten aus WA und FE wegen des Fehlens von NaNO_3 ruhig, ähnlich wie reines Bitumen ab.

5.3.2. Tests mit Handhabungseinheiten

Feuertests mit in Rollreifenfässern eingeschlossenen 175 l-Trommeln

Die in 200 l-Rollreifenfässern eingeschlossenen 175 l-Einsatztrommeln, gefüllt mit den Bitumenprodukten 1* und 2** mit unterschiedlichem NaNO_3 -Gehalt wurden zur Feststellung der Brenneigenschaften in einer Blechwanne (100X100X40 cm) einem starken halbstündigen Ölfeuer ausgesetzt. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch ein Versuch mit reinem Bitumen (B15) durchgeführt.

Durch die Wärmezufuhr werden die Produkte pyrolytisch zersetzt. Die Pyrolysegase entweichen um den Dichtungsring der Rollreifenfässer und werden durch das externe Feuer entzündet. Die Heftigkeit der Reaktion ist stark vom NaNO_3 -Gehalt der Produkte abhängig. Der Abbrand des Produktes 1 (17,6 Gew.-% NaNO_3) war zeitweise heftig. Nach Erlöschen des externen Feuers ließ die Pyrolysegasbildung von innen nach (keine Flammen mehr um den Dichtungsring des Rollreifenfasses).

Das Rollreifenfaß und die innere 175 l-Einsatztrommel wurden bei dem Feuer nicht zerstört. Das Produkt war nur zum Teil durchreagiert. Die Gewichtsabnahme des Produktes betrug 3,5 %.

Im Vergleich dazu reagierte das analog eingeschlossene Produkt 2 (42,4 Gew.-% NaNO_3) sehr heftig (starker Pyrolysegasgenerator!) Auch nach Verlöschen des externen Feuers ging die heftige Reaktion von innen weiter (gesamte Reaktionszeit etwa 100 Min). Der Deckel des Rollreifenfasses war nach dem Versuch aufgebeult. Der Falz am Deckel der Einsatztrommel war durch den starken Innendruck aufgerissen, so daß der Deckel lose auf dem Bitumenkoks lag. Im Gegensatz zu Produkt 1 war das Produkt 2 völlig durchreagiert. Es wurde eine Gewichtsabnahme von 8,4% festgestellt.

Reines Bitumen (B15) unter analogen Bedingungen eingeschlossen, reagierte bei dem Feuertest vergleichsweise nur gering (schwacher Pyrolysegasgenerator). Sehr kleine Flammen am Dichtungsring des Rollreifenfasses, die unmittelbar nach Erlöschen des externen Feuers ausgingen. Es wurde keine Beschädigung des Fasses festgestellt. Die Temperatur des flüssigen Bitumens in

der Einsatztrommel unmittelbar nach den Feuertest betrug 300° C. Die Gewichtsabnahme des Bitumens (B15) betrug 0.35%.

Produkt 1: (Gesamt-Salz-Gehalt 46,5 %) davon 17,6 % NaNO_3 , 0,24 % NaNO_2 , 1,6 % Unlösliches, 27 % Restsalze (vorwiegend Na_2HPO_4 daneben Oxalate, Zitrone, Tenside, Antischaummittel, EDTA-Salze)

Produkt 2: (Gesamt-Salz-Gehalt 47,6%) davon 42,4 % NaNO_3 , 0,13 % Unlösliches 5,1 % Restsalze (Oxalate, Zitrone, Tenside, Antischaummittel, EDTA-Salz)

Feuertests mit in Betonbehältern eingeschlossenen 175 l-Trommeln

Der überwiegende Teil der im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellten und in 175 l-Einsatztrommeln abgefüllten radioaktiven Bitumenprodukte kommt unter zusätzlichem Einschluß in Betonbehälter (Wandstärke ca. 20 cm) zur Endlagerung. Durch die Versuche sollte die Einwirkung von externen Feuer auf diese Handhabungseinheit untersucht werden.

Dazu wurden drei verschiedene in 175 l-Einsatztrommeln abgefüllte Bitumenprodukte in Abschirmbehälter aus Normalbeton einbetoniert. Auf halber Höhe der einbetonierten Einsatztrommeln waren außen 2 Temperaturmeßfühler angebracht. Diese Einheiten wurden in Stahlwannen gestellt und heftig brennenden Ölfeuern (Brenndauer 45-50 min.) ausgesetzt. Im Inneren der Abschirmbehälter wurden nach 4 bis 5 Stunden Temperaturen von maximal 73° C gemessen. 24 Stunden nach Versuchsbeginn waren diese Temperaturen wieder auf die Umgebungstemperatur abgefallen. Diese Versuche haben den wirksamen Schutz der eingeschlossenen Produkte gegen die Einwirkung von äußeren Feuern durch die Betonabschirmung demonstriert.

5.3.3. Detonationstests

Die detonative Belastung der Bitumen/Salz-Gemische (40/60) mit hohem Gehalt an NaNO_3 mit einer Sprengkapsel in offenen Stahlhülsen und im 1"-Stahlrohr unter Einschluß, und die detonative Belastung mit einer Sprengkapsel und einer 50 g Hexogen-Ladung im 2"-Stahlrohr ergaben keine Reaktion /14/.

- . -

Von J. Zeger und K. Knotik wurden ebenfalls Untersuchungen zur thermischen Belastbarkeit von Bitumen/Salz-Gemischen durchgeführt. Die Autoren kommen zu vergleichbaren Ergebnissen /15/.

6. Sonstige Eigenschaften

6.1.1. Kurzzeitsedimentation

Für die Praxis sind Sedimentationserscheinungen der Salze in Bitumen von Bedeutung, insbesondere beim langsamen Abkühlen ($2-3^\circ\text{C/h}$) der Produkte in der Abkühlzelle unmittelbar nach der Herstellung.

In Zusammenarbeit mit Eurochemic wurde unter praxisnahen Bedingungen ein 225 l Originalfaß mit einem im Extruder bei 175°C hergestellten Bitumen B 15/ NaNO_3 - Gemisch (55,2%/44,8%) mit einer Rate von ca. 100 kg/h gefüllt und normal gekühlt. Das Faß wurde halbiert und nach Entfernen der Blechhülle Proben an mehreren Stellen entnommen und auf ihren NaNO_3 -Gehalt untersucht. Die Analysen (Genauigkeit 5-7%) ergaben keine Hinweise für signifikante Konzentrationsänderungen der inkorporierten Salze während der langsamen Abkühlphase der Produkte

unmittelbar nach der Herstellung.

6.1.2. Langzeitsedimentation

G. Lefillatre und J. Leconnetable (CEA-France) berichteten über Sedimentationsversuche mit verschiedenen Bitumen/Abfallprodukten durch Lagerung von Proben bei 30°C, 62°C und 105°C über eine Zeitspanne von 1 Jahr.

Die Teilchengröße der in Bitumen inkorporierten Salze lag im Bereich 1-40µ.

Für die Versuche wurden Probekörper mit 3 cm Durchmesser und 16 cm Höhe verwendet.

Nach 1 Jahr wurden von den Probekörpern an mehreren Stellen Proben entnommen und die Salzkonzentration bestimmt (Analysengenauigkeit ca. 5%).

Im Falle von homogenen Produkten konnten während der Beobachtungszeit keine Konzentrationsänderungen festgestellt werden, wenn die Lagertemperatur $\geq 20^{\circ}\text{C}$ unterhalb des Erweichungspunktes lag /16, 17/.

Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit aus der Viskosität der Bitumenprodukte und der mittleren Teilchengröße der inkorporierten Salze

Angaben über die Viskosität von reinem Bitumen als Funktion der Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes sind in der Literatur nur spärlich zu finden /18, 19/.

Entsprechende Daten über die Viskosität von Bitumen/Salz-Produkten fehlten ganz.

Im Auftrag des KfK wurden daher im ICT von im Pilot-extruder hergestellten Bitumen B 15/Salz-Produkten (1:1) die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur unterhalb der Erweichungspunkte ($98^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ R u. K) gemessen.

Aus diesen Daten und der mittleren Teilchengröße der in Bitumen eingebundenen Salze können Abschätzungen über Langzeitsedimentationsvorgänge bei der saekularen Lagerung der Produkte gemacht werden.

In Abbildung 4 sind die bei niederem Schergefälle gemessenen Viskositätswerte (η_0) von drei verschiedenen B 15/Salz-Produkten (1:1) mit hohem Anteil an NaNO_3 gegen die reziproke Temperatur (K^{-1}) bei Temperaturen unterhalb der Erweichungspunkte aufgetragen. Die Meßgenauigkeit von η beträgt ca. 10%.

Die Viskositätswerte bei niederem Schergefälle (η_0) sind etwa um den Faktor 2 größer als bei hohem Schergefälle (η_{∞}).

Da die Bitumen /Salz-Produkte bei der Endlagerung nur der Schwerkraft ausgesetzt sind, die ein kleines Schergefälle erzeugt, dürften für die Betrachtungen des Sedimentationsverhaltens die η_0 -Werte maßgebend sein. Zum Vergleich wurden in der Abbildung 4 auch die Viskositätswerte einer Reinbitumenprobe (B15, Erweichungspunkt ca. 70°C) mit angegeben, die annähernd ideales Fließverhalten zeigte, d.h. die ermittelten Viskositäten waren in etwa unabhängig von der jeweiligen Belastung.

Unter Verwendung der in Abbildung 4 für verschiedene Temperaturen angegebenen η_0 -Werte der Bitumenprodukte und der mittleren Korngröße des Grobkornanteils ($\sim 30\mu$)

der in Bitumen nach der Extrudertechnik inkorporierten Salze lässt sich unter vereinfachenden Annahmen (keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander) größenordnungsmäßig die Sedimentationsgeschwindigkeit einzelner Teilchen nach der Formel von Stokes für kugelförmige Teilchen berechnen.

Formel von Stokes:

$$\bar{w} = \frac{1}{18} \frac{(\rho_T - \rho_B) \cdot d_K^2 \cdot g}{\eta}$$

\bar{w} = mittlere Sinkgeschwindigkeit (cm s^{-1})

ρ_T = Teilchendichte (g cm^{-3})

ρ_B = Dichte der fluiden Phase (g cm^{-3})

d_K = Teilchendurchmesser (cm)

g = Gravitationskonstante $981 (\text{cm s}^{-2})$

η = dynamische Viskosität in Poise ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$),
abhängig von der Temperatur

Die Ergebnisse der Berechnungen wurden in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie zeigen, daß die berechneten Sinkgeschwindigkeiten für 30μ Teilchen bei Temperaturen bis 40°C relativ klein sind ($\leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm/a}$).

Dies bedeutet ein Absinken der Teilchen von $\leq 1 \text{ mm}$ in 200 Jahren.

In dieser Zeit sind die langlebigen Spaltprodukte (Cs, Sr) auf $\leq 1\%$ der ursprünglichen Aktivität abgeklungen.

Für reale Bedingungen (Wechselwirkung der Teilchen untereinander) kann davon ausgegangen werden, daß die tatsächlichen Sinkgeschwindigkeiten im Vergleich zu den berechneten Werten kleiner sein dürften. Die Bewegungen führen nur zu einer sehr langsamen Aufkonzentrierung der Abfallteilchen.

Rein theoretisch läßt sich unter Annahme vollständiger Sedimentation ein maximaler Aufkonzentrierungsfaktor für kugelförmige Teilchen aus den Verhältnis maximal möglicher Raumausfüllung (74 Vol%*) zur Raumausnutzung der Abfallteilchen bei einem bestimmten Anfangsgehalt berechnen. Dieser Faktor variiert zwischen 4.5 und 2.3 bei 30 bzw. 50 Gew.% Salz im Produkt.

* Bei Annahme hexagonal dichtester Kugelpackung

Tabelle 3: Berechnete mittlere Sinkgeschwindigkeiten (mm/a) von Salzteilchen in Bitumen B15 als Funktion der Temperatur. (Teilchendurchmesser 30μ , Teilchendichte 2.261 gcm^{-3} , Bitumendichte $* 1.045 \text{ gcm}^{-3}$, Erweichungspunkte der untersuchten Bitumenprodukte V41, V63 und V68 $98^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C R.u.K}$).

| Bitumenprobe Nr. | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C | 70°C | 90°C |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
| V 41 | $4 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | $6 \cdot 10^{-1}$ | 7,5 |
| V 63 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | 4,3 |
| V 68 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $9 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-1}$ | 6,5 |

* Für Bitumen beträgt die Dichteänderung in dem untersuchten Temperaturbereich nur rund 4%, deshalb kann $\rho_B = \text{Konstant}$ angenommen werden.

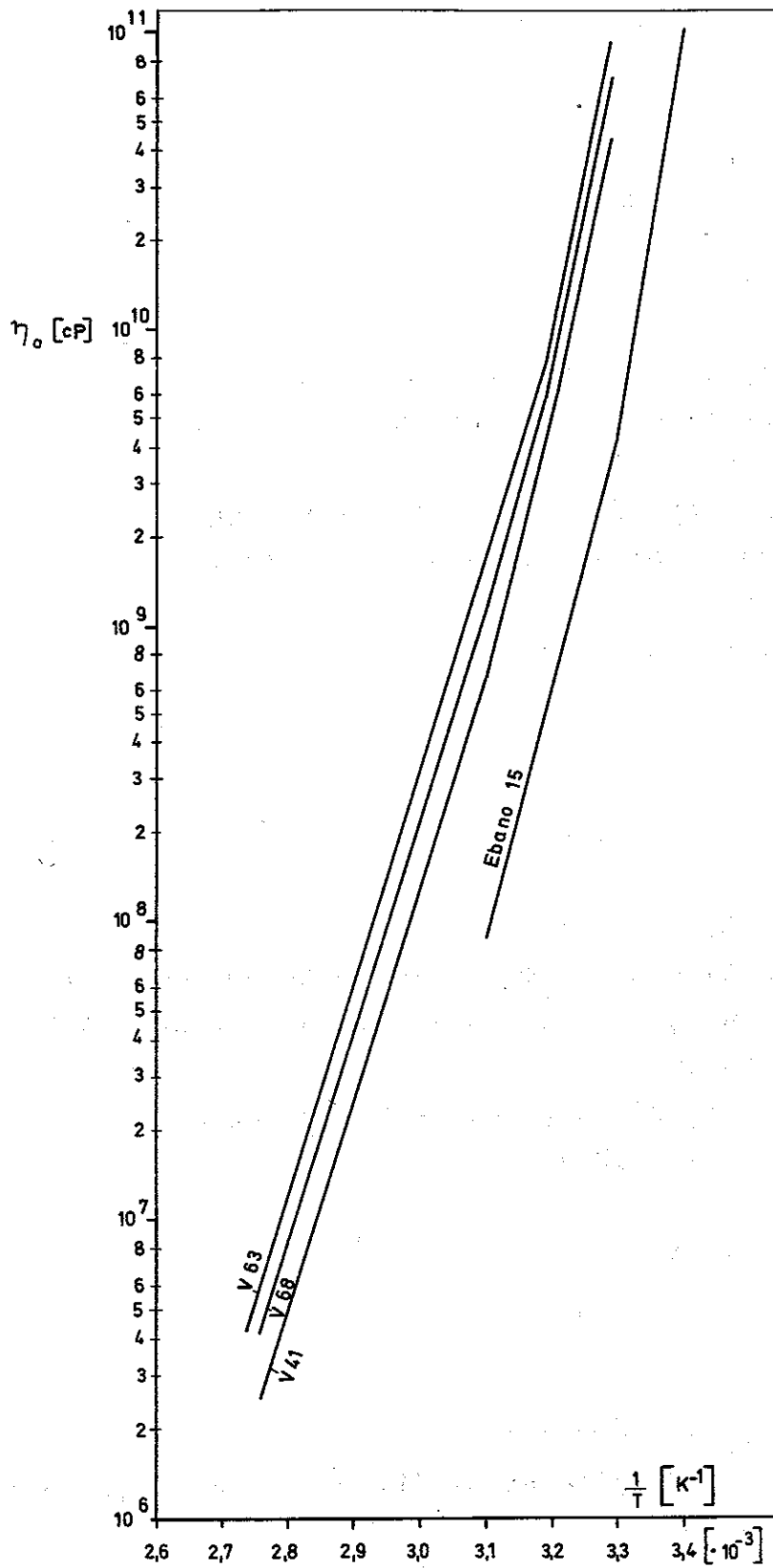


Abb. 4: Viskositäten bei kleinem Scher-
gefälle (η_0) von Bitumen B15
und Bitumen B15 / Salz-
Produkten (1:1) als Funktion der
reziproken Temperatur [K^{-1}]
unterhalb der Erweichungspunkte

7. Literatur

- /1/ Bituminization of Radioactive Wastes
Technical Report Series No. 116
International Atomic Energy Agency,
Vienna, 1970
- /2/ Bituminization of low and medium level
radioactive Wastes, Proceedings. Antwerp,
18-19 May, 1976
Seminar organized jointly by the OECD
Nuclear Energy Agency and Eurochemic
Company.
OECD, Paris (1976)
- /3/ Ref. /1/, p. 70
- /4/ Ref. /2/, p. 190
- /5/ Hild, W. et al.:
Verfestigung radioaktiver Abfallkonzentrate aus
Leistungsreaktoren durch homogene Einbettung
in Bitumen.
Kolloquiumsreferat D3/04 Nuclex Basel,
7.-11. Oktober 1975
- /6/ Ref. /1/ S. 21
- /7/ Ref. /1/, S. 23
- /8/ Körner, W., Dagen A. :
On the radiation stability of bituminized radioactive
wastes.
Isotopenpraxis 7, Heft 7 (1971), 296 ff
- /9/ Dojiri, S., Matsuzuru, M., Moriyama, N. :
Safety evaluation of asphalt products, (I):
Journal of Nuclear Science and Technology,
14 No. 2, (1977) 125-130

- /10/ Kluger, W.:
Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen
Beitrag in KfK 1830 (1973) 7 ff
- /11/ Rodier, J. et al.: CEA-R-3632 (1968)
- /12/ Tabarel-Brian, R. et al.: CEA-R-3730) (1969)
- /13/ Ref. /5/
- /14/ Backof, E., Diepold W.:
Untersuchungen über die thermische und mechanische
Empfindlichkeit von Bitumen/Sauerstoff-Salz-
Gemischen.
Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe
Berghausen/Karlsruhe
Technische Mitteilung Nr. 9/70, (1970)
- /15/ Zeger, J., Knotik, K.:
Untersuchungen zur thermischen Belastbarkeit von
Bitumen/Salz-Gemischen
Kerntechnik 19 No. 4 (1977) 188 ff
- /16/ Lefillatre, G., Leconnetable, J.:
Bituminization of radioactive wastes:
Safety problems and application fields.
Transaction of the American Nuclear Society
20 (1975) 657-658
- /17/ Lefillatre, G.: Persönliche Mitteilung
- /18/ Lacher, H.:
Über die viskoelastische Eigenschaften von
destilliertem Bitumen.
Bitumen No. 5 (1965) 125-131
- /19/ Krenkler, K.:
Untersuchung von Bitumenproben aus Beobachtungs-
strecken. Teil II-Viskositätsuntersuchungen
Bitumen No. 2 (1974) 36-44