

KfK 2975  
Mai 1980

# **Bituminierung radioaktiver Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken**

W. Kluger, W. Hild, R. Köster, G. Meier, H. Krause  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2975

PWA 15/80

BITUMINIERUNG RADIOAKTIVER ABFALLKONZENTRATE  
AUS WIEDERAUFARBEITUNG, KERNFORSCHUNGS-  
EINRICHTUNGEN UND KERNKRAFTWERKEN

W. KLUGER, W. HILD, R. KÖSTER, G. MEIER, H. KRAUSE

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung:

In diesem Bericht werden die wichtigsten Ergebnisse der im Kernforschungszentrum Karlsruhe in den Jahren 1967-1977 durchgeführten F+E-Arbeiten zur Fixierung radioaktiver Abfallkonzentrate in Bitumen und zur Charakterisierung der hergestellten Produkte zusammengefaßt.

Der Bericht enthält ferner eine Zusammenstellung von Betriebserfahrungen, die im Kernforschungszentrum Karlsruhe bei der Bituminierung von schwach- und mittelaktiven Verdampferkonzentraten gesammelt wurden. In dem Bericht sind auch die Ergebnisse von F+E-Arbeiten externer Institute, die im Auftrag des KfK bearbeitet wurden, enthalten.

Bituminization of Radioactive Waste Concentrates from Reprocessing, Nuclear Research Establishments and Nuclear Power Plants.

## Summary:

This report is a summary of the major results of R & D work performed at the Karlsruhe Nuclear Research Center from 1967 until 1977 for fixing radioactive waste concentrates in bitumen and for characterizing the resulting products.

Moreover, the report provides a compilation of operating experience gathered at the Karlsruhe Nuclear Research Center in bituminizing low and medium level evaporator concentrates. The report also contains the results of R & D work carried out by external institutes on behalf of the KfK.

Le Bitumage de Déchets Radioactifs Concentrés produits par le Reprocessing, les Centres d'Etudes Nucléaires et les Réacteurs Nucléaires.

## Résumé:

Ce rapport est un résumé des résultats les plus importants qu'ont fournis les travaux de recherche et de développement effectués dans le Centre d'Etudes Nucléaires de Karlsruhe de 1967 jusqu'à 1977 pour fixer en bitumen les déchets radioactifs concentrés et pour caractériser les produits qui en résultent.

En outre, le rapport donne un aperçu des expériences d'exploitation accumulées dans le Centre d'Etudes Nucléaires de Karlsruhe par le bitumage de concentrés d'évaporation d'activité faible ou moyenne. Ce rapport donne également les résultats de travaux de recherche et de développement exécutés par des instituts externes au nom de la KfK.

<u>Inhaltsverzeichnis:</u>	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Chemische Zusammensetzung von radioaktiven Abfallkonzentraten</u>	2
2.1 Gemischte Verdampferkonzentrate aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen des KfK	2
2.2 Verdampferkonzentrate aus Kernkraftwerken	3
2.3 Organische Ionenaustauscher aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik	3
2.4 Chemieschlämme aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik	4
3. <u>Produktherstellung</u>	4
3.1 Laborversuche	4
3.1.1 Versuchsapparaturen zur Produktherstellung; Versuchsdurchführung	5
3.1.2 Apparatespezifische Parameter	6
3.1.3 Physikalisch-chemische Parameter	10
3.1.3.1 Temperatureinflüsse beim Einrühren von Salzlösungen in Bitumen	10
3.1.3.2 Härtung von Bitumen durch Fe(III)- und Al-Salze	12
3.1.3.3 pH-Wert Einflüsse beim Einrühren von Salzlösungen in Bitumen	17
3.1.3.4 Einfluß der Verweilzeit auf die Bitumenhärtung	18
3.1.3.5 Untersuchung zur Härtung verschiedener Bitumen-sorten	19
3.1.3.6 Zersetzungen beim Einrühren von Salzen in Bitumen	26

	<u>Seite</u>
3.1.4 <u>Bituminierung von simulierten Abfällen aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik</u>	31
3.1.4.1 Bituminierung von gemischten wässrigen Abfallkonzentraten aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen des KfK	31
3.1.4.2 Bituminierung wässriger Abfallkonzentrate aus Druckwasserreaktoren	36
3.1.4.3 Bituminierung von beladenen Kugelharzen aus Druckwasserreaktoren	44
3.1.4.4 Bituminierung von Chemieschlämmen	48
4. <u>Produkteigenschaften</u>	51
4.1 <u>Physikalische Eigenschaften</u>	51
4.1.1 Dichte	51
4.1.2 Erweichungspunkt	52
4.1.3 Fließverhalten	53
4.1.4 Sedimentation	54
4.1.5 Löslichkeit und Permeation von Gasen	61
4.1.6 Wärmeleitfähigkeit	61
4.2 <u>Physikalisch-chemische Eigenschaften</u>	62
4.2.1 <u>Auslaugverhalten in deionisiertem Wasser</u>	62
4.2.1.1 Abhängigkeit der Auslaugung vom Salzgehalt der Produkte	62
4.2.1.2 Abhängigkeit der Auslaugung von der Teilchengröße der fixierten Salze	63
4.2.1.3 Abhängigkeit der Auslaugung von der Abfallzusammensetzung	68

	<u>Seite</u>
4.2.2 <u>Auslaugverhalten in gesättigten Salz-</u> <u>lösungen</u>	80
4.2.3 <u>Thermische Beständigkeit</u>	83
4.2.3.1   Differentialthermoanalyse (DTA)	83
4.2.3.2   Brennpunkt	97
4.2.3.3   Zündpunkt	111
4.2.3.4   Brenneigenschaften	114
4.2.3.4.1 Versuche mit kleinen Probenmengen	114
4.2.3.4.2 Versuche mit großen Probenmengen (Endlagerfässer)	115
4.2.3.5 <u>Detonationstests</u>	119
4.2.4 <u>Strahlenbeständigkeit</u>	119
4.2.4.1   Änderung mechanischer Eigenschaften durch Bestrahlung	120
4.2.4.2   Änderung physikalisch-chemischer Eigen- schaften (Auslaugung, thermische Be- ständigkeit) durch Bestrahlung	126
4.2.4.3   Radiolysegasbildung	131
4.2.4.4   Strahlenbeständigkeit von Bitumen- produkten in Abhängigkeit von der Bitumen- sorte und von der Abfallzusammensetzung	132
5. <u>Betriebserfahrungen</u>	138
5.1       Erfahrung mit der Betriebsanlage zur Bituminierung radioaktiver Verdampferkon- zentrate im Kernforschungszentrum Karlsruhe	138
5.2       Störfall am 30.3.1974	148



	<u>Seite</u>
6. <u>Zusammenfassung</u>	159
7. <u>Anhang</u>	161
7.1    Zusammensetzung von Bitumen	161
7.2    Kenndaten von Bitumen B15	161
8.     Literatur	163

1. Einleitung

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde 1965 beschlossen die LAW/MAW-Verdampferkonzentrate in Bitumen zu fixieren.

Zur Erarbeitung optimaler Betriebsbedingungen und zum Verständnis der Vorgänge beim Bituminieren wurden Laborversuche durchgeführt. Über die Ergebnisse der F+E-Arbeiten und über die Betriebserfahrungen mit der technischen Anlage der ersten 2 Jahre, wird hier zusammenfassend berichtet.

## 2. Chemische Zusammensetzung von radioaktiven Abfall- Konzentraten

### 2.1 Gemischte Verdampferkonzentrate aus Wiederauf- arbeitung und Kernforschungseinrichtungen des KfK

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe werden die primär anfallenden Abwässer in Verdampfern aufkonzentriert. 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  $\text{NaNO}_3$  auf.

Da die aus der Wiederaufarbeitung, der Forschungsinstitute, Forschungsreaktoren und Dekontaminationsanlagen des KfK stammenden Abwässer gemischt werden, ist die chemische Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate sehr komplex und starken Schwankungen unterworfen.

In den gemischten LAW-MAW-Verdampferkonzentraten des KfK (jährlich ca.  $200 \text{ m}^3$ , mittlerer Salzgehalt  $300 \text{ g/l}$ ) kommen neben  $\text{NaNO}_3$  als Hauptbestandteil auch andere anorganische Salze wie  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (bis zu 30% der Salze) und  $\text{NaCl}$  (bis zu 25% der Salze) vor.

Der Anteil von sogenanntem Dekowaste beträgt  $\leq 10\%$  der Salze.

$\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  liegen nur bis ca. 1% vor.

Zur Oberflächendekontamination von festen Gegenständen aus Normal- und Edelstahl werden z.B. neben anorganischen Säuren ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und Laugen ( $\text{NaOH}$ ) konzentrierte wässrige Lösungen organischer Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure), EDTA, Beizpaste, vereinzelt auch Oxidantien ( $\text{KMnO}_4$ ) verwendet. Da bei der Oberflächendekontamination zugleich auch eine geringe Auflösung der Metalle stattfindet, enthalten die Säurebäder noch geringe Anteile an Fe, Ni, Cr. Besonders durch die Dekontamination von kontaminierter Arbeitskleidung gelangen Detergentien in das radioaktive Abwasser (bis zu 2% der Salze).

In der Regel werden die primär anfallenden Dekowaste-Abwässer vor der Verdampfung und Verfestigung mit anderen Abwässern gemischt und dadurch verdünnt.

## 2.2 Verdampferkonzentrate aus Kernkraftwerken

Im Gegensatz zu den Verdampferkonzentraten aus der Wiederaufarbeitung sind in den Verdampferkonzentraten aus Kernkraftwerken keine oder nur geringe Anteile an Nitraten enthalten. Die Verdampferkonzentrate von Druckwasserreaktoren (DWR) haben hohe Anteile an Natriumborat und Detergentien. Jährlich fallen pro DWR<sup>+</sup> etwa 150 m<sup>3</sup> Verdampferkonzentrate zur Verfestigung an.

Die Verdampferkonzentrate von Siedewasserreaktoren (SWR) sind stark Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltig. Pro SWR<sup>+</sup> fallen jährlich etwa 80 m<sup>3</sup> zur Verfestigung an.

## 2.3 Organische Ionenaustauscher aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik

Beladene organische Ionenaustauscher fallen bei der Wiederaufarbeitung und in Kernkraftwerken an.

Aus Druckwasserreaktoren kommen Li- und boratbeladene Kugelharze (pro DWR<sup>+</sup> etwa 6 m<sup>3</sup>/a mit einem H<sub>2</sub>O-Anteil  $\geq$  50 Gew.%), aus Siedewasserreaktoren Pulverharze (pro SWR<sup>+</sup> etwa 120 m<sup>3</sup>/a mit einem H<sub>2</sub>O-Anteil bis zu 90 Gew.%). Aus der Wiederaufarbeitung Karlsruhe kommen jährlich etwa 4-5 m<sup>3</sup> radioaktiv kontaminierte Kugelharze.

---

<sup>+</sup> Blockgröße 1300 MWe

## 2.4 Chemieschlämme aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik

Radioaktive Chemieschlämme entstehen in einigen Kernkraftwerken bei der Dekontamination schwachaktiver Abwässer durch Fällungsverfahren. Chemieschlamm/Verdampferkonzentrat-Gemische fallen in einigen Kernforschungseinrichtungen an, wo Verdampferkonzentrate im Anschluß an die Verdampfung noch einer chemischen Fällung unterzogen werden. (1) (2)

## 3. Produktherstellung

### 3.1 Laborversuche

Die Laborversuche wurden mit inaktiv simulierten Abfallkonzentrat- durchgeföhrt. Im Vordergrund der F+E-Arbeiten standen Versuche zur sicheren Einbindung von wässrigen  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Verdampfer-Konzentrat- aus Wiederauf- arbeitung und Kernforschungseinrichtungen in Bitumen.

Daneben wurden Versuche zur Bituminierung von Verdampferkonzentrat- und organischen Ionenaustauschern aus Kernkraftwerken durchgeföhrt. Außerdem wurden Chemieschlämme in Bitumen eingebunden.

Als Bindemittel wurde -von wenigen Ausnahmen abgesehen- Bitumen B15<sup>+</sup>), ein mittelhartes Destillationsbitumen mit einem Erweichungspunkt von  $67^\circ\text{C} - 72^\circ\text{C}$  (R u.K.)<sup>++</sup> und einer Penetration von 10 - 20 (bei  $25^\circ\text{C}$  in 1/10 mm) verwendet. Von den Normenbitumina hat Bitumen B15 den höchsten Flammpunkt ( $> 290^\circ\text{C}$ ), mit ein wichtiger Grund für seine Auswahl (s. auch Kapitel 4.2.3.2 bis 4.2.3.4).

---

<sup>+</sup> Handelsnamen: Mexphalt 15 (Shell), Ebano 15 (Esso)

<sup>++</sup> Ring-Kugel-Methode

### 3.1.1 Versuchsapparaturen zur Produktherstellung; Versuchsdurchführung

#### Diskontinuierliche Herstellung der Produkte in Mischbehältern

Die Herstellung der Bitumenprodukte im Labormaßstab erfolgte anfangs in elektrisch beheizten, offenen, 1 l-bzw. 2 l-Mischbehältern. Pro Versuch wurden je nach Größe der Mischbehälter 80 g bzw. 300 g Bitumen B15 vorgelegt und auf 150°C aufgeheizt. Die Temperatur in den Mischbehältern wurde durch eine direkt in das Bitumen eintauchende Thermoelement über einen Temperaturregler geregelt.

Die simulierten Verdampferkonzentrate (Salzgehalte 200 g/l - 500 g/l) wurden mit Schlauchdosierpumpen auf das heiße Bitumen dosiert. Die Dosierzeit der Lösungen dauerte bis zu 10 Stunden. Die Mischung erfolgte mit einem Propellerrührer bzw. einem Ankerrührer bei 150 - 450 U/min. Es wurden Produkte mit Salzgehalten bis zu 60 Gew.% hergestellt.

#### Kontinuierliche Herstellung der Produkte im Pilotextruder

Ab Ende 1973 stand für die Produktherstellung im Labormaßstab eine selbstreinigende Schneckenmaschine ZDS-T 28 (Werner und Pfleiderer) vom Extruder-Verdampfertyp mit einer Wasserverdampfungsleistung von 3-4 kg/h zur Verfügung. Die Maschine entsprach in ihrem Aufbau der in der Betriebsabteilung ADB aufgestellten großen Maschine ZDS-T 120 (Wasserverdampfungsleistung 120 kg/h).

Es ließen sich mit ihr, wie in der großen Maschine homogene Bitumen/Salz-Gemische mit kleiner Teilchengröße der Salze herstellen. Die Verweilzeit der Produkte im Pilotextruder betrug ca. 6 Minuten. Zur Vermeidung von Überhitzung durch elektrische Heizung wurden neben den 4 Heizzonen des Pilotextruders auch alle anderen beheizbaren Teile der Ver-

suchsanlage mit Thermoöl beheizt.

Der Vorratsbehälter für flüssiges Bitumen (ca. 40 l) einschließlich des Kugelhahns am Auslauf des Behälters sowie der Zylinder der Bitumendosierpumpe waren mit einem Heizmantel versehen. Die Leitungen für flüssiges Bitumen ( $150^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$ ) bestanden aus doppelwandigen Metallschläuchen, die ebenfalls mit Thermoöl beheizt wurden.

Die Dosierung von heißem Bitumen (0,3 kg/h bis 0,6 kg/h) erfolgte anfangs mit einer Steuerkolbendosierpumpe, später mit einer Zahnradschneckenpumpe. Zur Dosierung der simulierten Verdampferkonzentrate (1,5 l/h bis 3 l/h) wurden Schlauchpumpen mit Drehzahlregler oder Membranpumpen verwendet. Kugelharze wurden mit einer Schnecke (Gericke-Dosiergerät GAC 1210/II) in den Pilotextruder dosiert.

Die Einbindung der simulierten Verdampferkonzentrate in Bitumen im Pilotextruder wurde bei Temperaturen von  $100$ - $180^{\circ}\text{C}$  in Richtung zum Austragteil der Maschine durchgeführt. Wegen starker thermischer Degradation speziell der basischen Ionenaustauscher bei  $180^{\circ}\text{C}$  wurden die Ionenaustauscherharze bei relativ niedrigen Temperaturen in Bitumen eingebunden. Die Einbindung erfolgte mit fallendem Temperaturprofil im Pilotextruder bei Temperaturen von  $150^{\circ}\text{C}$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  in Richtung zum Austragteil der Maschine.

Die Abbildung 3.1.1. - 1 zeigt eine Prinzipskizze, die Abbildung 3.1.1. - 2 ein Photo der kontinuierlichen Laborbituminieranlage.

### 3.1.2 Apparatespezifische Parameter

#### Teilchengröße der eingebundenen Salze

Von den im Labor nach verschiedenen Verfahren hergestellten Bitumen/Salz-Produkten wurde die Teilchengröße der eingebundenen Salze gemessen. Die Teilchengröße der fixierten Salze von zwei im Mischbehälter hergestellten Produkten

wurde wie folgt gefunden:

<u>Im Mischbehälter</u> <u>hergestellte Produkte:</u>	<u>Mittlere Teilchengröße</u> <u>der fixierten Salze:</u>
1.) 60% Mexphalt 15 40% NaCl	um 400 $\mu$
2.) 60% Mexphalt 15 40% NaNO <sub>3</sub>	um 500 $\mu$

Die mittlere Teilchengröße der fixierten Salze von im Pilotextruder ZDS-T 28 hergestellten Bitumen/Salz-Produkten lag vergleichsweise um eine Größenordnung niedriger:

<u>Im Pilotextruder ZDS-T 28</u> <u>hergestellte Bitumenprodukte:</u>	<u>Mittlere Teilchengröße der</u> <u>fixierten Salze</u>
1.) 60% Ebano 15 40% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	um 25 $\mu$
2.) 50% Ebano 15 45% NaNO <sub>3</sub> 5% LiNO <sub>3</sub>	um 30 $\mu$

Bei Untersuchungen der im großen Extruder (ZDS-T 120 W u.P) hergestellten Bitumen/NaNO<sub>3</sub> Produkte wurden für die in Bitumen eingebundenen Salze vergleichbare Teilchengrößen gefunden (mittlere Teilchengröße um 30 $\mu$ ).

Die Teilchengröße der fixierten Salze ist für Betrachtungen der Kurzzeitsedimentation unmittelbar nach der Herstellung und Abkühlung der Produkte sowie bei Langzeitsedimentationen bei der Endlagerung der Produkte von Bedeutung (Kapitel 4.1.4.). Sie hat ferner einen Einfluß auf die Auslaugbeständigkeit der Produkte (Kapitel 4.2.1.2).



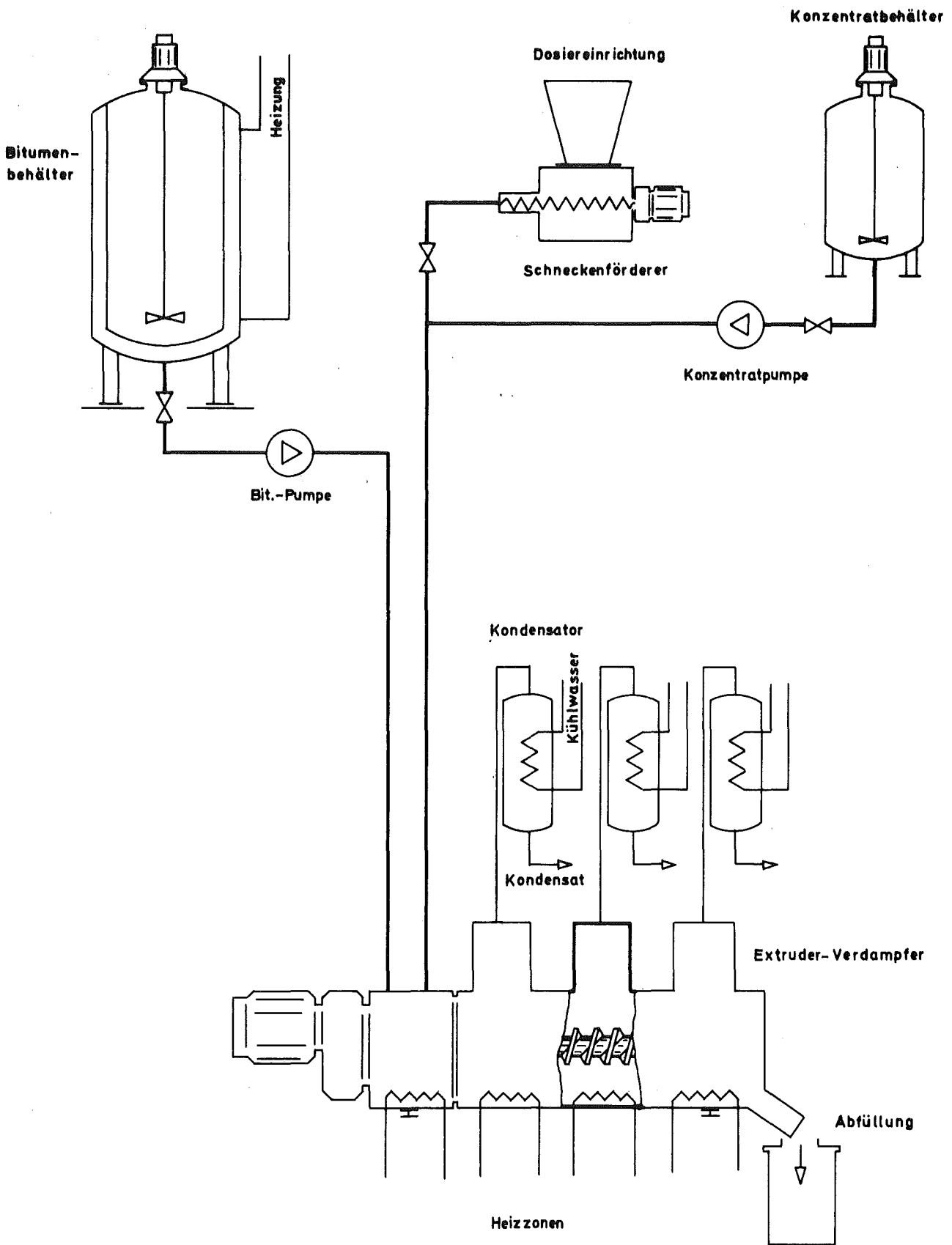


Abb: 3.1.1.-1 Kontinuierliche Laborbituminieranlage zur Einbindung von Verdampferkonzentraten und Ionenaustauschern in Bitumen (Prinzipskizze)

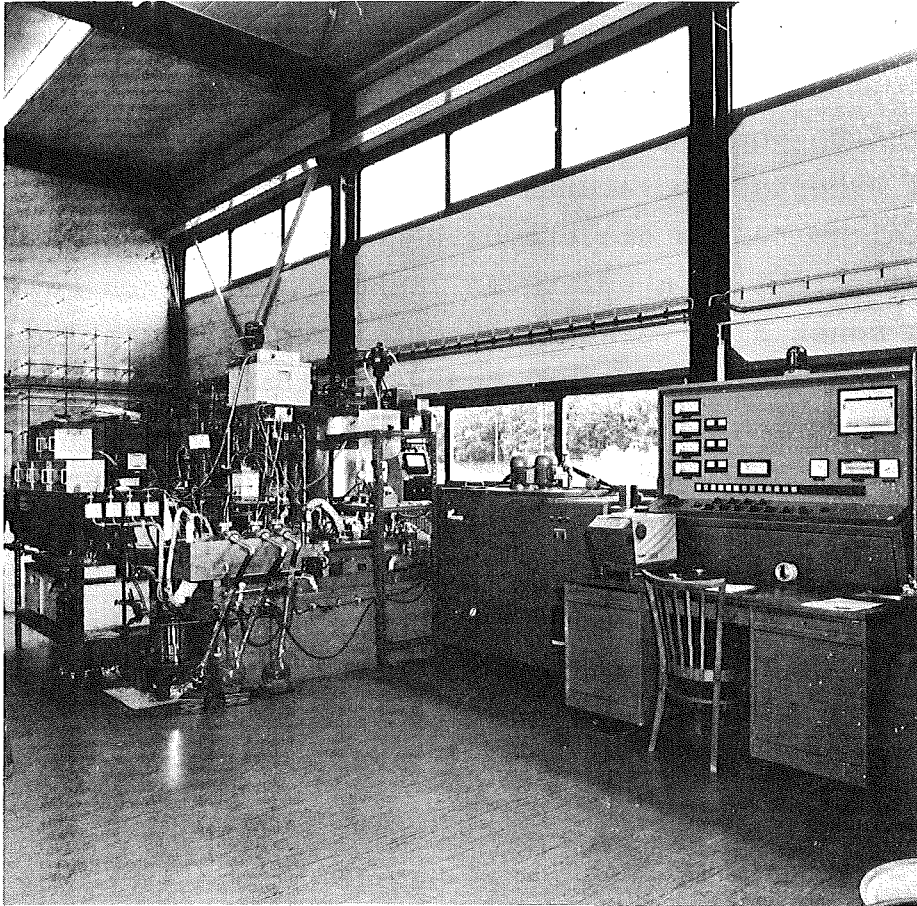


Abb.: 3.1.1. - 2 Photo der kontinuierlichen  
Laborbituminieranlage

### 3.1.3 Physikalisch-chemische Parameter

#### 3.1.3.1 Temperatureinflüsse beim Einrühren von Salzlösungen in Bitumen

Beim Einrühren von  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen in Bitumen B15 im Mischgefäß bei Arbeitstemperaturen um  $230^\circ\text{C}$  wurde beobachtet, daß in einigen Fällen die Produkte homogen waren und sich aus den Mischbehältern austragen ließen, in anderen Fällen nicht. Da sonst alle Versuchsparameter konstant gehalten wurden, lag die Annahme nahe, daß das Bitumen bei höheren Temperaturen durch Nitrate oxidiert werden kann, wobei offenbar Versuchstemperaturen über  $230^\circ\text{C}$  besonders ungünstig für die Qualität der Endprodukte sind. Als Folge der Oxidation wurden wesentlich härtere Produkte erhalten. Durch weitere Versuche konnte gezeigt werden, daß beim Einrühren der Nitratlösungen bei Temperaturen zwischen  $150^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$  keine harten Produkte erhalten werden.

Die Tabelle 3.1.3. - 1 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Qualität der Bitumenprodukte beim Einrühren von 20%  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen in Mexphalt15 bei  $150^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  im Mischbehälter. Der Mischvorgang verlief bei  $150^\circ\text{C}$  unter den in der Tabelle 3.1.3. - 1 angegebenen Bedingungen ruhig. Im Gegensatz zum Einrühren der  $\text{NaNO}_3$ -Lösung bei  $250^\circ\text{C}$  trat kein Spritzen, auch nicht zu Beginn des Einrührens auf. Bei  $150^\circ\text{C}$  entstanden Produkte, die sich leicht ausgießen und deren Erweichungspunkte gegenüber reinem Mexphalt15 ( $65^\circ\text{C}$ ) nur wenig erhöht waren.

Bei  $250^\circ\text{C}$  hingegen wurde beim Einrühren der  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen das Bitumen B15 so stark gehärtet, daß die Versuche abgebrochen werden mußten, bevor die gewünschte Endkonzentration (ca. 40 Gew.% Salz) erreicht war. Die Produkte waren nicht mehr gießbar.

Tabelle 3.1.3.-1 Einfluß der Temperatur beim Einrühren von  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen in Mexphalt 15 auf die Qualität der Endprodukte

(Vorlage 80 g Bitumen im Mischbehälter, Dosierrate der Lösungen 25 ml/h)

Lösung	Einrührtemperatur [°C]	Gewichtsverhältnis Bitumen/Salz im Endprodukt	Erweichungspunkt (R.u.K) [°C]	Ergebnis
20% $\text{NaNO}_3$ <sup>+</sup>	150	8/5	80	+
	250	8/2,1	> 200	-
dest. Wasser (als Vergleich)	150		79	+
	250		141	+

Wie aus der Tabelle 3.1.3-1 zu ersehen ist, wurde anstelle der 20%  $\text{NaNO}_3$ -Lösung auch destilliertes Wasser unter analogen Bedingungen in Bitumen eingerührt (Dosierzeit 10 h).

Dieser Versuch zeigte, daß die Härtung von Bitumen B15 durch reine Wärmebehandlung bei 250°C deutlich geringer ist, als die Härtung von Bitumen B15 durch  $\text{NaNO}_3$  bei der gleichen Temperatur.

Die Abbildung 3.1.3.-1 zeigt Aufnahmen von BitumenB15/ $\text{NaNO}_3$ -Produkten, die bei 150°C bzw. 250°C im Mischbehälter hergestellt wurden. Bei den stark gehärteten Bitumen/Nitrat-Produkten wurde auch eine Änderung anderer Produkteigenschaften festgestellt (3) (z.B. Brennpunkterniedrigungen). Auf die Härtung von Bitumen beim Einrühren von  $\text{NaNO}_3$  bei Temperaturen von 230°C haben auch N. van de Voorde und P. Dejonghe hingewiesen (4).

---

<sup>+</sup> 20 g  $\text{NaNO}_3$ /100 cm<sup>3</sup> Lösung

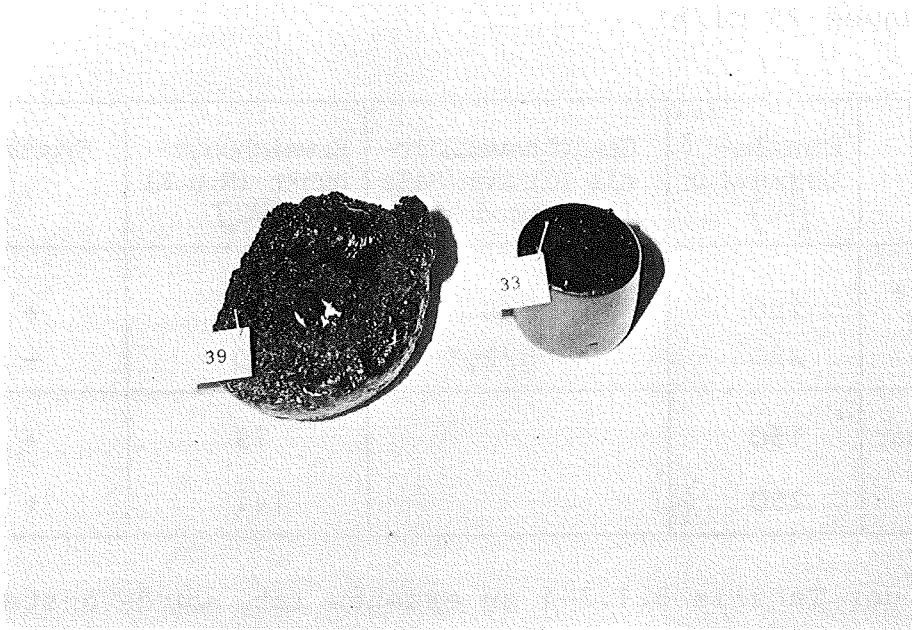


Abb. 3.1.3-1 Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Produkte

- 39 20%  $\text{NaNO}_3$ -Lösung bei  $250^\circ\text{C}$   
in Mexphalt 15 eingerührt (8/2,1 Produkt)
- 33 20%  $\text{NaNO}_3$ -Lösung bei  $150^\circ\text{C}$   
in Mexphalt 15 eingerührt (8/5 Produkt).

### 3.1.3.2 Härtung von Bitumen durch Fe(III)- und Al-Salze

Der Einfluß dieser Salze auf die Härtung von Bitumen wurde untersucht weil diese Verbindungen (z.B.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) als Härtungsbeschleuniger bei der Herstellung geblasener Bitumen (katalytische Blasverfahren) in der Bitumenindustrie verwendet werden und weil Fe(III)-Salze in radioaktiven Abwässern vorkommen können, z.B. in Badflüssigkeiten nach der Dekontamination fester Gegenstände aus Normal- und Edelstahl.

Zur Abrundung der Versuche wurde auch der Einfluß von Al-Salzen untersucht, obgleich in den radioaktiven Abwässern des KfK diese Salze normalerweise nicht vorhanden sind.<sup>+</sup>

Um einen ersten Überblick über den Gang der Härtung von Bitumen durch Fe(III)- und Al-Salze zu bekommen, wurden von diesen Salzen stark konzentrierte Lösungen (20%), die in der Praxis in diesen hohen Konzentrationen nicht vorkommen, bei 150°C in Mexphalt 15 im Mischbehälter eingerührt.

Neben den Nitraten wurden zum Vergleich auch die Chloride und Sulfate dieser Metalle in die Untersuchungen mit einbezogen. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse können aus den Abb. 3.1.3.-2 und 3.1.3.-3 ersehen werden.

Zusammengefaßt ergibt sich folgender Sachverhalt:

Beim Einrühren von 20% Fe(III)-Salzlösungen (Nitrate, Chloride, Sulfate) mußten die Versuche wegen zu starker Härtung des Bitumen schon nach 1-2 Stunden Dosierzeit abgebrochen werden, während eine 20% Fe(II)-sulfatlösung ohne Schwierigkeiten bis zu Ende (10 h lang) dosiert werden konnte. Dabei wurde ein geeignetes Produkt mit 8 Gewichtsteilen Bitumen und 5 Gewichtsteilen Salz (8/5 Produkt) erhalten.

Von den untersuchten Al-Salzlösungen (Nitrate, Chloride, Sulfate) konnte unter gleichen Bedingungen nur die  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung bis zu Ende dosiert werden. Da ein Teil dieser Salze in Lösung sauer reagiert, muß bei der Wertung der Versuchsergebnisse auch der Einfluß von freien Säuren auf die Härtung des Bitumens berücksichtigt werden.

Kontrollversuche zeigten aber, daß der oxidierende Einfluß der Metallsalzlösungen auf die Härtung des Bitumens größer ist, als der Einfluß der Säure.

---

<sup>+</sup> Aluminiumsalze in Form von Aluminiumnitrat fallen z.B. bei der chemischen Auflösung von Brennelementhülsen aus Aluminium mit Salpetersäure an.

Um die Versuche den Bedingungen der Praxis anzupassen, wurden auch  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen mit geringeren Zusätzen an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (2,5% bis 5% Anteil an den gesamten Salzen) in Bitumen eingerührt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 3.1.3.-2 zusammengefaßt. Danach wurden beim Einrühren von  $\text{NaNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen (Gesamtsalzgehalt 20%, relativer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Anteil 2,5%) in Bitumen B15 noch homogene und ausgießbare 8/5 Produkte erhalten.

Tabelle 3.1.3.-2 Einrühren von  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen mit Zusätzen an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bei  $150^\circ\text{C}$  in Mexphalt 15 (Salzgehalt der Lösungen 20 g/100 ml Lösung, Dosier-rate 25 ml/h, Versuchstemperatur ca.  $150^\circ\text{C}$ , Vorlage im Mischgefäß 80 g Mexphalt 15, Rührung 150-200 U/min.)

Lösung	Gewichtsverhältnis Bitumen/Salz im Endprodukt	Eigenschaften des Produktes bei $150^\circ\text{C}$	Erweichungspunkt (R u.K) [ $^\circ\text{C}$ ]
19% $\text{NaNO}_3$ 1% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pH = 1,9	8/5	homogen, zäh, schlecht ausgießbar	129
19,5% $\text{NaNO}_3$ 0,5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pH = 1,85	8/5	homogen, ausgießbar	109

Versuche zur Ausschaltung der katalytischen Einflüsse von Fe(III)- und Al(III)-Salzen auf die Bitumenhärtung beim Einrühren von Salzlösungen.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte gezeigt werden, daß sich die katalytischen Einflüsse dieser Kationen durch eine schwache Alkalisierung der Salzlösungen vor dem Einrühren in Bitumen mit NaOH (Ausfällung von  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Al}^{+++}$  als Hydroxide) unterdrücken lassen. (Tab. 3.1.3.-3)

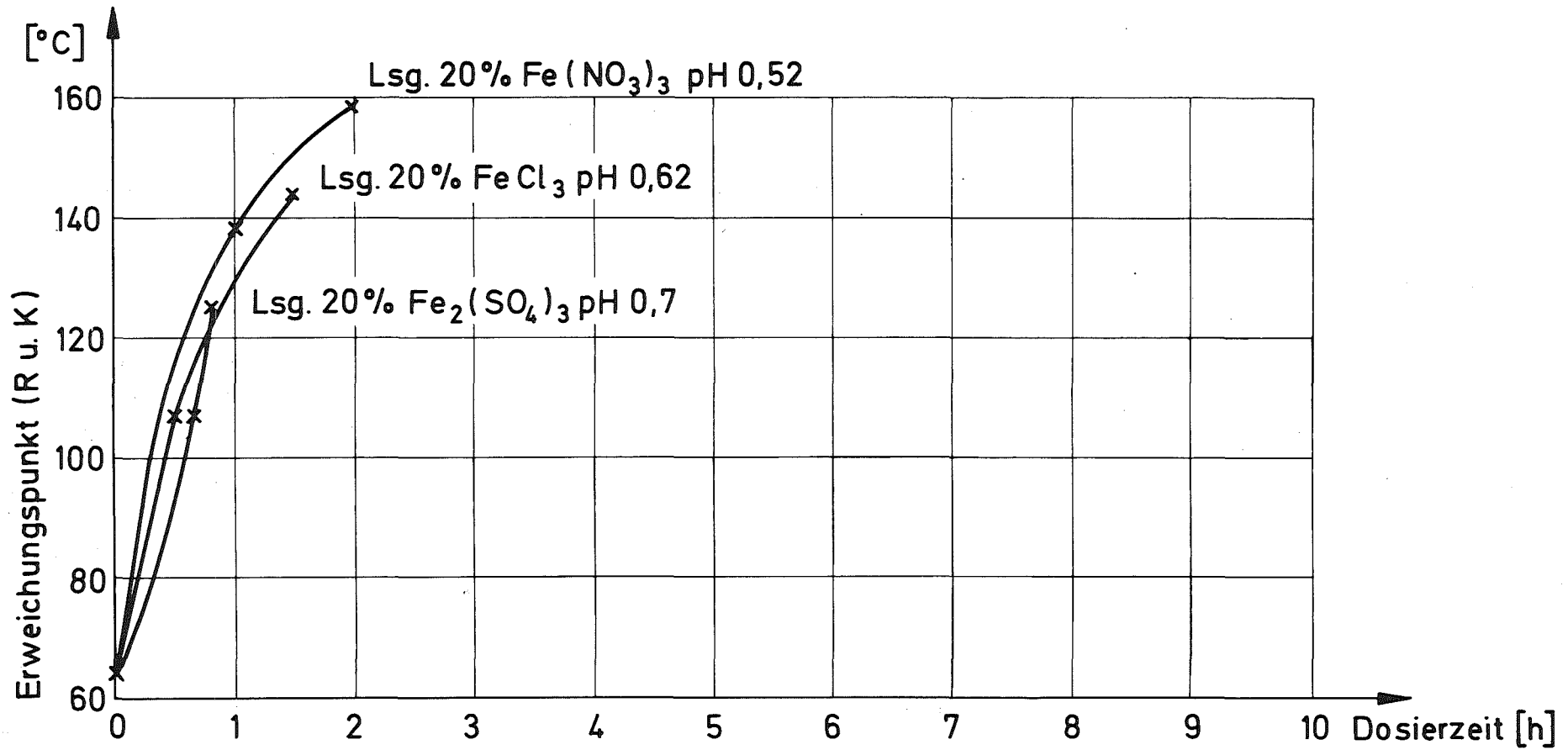


Abb:3.1.3.-2 Härtung von Bitumen durch Eisen(III)salze

Bitumensorte Mexphalt 15 (80g), Versuchstemperaturen um 150°C,  
 20%ige Lösungen von Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Dosiergeschwindigkeit ca. 25ml/h



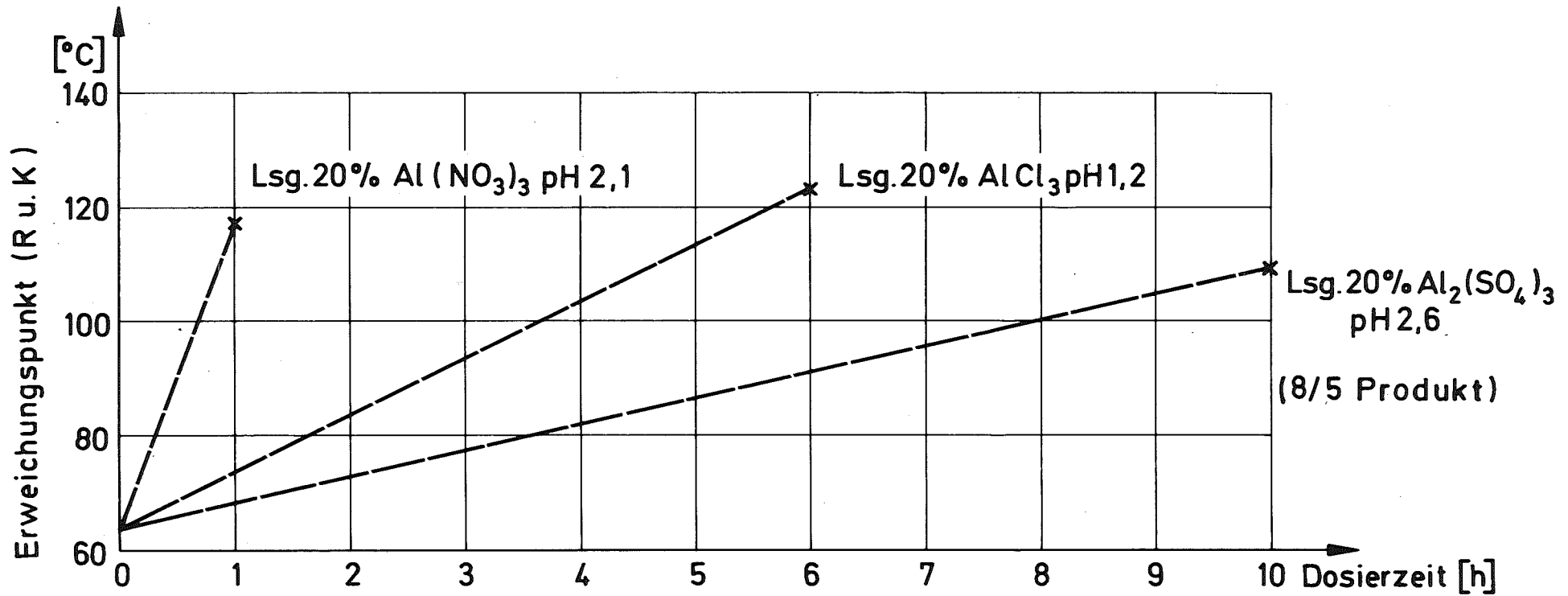


Abb: 3.1.3.-3 Härtung von Bitumen durch Al-Salze

Bitumensorte Mexphalt 15 (80g), Versuchstemperaturen um 150°C,  
 20%ige Lösungen von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Dosiergeschwindigkeit ca. 25 ml/h

Tabelle 3.1.3.-3 Ausschaltung des Einflusses von Fe(III)- und Al-Salzen auf die Bitumenhärtung durch eine schwache Alkalisierung der Lösungen vor dem Einrühren in Bitumen mit NaOH.

(Versuchsbedingungen: Dosierrate der Lösungen 25 ml/h, Versuchstemperatur ca. 150°C, Vorlage 80 g Mexphalt 15 im Mischbehälter, Rührung 150 - 200 U/min.)

Lösung	Gewichtsverhältnis Bitumen/Salz im Endprodukt	Eigenschaften des Produktes bei 150°C	Erweichungspunkt (Ru.K) [°C]
19% NaNO <sub>3</sub> 1% Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,5% NaOH pH = 8	8/5	homogen, dickflüssig, ausgießbar	82
13,2% Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6,8% NaOH pH = 8	8/5	homogen, dickflüssig, ausgießbar	113
13,1% Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6,9% NaOH pH = 8	8/5	homogen, flüssig, ausgießbar	115

### 3.1.3.3 Einfluß des pH-Wertes beim Einrühren von Salzlösungen in Bitumen

#### Versuche mit angesäuerten NaNO<sub>3</sub>-Lösungen

In weiteren Versuchen wurde der Einfluß von freier HNO<sub>3</sub> auf die Bitumenhärtung beim Einrühren angesäuerter NaNO<sub>3</sub>-Lösungen in Mexphalt 15 bei 150°C im Mischbehälter untersucht. In Abb. 3.1.3.-4 sind die Änderungen der Erweichungspunkte (R u.K) in Abhängigkeit von der Dosierzeit eingezeichnet. Aus den Experimenten läßt sich ableiten, daß beim Einrühren von salpetersauren NaNO<sub>3</sub>-Lösungen (ohne Zusatz anderer Härtungsbeschleuniger!) unter den genannten Arbeits-

bedingungen noch bei pH  $\sim$  2 gießbare 8/5 Produkte hergestellt werden können.

#### Versuche mit stark alkalischen NaNO<sub>3</sub>-Lösungen

Beim Einrühren von stark alkalischen NaNO<sub>3</sub>-Lösungen (pH  $\sim$  13) bei 150°C in Mexphalt 15 im Mischbehälter wurde beobachtet, daß in einigen Fällen ebenfalls schlecht ausgießbare (8/5) Produkte erhalten wurden, während beim Einrühren von NaNO<sub>3</sub>-Lösungen bei niedrigeren pH-Werten (pH  $\sim$  11) unter sonst gleichen Bedingungen (8/5) Produkte hergestellt werden konnten, welche sich gut ausgießen ließen (Tab. 3.1.3.-4).

Die Härtung von Bitumen beim Einrühren stark alkalischer NaNO<sub>3</sub>-Lösungen in Bitumenemulsionen wurden auch bei Versuchen im N.R.C.N.-Israel beobachtet<sup>(5)</sup>. Dort wird die Herstellung eines Endproduktes mit hoher Viskosität angestrebt und es wurde festgestellt, daß Härtung und Viskosität des Bitumenproduktes stark von der NaOH-Konzentration, der Arbeitstemperatur und der Verweilzeit abhängen. Nach unseren Erfahrungen sollte jedoch von einer Bituminierung stark alkalischer Verdampferkonzentrate aus folgenden Gründen Abstand genommen werden:

- Bei der Herstellung der Produkte können bei starker Alkalität Zersetzungen von organischen Substanzen unter Abspaltung organischer Dämpfe stattfinden was zu Störfällen mit Brandfolge führen kann (Kap. 5.2)
- Möglichkeit der Herstellung von Endprodukten mit relativ niedrigen Brennpunkten<sup>(3)</sup>.
- Erniedrigung der Auslaugbeständigkeit der Endprodukte.

#### 3.1.3.4 Einfluß der Verweilzeit auf die Bitumenhärtung

Der Einfluß der Verweilzeit der Produkte im Mischgefäß auf die Bitumenhärtung wurde untersucht. Dazu wurde in Mexphalt 15 bei 150°C kurzzeitig (7.5' bzw. 15' lang)

eine stark oxidierende  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (20%) dosiert.

Hierbei wurden Produkte erhalten, deren Erweichungspunkte gegenüber reinem Bitumen nur wenig erhöht waren. Durch anschließendes weiteres Erhitzen dieser Produkte bei konstanter Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  trat mit der Zeit jedoch eine so starke Härtung ein, daß die Versuche nach 8 bzw. 6 Stunden abgebrochen werden mußten. (Abb. 3.1.3.-5)

Zum Vergleich wurde auch der Verlauf der Härtung beim Erhitzen von reinem Mexphalt 15 bei  $150^\circ\text{C}$  ohne Oxidationsmittel über eine Zeitspanne von 8 Stunden verfolgt. Dabei wurde nur eine geringe Härtung festgestellt. Die Verweilzeit der Bitumenprodukte im Mischgefäß ist besonders bei Anwesenheit von Härtungsbeschleunigern von großem Einfluß auf die Bitumenhärtung. Aus diesem Grunde sollte die Herstellung der Produkte möglichst kontinuierlich und in Apparaten mit kurzen Verweilzeiten durchgeführt werden.

### 3.1.3.5 Untersuchung zur Härtung verschiedener Bitumensorten

Neben Mexphalt 15 wurden für vergleichende Härtungsversuche zwei andere Bitumensorten (PH 55/65<sup>+</sup> und Spramex 300) verwendet. Die Bitumensorten Mexphalt 15 und PH 55/65 haben vergleichbare Erweichungspunkte. Im Vergleich zu Mexphalt 15 weist PH 55/65 jedoch einen geringeren Asphaltgehalt<sup>++</sup> (etwa 15 Gew.% anstelle von 24 Gew.%) auf. Durch Elementaranalysen lassen sich größere Unterschiede im Schwefelgehalt feststellen. Mit 6,4% hat PH 55/65 mehr als doppelt so viel Schwefel wie Mexphalt 15 (Tab. 3.1.3.-5)

---

<sup>+</sup> PH 55/65 (Shell) ist ein Extraktionsbitumen welches uns freundlicherweise über die Deutsche Shell AG für vergleichende Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurde.

<sup>++</sup> Zusammensetzung von Bitumen, siehe Kapitel 7.1

Bei Spramex 300 handelt es sich um ein extrem weiches Bitumen mit einem Erweichungspunkt von  $33^{\circ}\text{C}$  (Asphaltengehalt 12%). Der Schwefelgehalt ist dem von Mexphalt 15 vergleichbar (ca. 3%). Spramex 300 ist jedoch für die Bituminierung im Normalfall (bei zu vernachlässigender Härtung) zu weich.

#### Versuchsdurchführung

In je 80 g heißes Bitumen wurde im Mischbehälter unter Rühren (150 - 200 U/min.) eine stark oxidierende Lösung (20%  $\text{FeCl}_3$ ) mit einer Rate von 25 ml/h dosiert. Die Härtung der verschiedenen Bitumensorten wurde in Abhängigkeit von der Dosierzeit durch Abnahme von Proben und Bestimmung der Erweichungspunkte gemessen.

#### Ergebnisse

Obgleich alle Bitumensorten unter den extremen Versuchsbedingungen stark gehärtet wurden, konnten graduelle Unterschiede im Oxidationsverhalten festgestellt werden. Die Steigung der "Härtungskurve" ist bei PH 55/65 am kleinsten (Abb. 3.1.3.-6).

Wegen des relativ hohen Schwefelgehaltes von PH 55/65 wurde auch eine höhere radiolytische Beständigkeit dieser Bitumensorte für möglich gehalten. Dies konnte experimentell jedoch nicht bestätigt werden.

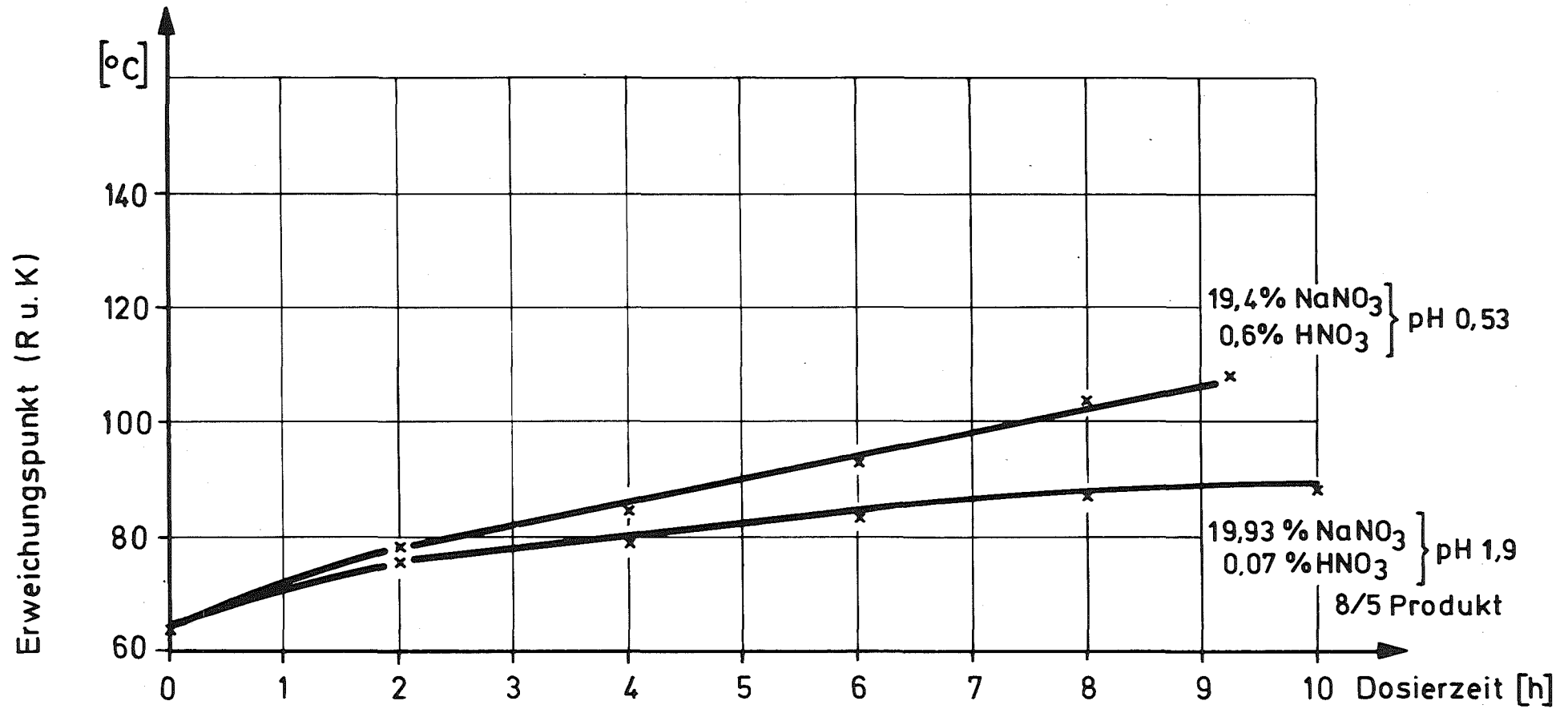


Abb: 3.13.-4 Härtung von Bitumen beim Einrühren von  $\text{NaNO}_3/\text{HNO}_3$  Lösungen

Bitumensorte Mexphalt 15 (80g), Versuchstemperaturen um  $150^\circ\text{C}$ ,  
 20%ige Lösungen, Dosiergeschwindigkeit ca. 25ml/h

Tabelle 3.1.3.-4 Ergebnisse beim Einrühren von stark alkalisierten Sälzlösungen (pH~13) bei 150° C in Mexphalt 15 im Mischbehälter

Zusammensetzung der Lösungen (g/100 ml)	pH-Wert	Endprodukt beim Auslauf (150° C)	Erweichungspunkt (R + K) des Endproduktes [° C]	Gew.Verhältnis Bitumen/Salz im Endprodukt
NaNO <sub>3</sub> 10,0 NaOH 10,0	13,3	flüssig, homogen	103	8/5
NaNO <sub>3</sub> 15,2 NaOH 3,2 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1,4 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 NaCl 0,1	12,8	flüssig, homogen	98	8/5
NaNO <sub>3</sub> 11,1 NaOH 4,7 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2,8 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1,1 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 NH <sub>4</sub> Cl 0,1	12,9	flüssig, homogen	101	8/5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9,1 NaNO <sub>3</sub> 7,4 NaOH 3,5	13,2	zäh, schlecht gießbar, <sup>1)</sup> homogen	112	8/5
NaNO <sub>3</sub> 14,87 NaOH 3,17 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1,44 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,11 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,28 NH <sub>4</sub> Cl 0,12	12,8	zäh, nicht gießbar, <sup>2)</sup> homogen	119	8/5

1) Beim Einrühren einer Lösung von 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10% NaNO<sub>3</sub> bei pH 11,1 in Bitumen unter sonst gleichen Bedingungen konnten 8/5 Produkte hergestellt werden, die gut gießbar waren (Erweichungspunkt 94° C)

2) Beim Einrühren dieser Lösung bei pH=10 in Bitumen unter gleichen Bedingungen konnten 8/5 Produkte hergestellt werden, die gut gießbar waren (Erweichungspunkt 96° C)

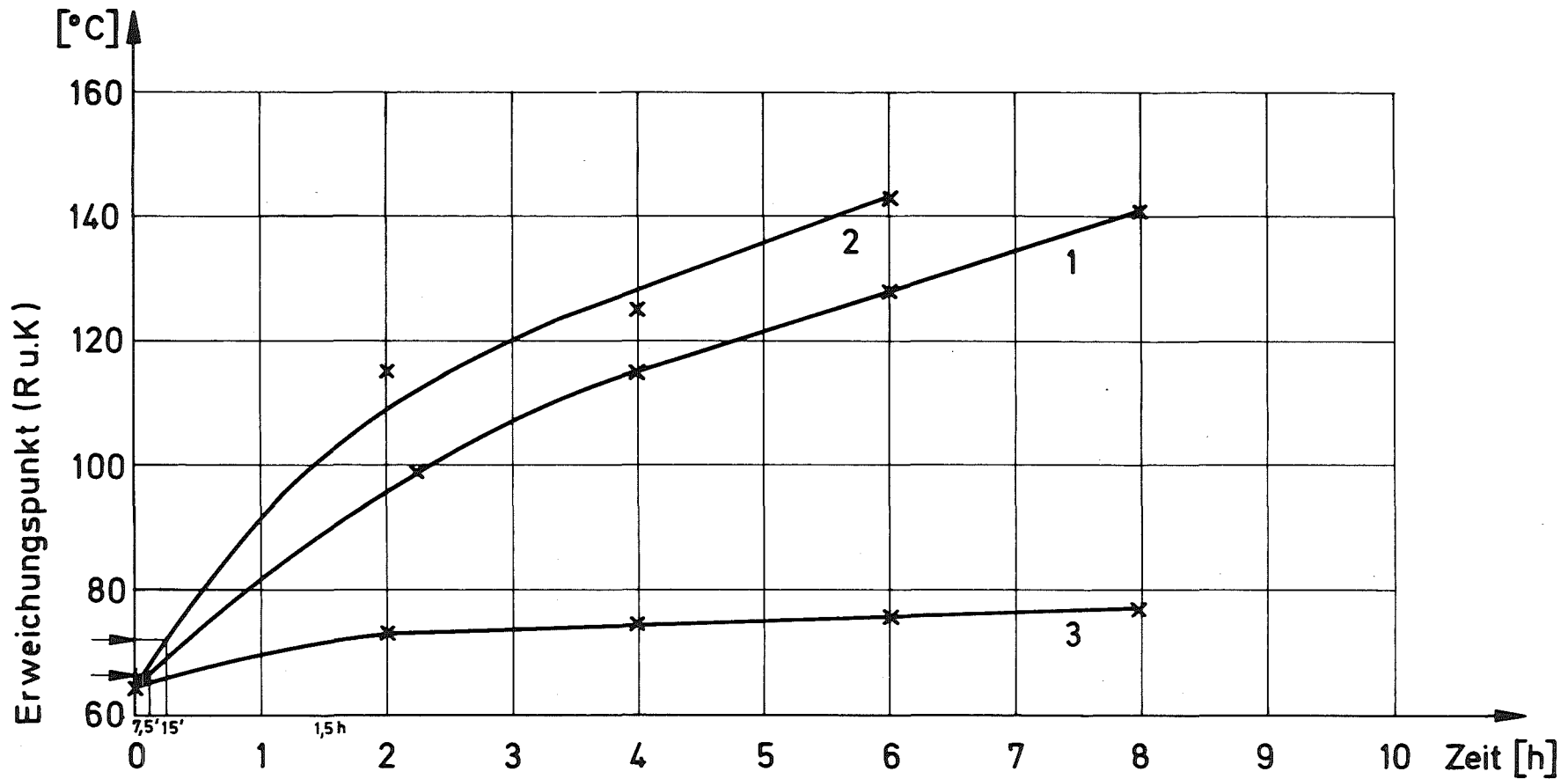


Abb.3.1.3.-5 Einfluß der Verweilzeit im Mischgefäß auf die Härtung der Produkte

1 = 20%ige  $\text{FeCl}_3$ -Lösung dosiert mit 25 ml/h (7,5min lang), danach bei 150°C weitergerührt.

2 = 20%ige  $\text{FeCl}_3$ -Lösung dosiert mit 25 ml/h (15 min lang), danach bei 150°C weitergerührt.

3 = Mexphalt 15 bei konstanter Temperatur von 150°C gerührt.

(Bitumensorte Mexphalt 15 80g Vorlage, Versuchstemperatur 150°C, Rührung 200U/min.)



Tabelle 3.1.3.-5 Kenndaten 3 verschiedener bei den Härtungsversuchen verwendeter Bitumensorten

Bitumensorte	Erweichungspunkt (R u. K)	Asphaltengehalt (Anm. 1) (runde Werte)	Elementaranalyse der Bitumina (Anm. 2)			
			o/o C	o/o H	o/o N	o/o S
Mexphalt 15	65° C	24 %	85,2	10,2	1,8	3
PH 55/65	59° C	15 %	84	9,9	0,95	6,4
Spramex	33° C	12 %	86	11	1,45	3,3

Anm. 1 Asphaltengehalt bestimmt nach Angaben von L.W. Corbett  
Analyt. Chem. Vol. 36, No. 10, Sept. 1964 p. 1968

Anm. 2 Durchgeführt vom ehemaligen Institut für Strahlenchemie des KFK

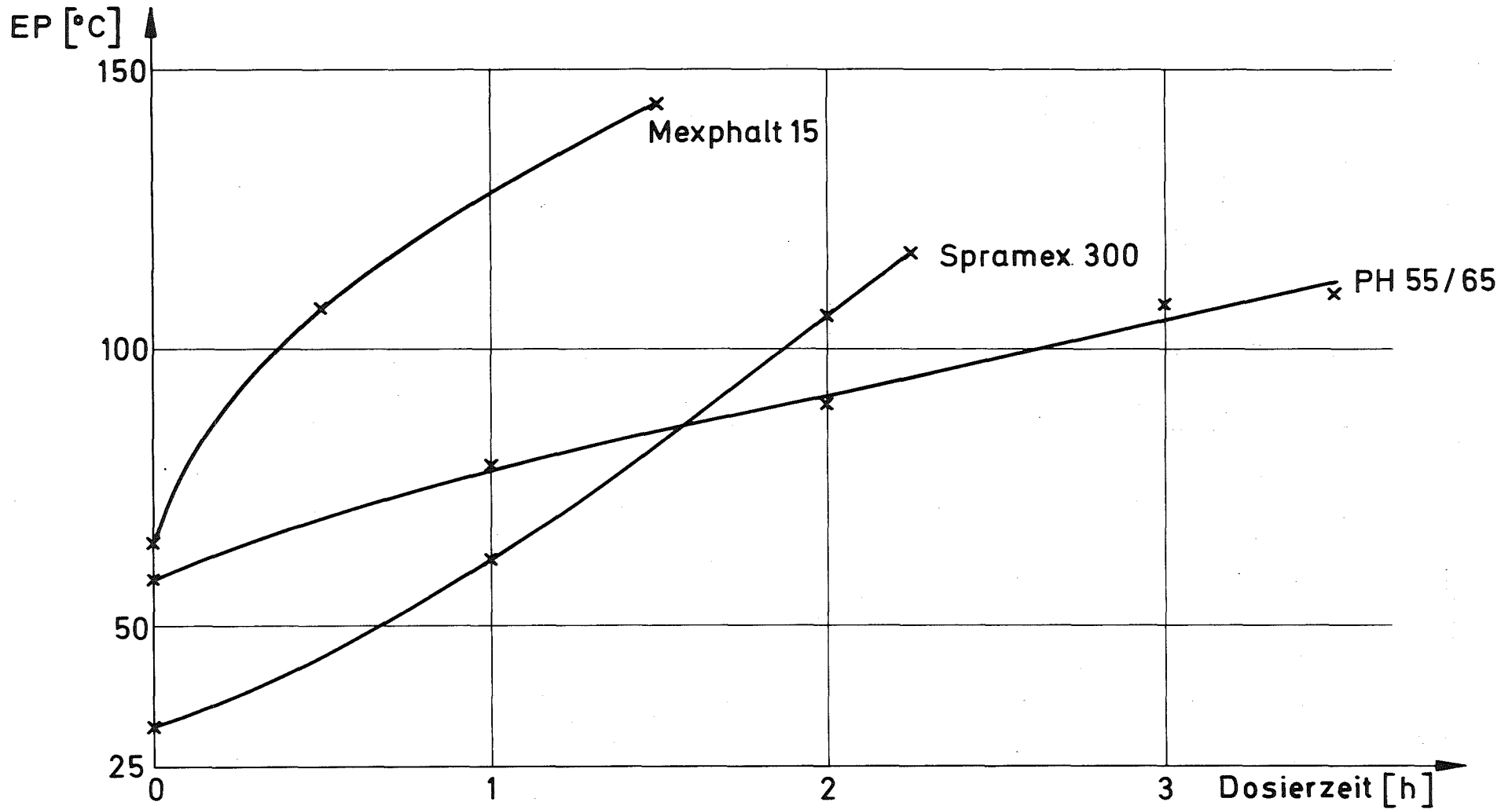


Abb.: 3.1.3.-6 Härtung verschiedener Bitumensorten durch  $\text{FeCl}_3$

Vorlage 80g Bitumen, Versuchstemperatur 150°C, Lsg. 20%  $\text{FeCl}_3$ , Dosierrate 25ml/h, Rührung 200U/min

### 3.1.3.6 Zersetzungen beim Einrühren von Salzen in Bitumen

#### Versuche mit simuliertem, unverdünnten Deko-Abwässern extremer Zusammensetzung

Bei den im Laboratorium insgesamt durchgeführten Versuchen zur Bituminierung von Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden in 2 Fällen starke Zersetzungen beobachtet, wobei in einem Fall auch eine Entflammung auftrat.

#### Zersetzungen beim Einrühren von Zitrat/Nitrat-Lösungen <sup>(6)</sup>

Eine nitrathaltige Versuchslösung mit einem extrem hohen Gehalt an Trinatriumzitrat (ca. 50% der Salze) in Anwesenheit von Schwermetallen<sup>+</sup> wurde bei  $p_H = 7$  ohne Schwierigkeiten 7 Stunden lang in einer Mischapparatur in 150°C heißes Mexphalt 15 (80 g) mit einer Dosierate von 25 ml/h dosiert. Danach wurde der Versuch unterbrochen.

Am anderen Tag wurde das feste Produkt in der Mischapparatur wieder elektrisch aufgeheizt. Während des Aufheizens kam es durch örtliche Überhitzung (ca. 180°C) zu einer starken Rauchentwicklung. Das Gemisch ließ sich aber wieder homogenisieren und der Versuch konnte durch weitere Zudosierung der Versuchslösung (3 h, 25 ml/h) ohne Störung bei 150°C zu Ende geführt werden. Das 8/5 Produkt war homogen und ließ sich bei 150°C gut ausgießen. Der Erweichungspunkt lag bei 99°C.

Beim Erhitzen des Produktes (1 g auf der Stahlschale) in Gegenwart einer fächernden Flamme, wurden auffallenderweise zwei Brennbereiche festgestellt, wobei der 1. Bereich sehr niedrig lag (230°C - 260°C) (s. Kapitel 4.2.3.2).

---

<sup>+</sup> Anmerkung siehe Seite 28

Zersetzungen beim Einrühren von  $MnO_2$ -haltigen Nitrat-  
lösungen<sup>(6)</sup>

Im Mischbehälter wurden in 100 g  $150^{\circ}C$  heißes Mexphalt 15, 250 ml einer Nitratsalzlösung<sup>++</sup>, die relativ hohe Anteile an aufgeschlämmten Mangandioxid (10% der Salze!) enthielt, mit einer mittleren Dosiergeschwindigkeit von 90 ml/h eingerührt, (1100 U/min).

Etwa 1 Minute nach Beendigung der Dosierung fand eine starke Rauchentwicklung (grau) und eine Entflammung des Produktes statt. Das Produkt brannte etwa 30 sec. lang unter Zischen. Danach ging das Feuer von alleine aus. Durch Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Produkt nicht homogen war. Salze, besonders  $MnO_2$  hatten sich am unteren Rand des Mischgefäßes, insbesondere unter dem Thermoelement abgesetzt.

Die Versuche mit den Lösungen mit exotischer Zusammensetzung zeigten, daß starke Zersetzung bei der Bituminierung auch zu Störungen mit Brandfolge führen können. Neben einer chemischen Analyse der Verdampferkonzentrate ist daher die thermische Stabilität der Eindampfrückstände vor dem Einbinden in Bitumen und ihrer Gemische mit Bitumen z.B. durch DTA-Analysen und Flammpunktbestimmungen zu prüfen.

Ebenso kann eine einfache Untersuchung der Extruderkondensate speziell der letzten Dome (z.B. durch  $p_H$ -Messungen) während des Betriebes wertvolle Hinweise über evt. Zersetzungen geben (s. nächster Abschnitt). Wichtig ist ferner die direkte Beobachtung des aus der Maschine ausfließenden Produktes. Durch Abfüllen des Produktes in eine Stahlschale können beim Auftreten von starken Schäumen leicht Hinweise auf einen zu großen  $H_2O$ -Gehalt im Endprodukt oder auf Zer-

---

<sup>++</sup> Zusammensetzung siehe Seite 28

setzungen erhalten werden (Schalentest).

Weitere Angaben über die thermische Stabilität von Bitumenprodukten mit unterschiedlichen Anteilen an Zitrat und  $\text{MnO}_2$  sind in den Kapiteln 4.2.3.1 und 4.2.3.2 zu finden.

Anmerkungen zu den Seiten 26 und 27

+ Zusammensetzung der Zitrat/Nitratlösung (20%):

Trinatriumzitrat 10,9%,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5,2%  
NaOH 1,8%,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,9%,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  0,8%  
 $\text{CrCl}_3$  0,4% ( $p_{\text{H}}$  der Lösung = 7)

++ Zusammensetzung der  $\text{MnO}_2$ -haltigen Nitratlösung:

58,9 g  $\text{NaNO}_3$ , 6,66 g  $\text{MnO}_2$ , 0,57 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  
0,07 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 0,034 g  $\text{CrCl}_3$ , 0,4 g NaOH mit  
dest. Wasser auf 250 ml aufgefüllt ( $p_{\text{H}}$  der Lösung  
= 11,6)

Untersuchung von Extruderkondensaten beim Einrühren  
von Salzen in Bitumen

Im Pilotextruder wurden bei Temperaturen bis zu  $180^\circ\text{C}$  eine Reihe von stark  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Lösungen, zum Teil mit Zusätzen an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und organischen Bestandteilen, (Komplexbildner, Tenside, Antischaummittel) in Bitumen B15 eingerührt und Produkte mit 50% Salz hergestellt. der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Versuchslösungen lag bei 9.

Ergebnisse

Die Werte für den Entsalzungsfaktor ( $\text{EF}^+$ ) des Pilotextruder- verdampfers lagen in der gleichen Größenordnung, wie die im großen Extruder in der ADB durch Aktivitätsmessungen ermittelten Dekontaminationsfaktoren DF (einige  $10^3$ ). Hierbei handelt es sich um normale Mitreißeffekte der Salze mit den Brüden, Niedrige  $\text{EF}$ -Werte<sup>+</sup> können auf partielle Zersetzungen von Salzen im Extruder hinweisen. So wurde z.B. beim Einrühren einer Salzlösung

(200 g/l, pH = 9.1 mit der Zusammensetzung  $\text{NaNO}_3$  96.9%,  $\text{NaNO}_2$  1.5%,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1.4%,  $\text{NaOH}$  0.16%) für  $\text{NO}_3^-$  ein EF-Wert von  $7 \cdot 10^2$  und für  $\text{NO}_2^-$  ein EF-Wert von nur 6 gemessen.

Bei einem Versuch wurden bei der Bituminierung einer Versuchslösung in den letzten beiden Domen des Extruders auch saure Kondensate festgestellt.<sup>++</sup> Ihr Gehalt an Salpetersäure betrug 0,6%, bezogen auf das  $\text{HNO}_3$ -Äquivalent der eingespeisten Nitrate. Beim Einrühren der gleichen Versuchslösung bei  $p_{\text{H}} = 10$  anstelle 8,8 wurde dieser Wert deutlich erniedrigt ( $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ ).

Von dem bei einigen Versuchen miteingespeisten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Anteil an den gesamten Salzen 1.3 - 1.4%) wurden bis zu 100%  $\text{NH}_3$  freigesetzt und in die Kondensate überführt (alkalische Austreibung).

Während die Freisetzung von  $\text{NH}_3$  aus den in geringen Anteilen vorhandenen Ammoniumsalzen durchaus erwünscht ist, muß durch geeignete Maßnahmen<sup>+++</sup> erreicht werden, Säurefreisetzungen im Extruder weitgehend zu verhindern. In Verbindung mit organischen Inhaltsstoffen könnten starke Säurefreisetzungen ( $\text{HNO}_3$ ) nämlich zu unerwünschten exothermen Reaktionen führen. Durch Messung von  $p_{\text{H}}$ -Werten in den Extruderkondensaten der einzelnen Dome können in der Praxis leicht Hinweise über chemische Vorgänge im Extruder wie zum Beispiel Freisetzung von Säuren oder Basen ( $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NH}_3$ ) erhalten werden. Neben den Extruderkondensaten wurden bei den Versuchen auch alle Bitumenprodukte untersucht. Bei allen Produkten lagen die Brennpunkte und der Beginn von exothermen Reaktionen genügend weit oberhalb der Herstellungstemperatur von maximal  $180^\circ\text{C}$  (s. Kapitel 4.2.3.2). Die Erweichungspunkte lagen im Bereich  $88 - 103^\circ\text{C}$ .

Anmerkungen zu den Seiten 28 und 29

+ In den Extruder eingespeiste Salzmenge (g/h)  
EF-Wert = 

---

 In die Extrudercondensate übergangene  
Salzmenge (g/h)

++ Zusammensetzung der Versuchslösung

Salzgehalt: 203 g/l, pH-Wert = 8,8

Salzzusammensetzung (Gew.%):

NaNO<sub>3</sub> (techn.) 51,63%, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 32,76%,  
Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6,76%, NaOH 1,68%, NaNO<sub>2</sub> 1,46%,  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,37%, HAKASINO<sup>1)</sup> 1,02%, Zitronen-  
säure 0,75%, Marlox FK64<sup>2)</sup> 0,49%, Marlophen  
812<sup>2)</sup> 0,49%, Tegiloxan 350<sup>3)</sup> 0,34%,  
Na<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Y/<sup>4)</sup> 0,31%, BaSO<sub>4</sub> 0,27%, NaF 0,27%,  
NaCl 0,17%, ATA<sup>5)</sup> 0,10%, UBAX<sup>5)</sup> 0,10%.

1) = Waschpulver, 2) = waschaktive Substanzen,  
3) = Antischaummittel, 4) H<sub>4</sub>Y = Äthylendiaminte-  
traessigsäure, 5) = Reiniger

+++ z.B. durch eine geringe Erhöhung des p<sub>H</sub>-Wertes  
der Konzentratlösung mit NaOH (s. Beispiel  
auf Seite 29).

### 3.1.4. Bituminierung von simulierten Abfällen aus verschiedenen Bereichen der Kerntechnik

#### 3.1.4.1 Bituminierung von gemischten wässrigen Abfallkonzentraten aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen des KfK

Neben den grundlegenden Untersuchungen über physikalisch-chemische Parameter bei der Einbindung  $\text{NaNO}_3$ -haltiger Lösungen in Bitumen (Kapitel 3.1.3 dieses Berichtes) wurden simulierte gemischte Verdampferkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung und aus Kernforschungseinrichtungen mit z.T. extremer Zusammensetzung im Mischbehälter und im Pilotextruder in Bitumen B15 eingebunden. Ziel dieser Versuche war es, Störsubstanzen bei der Bituminierung zu identifizieren. Bei den Untersuchungen konnten die im Kapitel 3.1.3 dieses Berichtes bei Bituminierungsversuchen beobachteten Regeln bestätigt werden.

Eine Auswahl der im Mischbehälter durchgeführten Bituminierungsversuchen und ihre Ergebnisse wurden in den Tabellen 3.1.4.-1 bis 3.1.4.-4 zusammengestellt.

#### Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Werden in Bitumen B15 bei  $150^\circ\text{C}$  schwach alkalische  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen ( $p_{\text{H}} = 8 - 10$ ) eingerührt, so werden auch mit Lösungen, die im Hinblick auf die Bitumenhärtung extrem ungünstige Zusammensetzungen haben und bei relativ hohen Verweilzeiten des Bitumens im Mischgefäß (ca. 10 h) geeignete, ausgießbare (8/5) Produkte erhalten.

Auf mögliche Störungen der Bituminierung beim Einrühren stark zitrathaltiger Abfalllösungen in Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$ , sowie beim Einrühren von Abfalllösungen mit relativ großen Anteilen an  $\text{MnO}_2$  wurde im Kapitel 3.1.3.6 hingewiesen.



Tabelle 3.1.4.-1 Bituminierung von simulierten gemischten wässrigen Verdampferkonzentraten aus WA und KFZ mit extremer Zusammensetzung im Mischbehälter bei 150°C.

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Versuchslösung (bzw. der Suspension) (g/100 ml)	Endprodukt a) Verhalten bei 150° C b) Erweichungspunkt (R+K) c) Gew. Verhältnis Bitumen/Salz
141	<p>NaNO<sub>3</sub> 13,10                      Korrosionspro- 3,89                      dukte<sup>+</sup>                      NaOH 1,98                      Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,48                      Beizpaste<sup>++</sup> 0,48                      Tenside<sup>+++</sup> 0,10</p> <p><u>p<sub>H</sub> = 7</u></p>	<p>a) flüssig, homogen                      b) 121° C                      c) 8/5</p>
143	<p>NaNO<sub>3</sub> 14,92                      Sr(OH)<sub>2</sub> 0,09                      Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,1                      ZrO<sub>2</sub> 0,4                      Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0,58                      MnO<sub>2</sub> 0,14                      Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,3                      Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,82                      TeO<sub>2</sub> 0,08                      CsNO<sub>3</sub> 0,44                      Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,2                      La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1,87                      Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,010                      Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,06</p> <p><u>p<sub>H</sub> = 7</u></p>	<p>a) flüssig, homogen                      b) 98° C                      c) 8/5</p>

+ , ++ , +++ , Anmerkungen s. Tab. 3.1.4.-4

Tabelle 3.1.4.-2 Bituminierung von simulierten gemischten wässrigen Verdampferkonzentraten aus WA und KFZ mit extremer Zusammensetzung im Mischbehälter bei 150°C

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Versuchslösung (bzw. der Suspension) (g/100 ml)	Endprodukt a) Verhalten bei 150°C b) Erweichungspunkt (R+K) c) Gew.-Verhältnis Bitumen/Salz	Bemerkungen
137	Na-oxalat      11,85 NaNO <sub>3</sub> 6,40 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,79 Beizpaste <sup>++</sup> 0,79 NaOH              0,20 Tenside <sup>+++</sup> 0,16  p <sub>H</sub> = 7 <hr style="width: 10%; margin-left: 0;"/>	a) flüssig, homogen b) 101°C c) 8/5	
133	Na-oxalat      11,3 Korrosions- produkte <sup>+</sup> 6,06 NaOH              0,95 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,76 Beizpaste <sup>++</sup> 0,76 Tenside <sup>+++</sup> 0,15  p <sub>H</sub> = 7 <hr style="width: 10%; margin-left: 0;"/>	a) fest, nicht homogen, nicht ausgießbar b) 126°C c) 8/4,1	siehe Versuch Nr. 144
144	Na-oxalat      10,20 Korrosions- produkte <sup>+</sup> 5,55 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,69 Beizpaste <sup>++</sup> 0,69 NaOH              2,67 Tenside <sup>+++</sup> 0,14  p <sub>H</sub> = 10 <hr style="width: 10%; margin-left: 0;"/>	a) zähflüssig, homogen b) 122°C c) 8/5	Die Lösung 133 wurde mit NaOH auf p <sub>H</sub> =10 eingestellt

Tabelle 3.1.4.-3 Bituminierung von simulierten gemischten wässrigen Verdampferkonzentraten aus WA und KFZ mit extremer Zusammensetzung im Mischbehälter bei 150°C

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Versuchslösung (bzw. der Suspension) (g/100 ml)	Endprodukt a) Verhalten bei 150°C b) Erweichungspunkt (R+K) c) Gew.-Verhältnis Bitumen/Salz	Bemerkungen
157	Na-zitrat      10,88 Korrosions- produkte <sup>+</sup> 6,51 NaOH            1,79 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,81  P <sub>H</sub> = 7 <hr/>	a) flüssig, homogen b) 99°C c) 8/5	Geringe thermische Stabilität der End- produkte! s. Kap. 3.1.3.6 u. 4.2.3.2
142	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 11,10 Korrosions- produkte <sup>+</sup> 3,64 NaOH            4,26 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,45 Beizpaste <sup>++</sup> 0,45 Tenside <sup>+++</sup> 0,09  P <sub>H</sub> = 7 <hr/>	a) flüssig, homogen b) 100°C c) 8/5	

Tabelle 3.1.4.-4 Bituminierung von simulierten gemischten Verdampferkonzentraten aus WA und KFZ im Mischbehälter bei 150° C.

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Versuchslösung (bzw. der Suspension) (g/100 ml)	Endprodukt a) Verhalten bei 150° C b) Erweichungspunkt (R+K) c) Gew.-Verhältnis Bitumen/Salz	Bemerkungen
155	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 11,80 $\text{NaOH}$ 6,94 $\text{NaNO}_3$ 1,00 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,16 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,10  <u><math>p_{\text{H}} = 7</math></u>	a) fest, nicht homogen, nicht gießbar b) 108° C c) 8/4,6	
169	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 10,9 $\text{NaOH}$ 7,95 $\text{NaNO}_3$ 0,92 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,15 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,09  <u><math>p_{\text{H}} = 8</math></u>	a) flüssig, homogen b) 96° C c) 8/5	Die Lösung 155 wurde mit NaOH auf $p_{\text{H}} = 8$ eingestellt

+ Korrosionsprodukte:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  80 Gew.%,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  13,92 Gew.%,  
 $\text{CrCl}_3$  6,08 Gew.%

++ Beizpaste : Edelstahlbeizpaste S (G.Collardin, Köln-Ehrenfeld,  
 enthält PVC als Träger!).

+++ Tenside : Arkopal N 130 ein Polyäthylenoxidaddukt der  
 Firma Hoechst.

Im Pilotextruder wurde ebenfalls eine Reihe von stark  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Salzlösungen z.T. mit Zusätzen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , organischen Komplexbildnern und Detergentien in heißes Bitumen (Ebano 15) eingebettet. Die Temperatur am Eingangsteil des Extruders lagen bei  $100^\circ\text{C}$ , am Ausgang bei  $180^\circ\text{C}$ . Der Salzgehalt der Lösungen lag bei etwa 200 g/l, der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert (mit einer Ausnahme) bei 9. Es wurden Produkte mit ca. 50% Salz hergestellt (Tabelle 3.1.4.-5) Bei diesen Versuchen wurden zugleich die Extruderkondensate untersucht und das Mitreißen von Salzen mit den Brüden, sowie das Ausdampfen von  $\text{NH}_3$  aus den in den Extruder eingespeisten Ammoniumsalzen gemessen. Die Analysen erbrachten auch Hinweise über mögliche partielle Zersetzungen von Salzen bei der Bituminierung (Kapitel 3.1.3.6).

#### 3.1.4.2 Bituminierung wässriger Abfallkonzentrate aus Druckwasserreaktoren (DWR).

Im Auftrag der Kraftwerkunion (KWU) wurden Versuche zur Einbindung von stark detergentienhaltigen und borathaltigen Verdampferkonzentraten aus DWR in Bitumen B15 durchgeführt. <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup> Unter den für die Herstellung von Bitumen/Salz-Gemischen üblichen Arbeitsbedingungen (ansteigendes Temperaturprofil im Pilotextruder von  $100^\circ\text{C}$  auf etwa  $180^\circ\text{C}$ ) wurden homogene, gut ausfließende Bitumenprodukte (1/1) erhalten. Bei der Einbindung borathaltiger Verdampferkonzentrate, mußte der Pilotextruder zur Vermeidung von Verstopfungen am Auslauf, mit einem Zwangsaustragteil versehen werden.

#### Einbettung von detergentienhaltigem Verdampferkonzentrat

Die Inhaltsstoffe des simulierten Verdampferkonzentrates bestanden zu über 37% aus Detergentien. Ferner waren ca. 15% einer fettlösenden Handwaschpaste, 7% Antischaumemulsion, 7% Komplexbildner und 7% organisches Filterhilfsmittel Diacel 150 und ca. 3% Oxygenol enthalten (s. Tabelle 3.1.4.-6).

Tabelle 3.1.4.-5 Bituminierung von  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Salzlösungen im Pilotextruder

Simulierte Verdampferkonzentrate							Endprodukte	
Versuch Nr.	p <sub>H</sub> -Wert	Feststoffgehalt [g/l]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Zusammensetzung der Salze [Gew. %]	mittlere Dosierrate der Konzentrate [g/h] [g Salz/h]		Gew.Verhältnis Bitumen/Salz i.M.	Produktauslauf aus dem Pilotextruder
V66	9,3	200	1,12 (20 <sup>o</sup> C)	NaNO <sub>3</sub> 99,96 (techn.) NaOH 0,04	1,77	354	50,8/49,2	gut, dünnflüssig
V67	9,0	200	1,13 (20 <sup>o</sup> C)	NaNO <sub>3</sub> 98,47 (techn.) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1,41 NaOH 0,12	2,00	400	50,9/49,1	gut, dünnflüssig
V68	9,1	200	1,12 (19 <sup>o</sup> C)	NaNO <sub>3</sub> 98,46 (techn.) NaNO <sub>2</sub> 1,5 NaOH 0,04	2,00	400	49,3/50,7	vergleichsweise schlecht; nicht kontinuierlich
V69	9,0	200,3	1,13 (14 <sup>o</sup> C)	NaNO <sub>3</sub> 96,9 (techn.) NaNO <sub>2</sub> 1,5 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1,4 NaOH 0,16	1,98	397	49,2/50,8	vergleichsweise schlecht; nicht kontinuierlich

Tabelle 3.1.4.-5 (Fortsetzung)

Simulierte Verdampferkonzentrate						Endprodukte		
Versuch Nr.	p <sub>H</sub> -Wert	Feststoffgehalt [g/l]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Salzzusammensetzung [Gew. %]	Konzentratdosierung [l/h] [g Salz/h] i.M. i.M.		Bitumen/Salz (Gew.-Verhältnis)	Produktauslauf aus dem Pilotextruder
V63	8,8	203 (175° C)	1,13 (32,5° C)	NaNO <sub>3</sub> 51,63 (techn.) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 32,76 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6,76 NaOH 1,68 NaNO <sub>2</sub> 1,46 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1,37 HAKASINO <sup>1)</sup> 1,02 Zitronensäure 0,75 Marlox FK64 <sup>2)</sup> 0,49 Marlophen 812 <sup>2)</sup> 0,49 Tegiloxan 350 <sup>3)</sup> 0,34 Na <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> Y] <sup>4)</sup> 0,31 BaSO <sub>4</sub> 0,27 NaF 0,27 NaCl 0,17 ATA <sup>5)</sup> 0,10 UBAX <sup>5)</sup> 0,10	2,68	545	46,4/53,6	Vergleichsweise schlecht; nicht kontinuierlich
V64	10	206,6 (175° C)	1,13 (37° C)	s. V63 pH-Wert mit NaOH auf 10 eingestellt!	2,64	546	48,5/51,5	Vergleichsweise schlecht; nicht kontinuierlich

<sup>1)</sup> Waschpulver, <sup>2)</sup> waschaktive Substanzen, <sup>3)</sup> Antischaummittel, <sup>4)</sup> H<sub>4</sub>Y = Aethylendiamintetraessigsäure, <sup>5)</sup> Reiniger

Aufgrund von im KfK durchgeführten Versuchen<sup>(9)</sup> ist bekannt, daß beim Aufkonzentrieren detergentienhaltiger Lösungen im Verdampfer organische Bestandteile (z.T. als Zersetzungsprodukte) mit in das Destillat übergehen. Bei den Einbettungsversuchen wurde das tensidhaltige Konzentrat ohne Vorbehandlung im Verdampfer, direkt in den Pilotextruder unter den in der Tabelle 3.1.4.-7 angegebenen Versuchsbedingungen dosiert. In zwei kontinuierlichen Einbettungsversuchen von 17h bzw. 21h traten keine Schwierigkeiten auf. Die Bitumenprodukte (1/1) waren homogen und floßen gut aus. Gelegentlich konnte eine kleine Dampfentwicklung im auslaufenden Produkt beobachtet werden. Der nach der Xylolmethode gemessene Wassergehalt der Produkte lag unter 0.1%.

#### Einbinden des borathaltigen Verdampferkonzentrates

Beim Einbinden des borathaltigen Verdampferkonzentrates (s. Tabelle 3.1.4-8) traten im Pilotextruder einige Schwierigkeiten auf. Die Borate neigen zu starker Krustenbildung, was u.a. zu Verstopfungen im Auslauf des Extruders führen kann. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde der Pilotextruder mit einem Zwangsaustragteil versehen.

Unter den in Tabelle 3.1.4.-9 angegebenen Arbeitsbedingungen konnten bei störungsfreiem Betrieb im Extruder homogene, aus der Maschine gut auslaufende Bitumenprodukte mit Salzgehalten von etwa 50% hergestellt werden. Auf den Schnecken und im Dom 1 des Extruders nach Stunden auftretenden Salzverkrustungen ließen sich leicht durch sporadisches Einspritzen von destilliertem Wasser in die ersten Dome des Extruders entfernen.



Tabelle 3.1.4.-6 Zusammensetzung eines simulierten Verdampfer-Konzentrates aus DWR, mit hohem Gehalt an Detergentien

2,65 kg  $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$   
3 kg NaCl  
0,5 kg Pril (Fa. Böhme Chemie)  
2,0 kg Burpal (Fa. Burnus)  
1,6 kg Faro (Fa. Henkel)  
1,0 kg BPS (Fa. Max Morant)  
0,4 kg Oxygenol (Fa. Henkel)  
2,0 kg Handwaschpaste "Tuppix" (Fa. Burnus)  
0,5 kg Calcon W  
0,5 kg  $\text{Na}_2 [\text{H}_2\text{Y}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^+$   
1,0 kg Silikon Antischaumemulsion SE41 (Wacker)  
1,0 kg Diacel 150  
0,42 kg NaOH

mit Leitungswasser auf 100 l aufgefüllt

$p_{\text{H}}$  - Wert: 9,5  
Eindampfrückstand: 136 g/l (150°C)  
Dichte: 1,107 g/cm<sup>3</sup>

---

+)  $\text{H}_4\text{Y}$  = Äthylendiamintetraessigsäure

Tabelle 3.1.4.-7 Versuchsdaten zur Einbindung eines stark detergentienhaltigen Verdampfer-Konzentrates aus DWR in Bitumen im Pilotextruder (Mittelwerte).

Versuch	a	b
Versuchszeit [h]	21	17
Bitumen-Dosierung [kg/h]	0,285	0,303
Konzentrat-Dosierung [l/h]	2,1	2,2
Bitumen-Temperatur [°C]		
Behälter	180 - 185	180 - 185
Pumpe	175 - 180	175 - 180
Extruder-Temperatur [°C]		
Zone 1	89	90
Zone 2	106	102
Zone 3	151	143
Zone 4	164	160
Drehzahl [Upm]	200	200
Drehmoment [%]	10	11
Ausdampfleistung [l/h]		
Dom 1	2,06	2,07
Dom 2 + 3	0,005	0,005
Produkt		
Temperatur [°C]	173	172
Rate [kg/l]	0,6	0,63
Bitumen/Salz Gewichtsver- hältnis (Ebano 15)	1:1	1:1
Bemerkungen	homogen, gut ausfließend	homogen, gut ausfließend

Tabelle 3.1.4.-8 Zusammensetzung eines simulierten bor-säurehaltigen Verdampferkonzentrates aus DWR

0,80	kg	Feststoffrückstand von der inaktiven Waschlauge der KfK-Wäscherei.
0,20	kg	BPS (Firma Max Morant, Waschmittel für radioaktiv kontaminierte Wäsche).
15,00	kg	$H_3BO_3$
0,50	kg	$Na_2SO_4$
0,50	kg	$NaCl$
0,50	kg	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
1,00	kg	$KNO_3$
1,00	kg	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$
0,50	kg	$Na_2 [H_2Y] \cdot 2 H_2O$
0,25	kg	Betonstaub
0,50	kg	Silikon-Antischaumemulsion SE41 (Wacker)
10,00	ml	$NH_4OH$ Lösung (25%)
8,26	kg	$NaOH$

mit Leitungswasser auf 100 l aufgefüllt.

$p_H$  - Wert = 12

Dichte = 1,164 g/cm<sup>3</sup>

Eindampfrückstand:

280 g/l (120°C), 225 g/l (180°C)

Tabelle 3.1.4.-9 Versuchsdaten zur Einbindung eines bor-säurehaltigen Verdampferkonzentrates aus DWR in Bitumen im Pilotextruder (Mittelwerte)

Versuch	a	b	c
Bitumen Dosierung [kg/h]	0,41	0,40	0,45
Versuchszeit [h]	11	8,5	4,5
Konzentratdosierung [l/h]	1,74	1,59	1,76
Bitumen Temperatur [°C] Behälter Pumpe	175 170	175 170	175 170
Extruder Temperatur [°C] Zone 1 Zone 2 Zone 3 Zone 4	102 148 157 171	103 159 158 172	99 152 161 173
Drehzahl [UPM]	200	200	200
Drehmoment [%]	20	20	20
Ausdampfleistung [l/h] Dom 1 Dom 2 und 3	1,67 0,008	1,5 0,008	1,65 0,01
Produkt Temperatur [°C] Rate [kg/h] Salz [Gew. %] Bitumen [Gew. %] (Ebano 15)	176 0,81 48 51	172 0,76 47 53	177 0,85 47 53
Bemerkungen	homogen, gut auslaufend	homogen, gut auslaufend	homogen, gut auslaufend

### 3.1.4.3 Bituminierung von beladenen Kugelharzen aus Druckwasserreaktoren.

#### Thermische Degradation von Ionenaustauscherharzen.

Während der Einbindung eines beladenen Mischbetaustauschers<sup>+</sup> in Ebano 15 im Pilotextruder bei Endtemperaturen bis zu 180°C wurde am Auslauf der Maschine beim austretenden Produkt starkes Schäumen und eine starke Geruchsbelästigung (typischer Amingeruch!) festgestellt, was auf eine starke Thermolyse des basischen Austauschers hinwies. Auch in den Extruderkondensaten konnten gaschromatographisch Amine nachgewiesen werden. Zugleich wurde der mit Salzsäure neutralisierte Eindampfrückstand einer DTA-Analyse unterzogen. Beide Bestimmungen zeigten, daß vorwiegend Trimethylamin abgespalten wurde.<sup>(10)</sup>

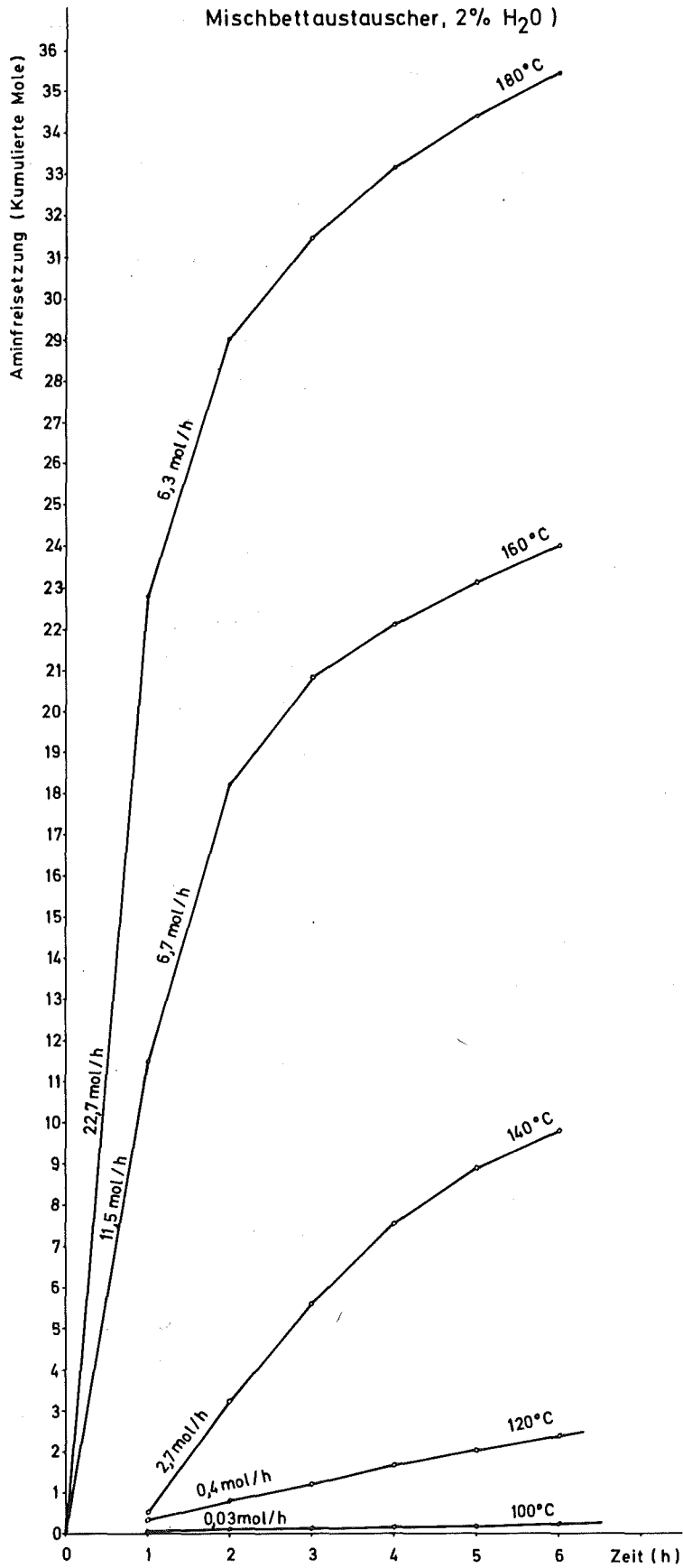
Zur Messung der Abhängigkeit der Aminfreisetzung von der Temperatur wurden von dem im Pilotextruder unter den obengenannten Bedingungen hergestellten Bitumenprodukten mit ca. 50% Bitumen B15, 48% beladener Mischbetaustauscher und 2% H<sub>2</sub>O je 100 g in einer Glasdestillationsapparatur bei verschiedenen Temperaturen erwärmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Abb. 3.1.4.-1 in Form eines Diagramms dargestellt.

Die Versuche zeigten, daß die Zersetzung des basischen Austauschers stark temperaturabhängig ist und daß das Aminproblem durch Einbetten der Harze in Bitumen bei niedrigen Temperaturen gelöst werden kann.

---

<sup>+</sup> Lewawit S100 Lithiumform und Lewawit M 500 Boratform im Gewichtsverhältnis 1:1, H<sub>2</sub>O-Gehalt 53 Gew.%.  
Bei den organischen Austauschern handelt es sich um stark saure bzw. stark basische Typen.

Tab. 3.1.4.-1 Integrale Aminfreisetzung aus einem mit 200 kg Bitumen - Ionenaustauscher gefüllten Faß (berechnet aus Laborversuchen mit 0.1kg Produkt 50% Bitumen B15, 48% beladener Mischbetaustauscher, 2% H<sub>2</sub>O)



### Untersuchung anderer Autoren.

In einem anderen Zusammenhang wurde die thermische Stabilität von Ionenaustauscherharzen von G.R. Hall et.al. durch Erwärmen in reinem Wasser bis zu Temperaturen von 200°C untersucht. (11)

Es wurde festgestellt, daß bei 150°C stark basische Austauscher in der OH-Form unstabil, in der Salzform aber leidlich stabil sind. Bei höheren Temperaturen werden die genannten Harze stark degradiert. Als wasserlösliche Zeretzungsprodukte wurde Trimethylamin und Methanol gefunden. Schwach basische Austauscher (OH-Form und Salzform) waren nach Angaben der Autoren bis zu 180°C vollständig stabil (Beobachtungszeit 30 Tage).

### Einbinden von Ionenaustauscherharzen in Bitumen

Die Versuche wurden mit einem feuchten, beladenen Mischbetttharz mit einem Wassergehalt von über 50 Gew.% durchgeführt. Die Harze bestanden aus Lewawit S100 in der Li-Form und Lewawit M 500 in der Borat-Form im Gewichtsverhältnis 1:1 und waren bis zum Gleichgewicht beladen.

Der feuchte Austauscher konnte mit einer Gericke-Schnecke dosiert werden. Er neigte aber zu starker Klumpenbildung, was insbesondere im Zusammenhang mit der flachen Gangtiefe der Schneckenwellen des Laborextruders gelegentlich zu Schwierigkeiten im Einspeisegehäuse führte. Nach Vortrocknung des Austauschers bei 60°C bis auf einen Restwassergehalt von 35-40 Gew.% war dieser rieselfähig und gut dosierbar.

Die Vorversuche hatten bereits gezeigt, daß eine Einbindung dieses Mischbetttaustauschers in Bitumen nicht unter den bei der Bituminierung von Verdampferkonzentraten üblichen Arbeitsbedingungen erfolgen kann. Normalerweise wird hier nämlich bei steigendem Temperaturprofil von 100°C-180°C in Richtung zum Austragteil des Extruders gearbeitet. Wegen

der thermischen Degradation des basischen Austauschers war diese Arbeitsweise jedoch nicht anwendbar. Die Versuche zeigten, daß die Einbindung der Harze bei fallendem Temperaturprofil im Extruder (Zone 1 150°C, Austrag 110°C) gelöst werden kann. Bei dieser Arbeitsweise wird die Aminabspaltung im Extruder und in der Abfüllzelle auf ein tolerierbares Maß reduziert. Trotz der niedrigen Temperatur im Auslauf traten beim Austrag des Produktes keine Schwierigkeiten auf. Das unter diesen Bedingungen in der Maschine noch abgespaltene Amin geht mit dem Wasserdampf in die Kondensate des Extruders über.

Überträgt man die im Labor ermittelten Arbeitsbedingungen auf eine technische Anlage von 30-fachem Durchsatz so ergibt sich folgendes Bild:

Temperaturprofil im Extruder: (fallend)	150°C - 110°C
Schneckendrehzahl:	250 UPM
Mittlere Dosierrate des vorge- trockneten Austauschers (35% H <sub>2</sub> O)	21 kg/h
Mittlere Dosierrate Bitumen (B15):	16,5 kg/h
Mittlere Produktrate:	34 kg/h
% des maximalen Drehmomentes:	14 - 18 (um den Faktor 2 gegenüber Salz- fixierung erhöht)
Mittlere Kondensatrate:	ca. 3,8 l/h
Mittlere Produktzusammensetzung:	ca. 40 Gew.% Austauscher ca. 50 Gew.% Bitumen ca. 10 Gew.% Restwasser

Das bedeutet, daß 5 t Mischbettharz mit ursprünglich 50 Gew.% H<sub>2</sub>O nach Vortrocknung auf 35% Restwassergehalt innerhalb von 8 Tagen bei 24h Schichtbetrieb in Bitumen eingebunden werden können. Dabei fallen etwa 0,7<sup>3</sup> Kondensat mit 1 kg Trimethylamin/m<sup>3</sup> an.



Für die Abschätzung der Freisetzungsrates an Trimethylamin während der Befüllung der Fässer wurden die experimentell im Labormaßstab ermittelten Werte zugrunde gelegt. Bei einer Abfüllzelle von  $8 \text{ m}^3$  Rauminhalt, die mit 6 Fässern befüllt ist und 30-fachem Luftwechsel, ergibt sich bei einer Produktabkühlung von  $2,5^\circ\text{C}/\text{h}$  eine maximale Trimethylaminkonzentration von  $21 \text{ mg}/\text{m}^3$  ( $\hat{=} 16 \text{ ppm}$ ). Dieser Wert liegt  $1/2300$  unterhalb der Zündgrenze für Trimethylamin. Durch zusätzliche Luftzufuhr und durch Verdünnung am Kamin wird der für Trimethylamin geforderte niedrige  $\text{MIK}_D$ -Wert von  $0.01 \text{ ppm MW}$  erreicht. Das in das Kondensat übergehende Trimethylamin kann durch geeignete Säuren bzw. saure Salze in Aminsalz überführt werden, die im Bereich der Arbeitstemperatur stabil sind.

#### 3.1.4.4 Bituminierung von Chemieschlämmen

Bei den Versuchen wurden wasserhaltige Chemieschlämme, deren chemische Zusammensetzung typisch für die Schlammrückstände von der Dekontamination schwach radioaktiver Abwässer war, Eisen(III)-phosphat; Eisen(III)-hydroxid, Kalziumphosphat, Kalziumkarbonat,  $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in Bitumen B15 eingebettet.

Die filtrierte Chemieschlämme (Wassergehalte bis zu etwa 90 Gew.%) wurden im Mischbehälter diskontinuierlich in Mexphalt 15 dosiert. Das Einbinden wurde bei Temperaturen um  $220^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Fixierung der Chemieschlämme bei  $220^\circ\text{C}$  hatte gegenüber dem Einrühren bei  $150^\circ\text{C}$  den Vorteil, daß sich die Endprodukte (8/5) besser ausgießen ließen.

#### Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Alle Chemieschlämme die kein faserartiges Filterhilfsmittel (Fibra Flo 7c) enthielten, konnten ohne weiteres in Bitumen zu 8/5-Produkten eingebunden werden. Die Tabelle 3.1.4.-10 enthält als Beispiel einige Daten zur Einbindung von wasser-

haltigem  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ -Schlamm in Bitumen.

Die Versuche, bei denen Chemieschlämme mit dem Filterhilfsmittel Fibra Flo 7c verwendet wurden, mußten vorzeitig abgebrochen werden. Durch das faserartige Fibra Flo 7c trat beim Einrühren dieser Schlämme in Bitumen eine so starke Verfilzung<sup>+</sup> ein, daß die Produkte sich nicht mehr ausgießen ließen. Das bedeutet, daß um Störungen bei der Bituminierung zu vermeiden, nicht faserartige, sondern körnige Filterhilfsmittel zur Filtration der Schlämme verwendet werden müssen.

---

<sup>+</sup> Dies ist auch aus der konventionellen Anwendung von Bitumen in Verbindung mit Zusätzen an Asbest bekannt.

Tabelle 3.1.4.-10 Versuch zur Einbindung von wasserhaltigem  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$  Schlamm in Mexphalt 15  
 Vorlage: 80 g Bitumen im Mischbehälter

Zusammensetzung des Niederschlages (Chemikalienzusatz pro 1l KFK-Leitungswasser)	H <sub>2</sub> O-Gehalt des filtrierten Schlammes [Gew. %]	Temperatur beim Einrühren in Bitumen B15 [° C]	Dauer des Einrührens einschließlich homogenisieren [h]	Qualität des heißen 8/5 <sup>+</sup> Produktes	Erweichungspunkt (Ru.K) [° C]
$K_4[Fe(CN)_6]$ 100 mg/l $NiSO_4$ 100 mg/l $p_H = 9$ mit 6 m NaOH eingestellt.	82	120 - 230	2,75	homogen, dünnflüssig, gut ausgießbar	86

<sup>+</sup>Zusammensetzung 80 g Mexphalt 15/50 g trockener Chemieschlamm

#### 4. Produkteigenschaften

##### 4.1 Physikalische Eigenschaften

###### 4.1.1 Dichte

Die Dichte von Bitumen/Salz-Produkten ist vor allem vom Salzgehalt abhängig (vgl. Tabelle 4.1.-1).

Tabelle 4.1.-1 Dichten von im Pilotextruder hergestellten Bitumen B15/Salz-Produkten

Salzgehalt [Gew. %]	Abfallkategorie	Dichten [g cm <sup>-3</sup> ]
50	Wiederaufarbeitung, Kernforschungsein- richtungen. (Über- wiegend NaNO <sub>3</sub> )	1.4 - 1.43
40	Wiederaufarbeitung, Kernforschungsein- richtungen. (Über- wiegend NaNO <sub>3</sub> )	1.32 - 1.34
50	Kernkraftwerke (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na-borat, Detergentien)	1.34 - 1.49
40	Kernkraftwerke (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na-borat, Detergentien)	1.3 - 1.35

Vergleichsweise niedrige Produktdichten wurden beim Einbinden von organischen Ionenaustauschern im Bitumen erhalten. So hat z.B. ein Produkt aus einem Li- und borat-beladenen Mischbetaustauscher mit Bitumen B15 (50% Bitumen, 40% Austauscher, 10% Restwasser) eine Dichte von 1.17 g cm<sup>-3</sup>.

#### 4.1.2 Erweichungspunkt

Da Bitumen ein Stoffgemisch ist, hat es keinen exakt definierten Schmelzpunkt. Beim Erwärmen wird es langsam weicher, bis es schließlich flüssig ist (thermoplastisches Verhalten). Zur Beschreibung des Erweichungsverhaltens wurde die Ring-Kugel-Methode (R u.K) verwandt (DIN 1995 U4). Bei der Messung des Erweichungspunktes nach der Ring-Kugel-Methode handelt es sich um eine indirekte Viskositätsmessung. Alle Bitumina haben am Erweichungspunkt(R u.K) etwa eine Viskosität von  $10^6$  cSt, oder eine Penetration von ca. 800 (1/10 mm).<sup>(12)</sup>

Im Vergleich zu reinem Bitumen B15 (Erweichungspunkt (R u.K) 67 - 72°C) lagen die Erweichungspunkte von im Pilotextruder bei Temperaturen von maximal 180°C hergestellten Bitumen/Salz-Produkten je nach Abfallart und Salzgehalt (40% und 50% Produkte) um 10°C bis 30°C höher. (Tabelle 4.1.-2) Die inkorporierten Salze entsprachen in ihrer Zusammensetzung wieder den Abfällen aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraftwerken.

Tabelle 4.1.-2 <sup>+</sup>Erweichungspunkte (R u.K) von im Pilotextruder hergestellten Bitumen B15/Salz-Produkten

Salzgehalt [Gew. %]	Abfallkategorie	Erweichungspunkte (R u.K) [°C]
50	Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen. (Überwiegend NaNO <sub>3</sub> )	88 - 103
40	Wiederaufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen. (Überwiegend NaNO <sub>3</sub> )	84 - 90

<sup>+</sup> Fortsetzung s. Seite 53

Tabelle 4.1.-2 (Fortsetzung)

Salzgehalt [Gew. %]	Abfallkategorie	Erweichungspunkte (R u.K) [°C]
50	Kernkraftwerke (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na-borat, Detergentien)	86 - 90
40	Kernkraftwerke (Na-borat, Detergentien)	82 - 87

#### 4.1.3 Fließverhalten

Die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften von Bitumenprodukten ist sowohl bei der Herstellung und Abfüllung, als auch bei der Endlagerung der Produkte von Bedeutung. Die Abb. 4.1.-1<sup>+</sup> zeigt die kinematische Viskosität verschiedener Bitumensorten bei verschiedenen Temperaturen. Danach hat das bei der KfK verwendete Bitumen B15 bei 165°C (im Bereich der Arbeitstemperaturen) eine kinematische Viskosität von 5 Stoke (Dimension cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Unter Berücksichtigung der Bitumendichte von B15 bei 165°C (0,97 g cm<sup>-3</sup>) berechnet sich aus der kinematischen Viskosität von 5 Stoke eine dynamische Viskosität von 4,85 Poise (Dimension g·cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

Mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter (Typ HBT) wurde die dynamische Viskosität eines Mexphalt 15/NaNO<sub>3</sub>-Gemisches (8/5) bei 165°C gemessen und mit der von reinem Bitumen B15 verglichen. Bei 165°C wurden für Mexphalt 15 4,1 P und für das Bitumen/NaNO<sub>3</sub>-Gemisch (8/5) 15 P gemessen; <sup>+++</sup> d.h. die dynamische Viskosität des Bitumen/

<sup>+</sup> Nach Unterlagen der Deutschen Shell AG.

<sup>++</sup> Das Bitumen/Salz-Gemisch wurde im Mischbehälter durch Einrühren von festem NaNO<sub>3</sub> in Bitumen bei 150°C hergestellt.

<sup>+++</sup> Die Messungen wurden jeweils mit 100 Upm und Spindel Nr. 2 durchgeführt.

$\text{NaNO}_3$ -Gemisch (8/5) ist bei dieser Temperatur im Vergleich mit dem Bindemittel um den Faktor 3.7 höher.

Im Vergleich zu reinem Bitumen fließen die Bitumen-Produkte bei Raumtemperatur zwar deutlich langsamer, behalten aber nicht ihre Formbeständigkeit über lange Zeit. <sup>(13)</sup> Aus diesem Grunde werden z.B. die in Fässern abgefüllten Produkte bei der Zwischenlagerung nur in vertikaler Position gelagert.

#### 4.1.4 Sedimentation

##### 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 der Eurochemic wurde unter praxisnahen Bedingungen ein 225 l Originalfaß mit einem im Extruder bei  $175^\circ\text{C}$  hergestellten Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -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  $\text{NaNO}_3$ -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 (Abb. 4.1.-2).

##### 2. Langzeitsedimentation

Auf eigene Langzeitversuche wurde verzichtet, da G. Lefillatre und J. Leconnetable (Frankreich) bereits Sedimentationsversuche mit verschiedenen Bitumen/Abfallprodukten durch Lagerung von Proben bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $62^\circ\text{C}$  und

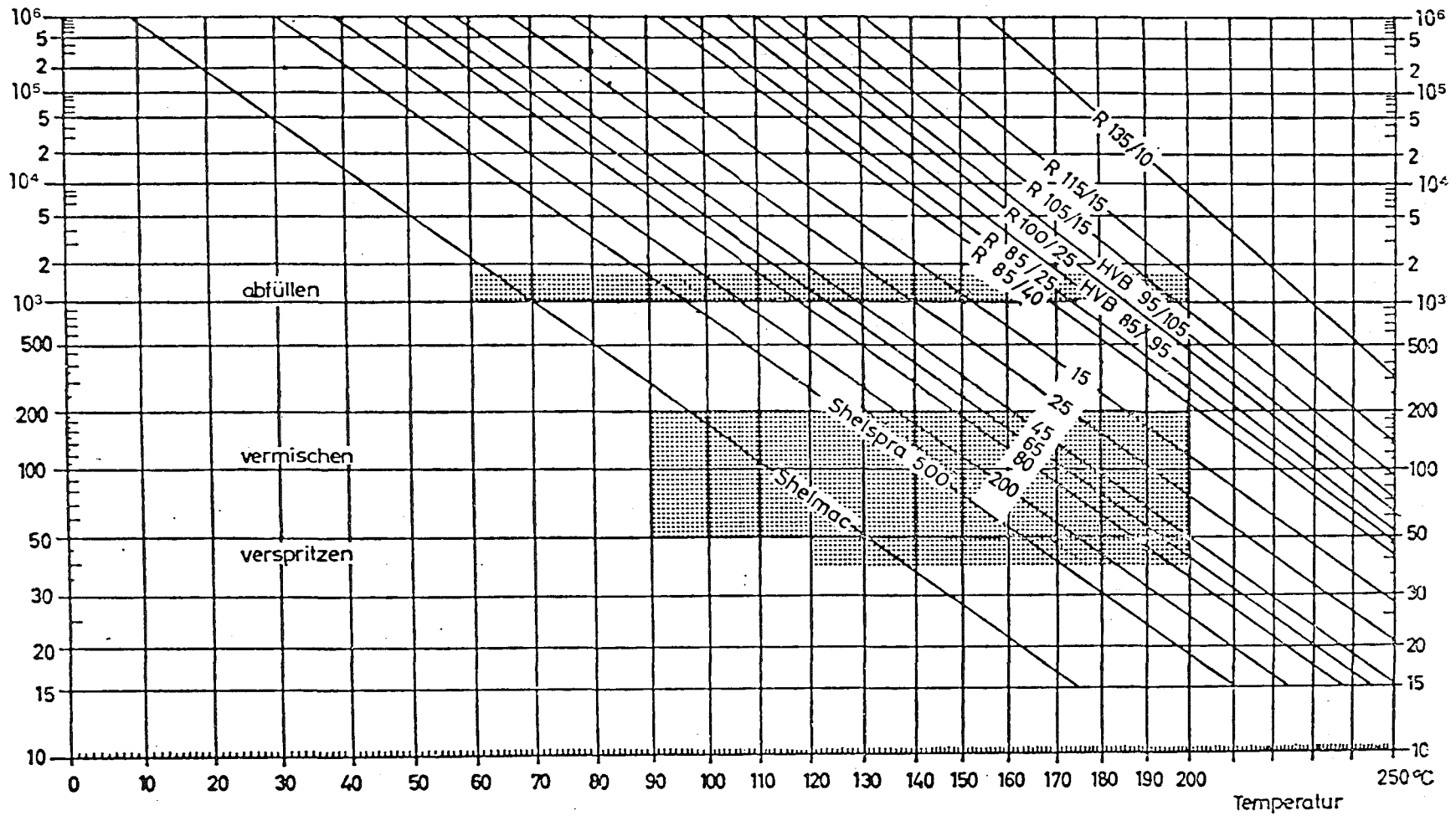


Abb. 4.1.-1

Kinematische Viskosität von Bitumen und Verschnittbitumen bei verschiedenen Temperaturen  
 Viskosität (mm<sup>2</sup>/s, früher cSt)



105°C über eine Zeitspanne von 1 Jahr durchgeführt haben. (14) (15) 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 mindestens 20°C unterhalb des Erweichungspunktes lag. (14) (15)

Position	Gew. % NaNO <sub>3</sub>
1	43.40
2	44.82
3	43.58
4	44.34
5	42.90
6	42.62
7	45.86
8	44.62

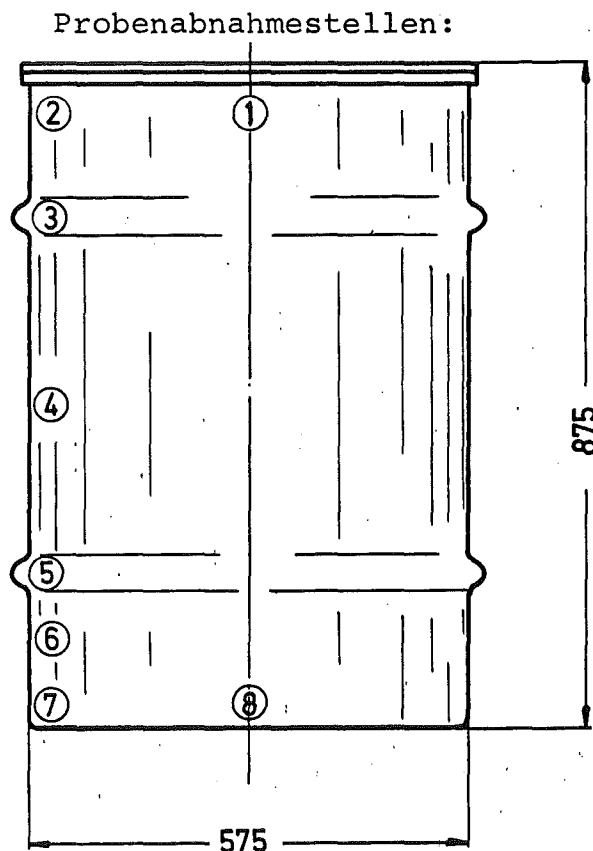


Abbildung 4.1.-2 NaNO<sub>3</sub>-Gehalt in einem 225 l Faß gefüllt mit einem Bitumen B15/NaNO<sub>3</sub>-Gemisch (55,2%/44,8%) in verschiedenen Positionen (1 - 8) nach der Abkühlphase (s. Seite 54)

3. 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. <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup> Entsprechende Daten über die Viskosität von Bitumen/Salz-Produkten unterhalb der Erweichungspunkte fehlen ganz.

Im Auftrag des KfK wurden daher im ICT von im Pilot-extruder hergestellten Bitumen B15/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 Endlagerung der Produkte gemacht werden.

In Abbildung 4.1.-3 sind die bei niederem Schergefälle gemessenen Viskositätswerte ( $\eta_0$ ) von drei verschiedenen B15/Salz-Produkten (1:1) mit hohem Anteil an  $\text{NaNO}_3$  gegen die reziproke Temperatur ( $\text{K}^{-1}$ ) bei Temperaturen unterhalb der Erweichungspunkte aufgetragen. Die Meßgenauigkeit von  $\eta_0$  beträgt ca. 10%.

Die Viskositätswerte bei niederem Schergefälle ( $\eta_0$ ) sind etwa um den Faktor 2 größer als bei hohem Schergefälle ( $\eta_{\infty}$ ).

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  $\eta_0$ -Werte maßgebend sein. Zum Vergleich wurden in der Abb. 4.1.-3 auch die Viskositätswerte einer Reinbitumenprobe (B15, Erweichungspunkt ca.  $70^{\circ}\text{C}$ ) 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 4.1.-3 für verschiedene Temperaturen angegebenen  $\eta_0$ -Werte der Bitumenprodukte und der mittleren Korngröße ( $\sim 30\mu$ ) der in Bitumen inkorporierten Salze läßt sich unter vereinfachenden Annahmen (keine Wechselwirkung 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  $[\text{cm s}^{-1}]$

$\rho_T$  = Teilchendichte  $[\text{g cm}^{-3}]$

$\rho_B$  = Dichte der fluiden Phase  $[\text{g cm}^{-3}]$

$d_K$  = Teilchendurchmesser  $[\text{cm}]$

$\eta$  = dynamische Viskosität in Poise  $[\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$   
abhängig von der Temperatur

$g$  = Gravitationskonstante  $981 [\text{cm s}^{-2}]$

Die Ergebnisse der Berechnungen wurden in Tabelle 4.1.-3 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß die berechneten Sinkgeschwindigkeiten für  $30\mu$  Teilchen bei Temperaturen bis zu  $40^\circ$  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 kleiner sein dürfen, als die berechneten Werte.

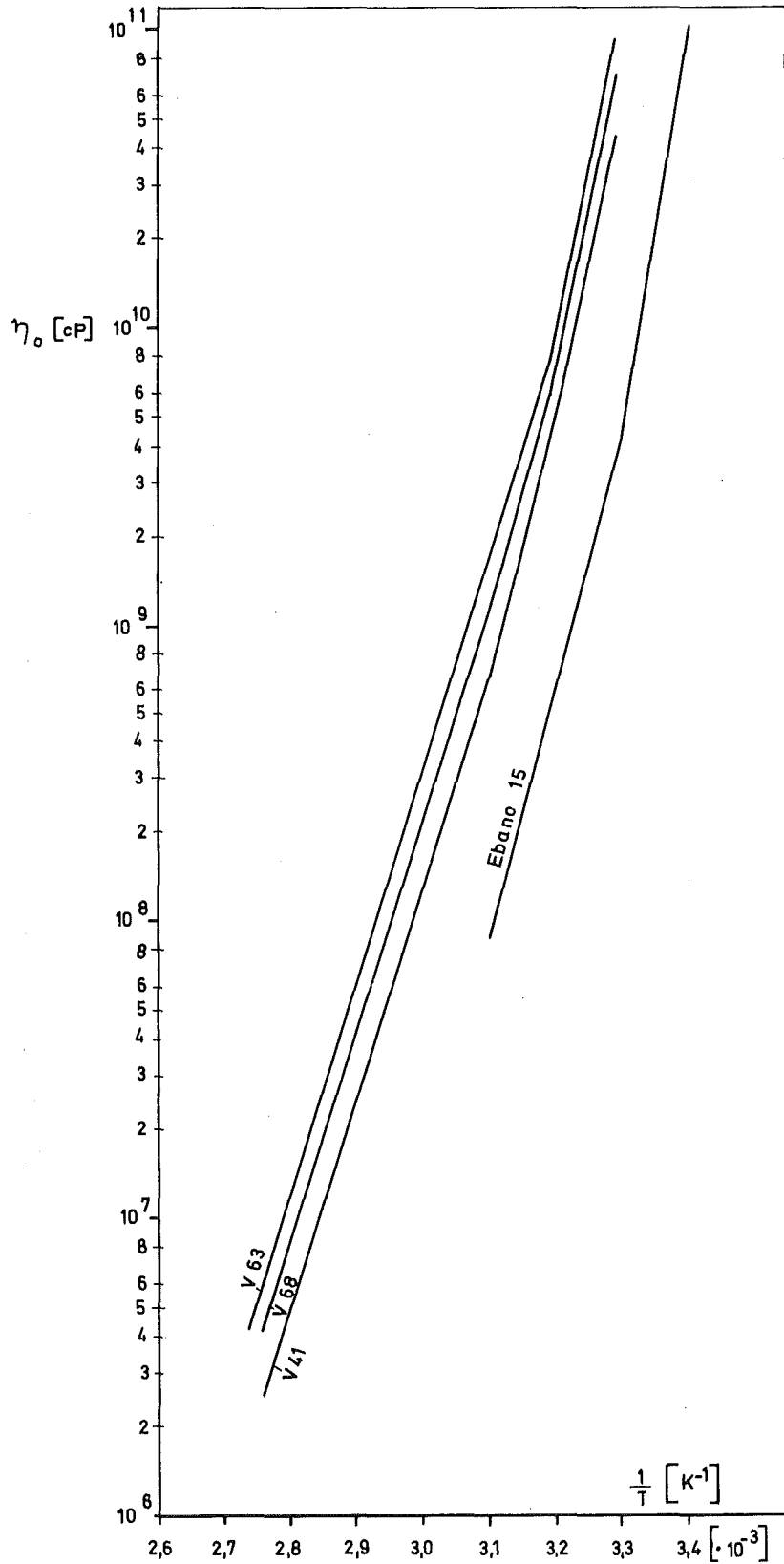


Abb. 4.1.-3 : Viskositäten bei kleinem Scher-  
gefälle ( $\eta_0$ ) von Bitumen B15  
und Bitumen B15 / Salz-  
Produkten (1:1) als Funktion der  
reziproken Temperatur [K<sup>-1</sup>]  
unterhalb der Erweichungspunkte

Tabelle 4.1.-3 Berechnete mittlere Sinkgeschwindigkeiten ( mm/a ) von Salzteilchen in Bitumen B15 als Funktion der Temperatur. (Teilchendurchmesser  $30\mu$ , Teilchendichte  $2,261 \text{ gcm}^{-3}$ , Bitumendichte<sup>+</sup>  $1,045 \text{ gcm}^{-3}$ , Erweichungspunkte der untersuchten Bitumenprodukte V41, V63 und V68  $98^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$  (R u. K)).

Bitumenprobe Nr.	$30^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$	$50^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C}$	$70^{\circ}\text{C}$	$90^{\circ}\text{C}$
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

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

#### 4.1.5 Löslichkeit und Permeation von Gasen

Über die Löslichkeit und Permeation von Gasen (speziell von Radiolysegasen wie  $H_2$  und  $CH_4$ ) in Bitumen bzw. Bitumen/Salz-Gemischen konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden.

Am Institut für Kernchemie der Universität Marburg/Lahn wurden auf Anregung des KfK umfangreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten für Gase (speziell für  $H_2$ ) in Bitumen und Bitumen/ $NaNO_3$ -Gemischen (1/1) durchgeführt. (18)

Die Diffusionsuntersuchungen wurden an Membranen aus Bitumen und Bitumen/ $NaNO_3$  (1/1)-Gemischen von 0,08 - 0,09 cm Dicke und  $20 \text{ cm}^2$  Fläche durchgeführt. Für die Gase  $CH_4$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  ergaben sich Diffusionskonstanten von etwa  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Für Wasserstoff wurde die Diffusion umfassender untersucht, wobei ebenfalls keine größeren Unterschiede der Werte für Bitumen und Bitumen- $NaNO_3$ -Gemische festgestellt wurden. Für  $H_2$  wurden die im folgenden genannten Diffusionsparameter ermittelt: (18) (51)

Diffusionskonstante etwa  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Absorptionskoeffizient  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , 760 Torr bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.6 Wärmeleitfähigkeit

Im KfK wurden zwar keine Messungen über die Leitfähigkeit von Bitumen und Bitumen/Salz-Gemischen durchgeführt, trotzdem sollen einige Bemerkungen zu diesen Kenngrößen gemacht werden. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit von reinem Bitumen sind mit  $0,14 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C} = 0,16 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu anderen Stoffen niedrig. (19)

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit

zunehmendem Salzgehalt in Bitumen zu. Für ein Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemisch mit 40%  $\text{NaNO}_3$  wurde bei  $50^\circ\text{C}$  ein Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von  $0,31 \text{ W/m}^\circ\text{C}$  angegeben. (20)

Die relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit von Bitumenprodukten setzt höheren Aktivitätsgehalten und damit höheren Wärmequellstärken Grenzen. Neben der spezifischen Wärmeleistung der Abfälle ist bei Wärmeberechnungen vor allem die Lagergeometrie der Abfälle zu berücksichtigen. (21)

#### 4.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften

##### 4.2.1 Auslaugverhalten in deionisiertem 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 der chemischen Zusammensetzung der Salze abhängig ist.

Die von anderen Autoren in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Auslaugung von der Bitumensorte<sup>(22) (23)</sup> ist im Vergleich zu der bei unseren Versuchen festgestellten Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der eingebundenen Salze gering.

##### 4.2.1.1 Abhängigkeit der Auslaugung vom Salzgehalt der Produkte

Eine Versuchsreihe galt der Auslaugbarkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der Produkte. Die Herstellung der Proben erfolgte jeweils durch 10-stündiges Einrühren von  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentrationen in Mexphalt 15 bei  $150^\circ\text{C}$  im Mischbehälter. Es wurden Bitumenprodukte mit 0,1, 1, 10, 20 und 38,5 Gew.%  $\text{NaNO}_3$  hergestellt und davon 30 - 50 g in Plastikbecher eingegossen, deren Durchmesser so gewählt war, daß die Oberflächen der Proben  $10 \text{ cm}^2$  betragen. Um ein Untertauchen in jedem

Fälle zu gewährleisten, wurden in die Becher Stahlkugeln mit eingegossen. Anschließend wurden die Proben in destilliertem Wasser über eine Zeitspanne von einem Jahr ausgelaugt, wobei die Auslaugflüssigkeit (0,5 l) nach 1, 10, 24, 45, 182 und 365 Tagen durch frisches, destilliertes Wasser ersetzt wurde.

Die Ergebnisse dieser Auslaugversuche sind in der Tabelle 4.2.-1 und in der Abbildung 4.2.-1 zusammengefaßt. Danach wurden bei Bitumenproben mit 0,1 bzw. 1 Gew.%  $\text{NaNO}_3$  auch nach einjähriger Lagerung in destilliertem Wasser keine Auslaugung festgestellt. Produkte mit 10 Gew.%  $\text{NaNO}_3$  zeigten mittlere  $\text{Na}^+$ -Auslaugraten von  $7 \cdot 10^{-6} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .<sup>++)</sup> Erst bei  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen über 10 Gew.% wurde ein relativ starker Anstieg der Auslaugraten beobachtet.

#### 4.2.1.2 Abhängigkeit der Auslaugung von der Teilchengröße der fixierten Salze.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Auslaugrate von der Teilchengröße der fixierten Salze wurden Bitumenproben von 38,5% Salzgehalt im Mischbehälter durch Einrühren von zerkleinertem und gesiebttem Kochsalz (Siebfraktion 0,5 - 0,8 mm bzw. 0,05 - 0,08 mm) in Mexphalt 15 hergestellt.

Die starke Abhängigkeit der Auslaugung vom Dispersitätsgrad der fixierten Salze ist in Abb. 4.2.-2 dargestellt. 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.

---

+ ) und ++ ) siehe Seite 64



Dieser Befund läßt sich möglicherweise durch die Annahme erklären, daß beim Einrühren von feinen Kristallen im Bitumen homogenere Produkte erhalten werden, als bei der Fixierung von grobkörnigen Salzen. Es fällt weiter auf, daß auch die Streuung der Meßwerte bei parallel durchgeführten Auslaugversuchen bei Bitumenprodukten, die feinere Kristalle enthalten, kleiner sind.

Beim Einrühren von Verdampferkonzentraten in Bitumen im Extruder werden extrem homogene Bitumen/Salz-Produkte mit Teilchengrößen zwischen 10 und 30 $\mu$  erhalten.

Anmerkungen zu Seite 63

+) Natrium wurde als Indikator für lösliche Nuklide verwendet.

++) Die mittlere Auslaugrate  $\bar{R}_L$  [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ] ist definiert:

$$\bar{R}_L = \frac{\Sigma f_L}{O_{\text{spez.}} \cdot t_{\text{ges.}}}$$

$\Sigma f_L$  = Fraktion des insgesamt ausgelaugten Elements (bzw. Aktivität) in der gesamten Auslaugzeit t.

$O_{\text{spez.}}$  = spezifische Oberfläche der Probe [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]

$t_{\text{ges.}}$  = gesamte Auslaugzeit [Tage]

Tabelle 4.2.-1 Na-Auslaugraten von Bitumenprodukten (Mexphalt 15/ $\text{NaNO}_3$ ) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Produkt-Nr.	Gehalt an $\text{NaNO}_3$ [Gew.0/0]	mittlere Na-Auslaugrate über 365 Tage [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	Abgerundete Mittelwerte der Parallelversuche [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ]
211	38,5	$16 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
214	38,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
217	20	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
218	20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
219	10	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
221	5	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
222	5	$3,8 \cdot 10^{-6}$	
223	1	keine Auslaugung feststellbar	keine Auslaugung feststellbar
224	1	keine Auslaugung feststellbar	
225	0,1	keine Auslaugung feststellbar	keine Auslaugung feststellbar
226	0,1	keine Auslaugung feststellbar	

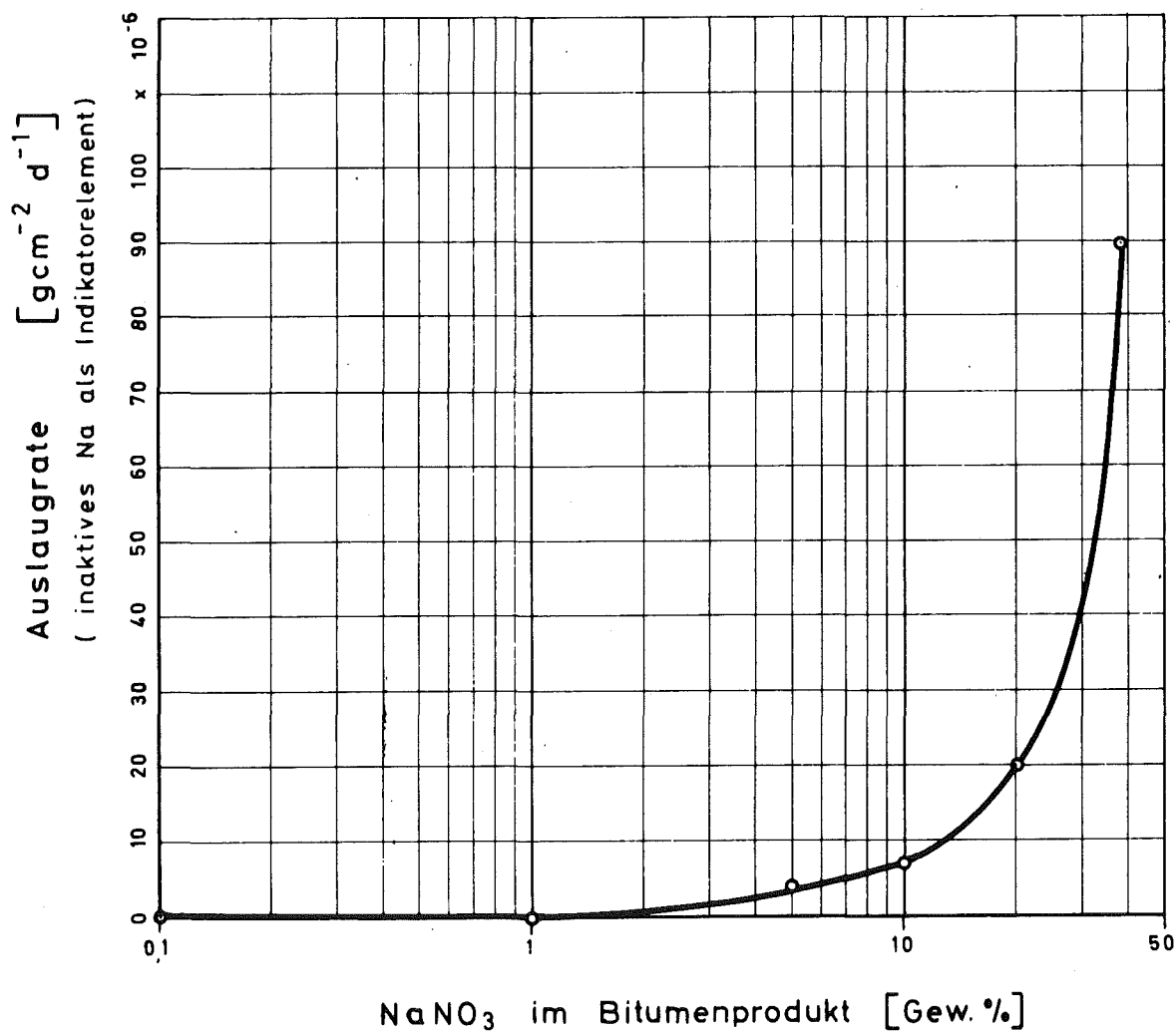


Abb. 4.2.-1

Auslaugraten von Bitumen / Na NO<sub>3</sub>-Gemischen in Abhängigkeit vom Salzgehalt. ( Bitumen = Mexphalt 15 )

Die Auslaugraten wurden jeweils über die gesamte Beobachtungsperiode ( 1 Jahr ) gemittelt.

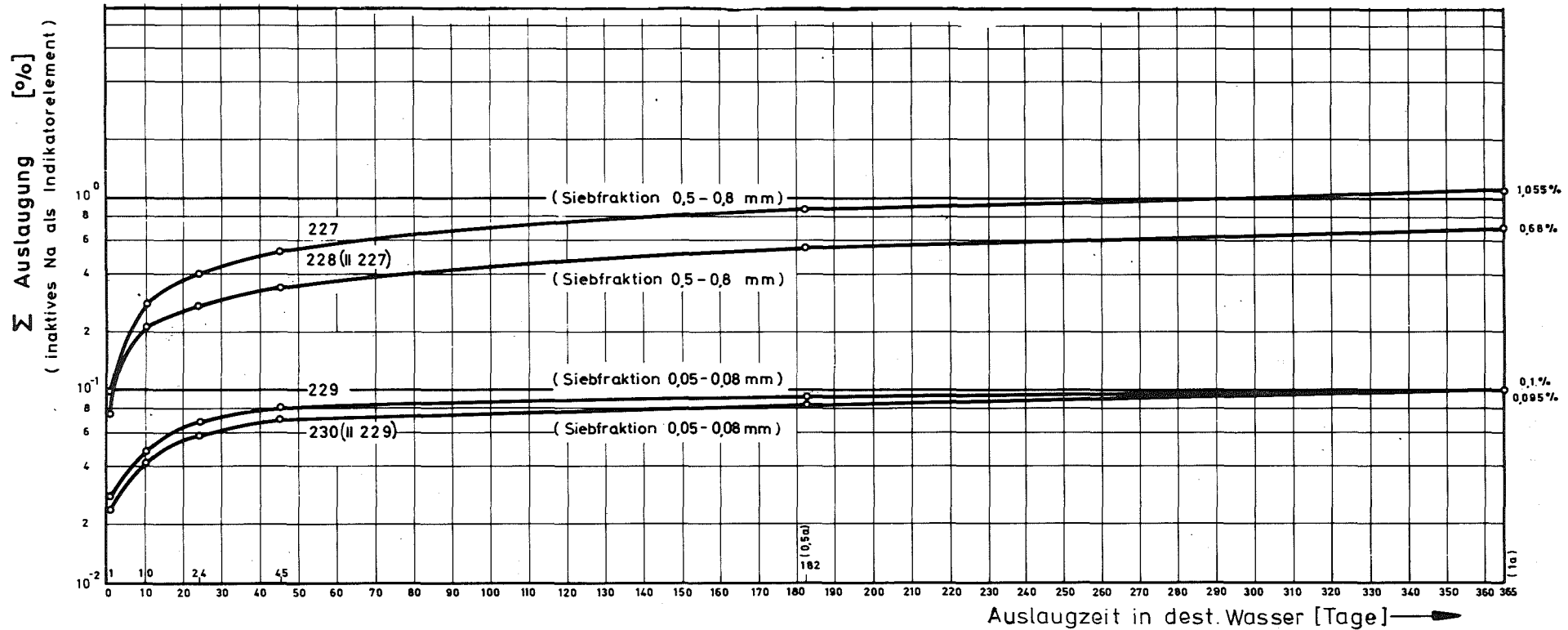


Abb. 4.2.-2

Auslaugbarkeit von Bitumen-/NaCl-Gemischen (38,5 Gew.% NaCl) in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad der fixierten Salze.

Die Proben 227, 228 und 229, 230 hatten ein Volumen von ca. 40ml und ein Oberflächen/Volumen Verhältnis um  $1,6 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ergebnisse der Auslaugversuche wurden in dieser Darstellung auf die geometrischen Verhältnisse in der Praxis (180l Produkt, Verhältnis Oberfläche/Volumen =  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) umgerechnet.

Verwendetes Bitumen = Mexphalt 15

#### 4.2.1.3 Abhängigkeit der Auslaugung von der Abfall- zusammensetzung.

Das Auslaugverhalten von 16 im Mischbehälter bei 150°C hergestellten Bitumen B15/Salz-Gemischen (8/5) mit einem Salzgehalt von 38,5% wurde bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser über 1 Jahr durch Bestimmung von inaktivem Natrium in der Auslaugflüssigkeit gemessen. Die Zusammensetzung der in Bitumen fixierten Salze entsprach weitgehend der aus Wiederaufarbeitungsanlagen und Kernforschungseinrichtungen, wobei absichtlich auch extreme Zusammensetzungen untersucht wurden (Tab. 4.2.-2).

#### Versuchsdurchführung:

Bei den Auslaugversuchen wurden die oben genannten Bitumenproben in 1 l-Polyäthylenflaschen mit 0,5 l destilliertem Wasser ohne Rühren ausgelaugt. Das Wasser wurde in den ersten beiden Wochen täglich gewechselt (mit Ausnahme der Wochenende) in den folgenden beiden Wochen jeden zweiten Tag (mit Ausnahme der Wochenende) später alle vier Wochen. Die Auslaugung wurde durch Bestimmung des Natriumgehaltes in der Auslaugflüssigkeit verfolgt. Die Natriumbestimmungen erfolgten flammenphotometrisch mit einem Unicam-Atomabsorptions-Spektralphotometer SP 90 nach dem Emissionsverfahren.

#### Ergebnisse:

Die mittleren Na-Auslaugraten (1a) für destilliertes Wasser lagen im Bereich von  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  und betragen im Mittel  $5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Tab. 4.2.-2). Rechnet man die im Labormaßstab ermittelte mittlere Auslaugrate von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  auf die Auslaugung eines 200 l Bitumen B15/Salz-Gemisches (8/5) ohne Umhüllung um (dabei wird angenommen, daß die Geometrie des Bitumenproduktes dem 200 l Standardfaß für radioaktive Abfälle entspricht und alle Radionuklide gleich gut ausgelaugt werden wie Natrium), so werden nach einjähriger Lagerung

des Produktes in destilliertem Wasser etwa 1,5% der ursprünglich fixierten radioaktiven Substanz ausgelaugt.

Bitumenproben mit großen Anteilen an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Trinatriumzitrat ( $\geq 50\%$  der eingebundenen Salze) zeigten mittlere Na-Auslaugraten (1a) von  $1,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Beim Lagern dieser Proben in destilliertem Wasser wurden auch starke Quellungen beobachtet.

Ähnlich geringe Auslaugbeständigkeiten wurden auch bei Bitumenprodukten festgestellt, die reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthielten (SWR-typische Produkte). Hier wurden die Auslaugversuche mit im Pilotextruder hergestelltem Bitumen B15/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemischen mit 50%, 39% und 30%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Nach 7-tägiger Lagerung dieser Produkte in destilliertem Wasser wurden für  $\text{SO}_4^{2-}$  als Indikator mittlere Auslaugraten von  $8,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-2}$  und  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  gemessen. (24) In der Abbildung 4.2.-3 sind die differentiellen Auslaugraten gegen die Auslaugzeit dargestellt. Zu Beginn der Auslaugung ist hier sogar eine Zunahme der differentiellen Auslaugraten zu erkennen.

Die Abb. 4.2.-4 zeigt das Aussehen des Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Produktes mit 39%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach 7 Tagen Lagerung in destilliertem Wasser. Auf der Oberfläche der in Wasser gelagerten Probe haben sich kegelförmige Erhebungen gebildet. Die Abb. 4.2.-5 zeigt das aufgeschnittene Produkt nach Herausnahme aus der Auslaugflüssigkeit (7 Tage Wasserlagerung). Die weißen Stellen in den Randzonen entstanden durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Ausblühungen beim Lagern des Produktes in Luft. Sie markieren sogleich die Eindringtiefe des Wassers in die Matrix. Während die spitzen Kegel im Oberflächenbereich bereits vollständig ausgelaugt sind, ist der innere Bereich des Produktes noch unversehrt.

#### Diskussion der Ergebnisse:

Die Ursache für die niedrige Auslaugresistenz von Bitumenprodukten mit hohen Anteilen an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,

Trinatriumzitat dürfte in der Bildung von Salzhydraten liegen. Die genannten Salze vermögen beträchtliche Mengen an Wasser als Kristallwasser zu binden, was zugleich mit einer starken Volumenvergrößerung der Kristalle verbunden ist.

Beim Kontakt der im Oberflächenbereich fixierten Salzen mit Wasser, kann es 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 mit  $\text{Ca}^{++}$ ) (siehe nächsten Abschnitt).

Verbesserung der Auslaugbeständigkeit der Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemische durch Ausfällung der Sulfate vor der Einbindung in Bitumen. (24)

Druch Zugabe von festem  $\text{CaCl}_2$  (sicc.) wurde 50% des Sulfates einer 20%-igen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei  $p_{\text{H}} = 10$  gefällt. Zur  $p_{\text{H}}$ -Einstellung wurde der Lösung festes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugegeben. Die vorbehandelte Lösung wurde bei Arbeitstemperaturen bis zu  $180^\circ\text{C}$  im Laborextruder in Bitumen eingerührt. Dabei wurde ein Bitumen/Salz-Produkt (ca. 50/50) hergestellt. Die mit dem Produkt durchgeführten Auslaugversuche zeigten, daß das Produkt wieder eine gute Auslaugbeständigkeit aufweist. Für das Produkt der Zusammensetzung: 52% Eban 15, 17,3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 16,6%  $\text{CaSO}_4$ , 14,2%  $\text{NaCl}$ - wurde nach 66 Tagen Lagerung in destilliertem Wasser eine mittlere Auslaugrate von  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  gemessen ( $\text{SO}_4^{--}$  als Indikator).

Tabelle 4.2-2 Auslaugverhalten von Mexphalt 15/Salz-Gemischen (8/5) in destilliertem Wasser über 1 Jahr.

Probe Nr.	pH der einge-rührten Lösung	Chemische Zusammensetzung der 8/5 Produkte [Gew. %]	mittlere Na-Auslaugrate (1a) [g cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	differentielle Na-Auslaugrate nach 1a [g cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	Dimension der Proben für Auslaugversuche		
					Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Oberfläche: Volumen [cm <sup>-1</sup> ]	Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]
146	6,6	19,25 NaNO <sub>3</sub> 19,25 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-5</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	46,8	1,54	1,26
164	7	38,25 NaNO <sub>3</sub> 0,25 NaF	6 · 10 <sup>-5</sup>	6 · 10 <sup>-5</sup>	45,8	1,55	1,33
159	7	27,7 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,2 NaOH 6,1 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,1 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,0 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5 CrCl <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-5</sup>	4 · 10 <sup>-5</sup>	37,6	1,65	1,31
162	7	31,65 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 5,7 Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6,5 · 10 <sup>-5</sup>	7 · 10 <sup>-5</sup>	40,7	1,61	1,18
163	7	38,5 Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,05 NaOH	9 · 10 <sup>-5</sup>	8 · 10 <sup>-5</sup>	47,8	1,53	1,32
154	7	34,4 NaNO <sub>3</sub> 4,1 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	47,8	1,53	1,16
167	12,8	29,1 NaNO <sub>3</sub> 6,08 NaOH 0,22 NaCl 0,21 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,78 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	38,7	1,63	1,24
169	8	15,2 NaOH 1,76 NaNO <sub>3</sub> 21,6 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,26 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,17 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>-5</sup>	47,8	1,53	1,25



Tabelle 4.2-2 (Fortsetzung)

Probe Nr.	p <sub>H</sub> der eingärührten Lösung	Chemische Zusammensetzung der 8/5 Produkte [Gew. %]	mittlere Na-Auslaugprodukte $l_a$ [g cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	differentielle Na-Auslaugrate nach $l_a$ [g cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	Dimension der Proben für Auslaugversuche		
					Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Oberfläche: Volumen [cm <sup>-1</sup> ]	Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]
168	10	30,68 NaNO <sub>3</sub> 3,77 NaOH 2,56 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,5 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,2 NH <sub>4</sub> Cl 0,2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>	47,8	1,53	1,32
152	12,9	21,2 NaNO <sub>3</sub> 9,04 NaOH 5,4 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2,08 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,39 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,15 NH <sub>4</sub> Cl 0,15 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	27,5	1,85	1,23
143	7	28,7 NaNO <sub>3</sub> 1,12 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 3,6 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,57 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,84 CsNO <sub>3</sub> /0,19 Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,76 ZrO <sub>2</sub> /0,17 Sr(OH) <sub>2</sub> 0,58 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,15 TeO <sub>2</sub> 0,38 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,12 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,26 MnO <sub>2</sub> /0,02 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	44,8	1,56	1,26
158	7	27,0 NaNO <sub>3</sub> 2,5 NaOH 6,4 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,1 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,0 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5 CrCl <sub>3</sub>	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	34,6	1,7	1,3
156	13,3	19,25 NaNO <sub>3</sub> 19,25 NaOH	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	47,8	1,53	1,27
157	7	21,0 Na <sub>3</sub> -citrat 3,43 NaOH 10,0 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,5 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,8 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,76 CrCl <sub>3</sub>	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	4 · 10 <sup>-4</sup>	17,3	2,28	1,12
160	7	21,9 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 8,4 NaOH 5,75 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,9 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,87 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,45 CrCl <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	45,8	1,55	1,31
165	11,1	19,25 NaNO <sub>3</sub> 19,25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-3</sup>	8 · 10 <sup>-4</sup>	47,8	1,53	1,3

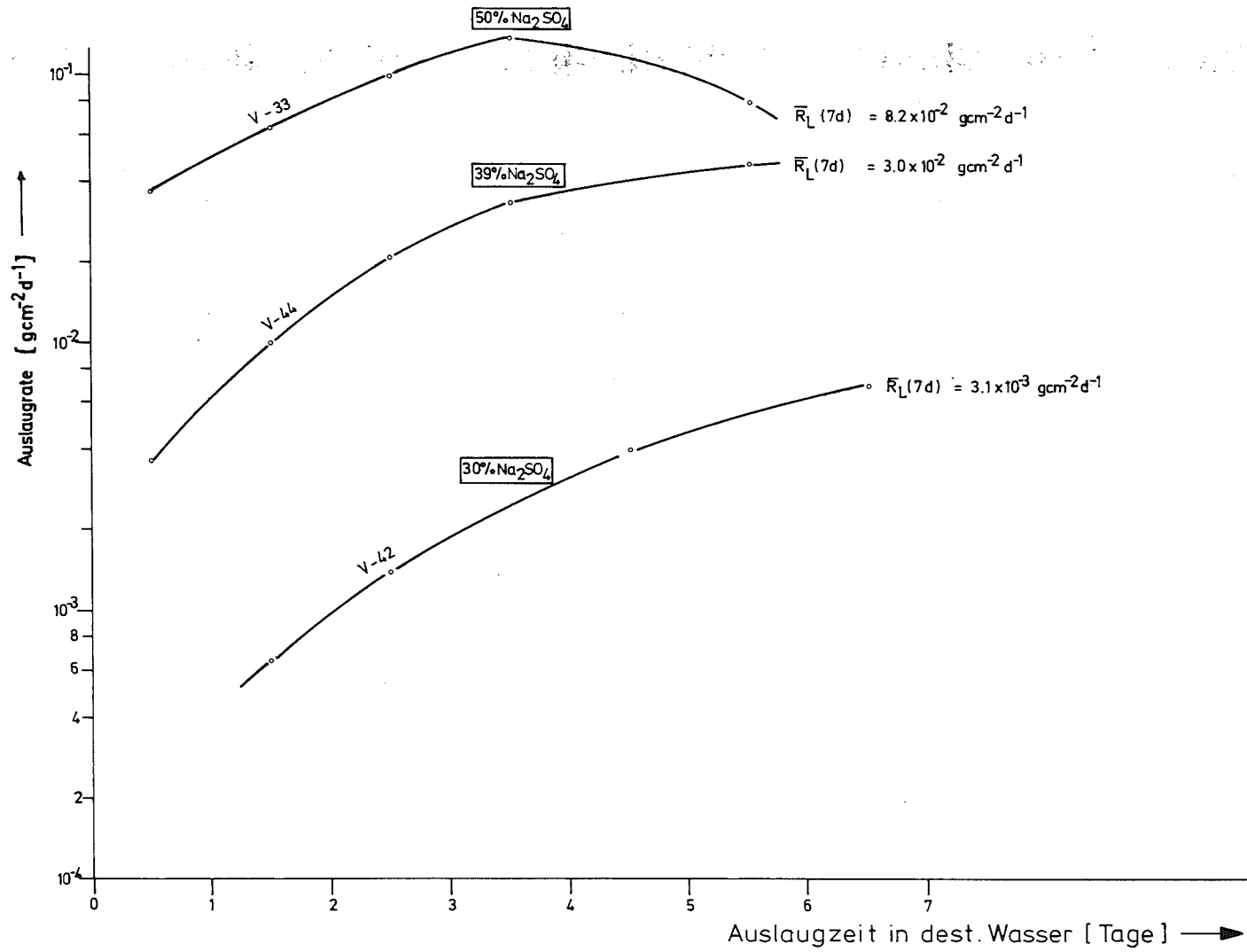
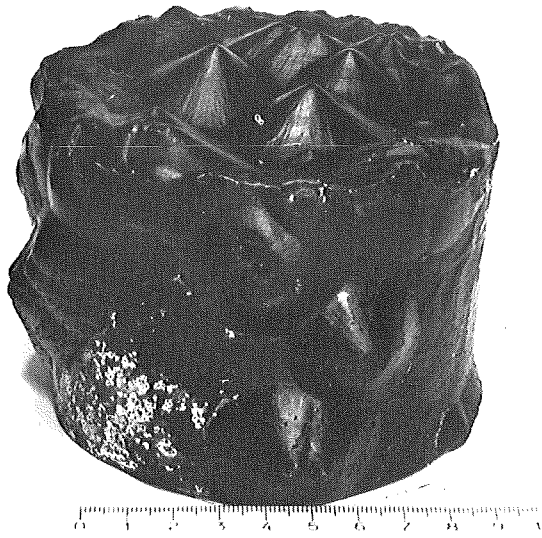


Abb. 4.2.-3 Auslaugung von Bitumen/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen

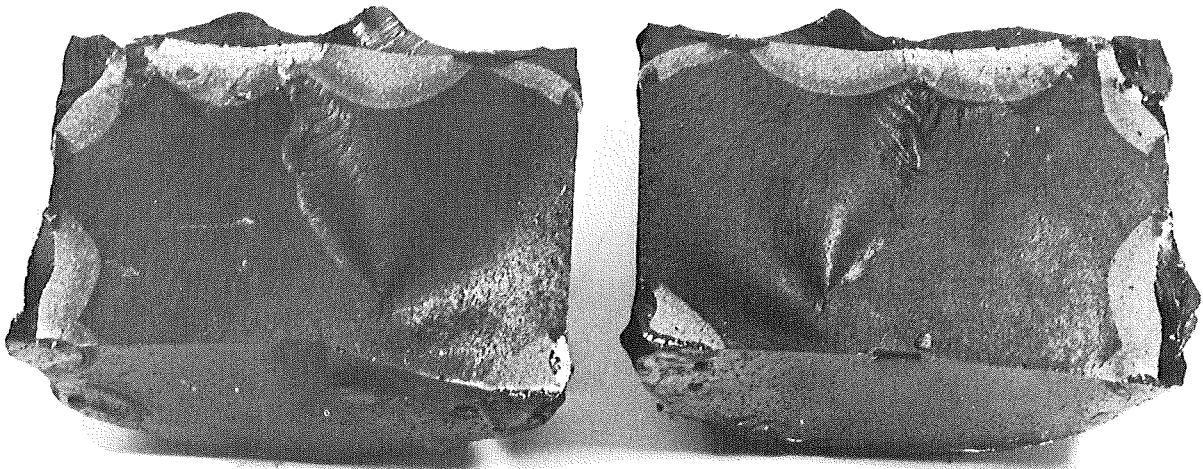
Bitumen: Ebano 15, Indikator SO<sub>4</sub>''



V 44 n.7d H<sub>2</sub>O

Abb. 4.2.-4

Bitumen B15/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produkt V44  
(39 Gew.-% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nach 7 Tagen  
Lagerung in destilliertem  
Wasser



V 44 n.7d H<sub>2</sub>O

Abb. 4.2.-5

Aufgeschnittenes Produkt V44 nach Herausnahme aus der  
Auslaugflüssigkeit nach 7 Tagen.

Auslaugversuche mit im Extruder hergestellten Bitumen-  
produkten unter statischen und dynamischen Bedingungen.

Während der inaktiven Inbetriebnahme der Eurobitum-  
anlage (Eurochemic, Mol) wurden bei der Herstellung von  
Bitumen/Salz-Produkten im großen Extruder Proben für  
Auslaugversuche in destilliertem Wasser hergestellt.  
Die Auslaugversuche wurden in Zusammenarbeit mit Eurochemic  
unter statischen und dynamischen Bedingungen über eine  
Zeitspanne von 161 Tagen bei Raumtemperatur durchgeführt. (25)

Versuchsdurchführung:

Die zylinderförmigen Bitumenprodukte (mittlere Höhe  
und mittlerer Durchmesser 4.3 cm) wurden in ein Poly-  
aethylenetz verpackt und in die Auslaugbehälter  
(Abb. 4.2.-6 eingelassen. Die Auslaugflüssigkeit (jeweils  
1 l destilliertes Wasser) wurde nach 1, 7, 13, 29, 61, 112  
und 161 Tagen erneuert. Für das dynamische System wurde zur  
Zirkulation der Auslaugflüssigkeit eine Airliftanordnung  
gewählt, wobei das Auslaugmedium mit einer Rate von  
ca. 1 l/min. umgewälzt wurde.

Die chemische Zusammensetzung der für die Auslaugversuche  
verwendeten Bitumen B15/Salz-Produkte ist in Tab. 4.2.-3  
zusammengefaßt. Neben den für den Abfall aus Wiederauf-  
arbeitungsanlagen spezifischen Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen  
wurden zum Vergleich auch Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Produkte mit relativ  
hohem Anteil an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (über 50% der fixierten Salze) in die  
Untersuchungen mit einbezogen.

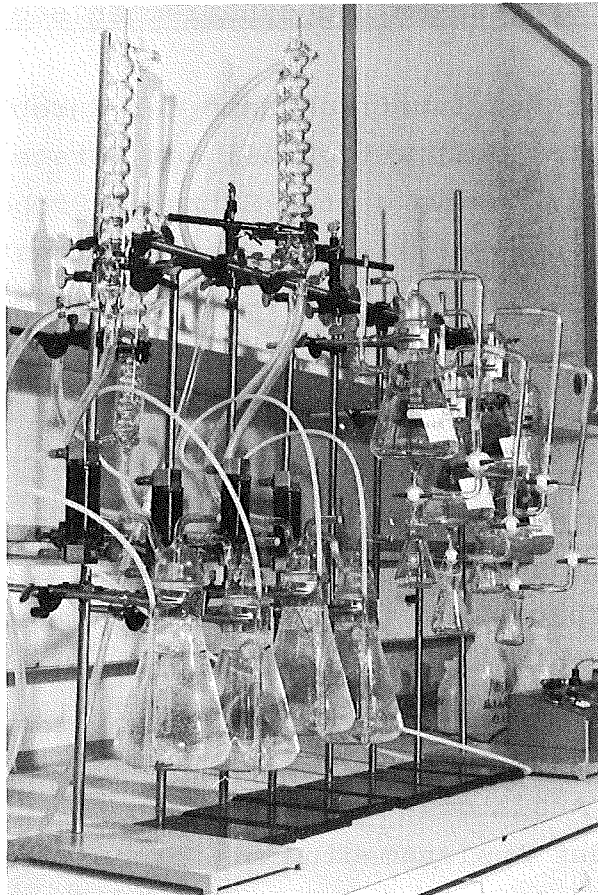


Abbildung 4.2.-6

Blick auf die Auslaugapparatur.

**Ergebnisse:**

Die Ergebnisse der Auslaugversuche sind in der Tabelle 4.2.-4 zusammengefaßt. Die Auslaugbeständigkeit der Bitumenprodukte mit hohen Phosphatanteilen ist deutlich kleiner, als die der nitrathaltigen Produkte vergleichbarer Salzkonzentrationen.

Tabelle 4.2.-3 Mittlere Zusammensetzung der im Extruder hergestellten Bitumen B 15/Salz-Produkte für Auslaugversuche in destilliertem Wasser unter statischen und dynamischen Bedingungen.

Produkt	Gesamtsalz- gehalt [Gew. %]	NaNO <sub>3</sub> -Ge- halt [Gew. %]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -Gehalt [Gew. %]	unlösliche u. andere Bestand- teile [Gew. %]	organische Bestandteile [Gew. %]	Bitumen B 15 [Gew. %]	Bemerkungen
VM1	53,1	49,3	0	3,5	0,3 (Antischaum- mittel)	46,8	Abfall typisch für Wieder- aufar- beitung
VM2	45	38,6	0	1,0	5,2 (Na-Oxalat, Detergentien, Na-Zitrat, EDTA, Antischaum- mittel)	55	Abfall typisch für Wieder- aufar- beitung
VM3	46,3	16,5	24,8	0	5,0 (Na-Oxalat, Detergentien, Na-Zitrat, EDTA, Antischaum- mittel)	53,6	Über 50% der fixierten Salze durch Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ersetzt.

Tabelle 4.2.-4 Mittlere Auslaugraten der Bitumenprodukte VM1 - VM4 nach einer Auslaugzeit von 161 Tagen in destilliertem Wasser unter statischen und dynamischen Bedingungen. ( $\text{NO}_3^-$  als Indikator).

Produkt	mittlere Auslaugrate für $\text{NaNO}_3$ (161 d) [ $\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ]	
	statisch	dynamisch
VM1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
VM2	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
VM3	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$ (112 d)

Auslaugverhalten von borat- und detergentienhaltigen Bitumenprodukten aus DWR.

Fixierte Abfallkonzentrate aus DWR<sup>(7)</sup> (Salzgehalt ca. 50%) wurden im Pilotextruder hergestellt. Für das borathaltige und stark alkalische Bitumen/Salz-Gemisch wurde in destilliertem Wasser, ohne Wechsel der Auslaugflüssigkeit, eine mittlere Auslaugrate von  $7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{d}^{-1}$  (100 d) und für das stark detergentienhaltige Bitumen/Salz-Gemisch (mehr als 2/3 der Salze bestanden aus Waschmitteln), in der gleichen Zeit eine Auslaugrate von  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{d}^{-1}$  gemessen (Tabelle 4.2.-5).

Bei Produkten mit hohem Gehalt an Detergentien und Alkalien wurde auch eine starke Quellung bei der Lagerung in destilliertem Wasser beobachtet. Diese Eigenschaft ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den hohen Anteil von Alkalien bzw. Detergentien zurückzuführen, die beide eine emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben. Zur Erzielung von Produkten mit besserer Auslaugbeständigkeit müssen die Konzentrate deshalb vor der Einbindung einer chemischen Vorbehandlung unterzogen werden.

Beim Bituminieren einer Borsäurelösung von  $p_H = 7$  wurde ein Bitumen/Salz-Gemisch (8/5) hergestellt, das mit  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  eine gute Auslaugbeständigkeit in destilliertem Wasser zeigte.

Tabelle 4.2.-5 Auslaugverhalten von DWR-spezifischen Bitumenprodukten in destilliertem Wasser. Auslaugraten Mittelwerte in destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  über 100 d  $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$

~ 40% Austauscher ~ 50% Bitumen B15 ~ 10% Restwasser	~ 47% Salz (bor-säurehaltig) <sup>+) )</sup> ~ 53% Bitumen B15	~ 50% Salz (hoher Tensidanteil) <sup>+) )</sup> ~ 50% Bitumen B15
$2,9 \cdot 10^{-5}$ (Li) $7,8 \cdot 10^{-4}$ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	$6,4 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) $7 \cdot 10^{-3}$ (Eindampf-rück-stand)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (Eindampf-rück-stand)

+ ) Zus. s. Kapitel 3.1.4.2

Auslaugverhalten von Bitumen/Ionenaustauscher-Produkten aus DWR.

An einem im Pilotextruder in Bitumen (B15) eingebundenen Li- und boratbeladenen Kugelharz (40% Kugelharz, 50% Bitumen, 10% Restwasser) wurde in destilliertem Wasser, ohne Wechsel der Auslaugflüssigkeit, eine mittlere Li-Auslaugrate von  $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (100 d) gemessen. (7) (Tabelle 4.2.-5)



#### 4.2.2 Auslaugverhalten in gesättigter Salzlösung

In Tabelle 4.2.-6 sind die Auslaugraten einiger im Pilot-extruder hergestellter Bitumen B15/Salz-Gemische (Salz-gehalt mit einer Ausnahme 50%, in gesättigter NaCl-Lösung und quinärer Salzlauge<sup>+</sup> (20°C) angegeben. Die Zusammen-setzung der Produkte ist typisch für Abfallkonzentrate aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungseinrichtungen sowie für Konzentrate aus Siedewasserreaktoren. Als Indi-kator für die Auslaugversuche enthielten die in Bitumen eingebundenen Salze 10% an inaktiven CsNO<sub>3</sub> bzw. LiNO<sub>3</sub> bzw. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Auslaugflüssigkeiten (je 1 l) wurden nach 1, 7, 14, 21, 28, 66, 102, 157 und 367 Tagen gewechselt, sofern die Versuche nicht wegen zu starker Quellung abgebrochen wurden. Der Li- und Cs-Gehalt in den Auslaugflüssigkeiten wurde durch Atomabsorption bestimmt. (26)

Aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse läßt sich feststellen:

- Die Auslaugung von Cs und 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 gesättigte NaCl-Lösung stark herabgesetzt.
- Die Auslaugraten von Bitumen/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen (SWR-typische Produkte) sind in gesättigter NaCl-Lösung und in quinärer Salzlauge niedrig, im Gegensatz zum Auslaugverhalten von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Produkten in destilliertem Wasser.
- Bei den bisher untersuchten Bitumen/Salz-Produkten zeigten Proben die in gesättigten NaCl-Lösungen eine

---

<sup>+</sup> Die bei den Versuchen verwendete quinäre Salzlauge hatte die folgende Zusammensetzung (Gew.%): 31,20% MgCl<sub>2</sub>, 1,85% MgSO<sub>4</sub>, 0,56% KCl, 0,18% NaCl, 66,21% H<sub>2</sub>O

geringe Auslaugresistenz aufweisen in quinäarer Salzlauge bis zu einer Größenordnung niedrigerer Auslaugeraten.

An dieser Stelle soll vermerkt werden, daß die bei Laborversuchen mit kleinen Proben (0.5 - 0.7 l, Verhältnis Oberfläche/Volumen  $0.6 - 0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) bei einigen Proben beobachteten zeitabhängigen Quellungen nicht ohne Weiteres auf das zeitliche Quellverhalten der Produkte in Originalgröße übertragen werden können. In der Praxis ist das Oberfläche/Volumen-Verhältnis der nichtumhüllten Produkte (bei Verlust des Fasses) um fast eine Größenordnung niedriger ( $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bei einem hypothetischen Wassereinbruch in einem Salzbergwerk ist als zusätzlicher Parameter noch der hydrostatische Druck in Betracht zu ziehen. Kompressibilität und Quellung könnten als entgegen wirkende Kräfte wirken.

Eine Verbesserung der Auslaugbeständigkeit der Bitumen/Salz-Produkte ist durch folgende Maßnahmen möglich:

- Erniedrigung des Salzgehaltes der Produkte.  
(Nachteile: Erniedrigung der Produktdichte u.a.)
- Fällung der Phosphate, Oxalate, Zitate aus den wässrigen Abfallkonzentraten vor der Inkorporation in Bitumen durch Zugabe von  $\text{Ca}^{++}$ .
- Unlöslichmachen löslicher Radionuklide wie Cs 137 durch selektive Fällung in den wässrigen Abfallkonzentraten vor der Einbindung in Bitumen. <sup>(1)</sup>

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Verbesserung der Auslaugresistenz besteht in einer Umhüllung der Produkte mit einer 5 - 10 mm starken Schutzschicht aus reinem Bitumen. <sup>(27)</sup>

Tabelle 4.2.-6 Auslaugraten von Bitumen/Salz-Produkten in gesättigten Salzlösungen  
(Mittelwerte nach 367 Tagen)

Produkt Nr.	Produkt (Chem.Indikator für die Auslaugung)	Bitumen/Salz [Gew.-%]	mittlere Auslaugrate [ $\text{gcm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ]	
			gesättigte NaCl- Lösung	quinäre Salzlauge
V56	Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ ( $\text{LiNO}_3$ )	~ 60/40	$1 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
V57	Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ ( $\text{LiNO}_3$ )	~ 50/50	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
V59	Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ /org. Bestandteile (4,8%) ( $\text{CsNO}_3$ )	~ 50/50	$1 \cdot 10^{-2}$ 1)	$2,2 \cdot 10^{-3}$
V60	Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ /org. Bestandteile/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (18%) ( $\text{CsNO}_3$ )	~ 50/50	$2,8 \cdot 10^{-2}$ 2)	$1,3 \cdot 10^{-3}$
V55	Bitumen/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )	~ 50/50	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

- 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.

#### 4.2.3 Thermische Beständigkeit von Bitumenprodukten

Es ist nicht auszuschließen, daß in den Abfallkonzentraten aus Wiederaufarbeitungsanlagen und Kernforschungseinrichtungen thermisch instabile Substanzen enthalten sind. Für Bitumen/Salz-Gemische (40/60) mit der für diese Einrichtungen typischen Zusammensetzung wurde vom Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe (ICT) Berghausen/Karlsruhe umfangreiche Untersuchungen über die therm. und mechanische Empfindlichkeit von Bitumen/Sauerstoffsalzgemischen durchgeführt. (28)

Die Untersuchungen haben gezeigt:

1. Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Mischungen (40/60)<sup>+</sup> sind nicht als explosionsfähige Stoffe zu betrachten.
2. Die untersuchten Bitumen/Salz-Gemische fallen nach dem Prüfungsergebnis nicht in die Klasse der explosionsgefährlichen Stoffe.

##### 4.2.3.1 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 bestimmt. Die DTA-Analyse eines Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -Gemisches (40/60), bei dem das Salz trocken in Bitumen eingerührt wurde, zeigte bei 404°C und 445°C exotherme Reaktionen an.

Die exothermen Peaks fallen praktisch mit den Zündpunkten und Brennpunkten zusammen. Auch die Brennpunkte von reinem Bitumen B15 liegen bei rund 400°C.

---

<sup>+</sup> Beim KfK werden Gemische mit niedrigerem Salzgehalt (rund 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 zeigen Bitumen/Salz-Gemische von rund 20 Gew.% Natriumzitat und etwa 20 Gew.% Natriumnitrat deutlich niedrigere Brennpunkte (230 - 260°C).

#### Differentialthermoanalyse von Bitumen B15/NaNO<sub>3</sub>-Gemischen mit Zusätzen an potentiellen Störsubstanzen.

Ziel dieser Untersuchungen<sup>(25)</sup> war es, mittels 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.

#### Versuchsordnung

Zur Untersuchung der Proben wurde das DTA-Gerät Typ 404P der Firma Netzsch, Selb (Bayern), herangezogen und ein Meßkopf mit Pt-Pt/Rh - Thermoelementen verwendet.<sup>(29)</sup>

#### Probenherstellung

Als Ausgangsprodukte dienten Bitumenprodukte der Versuche VM1 und VM2, die auf dem Vierwellenextruder VDS-V83 der Eurobitumanlage hergestellt wurden. Die beiden Produkte unterscheiden sich in ihrem Gehalt an organischen Bestandteilen.

#### Produkt VM1

Gew.% Bitumen (Mexphalt 10/20)	52,70%
Gew.% Salze	45,20% <sup>+</sup>
Gew.% H <sub>2</sub> O	2,10%

+)<sup>1</sup> davon sind:

98,2%	NaNO <sub>3</sub>
1,5%	NaNO <sub>2</sub>
0,3%	TiO <sub>2</sub> , NaF, NaCl, Texigolxan 350 (Antischaummittel)

Produkt VM2

Gew.-% Bitumen (Mexpfalt 10/20)	48,90%
Gew.-% Salz	50,75 <sup>+</sup> )
Gew.-% H <sub>2</sub> O	0,35%

+ ) davon sind: 87,90% NaNO<sub>3</sub>, 0,02% NaNO<sub>2</sub>,  
0,25% unlösliche Bestandteile;  
11,83% Sonstige Substanzen  
(Na-zitrat (1,6%),  
(Na-oxalat (7,4%),  
Waschmittel und Waschmittel-  
beimengungen, Antischaummittel).

Den Ausgangsprodukten VM1 bzw. VM2 wurden zusätzlich noch Testsubstanzen zugemischt um Einflüsse auf die thermische Stabilität zu untersuchen.

Als Testsubstanzen dienten überwiegend Komponenten, die häufig in Dekontaminationsmitteln auftreten und von denen bereits aus den vorausgegangenen Untersuchungen weitgehend bekannt war, daß sie eventuell störenden Einfluß auf den Bituminierungsprozeß haben können. Im wesentlichen waren dies: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, HCOONa, MnO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Na-zitrat, Na-oxalat und Na-tartrat.

Die genannten Reagenzien wurden in destilliertem Wasser aufgelöst bzw. aufgeschlämmt, die Lösungen anschließend auf den p<sub>H</sub>-Bereich 8 - 10 eingestellt und bei 90 - 100°C bis zur Trockne eingengt.

Die Bitumenprodukte VM1 bzw. VM2 wurden bei -25°C im Gefrierschrank stark abgekühlt und durch mehrere Zerkleinerungsschritte in der Reibschale pulverisiert. Danach wurden die getrockneten Salze mit dem Pulver der Bitumenprodukte VM1 bzw. VM2 homogen vermischt und in den DTA-Tiegel übergeführt.

Bei allen Tests betrug die Konzentration an zugesetzter potentieller Störsubstanz etwa 3,0 - 4,0 Gew.% im Endprodukt.

Alle Messungen wurden unter den im folgenden genannten Bedingungen durchgeführt:

Verwendetes Tiegelmaterial	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sinterkorund)
Gasatmosphäre	Luft
Trägergasdurchsatz	4,5 l/h
Aufheizgeschwindigkeit	10°C/min
Meßbereich	0,5 mV
Versuchsendtemperatur	600°C
Papiervorschub	120 mm/h
Anfahrspannung	60 V

#### Ergebnisse:

Bei keiner der Testsubstanzen traten im Arbeitstemperaturbereich der Bituminierung (160°C - 200°C) exotherme Reaktionen auf. Lediglich mit den Proben mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> und Na-tartrat war dem DTA-Diagramm unterhalb 300°C eine exotherme Reaktion (275°C) bzw. eine beginnende exotherme Reaktion (230 - 240°C) zu entnehmen. Die anderen Testprodukte (Abbildungen 4.2.-7 bis 4.2.-14) verhielten sich wie die Ausgangsbitumenprodukte VM1 und VM2, die erst bei oder oberhalb 370°C exotherme Reaktion zeigen.

Insgesamt stellt die Differentialthermoanalyse eine gute Methode dar, das thermische Verhalten radioaktiver Konzentrate beim Bituminierungsprozeß zu untersuchen. Sie ist somit eine wichtige Entscheidungshilfe für die Auswahl sicherer Arbeitsbedingungen in technischen Bituminierungsanlagen.

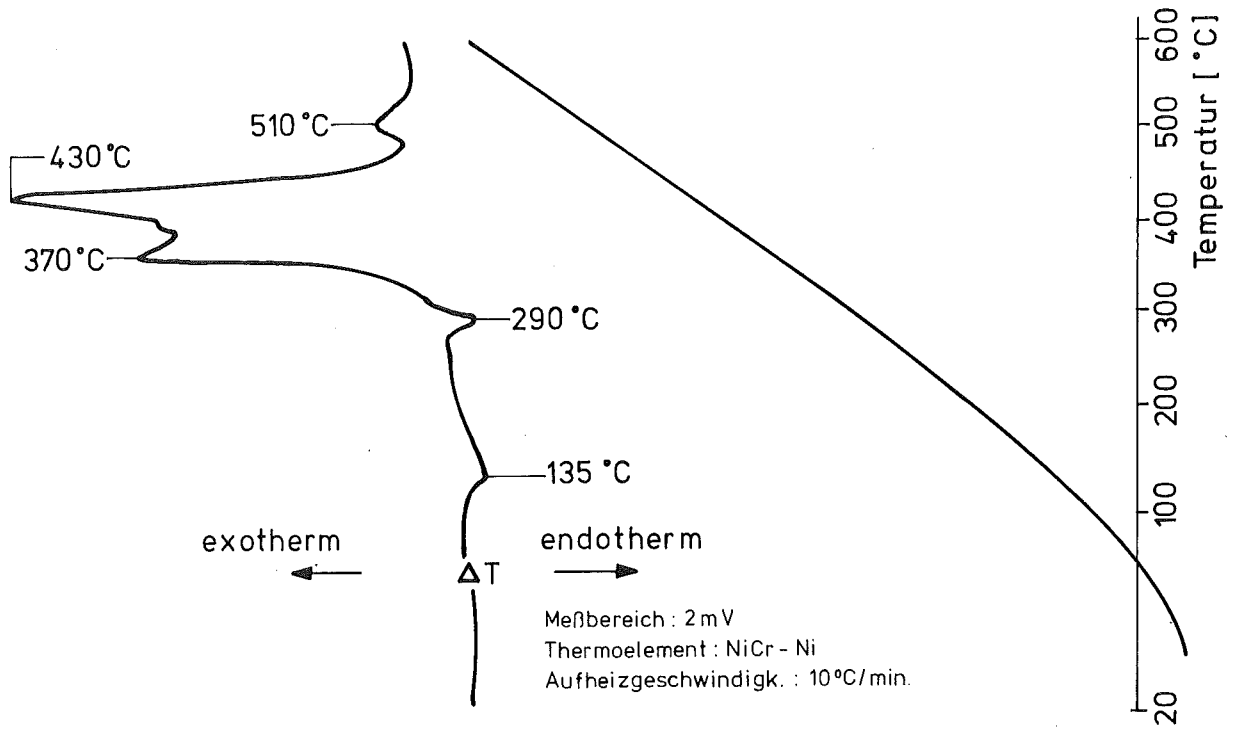


Abb. 4.2.-7 DTA - Diagramm des Ausgangsbitumenproduktes VM 1

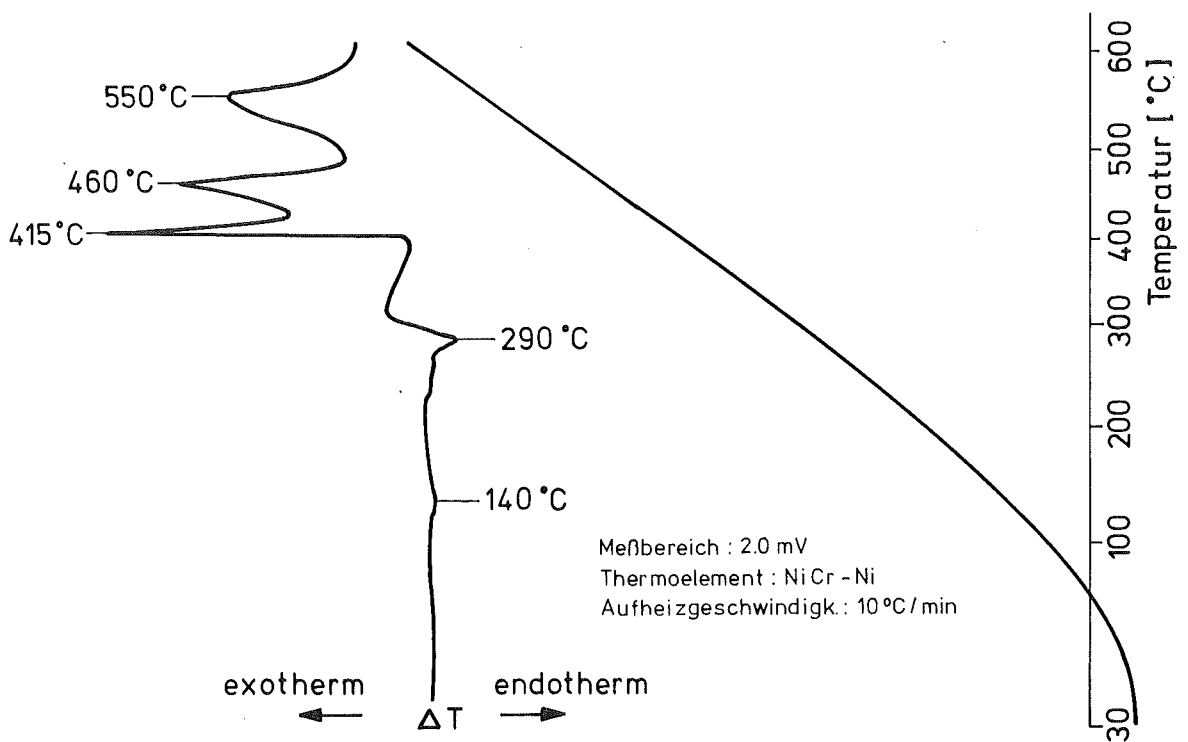


Abb. 4.2.-8 DTA - Diagramm des Ausgangsbitumenproduktes VM 2



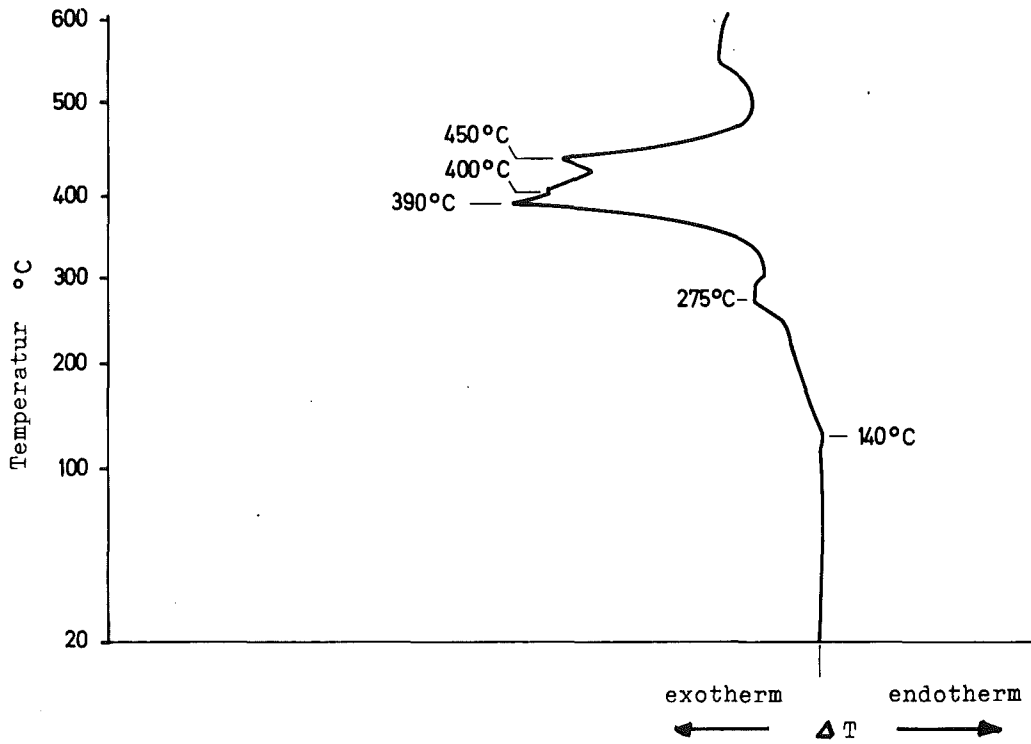


Abb.4.2-9 DTA-Diagramm des Basisproduktes VM1 mit 3,28 Gew.% Ammoniumnitrat

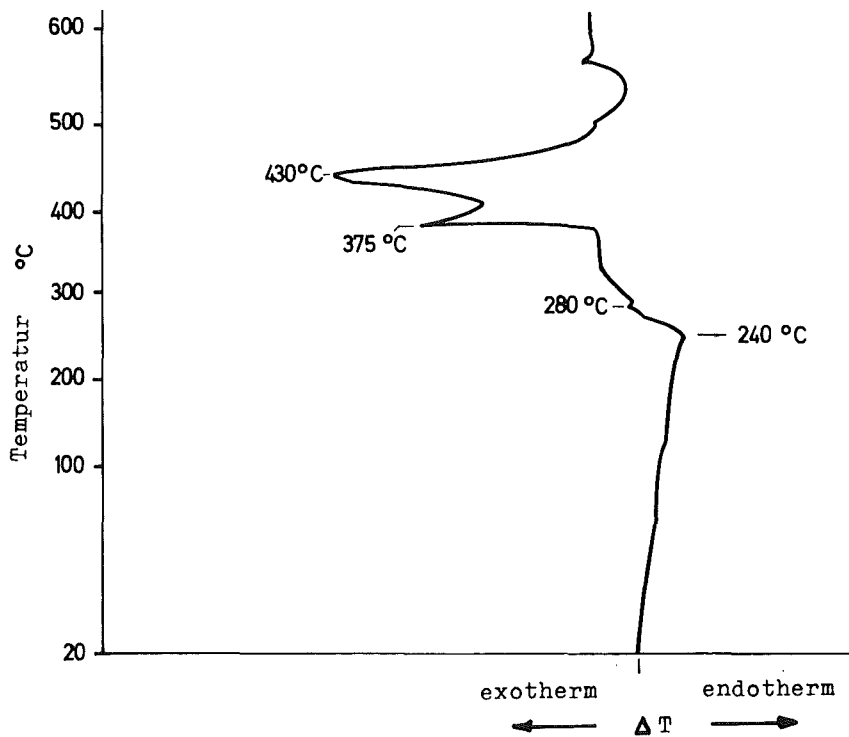


Abb.4.2-10 DTA-Diagramm des Basisproduktes VM2 mit 3,33 Gew.% Ammoniumnitrat



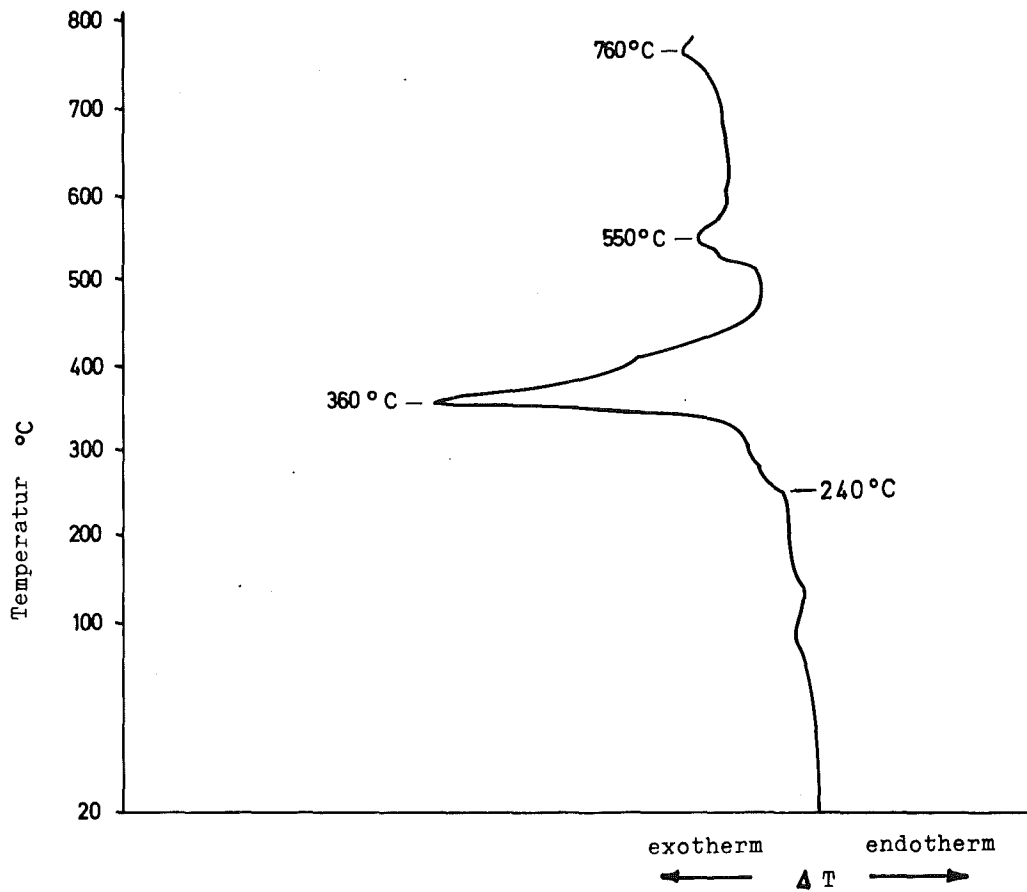


Abb. 4.2.-13 DTA-Diagramm des Basisproduktes VM1 mit 4,10 Gew.% Natriumtartrat

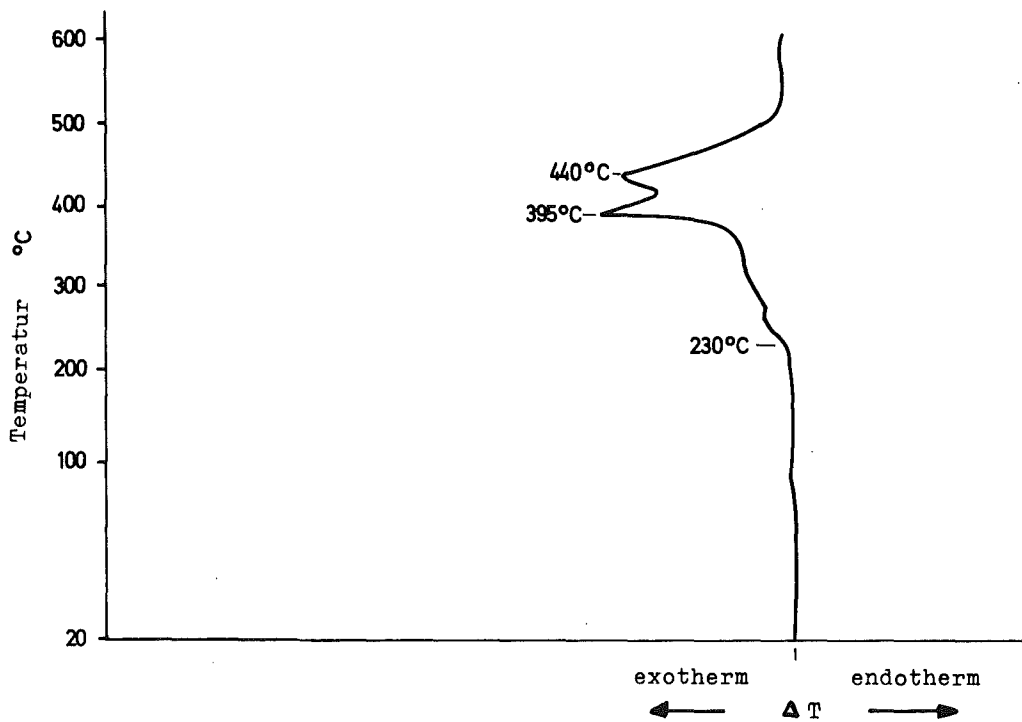


Abb. 4.2.-14 DTA-Diagramm des Basisproduktes VM2 mit 3,38 Gew.% Natriumtartrat

Gleichzeitig wurden im Pilotextruder des KfK Bitumen B15/ Salz-Gemische (Salzgehalt ca. 50%) mit hohem Gehalt an  $\text{NaNO}_3$  und verschiedenen Zusätzen an anorganischen und organischen Stoffen (WA und KFZ-spezifische Produkte) hergestellt und thermoanalytisch untersucht. Die Produkte (Zusammensetzung siehe Tabelle 4.2.-7) wurden bei Arbeitstemperaturen bis zu  $180^\circ\text{C}$  hergestellt. Die  $p_{\text{H}}$ -Werte der in den Extruder-Verdampfer dosierten Salzlösungen lagen bei  $p_{\text{H}} \sim 9$ . Der angegebene  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Gehalt der Produkte wurde aus der Stoffbilanz berechnet ohne Berücksichtigung der im Extruder-Verdampfer beim Einrühren der schwach alkalisierten Salzlösungen ( $p_{\text{H}} \sim 9$ ) bereits ausgedampften  $\text{NH}_3$ -Anteile.

#### Ergebnisse:

- Bei den Produkten traten im DTA-Diagramm (Abbildung 4.2.-15 bis 4.2.-20) exotherme Peaks erst im Temperaturbereich  $\geq 350^\circ\text{C}$  (meist  $> 400^\circ\text{C}$ ) auf.
- Die endothermen Peaks bei  $290^\circ\text{C}$  bzw.  $300^\circ\text{C}$  entsprechen dem Schmelzpunkt von  $\text{NaNO}_3$  ( $306^\circ\text{C}$ ), der durch die Anwesenheit anderer Salze erniedrigt wurde (der Schmelzpunkt von  $\text{NaNO}_2$  liegt bei  $271^\circ\text{C}$ ).
- Beim Erhitzen von 1 g der Produkte auf der Stahlschale in Gegenwart einer fächernden Flamme wurden Brennpunkte gemessen, die mit dem Auftreten der starken exothermen Peaks in den DTA-Diagrammen zusammenfallen ( $> 400^\circ\text{C}$ ).

Tabelle 4.2.-7 Zusammensetzung von Bitumenproben für DTA-Analysen

Probe	Zusammensetzung [Gew.-%]	DTA-Diagramm
A	Ebano 15 50,0; NaNO <sub>3</sub> 41,3; NaNO <sub>2</sub> 0,4 Hakasino 0,5; Marlox FK 64 0,3; Marlophen 812 0,3 Tegiloxan 350 0,2; Oxalsäure 2,3; Zitronensäure 0,7 Na <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> Y] 0,2; NaOH 3,5.	s. Abb. 4.2.-15
B	Ebano 15 46,4; NaNO <sub>3</sub> 27,7; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 17,56; Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3,62; NaOH 0,9; NaNO <sub>2</sub> 0,78; NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,73; Hakasino 0,55; Zitronensäure 0,4; Marlox FK 64 0,26; Marlophen 812 0,26; Tegiloxan 350 0,18; Na <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> Y] 0,17; BaSO <sub>4</sub> 0,14; NaF 0,14; NaCl 0,09; ATA 0,05; Ubax 0,05.	s. Abb. 4.2.-16
C	Ebano 15 50,8; NaNO <sub>3</sub> 49,18; NaOH 0,02.	s. Abb. 4.2.-17
D	Ebano 15 49,30; NaNO <sub>3</sub> 49,92; NaNO <sub>2</sub> 0,76; NaOH 0,02.	s. Abb. 4.2.-18
E	Ebano 15 50,90; NaNO <sub>3</sub> 48,35; NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,69; NaOH 0,06.	s. Abb. 4.2.-19
F	Ebano 15 49,2; NaNO <sub>3</sub> 49,22; NaNO <sub>2</sub> 0,76; NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,71; NaOH 0,08.	s. Abb. 4.2.-20

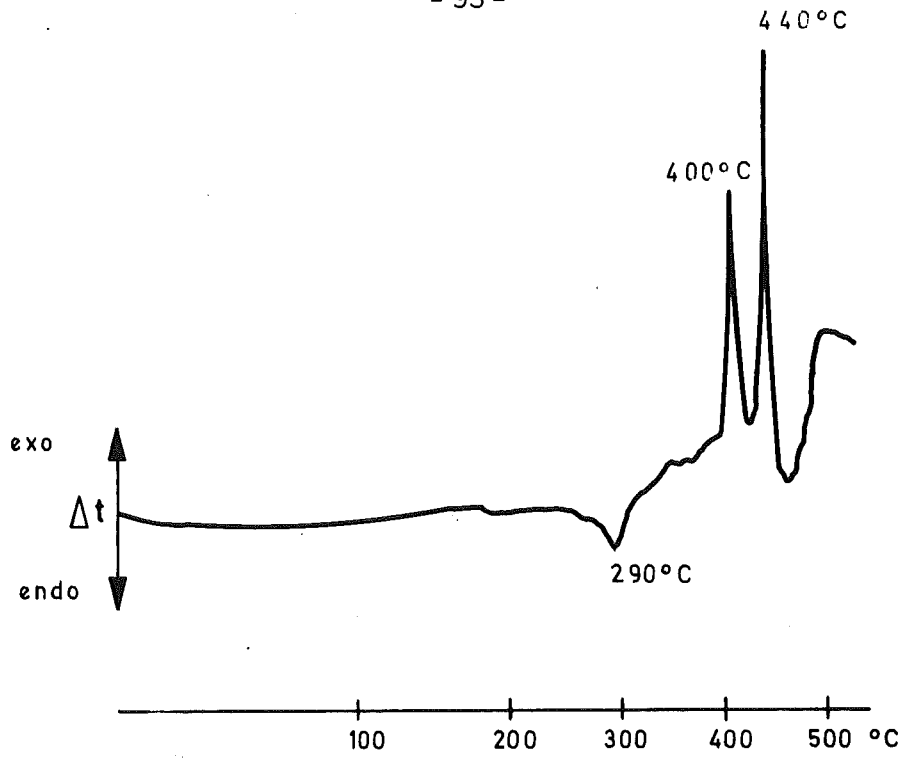


Abb. 4.2.-15 DTA-Diagramm des Bitumenproduktes A (s.Tab.4.2.-7)

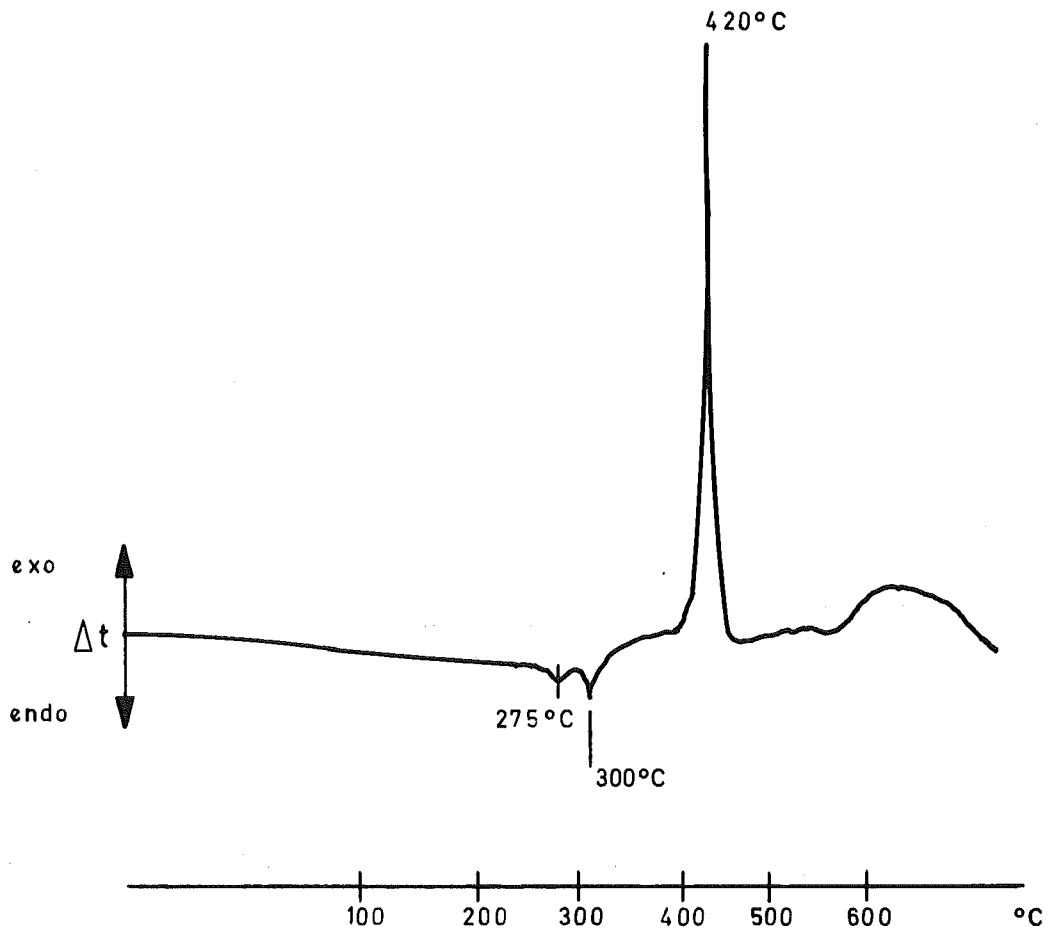


Abb. 4.2.-16 DTA - Diagramm des Bitumenproduktes B

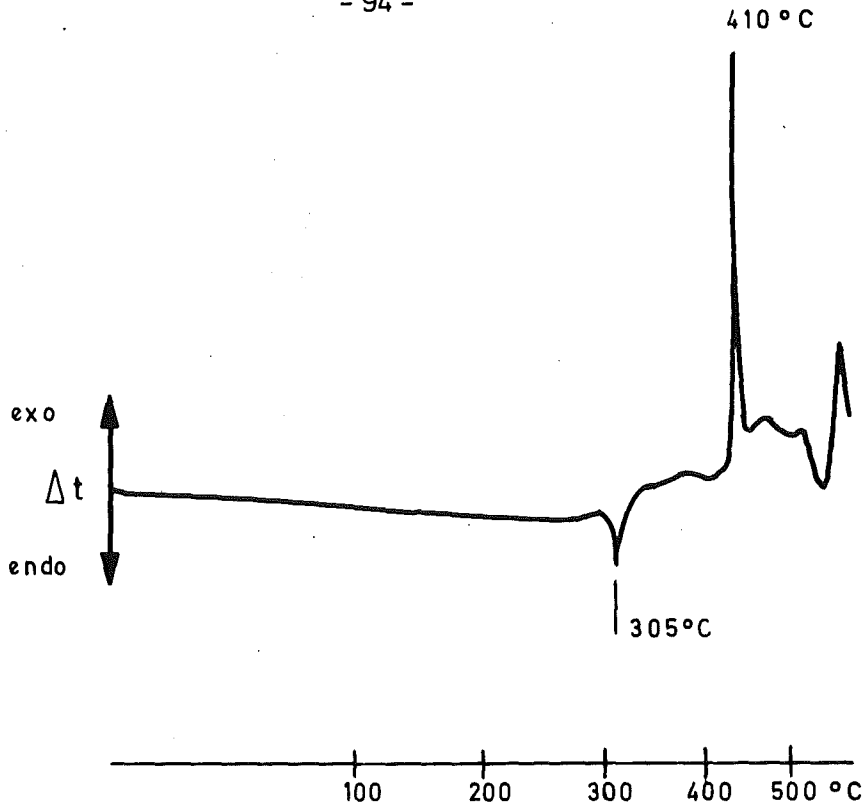


Abb. 4.2.-17 DTA - Diagramm des Bitumenproduktes C

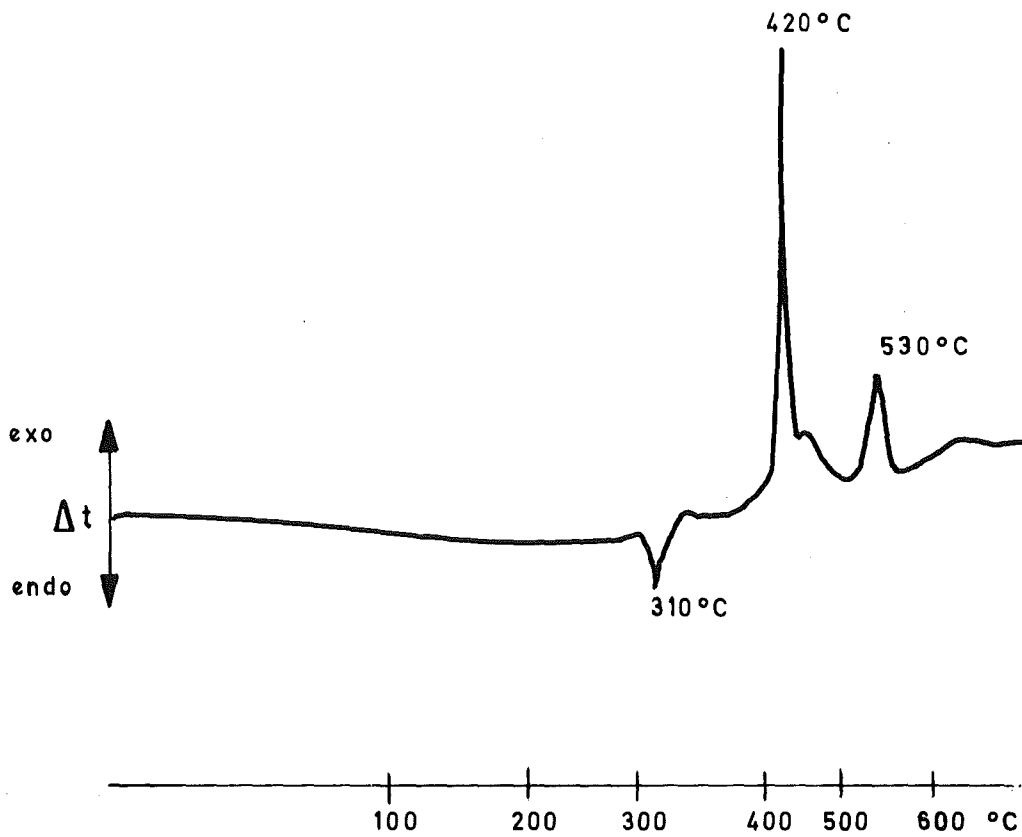


Abb. 4.2.-18 DTA - Diagramm des Bitumenproduktes D

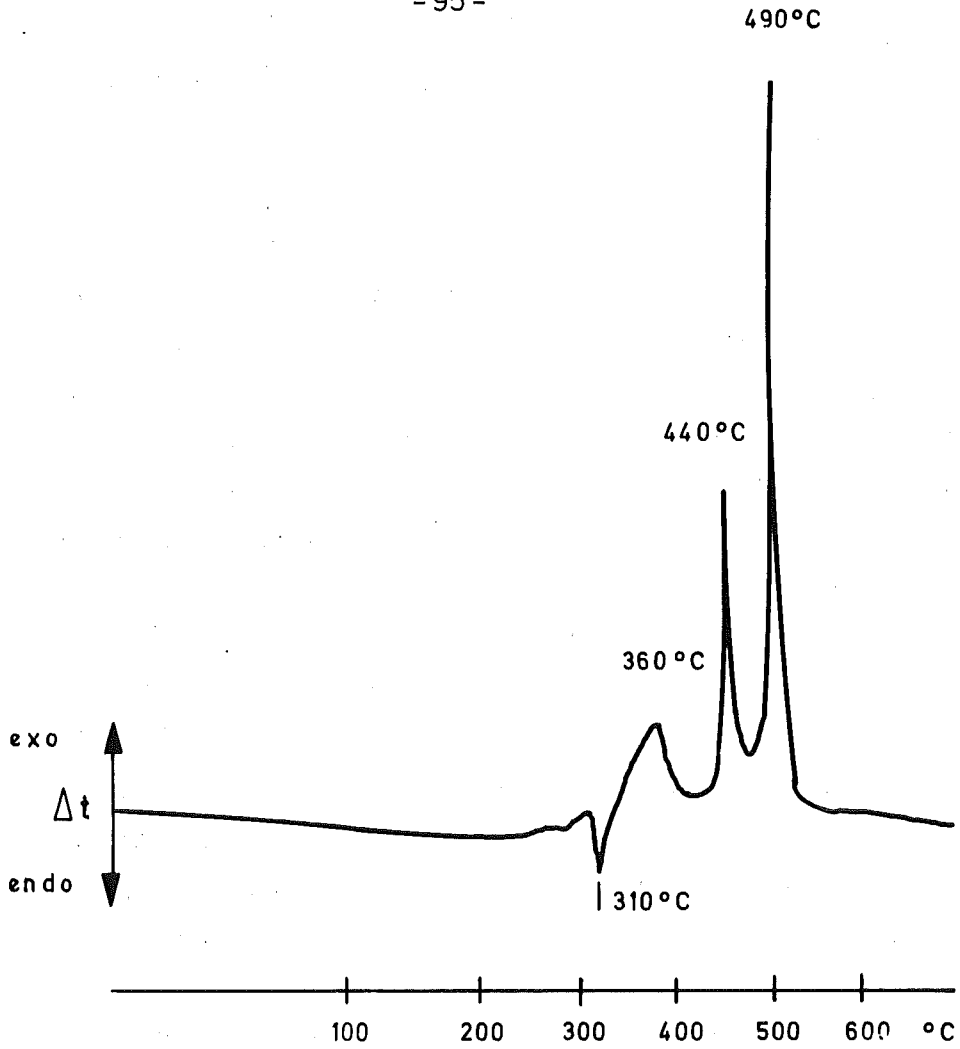


Abb. 4.2.-19 DTA - Diagramm des Bitumenproduktes E

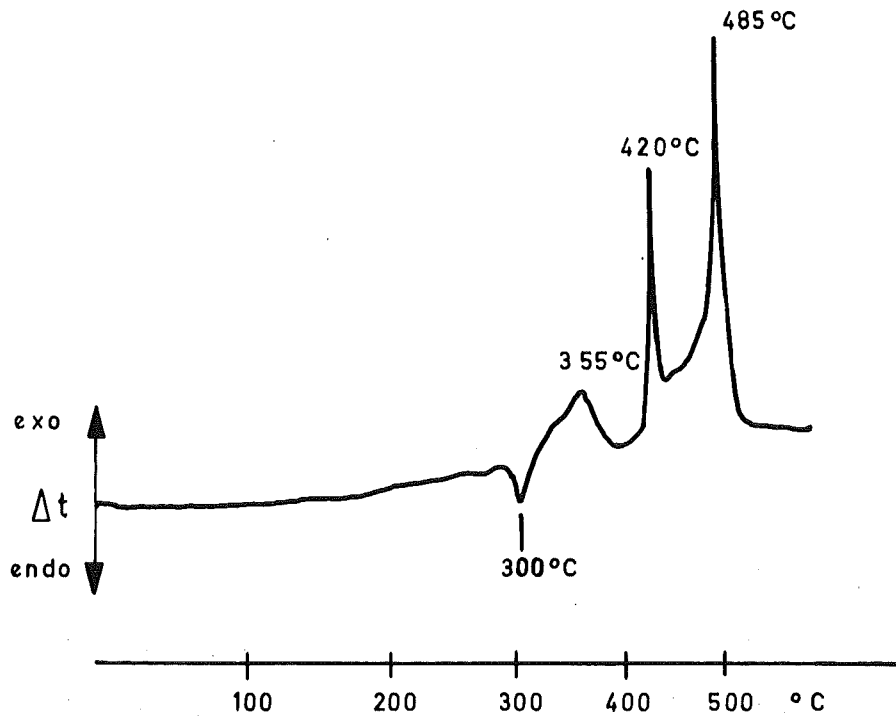


Abb. 4.2.-20 DTA - Diagramm des Bitumenproduktes F



DTA-Analysen von radioaktiven Eindampfungsrückständen der Verdampferkonzentrate des KfK im Gemisch mit Bitumen B15 (1/1)

Die von aktiven Eindampfungsrückständen der Betriebsanlage mit Bitumen (1/1) bis zu einer Temperatur von 350°C gemessenen DTA-Diagramme zeigten endotherme Peaks im Bereich 270 - 300°C (meistens bei 280°C). Erst über 300°C lassen sich exotherme Anstiege erkennen. Im Bereich der Arbeitstemperaturen 100°C - 180°C traten bei den DTA-Analysen gelegentlich endotherme Peaks auf, die auf flüchtige organische Bestandteile hinweisen können. Einige Antischaummittel zeigten ausgeprägte endotherme Peaks bei 130°C. Aus diesem Grunde wird jetzt ein stabiles Antischaummittel (Tegiloxan 350) verwendet. Ebenso darf PVC (Zersetzungsbereich 150°C unter HCl-Abspaltung) als Trägermaterial für Beizpasten nicht mehr verwendet werden. Vom KfK wurde deswegen eine Beizpaste mit einem anorganischen Trägermaterial entwickelt.

Abbildung 4.2.-21 zeigt ein DTA-Diagramm eines Gemisches, bestehend aus radioaktivem Eindampfrückstand und Bitumen B15 im Gew.-Verhältnis 1/1

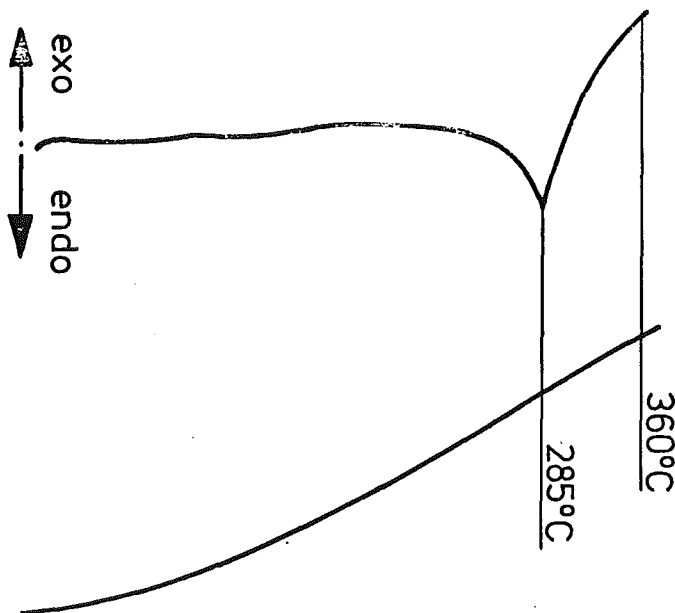


Abb.4.2.-21 DTA-Diagramm eines Gemisches aus Bitumen B15 und radioaktivem Eindampfrückstand im Gew.-Verhältnis 1/1

## Entflammbarkeit

Die Entflammbarkeit der Produkte wurde durch Messung des Brennpunktes und des Zündpunktes (s. 4.2.3.3) charakterisiert.

### 4.2.3.2 Brennpunkt

Der Brennpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der die von den Produkten entwickelten Dämpfe nach vorübergehender Annäherung einer Zündflamme von selbst weiterbrennen. Es wurde nach einer nicht standardisierten Methode gemessen.

Die Apparatur bestand aus einer 2 KW Heizplatte, auf welcher feiner Sand geschichtet war. Als Tiegel wurden Edelstahldeckel 0,5 mm stark mit einem Innendurchmesser von 5 cm sowie einer Randhöhe von 0,9 cm verwendet. Der Tiegel war ganz vom Sand umgeben. Zwischen Tiegelhöhe und Heizplatte befand sich eine ca. 0,5 cm hohe Sandschicht. Mit Hilfe eines Thermoelementes (Fe-Konstantan,  $\varnothing$  1,5 mm) wurde die Temperatur außen direkt in der Mitte des Tiegelboden gemessen. Für die Brennpunktbestimmung wurde jeweils eine Probemenge von 1 g verwendet. Von Raumtemperatur ausgehend, wurde das Sandbad mit Hilfe der Heizplatte (2 KW) erwärmt<sup>+</sup>. Eine Zündflamme (Propangas) wurde während des Erwärmens über die in der Schale befindliche Probe gefächelt und die Temperatur gemessen, bei welcher die Probe nach der Entzündung von selbst weiterbrennt.

Zu erwähnen ist, daß der Brennpunkt keine exakte physikalische Eigenschaft der Produkte ist, sondern auch von den Arbeitsbedingungen unter welchen er bestimmt wurde, abhängt.

---

<sup>+</sup> Mittlere Aufheizgeschwindigkeiten:

ca. 40°C/min im Temperaturbereich 20 - 200°C

ca. 30°C/min im Temperaturbereich 200 - 400°C

ca. 20°C/min im Temperaturbereich 400 - 500°C.

### Brennpunkte verschiedener Bitumensorten

Tabelle 4.2.-8 enthält eine Zusammenstellung der für verschiedene Bitumensorten gemessenen Brennpunkte. Die Auswahl der Bitumensorten erfolgte im Hinblick auf eine Anwendung bei der Bituminierung von radioaktiven Rückständen. Nach den Messungen besitzt das beim KfK verwendete Bitumen B15 einen relativ hohen Brennpunkt (bei 400°C). Die von ICT gemessenen Entzündungstemperatur (s. 4.2.3.3) lag > 400°C (keine Entzündung nach 15 Minuten bei 400°C). Die Brennpunkte der geblasenen Bitumensorten liegen deutlich niedriger.

### Brennpunkte verschiedener Bitumen B15/Salz-Produkte aus dem Bereich WA und KFZ

Die in den Tabellen 4.2.-9 bis 4.2.-16 zusammengestellten Produkte wurden durch Einrühren von konzentrierten  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen mit Zusätzen möglicher anorganischer und organischer Abfallchemikalien in Bitumen B15 im Mischgefäß bzw. im Pilotextruder hergestellt. Die Salzgehalte der Bitumenprodukte lagen bei 40, 50, 60%. Im Vergleich zu den in der Praxis vorkommenden Werten wurden die Konzentrationen der Korrosionsprodukte,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , Oxalate, Zitrone stark erhöht. Die  $\text{p}_\text{H}$ -Werte der eingerührten Salzlösungen wurden variiert. Neben Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen wurden u.a. auch Bitumen B15/Gemische mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  hergestellt und untersucht, ebenso einige Bitumen B15-Produkte mit extrem hohen Gehalten an  $\text{NaNO}_2$ .

### Ergebnisse:

- Mit Ausnahme der Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -Gemische mit hohem Anteil an Na-Zitrat (Tabelle 4.2.-12) und eines Bitumen/Salzgemisches welches durch Inkorporation einer  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bei relativ hohem  $\text{p}_\text{H}$ -Wert (13,3) in Bitumen B15 hergestellt wurde (Tabelle 4.2.-16) lagen die Brennpunkte aller anderen Produkte (Tabellen 4.2.-9

bis 4.2.-16) über 300°C.

- Bei der Brennpunktbestimmung von Bitumen B15/Zitrat/Nitrat-Produkten mit hohen Zitratgehalten (50% der Gesamtsalze) fingen die Produkte teilweise schon bei 220°C zu brennen an, wobei der  $p_H$ -Wert der in Bitumen eingerührten Lösungen einen deutlichen Einfluß auf die thermische Stabilität der Produkte hat (Tab. 4.2.-12). Bitumen B15/Zitrat/Nitrat-Produkte mit vergleichsweise niedrigen Zitratgehalten (5% der Gesamtsalze) zeigten bei  $p_H$ -Werten um 11, Brennpunkte über 300°C (Tab. 4.2.-12). Bei Abwesenheit von Nitratsalzen und  $p_H$ -Werten um 11 lagen die Brennpunkte von Bitumen B15/Na-Zitrat-Gemischen sogar über 400°C (Tab. 4.2.13). Aus Sicherheitsgründen sollten bei nitrathaltigen und zitrathaltigen Abfallösungen davon Abstand genommen werden, mehr als 5 Gew. Zitrat im Gesamtückstand in Bitumen einzurühren.
- Die Versuche haben gezeigt, daß hohe  $p_H$ -Werte ( $\sim 13$ ) bei der Bituminierung von  $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen eine deutliche Erniedrigung der Brennpunkte bewirken (s. Tabelle 4.2.-9, Produkt 156 und Tabelle 4.2.-16, Produkt 126).

#### Bitumen B15/Salz-Produkte mit $\text{MnO}_2$ und bzw. $\text{KMnO}_4$ -Anteilen

In der Tabelle 4.2.-14 sind die Brennpunkte von Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Produkten mit Zusätzen an Korrosionsprodukten sowie hohen  $\text{MnO}_2$ -bzw.  $\text{MnO}_2$  und  $\text{KMnO}_4$ -Anteilen (10% der fixierten Salze) angegeben.

Für die Produkte wurden zwar Brennpunkte über 300°C gemessen, aber wie bereits im Kapitel 3.1.3.-6 berichtet wurde, kam es bei der Herstellung eines Produktes (Produkt Nr. 259,  $\text{MnO}_2$  Anteil 10% der fixierten Salze) am Ende der Herstellung zu einer Zersetzung und kurzzeitigen Entflammung. Bitumen wird außerdem beim Einrühren von  $\text{KMnO}_4$ -haltigen Salzlösungen stark gehärtet, so daß die Endprodukte schlecht bzw. nicht mehr ausgießbar sind (Tab. 4.2.-14).

Aus diesem Grunde sollte bei Mn-haltigen Abfallösungen durch chemische und thermische Analysen vor der Fixierung sichergestellt werden, ob eine Einbindung in Bitumen ohne Risiko möglich ist. Gegebenenfalls müssen die Mn-haltigen Abfallösungen einer geeigneten Vorbehandlung (Entfernung von Mn- aus der Abfallösung) unterzogen werden. Bei Bitumenprodukten mit kleinen Anteilen an  $MnO_2$  (0,7% der Gesamtsalze) traten bei der Herstellung keine Schwierigkeiten auf.

Die Brennpunkte der Produkte lagen über  $350^{\circ}C$  (Tab. 4.2.-9 Produkt 143).

#### Typische Bitumen B15/Salz-Produkte (50% Salz) aus Kernkraftwerken

Die Brennpunkte der aus diesem Bereich kommenden Bitumen/Salz-Produkte (borathaltige, detergentienhaltige und  $Na_2SO_4$ -haltige Produkte (vgl. Kapitel 2.2 und 3.1.4.2) lagen  $\geq 400^{\circ}C$ . (7)

#### Bitumen/Ionenaustauscher-Produkt

Für ein Bitumen B15/Kugelharz-Gemisch (50% Bitumen, 40% Li/boratbeladenes Kugelharz, 10% Restwasser) wurde ebenfalls ein hoher Brennpunkt gemessen (rund  $400^{\circ}C$ ). (7)  
Organische Ionenaustauscher besonders die basischen Harze, sind, wie bereits in Kapitel 3.1.4.3 besprochen, thermisch nicht stabil.

Tabelle 4.2.-8 Brennpunkte verschiedener Bitumensorten

Bitumen	Brennpunkte [° c]	Bemerkungen
Mexphalt R 85/40	270, 280	Gebblasenes Bitumen
Mexphalt R 90/40	280 (260...300)	Gebblasenes Bitumen
Mexphalt R 115/15	290, 320	Gebblasenes Bitumen
Mexphalt R 75/30	330, 340	Gebblasenes Bitumen
Ebano 45	385, 390	Normbitumen gemäß DIN 1995
Ebano 15 <sup>+</sup>	410, 430	Normbitumen gemäß DIN 1995
Shell PH 55/65	415, 435	Bitumen (aus Belgien)
HVB 85/95	425, 440	Hochvakuumbitumen
Mexphalt 15 <sup>++</sup>	430 (420...440)	Normbitumen gemäß DIN 1995

<sup>+</sup> Bitumensorte B15 von ESSO

<sup>++</sup> Bitumensorte B15 von SHELL

Tabelle 4.2.-9 Brennpunkte von Bitumen B15/NaNO<sub>3</sub>-Produkten (Gesamtsalzgehalt ca. 40%)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
114	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 39,2 HNO <sub>3</sub> 0,12	1,9	390, 400
254	Mexphalt 15 ~ 60 NaNO <sub>3</sub> ~ 40 HNO <sub>3</sub> 0,0008	3	430, 430
174	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 38,5	5,3	430, 435
255	Mexphalt 15 60 NaNO <sub>3</sub> 40 NaOH 0,036	12	400, 420
156	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 19,25 NaOH 19,25	13,3	320, 345
129	Mexphalt 15 61,5 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 25,3 NaOH 13,2	8	300, 340
141	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 26,1 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5,98 NaOH 3,81 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,04 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,93 Beizpaste <sup>a)</sup> 0,93 CrCl <sub>3</sub> 0,45 Tensid <sup>b)</sup> 0,19	7	330, 340

a) Edelstahlbeizpaste S (G.Collardin, Köln-Ehrenfeld), enthält PVC als Trägermaterial.

b) Arkopal N 130 ein Polyäthylenoxidaddukt der Farbwerke Hoechst AG

Tabelle 4.2.-9: (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]	pH-Wert der in Bitumen einge- rührten Lösung	Brenn- punkte [°C]
143	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 28,7 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3,6 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,57 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 1,22 CsNO <sub>3</sub> 0,84 ZrO <sub>2</sub> 0,76 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,58 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,38 MnO <sub>2</sub> 0,26 Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,19 Sr(OH) <sub>2</sub> 0,17 TeO <sub>2</sub> 0,15 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,12 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,02	7	355, 380
152	Mexphalt 15 61,5 NaNO <sub>3</sub> 21,2 NaOH 9,04 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5,4 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2,08 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,39 NH <sub>4</sub> Cl 0,15 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15	12,9	400, 410



Tabelle 4.2.-10 Brennpunkte von Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -Produkten mit anderen Zusätzen. (Gesamtsalzgehalt ca. 50 bzw. 60%).

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingemischten Lösung	Brennpunkte [°C]
238	Mexphalt 15 39,5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 29,6 $\text{NaNO}_3$ 29,6 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,99 $\text{NaOH}$ 0,46	7,5	340
V69	Ebano15 49,2 $\text{NaNO}_3$ 49,22 $\text{NaNO}_2$ 0,76 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 0,71 $\text{NaOH}$ 0,08	9	420
V41	Ebano15 50 $\text{NaNO}_3$ 41,3 $\text{NaNO}_2$ 0,4 Hakasino <sup>1)</sup> 0,5 Marlox FK 64 <sup>2)</sup> 0,3 Marlophen 0,3 812 <sup>2)</sup> Tegiloxan 0,2 350 <sup>3)</sup> Oxalsäure 2,3 Zitronensäure 0,7 $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$ <sup>4)</sup> 0,2 $\text{NaOH}$ 3,5	9	450

1) = Waschpulver

2) = Waschaktive Substanzen

3) = Antischaummittel

4) =  $\text{H}_4\text{Y}$  = Äthylendiamin-tetraessigsäure

5) = Reiniger

Tabelle 4.2.-10 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen einge- rührten Lösung	Brenn- punkte [°C]
V63	Ebano 15 46,4	8,8	430
	NaNO <sub>3</sub> 27,7		
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 17,56		
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3,62		
	NaOH 0,90		
	NaNO <sub>2</sub> 0,78		
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,73		
	Hakasino <sup>1)</sup> 0,55		
	Zitronen- säure 0,40		
	Marlox		
	FK 64 <sup>2)</sup> 0,26		
	Marlophen		
	812 <sup>2)</sup> 0,26		
	Tegiloxan		
	350 <sup>3)</sup> 0,18		
	Na <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> Y] 0,17		
	BaSO <sub>4</sub> 0,14		
	NaF 0,14		
	NaCl 0,09		
	ATA <sup>5</sup> 0,05		
	UBAX <sup>5</sup> 0,05		

Tabelle 4.2.-11 Brennpunkte von Bitumen B15/Oxalat-Produkten zum Teil mit anderen Zusätzen (Gesamtsalzgehalt ca. 40 bzw. 60%).

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
163	Mexphalt 15 61,5 Na <sub>2</sub> -Oxalat 38,5 NaOH 0,05	7	410, 430
137	Mexphalt 15 61,5 Na <sub>2</sub> -Oxalat 22,8 NaNO <sub>3</sub> 12,3 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,53 Beizpaste <sup>a)</sup> 1,53 NaOH 0,38 Tensid <sup>b)</sup> 0,31	7	380, 405
263	Mexphalt 15 39,8 Oxalsäure 23,8 NaOH 22,2 NaNO <sub>3</sub> 13,4 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,63 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,01 CrCl <sub>3</sub> 0,006	11,4	400, 420

a) Edelstahlbeizpaste S (G. Collardin, Köln-Ehrenfeld)

b) Arkopal N 130 ein Polyäthylenoxidaddukt der Farbwerke Hoechst AG

Tabelle 4.2.-12 Brennpunkte von Bitumen B15/Zitrat/  
Nitrat-Produkten (Gesamtsalzgehalt ca. 40, 50, 60%).

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen einge- rührten Lösung	Brenn- punkte [°C]
135	Mexphalt 15    61,5 Na <sub>3</sub> -Zitrat    21,9 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 10,44 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,82 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,63 Beizpaste <sup>a)</sup> 1,63 CrCl <sub>3</sub> 0,79 Tensid <sup>b)</sup> 0,33	3,1	<u>2 Brenn- bereiche!</u>  220, 230 <sup>c)</sup> 360, 370
157 <sup>d)</sup>	Mexphalt 15    61,5 Na <sub>3</sub> -Zitrat    21 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 10 NaOH    3,43 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,8 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,5 CrCl <sub>3</sub> 0,76	7	<u>2 Brenn- bereiche!</u>  230, 260 <sup>c)</sup> 360, 380

- a) Edelstahlbeize S(G.Collardin, Köln-Ehrenfeld)
- b) Arkopal N 130 ein Polyäthylenoxidaddukt der Farbwerke Hoechst AG
- c) Bei der Brennpunktbestimmung fingen diese Produkte schon bei 220°C - 230°C zu brennen an, verlöschten nach einiger Zeit von selbst und konnten erst wieder bei höheren Temperaturen  $\geq 360^{\circ}\text{C}$  in Brand gesetzt werden.
- d) Bei der Herstellung dieses Produktes wurde bei 180°C eine starke Rauchentwicklung beobachtet (s. Kapitel 3.1.3.6).

Tabelle 4.2.-12 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
262	Mexphalt 15 48,7 Zitronensäure(sicc.) 26,3 NaOH 17,4 NaNO <sub>3</sub> 6,2 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,14 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,23 CrCl <sub>3</sub> 0,11	11,9	<u>2 Brennbereiche!</u>  270, 280 400, 440
261	Mexphalt 15 40 NaNO <sub>3</sub> 55,2 Zitronensäure(sicc.) 2,8 NaOH 1,9 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,12 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,02 CrCl <sub>3</sub> 0,01	11,8	330, 380

Tabelle 4.2.-13 Brennpunkte von Bitumen B15/Zitrat-Produkte ohne Zusatz an Nitrat. (Gesamtgehalt ca. 40 bzw. 50%)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
279	Mexphalt 15 46,7 Na <sub>3</sub> -Zitrat (sicc.) 31,7 NaOH 8,97 NiSO <sub>4</sub> 1,06 CrCl <sub>3</sub> 0,53 FeCl <sub>3</sub> 11,09	10,6	450, 460

Tabelle 4.2.-13 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Salzlösung (bzw. Suspension)	Brennpunkt [°C]
257	Mexphalt 15 59,6 Na <sub>3</sub> -Zitrat (sicc.) 40,3 NaOH 0,06	11,6	440, 440

Tabelle 4.2.-14 Brennpunkte von Bitumen B15/Salz-Produkten mit Anteilen an MnO<sub>2</sub> bzw. KMnO<sub>4</sub> (Gesamtsalzgehalt 40%).

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
258 <sup>a)</sup>	Mexphalt 15 60 NaNO <sub>3</sub> 35,3 KMnO <sub>4</sub> 2,0 MnO <sub>2</sub> 2,0 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,30 NaOH 0,24 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,04 CrCl <sub>3</sub> 0,02	11,9	320, 340
259 <sup>b)</sup>	Mexphalt 15 60 NaNO <sub>3</sub> 35,4 MnO <sub>2</sub> 4 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,33 NaOH 0,23 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,04 CrCl <sub>3</sub> 0,02	11,6	360 (des ausge- tragenen An- teils)

a) Starke Härtung des Produktes. Erweichungspunkt (R u.K 119°C) Produkt zu zäh, nicht ausgießbar.

b) Entflammung des Produktes am Ende der Herstellung (s. Kapitel 3.1.3.-6)

Tabelle 4.2.-15 Brennpunkte von Bitumen B15/ $\text{NaNO}_2$ -Produkten (Gesamtsalzgehalt 60%)

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
249	Mexphalt 15 ca.40 $\text{NaNO}_3$ ca.45 $\text{NaNO}_2$ ca.15 NaOH ca.0,02	11,5	315, 320
251	Mexphalt 15 ca.40 $\text{NaNO}_2$ ca.60 NaOH ca.0,04	11,5	300, 350, 400

Tabelle 4.2.-16 Brennpunkte von Bitumen B15/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Produkten (Gesamtsalzgehalt ca. 40 bzw. 60%).

Produkt Nr.	Zusammensetzung [Gew. %]	pH-Wert der in Bitumen eingerührten Lösung	Brennpunkte [°C]
130	Mexphalt 15 61,5 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 25,2 NaOH 13,3	8	350, 360
252	Mexphalt 15 39,6 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 33,8 NaOH 24,2 $\text{NaNO}_3$ 2,4	12	360, 360
126	Mexphalt 15 61,5 NaOH 21 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 17,5	13,3 <sup>+</sup>	260, 275

<sup>+</sup> siehe Kapitel 3.1.3.3

#### 4.2.3.3 Zündpunkt (Entzündungstemperatur)

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

#### Zündpunkte von Bitumen/Salz-Produkten (60% Salz)

In die Untersuchungen wurden neben gemischtem Abfall aus Wiederaufarbeitung und Kernforschungszentren auch Produkte mit extremer Zusammensetzung (s. Tab. 4.2.-17) einbezogen. Die Produkte wurden im KfK in Mischbehältern hergestellt. Die thermischen Untersuchungen wurden vom Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe (ICT) Berghausen/Karlsruhe durchgeführt. (28)

#### Ergebnis:

Die Zündpunkte lagen bei den meisten Proben über  $400^{\circ}\text{C}$ . Einige Proben mit erhöhtem Anteil an Korrosionsprodukten und anderen Metalloxiden und mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zeigten Entzündungstemperaturen zwischen  $360^{\circ}\text{C}$  und  $380^{\circ}\text{C}$  (Tab. 4.2.-18).



Tabelle 4.2.-17 Zusammensetzung der Bitumenproben (Salzanteil 60 Gew.-%) zur Untersuchung der thermischen Stabilität

Probe-Nr.	pH-Wert der eingerührten Salzlösung	Zusammensetzung Gew.-%	
198 (233) <sup>+</sup>	5,3	40 Mexphalt 15	60 NaNO <sub>3</sub>
199 (234) <sup>+</sup>	2,9	40 Mexphalt 15	60 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
200 (235) <sup>+</sup>	7,0	40 Mexphalt 15	10,0 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		42,1 NaNO <sub>3</sub>	1,7 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		3,8 NaOH	0,8 CrCl <sub>2</sub>
		1,6 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
201 (236) <sup>+</sup>	8,0	40 Mexphalt 15	29,6 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		29,6 NaNO <sub>3</sub>	0,5 NaOH
		1,0 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
202 (237) <sup>+</sup>	8,0	40 Mexphalt 15	5,6 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		44,7 NaNO <sub>3</sub>	1,7 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
		2,4 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2 ZrO <sub>2</sub>
		1,3 CsNO <sub>3</sub>	0,6 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		0,9 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,3 Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		0,4 MnO <sub>2</sub>	
		0,3 Sr(OH) <sub>2</sub>	0,2 TeO <sub>2</sub>
		0,2 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,03 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
238	7,5	39,5 Mexphalt 15	0,99 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		29,6 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,40 NaOH
		29,6 NaNO <sub>3</sub>	
247	12,2	39,3 Mexphalt 15	0,98 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		58,8 NaNO <sub>3</sub>	0,82 NaOH
250	12,1	40 Mexphalt 15	1,0 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		59 NaNO <sub>3</sub>	0,7 NaOH
250 bestrahlt	12,1	analog 250, jedoch bestrahlt auf 1,5 · 10 <sup>8</sup> rad, Probe inaktiv <sup>++</sup>	
251	11,5	40 Mexphalt	0,04 NaOH
		60 NaNO <sub>2</sub>	
252	12,0	40 Mexphalt 15	24,2 NaOH
		33,8 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,4 NaNO <sub>3</sub>
261	11,8	40 Mexphalt 15	0,12 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		55,2 NaNO <sub>3</sub>	0,02 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		2,8 Zitronensäure	0,01 CrCl <sub>3</sub>
		1,9 NaOH	
262	11,9	48,7 Mexphalt 15	1,14 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		26,3 Zitronensäure	0,23 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		17,4 NaOH	0,11 CrCl <sub>3</sub>
		6,2 NaNO <sub>3</sub>	
264	11,6	39,9 Mexphalt 15	0,06 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		55,2 NaNO <sub>3</sub>	0,01 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		2,4 Oxalsäure	0,006 CrCl <sub>3</sub>
		2,4 NaOH	
265	11,2	50 Mexphalt 15	0,52 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		19,8 Oxalsäure	0,08 Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		18,0 NaOH	0,05 CrCl <sub>3</sub>
		11,6 NaNO <sub>3</sub>	
W 3	Salz trocken eingerührt	40 Ebano 15	60 NaNO <sub>3</sub> (mittl. Körngröße 30 μ)

<sup>+</sup>) Probe-Nr. in Klammern entsprechen Parallelversuchen.

<sup>++</sup>) mit 10 MeV-Elektronen

Tabelle 4.2.-18 Entzündungstemperaturen von Bitumen-Nitratmischungen

Probe-Nr.	Entzündungstemp. °C	anschließende weitere Erhitzung	Bemerkungen
198 (233)	> 400	nicht bestimmt	--
199 (234)	380	--	langsame Verbrennung
200 (235)	370	--	langsame Verbrennung
201 (236)	360	--	langsame Verbrennung
202 (237)	380	--	langsame Verbrennung
250 (unbestr.)	> 400	keine Entz. nach 15 min. bei 400°	ab 350° weiße Nebel
250 (bestr.)	> 400	keine Entz. nach 15 min. bei 410°	
251	> 400	keine Entz.nach 15 min.b.400° Entz. d.Parallelprobe nach 9 min. b. 420°	
252	> 400	Entz. n. 5 min. b. 403°	ab 340° weiße Nebel
261	> 400	Entz. n. 2 min. b. 410°	ab 320° weiße Nebel
262	> 400	k.Entz.n. 15 min. b. 410°	ab 320° weiße Nebel
264	> 400	Entz. n. 7 min. b. 410°	ab 350° weiße Nebel
265	> 400	k.Entz.n. 15 min. b. 410°	
W 3	> 400	Entz. n. 11 min. b. 420°	
Mexphalt 15	> 400	k.Entz.n. 15 min. b. 400°	

### Zündversuche mit Wasserstoff/Luft-Explosionen

Bei der Lagerung von Abfällen der oberen Mittelaktiv-Kategorie können Radiolysegase, insbesondere Wasserstoff entstehen. Obwohl in der Praxis die Bildung zündfähiger Gas/Luft-Gemische durch einfache Maßnahmen vermieden wird, wurden Bitumen-Produkte Zündtests unterzogen:

In 175 l-Einsatztrommeln abgefüllte Bitumen/Salz-Gemische mit etwa 48%  $\text{NaNO}_3$  wurden vor dem Zündversuch zunächst durch einen 15 m hohen Fall deformiert. Bei allen Fässern waren die Verschlussdeckel abgesprungen. Die so vorbehandelten 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.

#### 4.2.3.4 Brenneigenschaften

4.2.3.4.1 Bitumen (B15)/Salz-Produkte (40/60) mit hohem Gehalten an  $\text{NaNO}_3$  (kleine Probemengen) Abfallzusammensetzung typisch für WA und KFZ.

Bitumen/Salz-Produkte (5 g) mit der in Tab. 4.2.-17 angegebenen Zusammensetzung, entzündeten sich in der glühenden Stahlschale ( $700^\circ\text{C}$ ) nach ca. 1 - 5 sec., salzfreies Bitumen nach ca. 30 sec. Während salzfreies Bitumen ruhig und mit stark rußender Flamme abbrennt und einen relativ hohen Koksrückstand hinterläßt, brennen die Gemische lebhaft, gegen Ende bisweilen sogar heftig ab, und der Koksanteil im Rückstand ist gering. (28)

Bitumen (B15)/Salz-Produkte (1/1) aus Kernkraftwerken

Diese Produkte (s. Kapitel 2.2 und 3.1.4.2) brennen im Vergleich zu den stark nitrathaltigen Produkten aus WA und KFZ wegen des Fehlens von  $\text{NaNO}_3$  ruhig ab, ähnlich wie reines Bitumen.

4.2.3.4.2 Versuche mit großen Probemengen  
(Endlagerfässer)

Brenneigenschaften eines Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Produktes in einer Einsatztrommel <sup>(30)</sup>

Eine mit Deckel verschlossene 175 l-Einsatztrommel, gefüllt mit 211 kg eines im technischen Extruder-Verdampfer (ZDS-T120 W u. P) hergestellten Bitumen B15/ $\text{NaNO}_3$ -Gemisches mit 42 Gew.%  $\text{NaNO}_3$ . (87% des Füllvolumens der Einsatztrommel) wurde einem gut brennenden Ölfeuer ausgesetzt. Dazu wurde sie in eine Blechwanne (1 x 1 x 0,4 m) gestellt, die 50 l Heizöl EL und 2 kg Hobelspäne enthielt. Während des Abbrandversuchs wurde mittels eines Wölfle-Schreibers die Windrichtung und die Windgeschwindigkeit kontinuierlich gemessen.

Das Produkt brannte insgesamt 85 Minuten. In den ersten 10 Minuten war der Abbrand relativ ruhig, danach teilweise heftig, ohne daß die Verbrennung in eine Explosion überging.

Während der Verbrennung wurden etwa 27% des im Bitumen als  $\text{NaNO}_3$  fixierten Natriums (vermutlich als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Aerosol) in die Umgebung freigesetzt<sup>+</sup>.

Während des Abbrandes wurde der Boden der Einsatztrommel durch die Einwirkung der stark oxidierenden Nitratschmelze vollständig abgetrennt.

---

<sup>+</sup> Aus der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Flüchtigkeit kann nicht ohne weiteres auf die Flüchtigkeit einzelner Radionuklide bei Bitumenbränden geschlossen werden.

### Feuertests mit 175 l-Trommeln in Rollreifenfässern

Die in 200 l-Rollreifenfässern eingeschlossenen 175 l-Einsatztrommeln, gefüllt mit den Bitumenprodukten 1<sup>+</sup> und 2<sup>++</sup>) mit unterschiedlichem NaNO<sub>3</sub>-Gehalt wurden zur Feststellung der Brenneigenschaften in einer Blechwanne (1 x 1 x 0,4 m) 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<sub>3</sub>-Gehalt der Produkte abhängig.

Der Abbrand des Produktes 1 (17,6 Gew.% NaNO<sub>3</sub>) war zeitweise heftig. Das Produkt fing nach 10 Minuten zu brennen an. Nach Erlöschen des externen Feuers (nach 35') ließ die Pyrolysegasbildung nach (keine Flammen mehr um den Dichtungsring des Rollreifenfasses). Das Rollreifenfass und die innere 175 l-Einsatztrommel wurde bei dem Feuer nicht zerstört. Das Produkt hatte nur zum Teil reagiert. Die Gewichtsabnahme des Produktes betrug 3,5%.

Im Vergleich dazu reagierte das analog eingeschlossene Produkt 2 (42,4 Gew.% NaNO<sub>3</sub>) sehr heftig (starker Pyrolysegasgenerator!). Das Produkt begann nach 11' zu brennen. Nach dem Verlöschen des externen Feuers (nach 36') ging die heftige Reaktion innen weiter (gesamte Reaktionszeit etwa 100 Minuten).

---

+) Produkt 1: (Gesamt-Salz-Gehalt 46,5%) davon 17,6% NaNO<sub>3</sub>, 0,24% NaNO<sub>2</sub>, 1,6% Unlösliches, 27% Restsalze (vorwiegend Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, daneben Oxalate, Zitate, Tenside, Antischaummittel, EDTA-Salze).

++) Produkt 2: (Gesamt-Salz-Gehalt 47,6%) davon 42,4% NaNO<sub>3</sub>, 0,13% Unlösliches, 5,1% Restsalze (Oxalate, Zitate, Tenside, Antischaummittel, EDTA-Salze).

Der Deckel des Rollreifenfassess 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 nach 10 Minuten, vergleichsweise gering (schwacher Pyrolysegasgenerator). Es traten nur sehr kleine Flammen am Dichtungsring des Rollreifenfassess auf, die unmittelbar nach dem Erlöschen des externen Feuers (nach 32') ausgingen. Eine Beschädigung des Fassess wurde nicht festgestellt. Die Temperatur des flüssigen Bitumens in der Einsatztrommel unmittelbar nach dem Feuertest betrug 300°C. Die Gewichtsabnahme des Bitumens (B15) betrug 0,35%.

#### Feuertests mit 175 l-Trommeln in Betonbehältern

Der überwiegende Teil der im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellten und in 175 l-Einsatztrommeln abgefüllten radioaktiven Bitumenprodukte kommt unter Einschluß in Betonbehältern (Wandstärke ca. 20 cm) zur Endlagerung. Durch die Versuche sollte die Einwirkung eines externen Feuers 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.

Die Bitumenprodukte gerieten dabei nicht in Brand. Die Betonbehälter überstanden das Feuer ohne nennenswerte Beschädigung.

Im Inneren der Abschirmbehälter wurden nach 4 - 5 Stunden Temperaturen von maximal  $73^{\circ}\text{C}$  gemessen. 24 Stunden danach waren diese Temperaturen wieder auf die Umgebungstemperatur abgefallen. Diese Versuche haben den wirksamen Schutz der eingeschlossenen Produkte gegen die Einwirkung vom äußeren Feuern durch die Betonabschirmung demonstriert.

### Löschversuche

Zur Abrundung der Abbrandversuche wurden einige Lösversuche durchgeführt.<sup>(31)</sup> Dazu wurden 87 kg eines Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemisches (42%  $\text{NaNO}_3$ ) in eine 175 l-Einsatztrommel eingeschlossen und in eine Blechwanne gestellt, in die 50 l leichtes Heizöl und 2 kg Sägespäne gefüllt waren.

Nach Inbrandsetzung des Öls wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- 2 Minuten: Der Deckel der Einsatztrommel fliegt ab.
- 4 Minuten: Der Inhalt des Fasses brennt deutlich sichtbar.
- 8 Minuten: Bis jetzt normaler Bitumenbrand
- 9 Minuten: Die Flamme wird heller.
- 15 Minuten: Beginn der Lösversuche.

Zuerst wurden 72 kg  $\text{CO}_2$  innerhalb von 3 Minuten versprüht. 1,5 Minuten nach Beginn der Brandbekämpfung war das Feuer gelöscht. 1 Minute nach Ende der Brandbekämpfung mit  $\text{CO}_2$  gab es wieder leichte Rauchentwicklung im Faß. Das Produkt im Faßinnern brannte noch (ca. 1 cm hohe Flamme). Daraufhin wurden zusätzlich noch 6 kg  $\text{CO}_2$  direkt in die Einsatztrommel versprüht. Da Feuer erlosch nun vollständig.

Weitere Lösversuche wurden mit Löschpulver bzw. Schaum durchgeführt. Unter Berücksichtigung aller Aspekte (einschließlich der Ausbreitung der Bodenkontamination in der unmittelbaren Umgebung durch das Löschmittel ist von den untersuchten Mitteln  $\text{CO}_2$  am besten geeignet.

Die Versuche haben auch gezeigt, daß die Kühlung durch das Löschmittel wichtig für die Brandbekämpfung ist.

#### 4.2.3.5 Detonationstests

Im Rahmen der von ITC durchgeführten Untersuchungen über die thermische und mechanische Empfindlichkeit von Bitumen/Sauerstoffsalz-Gemischen, wurden auch Detonationstests durchgeführt.

Die detonative Belastung der Bitumen/Salz-Gemische (40/60) mit hohem Gehalt an  $\text{NaNO}_3$  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. (28)

#### 4.2.4 Strahlenbeständigkeit

Verschiedene Bitumensorten und Bitumen/Salz-Produkte wurden von außen mit 10 MeV-Elektronen bzw.  $\gamma$ -Strahlen bestrahlt. Interne Bestrahlungsversuche von Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen mit inkorporierten  $\alpha$ -Emittern werden in Zusammenarbeit mit Eurochemic/Mol durchgeführt. Zur externen Bestrahlung von Bitumen und Bitumen/Salz-Gemischen standen zwei Strahlenquellen zur Verfügung.

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



#### 4.2.4.1 Änderung mechanischer Eigenschaften durch Bestrahlung

Verschiedene Bitumensorten und Bitumen/Salz-Produkte (8/5)<sup>+</sup> wurden mit Elektronen von 10 MeV (in Luft) bis zu einer integralen Dosis von 500 Mrad bestrahlt und die Änderung der Härte und Dichte sowie die Bildung von Gasblasen in der Bitumenmatrix in Abhängigkeit von der Dosis verfolgt.<sup>(32)</sup>

Die Strahlung wurde von einem Elektronenlinearbeschleuniger Varian V 7703 erzeugt. Die Bitumenproben hatten die Form von Scheiben mit 4,5 cm Durchmesser und 1 bis 1,4 cm Höhe.

Bei jedem Durchgang wurden in den Proben  $2 \cdot 10^4$  rad absorbiert. Nach 200 Durchgängen (etwa 30 Minuten Bestrahlung) hatten sich die Proben auf etwa 40° C erwärmt. Um eine höhere Erwärmung zu vermeiden, wurden nach dieser Bestrahlungszeit jeweils Pausen von einer halben Stunde eingelegt.

#### Ergebnisse:

Unter den Versuchsbedingungen wurde erst oberhalb von 100 Mrad<sup>++</sup> eine deutliche Änderung der Erweichungspunkte und damit eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften der Produkte beobachtet. (Abb. 4.2.-22)

---

<sup>+</sup> 8 Gewichtsteile Bitumen und 5 Gewichtsteile Salz

<sup>++</sup> Die absorbierte integrale Strahlendosis beträgt zum Beispiel für Bitumenprodukte mit einer spez.  $\beta/\gamma$ -Aktivität von 1 Ci/l (reine Spaltprodukte, 2a alt) nach 200 Jahren rund 90 Mrad. Nach dieser Zeit hat sich die integrale Dosis asymptotisch dem Maximalwert genähert.

### Erniedrigung der Dichte

Die Dichten der auf hohe Dosen (500 Mrad) mit 10 MeV-Elektronen bestrahlten Bitumenproben sind in Tab.4.2-19 den Dichten der unbestrahlten Bitumenproben gegenübergestellt.

Das Dichteverhältnis bzw. die daraus berechnete Porositätsänderung ist ein Maß für die Aufblähung der auf hohe Dosen (500 Mrad) mit 10 MeV-Elektronen bestrahlten Produkte.

Danach beträgt z.B. die Aufblähung der auf 500 Mrad bestrahlten Bitumen B15/Salz-Gemische (8/5) 23 - 24 Vol.%, in einem Fall 43 Vol.%.<sup>+</sup>

Wie aus der Abbildung 4.2.-22 und Tabelle 4.2.-19 entnommen werden kann, zeigt das bestrahlte Mexphalt 15/Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Produkt stets ein anderes Verhalten wie die anderen Produkte (größere Härtung und Porositätsänderung). Untersuchungen des unbestrahlten Produktes haben ergeben, daß dieses Produkt noch etwa 8 Gew.%H<sub>2</sub>O (als Kristallwasser) enthielt. Möglicherweise ist die Anwesenheit von Wasser in der Probe für die größere Strahlenempfindlichkeit mit verantwortlich.

Die Aufblähung der Proben ist neben dem Oberflächen / Volumen-Verhältnis vom Verhältnis der Bildungs- und Permeationsrate der Radiolysegase in den Produkten abhängig. Da die differentielle Radiolysegasbildung der Dosisleistung direkt proportional ist, muß bei den Bestrahlungsexperimenten der Einfluß der Dosisleistung auf das Ergebnis (Aufblähung) berücksichtigt werden.

---

<sup>+</sup>Eine direkte Übertragbarkeit dieser mit kleinen Proben ermittelten Werte auf große Probemengen (Endlagerungseinheiten) ist nicht möglich. (Dosisleistung, Zeit- und Geometrieabhängigkeit).

Beim vorliegenden Experiment war die Dosisleistung gegenüber der in der Praxis zu erwartenden Dosisleistung enorm erhöht (Faktor  $\geq 10^4$ ). Die Ergebnisse der Versuche sind daher trotz des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der untersuchten Proben wegen der überhöhten Dosisleistung im Vergleich mit der Praxis als zu pessimistisch zu bewerten.

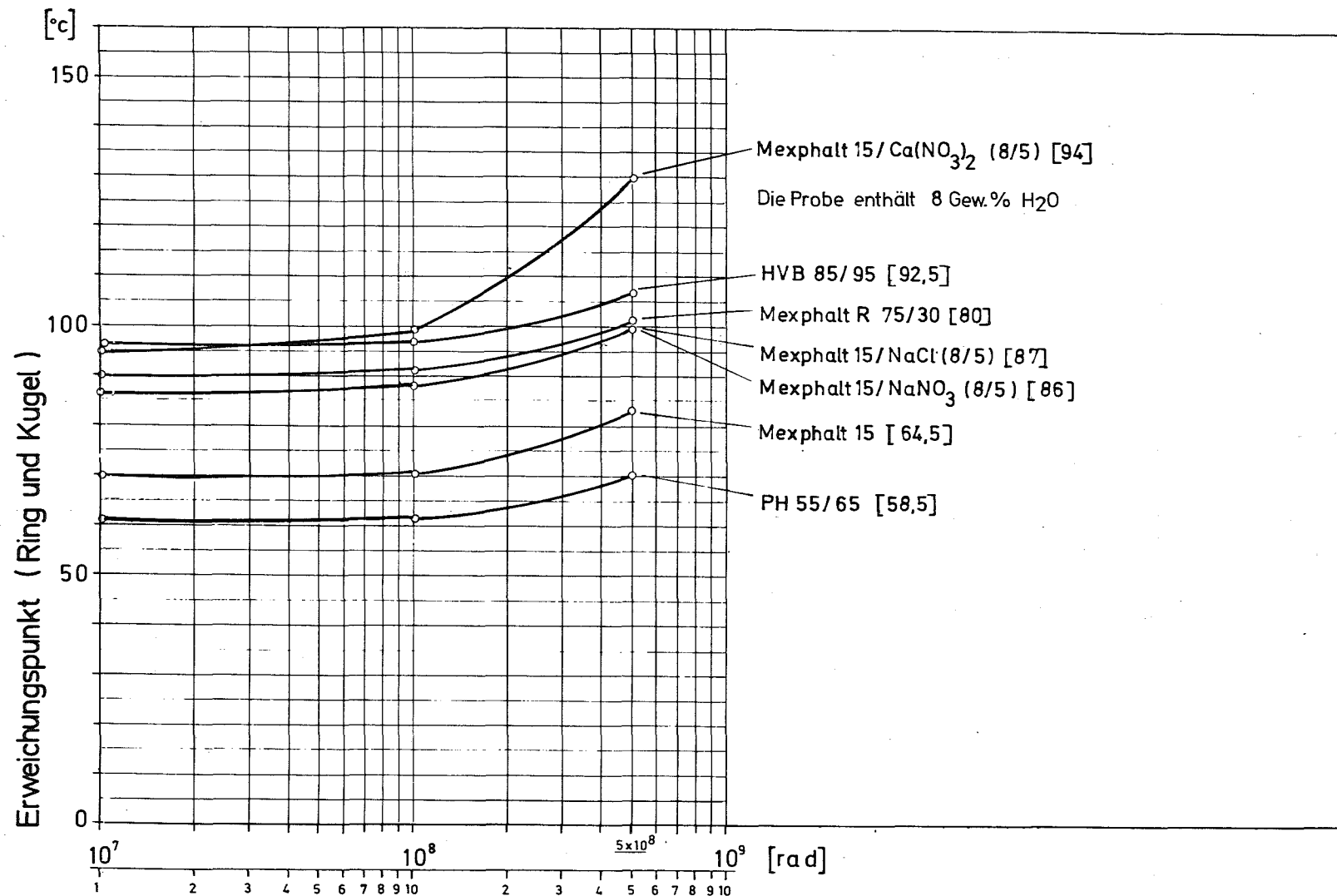


Abb.4.2.-22

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

Tabelle 4.2.-19 Dichte von Bitumenproben vor und nach der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf hohe Dosen (500 Mrad)

Probe	Dichte		Dichtever- hältnis Originalpro- be/bestrahlte Probe	Porositäts- änderung $\Delta \epsilon$ <sup>+</sup>
	vor Bestrahlung	nach		
PH 55/65	1,070	1,057	1,01	0,012
Mexphalt 15	1,04	0,935	1,11	0,101
Mexphalt R 75/30	1,01	0,888	1,14	0,121
HVB 85/95	1,034	0,842	1,23	0,186
Mexphalt 15 -NaNO <sub>3</sub> (8/5)	1,29	1,045	1,23	0,190
Mexphalt 15 -NaCl (8/5)	1,25	1,005	1,24	0,196
Mexphalt 15 -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (8/5) (mit 8 Gew.%H <sub>2</sub> O)	1,29	0,902	1,43	0,300

<sup>+</sup> Die Porositätsänderung  $\Delta \epsilon$  ist definiert:

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

Untersuchung der Strahlenbeständigkeit eines im großen Extruder hergestellten Bitumen B15/NaNO<sub>3</sub>-Gemisches

Im großen Extruder-Verdampfer (ZDS-T120-W u. P) wurde unter praxiskonformen Bedingungen eine größere Menge eines inaktiven Bitumen/Salz-Gemisches mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

57,2% Ebanon 15,      42% NaNO<sub>3</sub>, 0,75% H<sub>2</sub>O  
0,05% NaOH            (ρ= 1,387 g.cm<sup>-3</sup>, Teilchengröße  
der inkorporierten Salze 10-30μ).

Die Strahlenbeständigkeit dieses Produktes ("Z-Produkt") wurde untersucht. (33)

Dichteerniedrigung und Porositätsänderung<sup>+</sup>

Das Produkt der oben genannten Zusammensetzung wurde in dünne Aluminiumschalen zu Tafeln (Grundfläche 185 x 125 mm, Höhe 10 bis 15 mm) ausgegossen und mit 10 MeV-Elektronen aus einem Linearbeschleuniger auf 10, 50, 100 und 500 Mrad bestrahlt und die Dichte der bestrahlten Proben gemessen (Tabelle 4.2.-20). Aus den Dichten der bestrahlten und der nichtbestrahlten Proben wurde die Porositätsänderung Δε der bestrahlten Proben in Abhängigkeit von der absorbierten Strahlendosis berechnet.

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% (Abb. 4.2.-23). Durch die Bildung von Gasblasen in der Bitumenmatrix während der Bestrahlung entstand bei hohen Dosen eine Struktur ähnlich eines Hartschaumes. Um diese sichtbar zu machen, wurden die

---

<sup>+</sup>s. Anmerkung <sup>+</sup> auf Seite 121

bestrahlten Bitumenproben senkrecht zur Grunfläche zerbrochen und die Bruchflächen photographiert (Abb. 4.2.-24 bis 4.2.-27).

#### 4.2.4.2 Änderung von Auslaugung und thermischer Beständigkeit durch Bestrahlung

##### Auslaugverhalten von bestrahlten Bitumen/Salz-Gemischen

Nach Experimenten, die in Belgien und in den USA durchgeführt wurden, zeigten Bitumenprodukte 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. (34)

Im Gegensatz dazu wurden bei Versuchen in der USSR eine Erniedrigung der Auslaugbeständigkeit der Produkte nach Bestrahlung festgestellt. Danach wird für einen Block mit  $10^3 \text{ Ci/m}^3$  nach einer Zeit von über 50 Jahren (integrale Dosis schätzungsweise 60 Mrad) eine Erhöhung der Auslaugraten um den Faktor 5 - 10 angenommen. (35)

##### Thermische Beständigkeit bestrahlter Bitumen/Salz-Gemische

Zur Testung der thermischen Stabilität bestrahlter Produkte wurde ein Bitumen/Salz-Gemisch der Zusammensetzung (40% Mexphalt 15, 58%  $\text{NaNO}_3$ , 1%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 0,7% NaOH) mit 10 MeV-Elektronen auf 150 Mrad bestrahlt. Eine Erniedrigung der Entzündungstemperatur ( $> 400^\circ\text{C}$ ) konnte nicht festgestellt werden. (28)

Ebenso wurde reines Bitumen (Mexphalt 15) und ein Bitumen  $\text{B15/NaNO}_3$ -Produkt (8/5) mit 10 MeV-Elektronen auf 10, 100 und 500 Mrad bestrahlt und die Brennpunkte gemessen und mit denen der unbestrahlten Produkte verglichen. Dabei konnte ebenfalls keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. (Tabelle 4.2.-21).

Tabelle 4.2.-20 Änderungen der Dichte eines im Extruder hergestellten Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Produktes (42%  $\text{NaNO}_3$ ) während der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen<sup>+</sup> als Funktion der absorbierten Strahlendosis.

Dosis (Mrad)	Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	
	gemessene Werte	Mittelwerte
0	1,3865    1,3871	1,3868
10	1,3772    1,3798	1,3785
50	1,1900    1,1903	1,1902
100	1,0777    1,0900	1,0839
500	0,8739    0,9853 <sup>++</sup> 1,0314    1,0385 1,0516    1,0726 1,0747    1,0819	1,0262

<sup>+</sup> Beschleuniger Varian V 7703, Pulsfolge 170 Hz, Scanfrequenz 10 Hz, Impulsdauer 5  $\mu\text{s}$ , Impulsamplitude 160 mA, Bandgeschwindigkeit 35 cm/s. Durch Einlegung von Bestrahlungspausen wurde sicher gestellt, daß sich die Proben nicht über 40<sup>o</sup> C erwärmten.

<sup>++</sup> Das bestrahlte Produkt war sehr inhomogen.



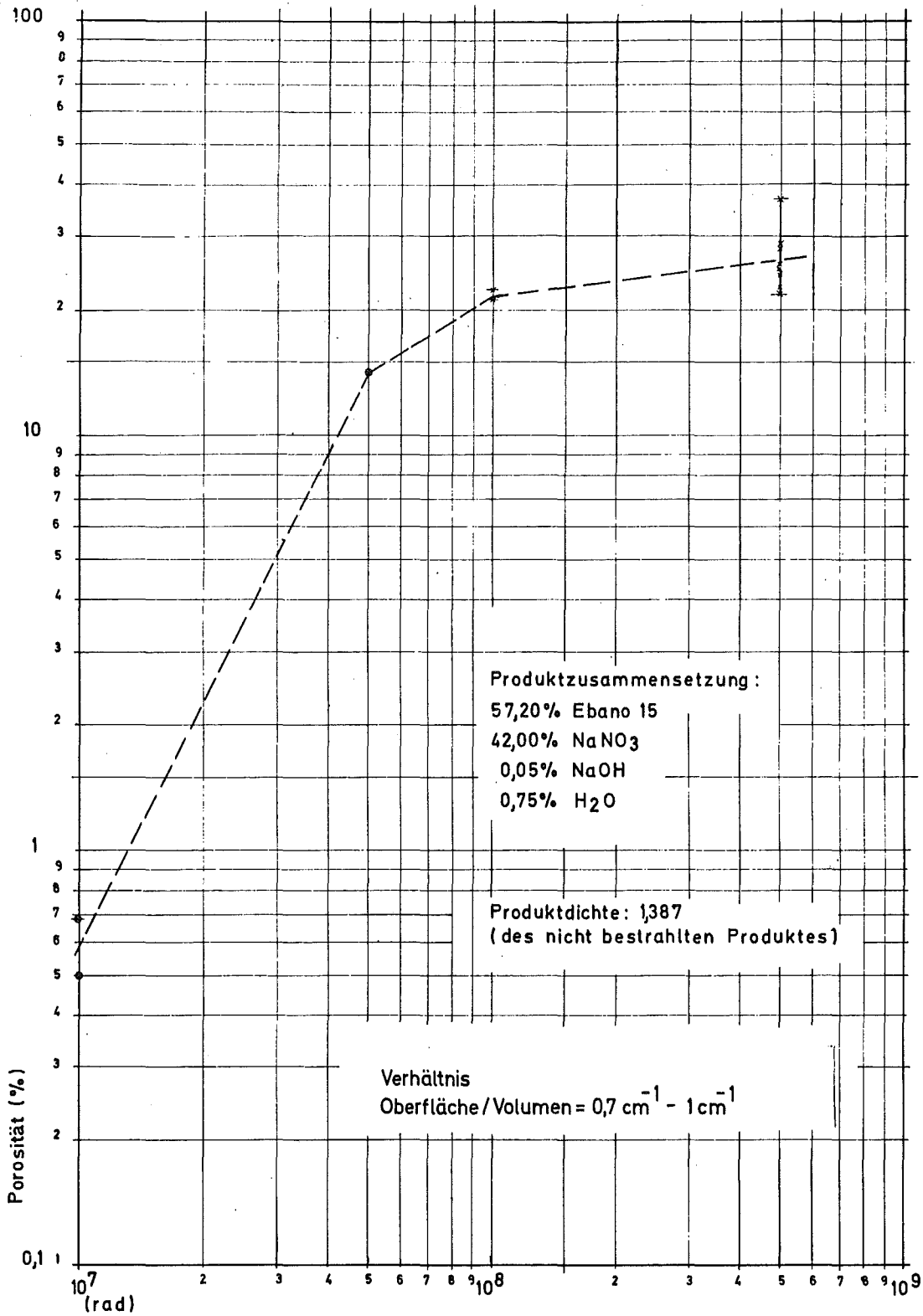


Abb. 4.2.-23

Porosität als Funktion der absorbierten Dosis  
bei Bestrahlung eines Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-  
Gemisches mit 10MeV-Elektronen.

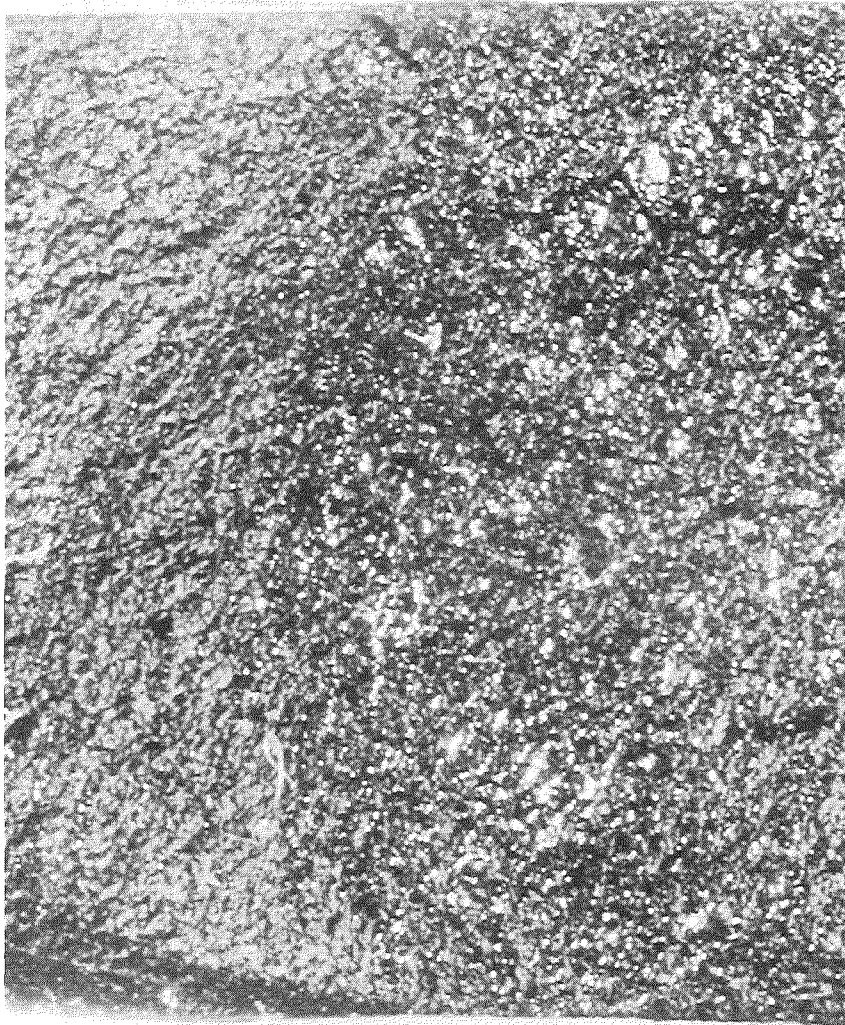


Abb. 4.2.-24:

Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf  
10 Mrad bestrahlt  
(Bruchfläche, 10-fache Vergrößerung)

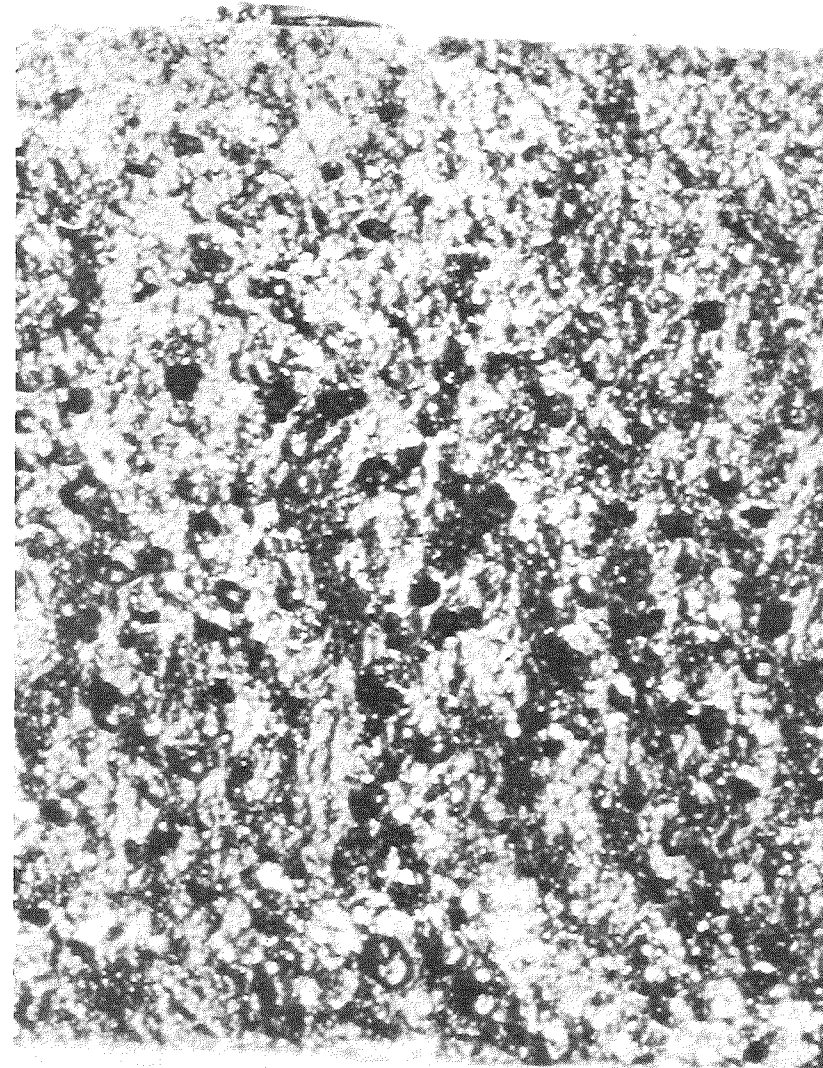


Abb. 4.2.-25:

Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 50 Mrad  
bestrahlt.  
(Bruchfläche, 10-fache Vergrößerung)

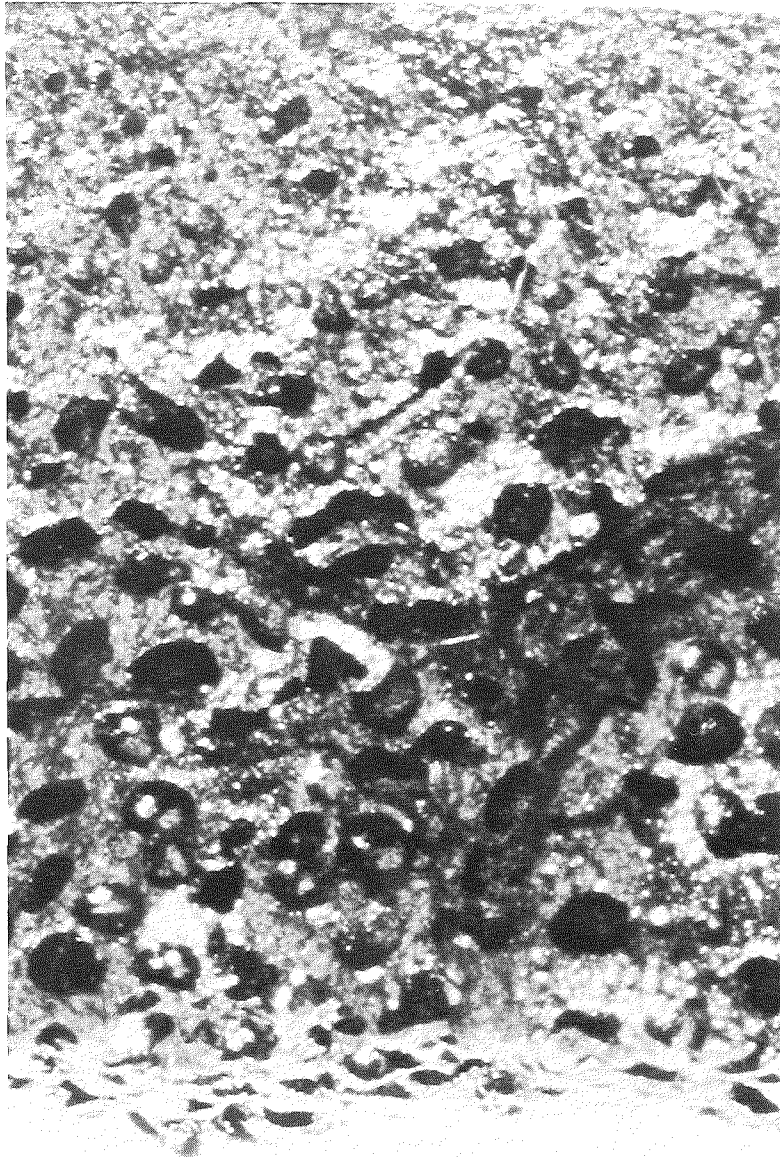


Abb. 4.2.-26:

Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 100 Mrad bestrahlt.  
(Bruchfläche, 10-fache Vergrößerung)

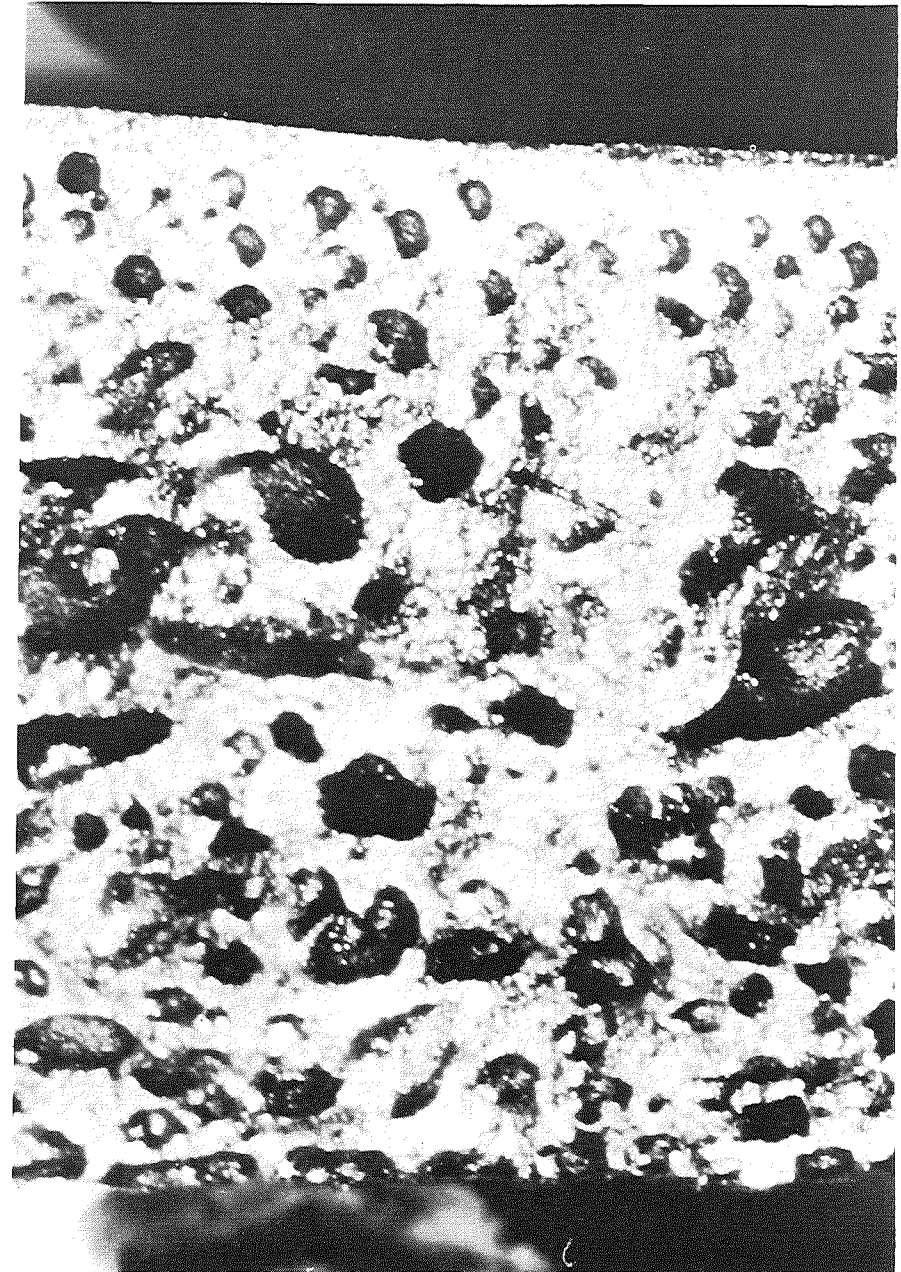


Abb. 4.2.-27:

Z-Produkt mit 10 MeV-Elektronen auf 500 Mrad bestrahlt.  
(Bruchfläche 10-fache Vergrößerung)

Tabelle 4.2.-21 Brennpunkte von Bitumen B15 und einem Bitumenprodukt nach Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen als Funktion der Dosis.

Probe \ Dosis Mrad	0	10	100	500
	Mexphalt 15	420°C 440°C	430°C 445°C	440°C 455°C
Mexphalt 15/ NaNO <sub>3</sub> (8/5)	430°C 435°C	415°C 415°C	450°C 440°C	410°C 405°C

#### 4.2.4.3 Radiolysegasbildung

##### Radiolytische Beständigkeit eines im großen Extruder hergestellten Bitumen B15/NaNO<sub>3</sub>-Gemisches

Um die Bildung von Radiolysegasen als Funktion der Dosis zu untersuchen, wurden jeweils 10 g eines im großen Extruder hergestellten Produktes der Zusammensetzung:

57,2% Ebanox 15, 42% NaNO<sub>3</sub>, 0,75% H<sub>2</sub>O, 0,05% NaOH ("Z-Produkt") in Glasampullen (ca. 60 ml Inhalt) unter 300 Torr Luft oder 300 Torr Argon eingeschlossen und mit 10 MeV-Elektronen im Linearbeschleuniger<sup>+</sup> oder mit  $\gamma$ -Strahlen im Brennelementlagerbecken des FR 2 des KFK<sup>++</sup> bis auf 100 Mrad bestrahlt.<sup>(36)</sup>

Nach der Bestrahlung wurde das Gasvolumen in den Ampullen mit Hilfe einer Toepler-Pumpe gemessen. Die Zusammensetzung der in den Ampullen nach der Bestrahlung befindlichen Gase wurde gaschromatographisch ermittelt.

---

<sup>+</sup>s.S. 127

<sup>++</sup>mittlere  $\gamma$ -Dosisleistung 10<sup>5</sup> R/h

Nichtbestrahlte Proben (Blindwerte) wurden analog untersucht und bei der Auswertung der Bestrahlungsversuche berücksichtigt.

#### 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,  $25^\circ\text{C}$ )
- Wasserstoffausbeute und Dosis waren innerhalb des untersuchten Bereiches von (10 bis 100 Mrad) linear.

Diese Werte sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur.<sup>(37) (38) (39) (40)</sup>

Als zusätzliches Ergebnis zeigte sich bei den in Glasampullen unter 300 Torr Luft eingeschlossenen Proben (auch bei nichtbestrahlten), daß das Volumenverhältnis  $N_2/O_2$  im Vergleich zur Luft deutlich erhöht war. Das läßt den Schluß zu, daß vom Bitumen durch Chemiesorption Sauerstoff aufgenommen wird. Dieser Effekt dürfte auch die von W. Fischer und W. Körner<sup>(41)</sup> bei der Bestrahlung von Bitumen/ $NaNO_3$ -Gemischen in Luft gemachte Beobachtung erklären, daß am Anfang der Bestrahlung eine Verringerung des Gasvolumens auftritt.

#### 4.2.4.4 Strahlenbeständigkeit von Bitumenprodukten in Abhängigkeit von der Bitumensorte und der Abfallsammensetzung

Die Versuche wurden durchgeführt, weil die Strahlenstabilität von geblasenen Bitumen in zwei Berichten aus Frankreich günstiger beurteilt wird als die von destillierten Bitumen.<sup>(43) (44)</sup>

Bei den Bestrahlungsversuchen wurden reine Bitumina (Mexphalt 15 = destilliertes Bitumen aus Deutschland und Mexphalt R 90/40 = geblasenes Bitumen aus Frankreich) und Gemische davon mit  $NaNO_3$  (50 Gew.%) verwendet.<sup>(42)</sup> Die Gemische wurden durch Einrühren von gemahlener  $NaNO_3$

(techn., Korn 0,05 - 0,08 mm) in heißes Bitumen bei 150° C hergestellt. Die Proben wurden dann in dünnen Aluminiumschalen zu Tafeln (125 x 185 x 15 mm) ausgegossen und mit 10 MeV-Elektronen aus einem Linearbeschleuniger auf insgesamt 500 Mrad bestrahlt. (Nach jeweils 200 Durchgängen = 4 Mrad (ca. 1/2 h) wurden Bestrahlungspausen (1/2 h) eingelegt, damit sich die Proben nicht über 40° C erwärmten).

#### Porositätsänderungen

Die Tabelle 4.2.-22 zeigt, daß alle Bitumenproben bei der Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf hohe Dosen (500 Mrad) eine deutliche Aufblähung erfahren haben. Bei den reinen Bitumina ist die Porositätsänderung von Mexphalt R 90/40 deutlich größer als die von Mexphalt 15. Bei den entsprechenden Bitumen/ $\text{NaNO}_3$ -Gemischen (1/1) konnten keine größeren Unterschiede festgestellt werden.

#### Erhöhung der Erweichungspunkte

Aus Tabelle 4.2.-23 ist zu ersehen, daß Mexphalt R 90/40 und das entsprechende Gemisch mit  $\text{NaNO}_3$  bei Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf 500 Mrad mehr gehärtet wird als Mexphalt 15 bzw. das Gemisch  $\text{NaNO}_3$ /Mexphalt 15 (1/1). Auffallend ist der relativ hohe Anstieg des Erweichungspunktes von Mexphalt R 90/40 allein durch mehrstündiges Erwärmen bei 150° C.

#### Radiolytische Beständigkeit

Die Bildung von Radiolysegasen bei der Bestrahlung von Bitumen (Mexphalt R 90/40 bzw. Mexphalt 15) und deren Gemische mit  $\text{NaNO}_3$  (1/1) mit 10 MeV-Elektronen wurde ebenfalls gemessen. Für die Versuche wurden je 10 g Bitumen oder Bitumen- $\text{NaNO}_3$ -Gemische in Glasampullen (ca. 60 ml Inhalt) unter 300 Torr Argon eingeschmolzen und mit 10 MeV-Elektronen auf 100 Mrad bestrahlt. Um auch

die in der Bitumenmatrix nach der Bestrahlung vorhandenen Radiolysegase freizusetzen, wurden die Proben vor der Gasanalyse<sup>+</sup> im Trockenschrank (2 h bei 150° C) erwärmt. Die nichtbestrahlten Proben (Blindproben) wurden ebenso behandelt. Wie in Tabelle 4.2.-24 gezeigt, ist der Hauptbestandteil der Radiolysegase erwartungsgemäß Wasserstoff.

#### Ergebnisse:

- Aus der Tabelle 4.2.-24 folgt, daß die bei der 10 MeV-Elektronenbestrahlung der Bitumina und der entsprechenden Gemische mit NaNO<sub>3</sub> (1/1) gefundene Wasserstoffbildungsrate bei geblasenem Bitumen etwas größer ist, als beim destillierten Bitumen.
- Bei externer Bestrahlung von Bitumen (Mexphalt R 90/40 bzw. Mexphalt 15) und deren Gemischen mit NaNO<sub>3</sub> (1/1) mit 10 MeV-Elektronen konnte für geblasenes Bitumen somit keine größere Strahlenbeständigkeit festgestellt werden als bei destilliertem Bitumen.

#### Abfallkonzentrate mit hohen Anteilen an Boraten, bzw. Detergentien

Bitumen B15/Salz-Gemische (1/1) mit hohen Gehalten an Natriumborat bzw. Detergentien<sup>++</sup> wurden mit  $\gamma$ -Strahlen bzw. 10 MeV-Elektronen auf eine integrale Dosis von 80 Mrad bestrahlt. Die Porositätsänderungen lagen im Bereich 1 - 4%. <sup>(7)</sup> Diese Werte liegen deutlich niedriger als die Vergleichswerte, die bei der Bestrahlung eines Bitumen (B15)/NaNO<sub>3</sub>-Gemisches (42% NaNO<sub>3</sub>) mit 10 MeV-Elektronen auf die gleiche Dosis gefunden wurden (ca. 18% Porositätsänderung)

---

<sup>+</sup>Für die massenspektrometrische Analyse danken wir Herrn M. Durm vom Institut für Kernchemie der Universität Marburg.

<sup>++</sup>s. Kapitel 3.1.4.2

Tabelle 4.2.-22: Dichte von bestrahlten und nichtbestrahlten Bitumenproben  
(10 MeV-Elektronen, D = 500 Mrad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Dichte der nicht- bestrahlten Probe $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte der be- strahlten Probe $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Porositäts- änderung $\Delta \epsilon$
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150°C wärmebehandelt	1,002	0,632	0,37
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150°C wärmebehandelt	0,971	0,744	0,23
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150°C wärmebehandelt	1,042	0,958	0,08
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150°C wärmebehandelt	1,04	0,921	0,11
272	50 Gew.-% Mexphalt 15, 50 Gew.-% NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150°C wärme- behandelt.	1,253	0,849	0,32
273	50 Gew.-% Mexphalt R 90/40, 50 Gew.-% NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150°C wärme- behandelt.	1.320	0,964	0,27



Tabelle 4.2.-23 Erweichungspunkte von bestrahlten und nichtbestrahlten Bitumen und Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemischen (10 MeV-Elektronen, D = 500 Mrad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Erweichungspunkt der nichtbestrahlten Probe (Ru.k) [°C]	Erweichungspunkt der bestrahlten Probe (Ru.k) [°C]
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	90	117
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	117	155
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	77	83
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	79	89
272	50 Gew.0/0 Mexphalt 15, 50 Gew.0/0 NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	101	108
273	50 Gew.0/0 Mexphalt R 90/40, 50 Gew.0/0 NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	113	159

Tabelle 4.2.-24 Wasserstoffbildung bei der Bestrahlung von Bitumen bzw. Bitumen-NaNO<sub>3</sub>-Gemischen mit 10 MeV-Elektronen (300 Torr Argon, D = 100 Mrad)

Probe-Nr.	Zusammensetzung	Wasserstoffbildung [cm <sup>3</sup> /g]	
267	Mexphalt R 90/40, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,7 ,	0,73
268	Mexphalt R 90/40, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	0,64 ,	0,60
269	Mexphalt 15, 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,56 ,	0,55
270	Mexphalt 15, 5 Stunden bei 150° C wärmebehandelt.	0,50 ,	0,48
272	50 Gew.O/O Mexphalt 15, 50 Gew.O/O NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,24 ,	0,24
273	50 Gew.O/O Mexphalt R 90/40, 50 Gew.O/O NaNO <sub>3</sub> , 45 Minuten bei 150° C wärmebehandelt.	0,33 ,	0,32

## Ionenaustauscher

Für ein in Bitumen (B15) eingebundenes Li- und boratbeladenes Kugelharz (40% Kugelharz, 50% Bitumen, 10% Restwasser) wurde nach Bestrahlung auf 80 Mrad unter analogen Bestrahlungsbedingungen eine Porositätsänderung von 1 - 4% festgestellt.<sup>(45)</sup> Als Hauptanteil der Radiolysegase des mit  $\gamma$ -Strahlen in Argonatmosphäre (300 Torr) bestrahlten Produktes wurde Wasserstoff gefunden:  $0,32 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 80 \text{ Mrad}$  (760 Torr,  $25^\circ \text{ C}$ ). Zum Vergleich wurde auch ein nicht fixiertes, auf einen Restwassergehalt von 24% vorgetrocknetes Li- boratbeladenes Kugelharz mit  $\gamma$ -Strahlen unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Dabei wurde eine  $\text{H}_2$ -Bildungsrate von  $0,11 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 80 \text{ Mrad}$  (760 Torr,  $25^\circ \text{ C}$ ) gemessen.<sup>(46)</sup>

## 5. Betriebserfahrungen

### 5.1 Betriebserfahrungen mit der Bituminierungsanlage im KFK von April 1972 bis September 1974<sup>(47)</sup>

Im April 1972 wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe die Bituminierungsanlage aktiv in Betrieb genommen. Das Kernstück der Anlage ist ein Zweiwellen-Schnecken-Extruder der Firma Werner und Pfleiderer, in dem Verdampferkonzentrat und heißes Bitumen innig miteinander vermischt werden. Dabei wird das im Konzentrat enthaltene Wasser praktisch vollständig ausgetrieben. Das Schema der Anlage zeigt Abbildung 5.1.-1.

Es handelt sich hierbei um eine Prototypanlage, mit der alle Konzentrate der im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) und bei der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) angefallenen schwach- und mittelradioaktiven wässrigen Abfälle verarbeitet wurden. Mit ihr wurde der Nachweis erbracht, daß eine solche Anlage geeignet ist,

---

ein Forschungszentrum und eine Wiederaufarbeitungsanlage im Hinblick auf wässrige LAW/MAW-Abfälle zu entsorgen.

#### Verfahrensablauf:

Aus einem Lagertank, der ständig auf 140° C gehalten wird, wird das Bitumen durch eine Schraubenspindelpumpe dem Einlaßteil des dampfbeheizten Extruders zugeführt. Das Verdampferkonzentrat wird aus den Lagerbehältern in einen Vorlagebehälter überführt, dort auf den richtigen pH-Wert eingestellt und dann als zweite Komponente dem Extruder zugeführt. Das beim Einrühren des Konzentrates in das Bitumen ausgedampfte Wasser wird in 5 Kondensoren niedergeschlagen und über ein Teerfilter dem Destillat-Sammeltank zugeführt.

Das Bitumen/Salz-Gemisch tritt in einer abgeschirmten Kabine aus dem Extruder aus und wird in 175 l Blechtrommeln abgefüllt. Diese Blechtrommeln werden nach ausreichender Abkühlzeit (ca. 24 h) an das Zwischenlager des KFK abgegeben.

#### Hergestellte Produkte:

In der Zeit von April 1972 bis September 1974<sup>+</sup> wurden auf diese Weise 1210 Blechtrommeln abgefüllt. Die Dosisleistung an der Oberfläche der Fässer lag dabei im Bereich zwischen 0,01 und 200 R/h. Über die Anzahl der Fässer in den verschiedenen Dosisleistungskategorien gibt Tabelle 5.1.-1 Auskunft.

---

<sup>+</sup>) Ab Oktober 1974 wurde die Anlage von der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe weiterbetrieben. Über die Betriebserfahrungen ab diesem Zeitpunkt wird ein separater Bericht herausgegeben.

Tabelle 5.1.-1 Dosisleistungsverteilung der Bitumenprodukte

Dosisleistung [R/h]	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-140	140-160	160-180	180-200
Anzahl der Fässer [Stck.]	674	321	103	46	15	12	24	9	4	2
Anteil [%]	56	25,6	8,5	3,8	1,2	1	2	0,7	0,3	0,15

Die Tabelle 5.1.-2 zeigt zum Vergleich die Verteilung der spezifischen  $\beta/\gamma$ -Aktivität der hergestellten Bitumenprodukte.

Tabelle 5.1.-2 Spezifische  $\beta/\gamma$ -Aktivität der in der Betriebsanlage hergestellten Bitumenprodukte.

(Mittelwerte: 0,1 Ci/l  $\beta/\gamma$ -Aktivität,  $4 \cdot 10^{-3}$  Ci/l  $\alpha$ -Aktivität)

Jahr	spez. $\beta/\gamma$ -Aktivitätsbereich in Ci/l Bitumenprodukt	Anteil an den gesamten Fässern in O/O
1972	> 0,01 - 0,05	13,39
	> 0,05 - 0,10	29,24
	> 0,10 - 0,15	43,72
	> 0,15 - 0,20	0
	> 0,20 - 0,25	13,66
1973	> 0,03 - 0,05	26,24
	> 0,05 - 0,10	14,42
	> 0,10 - 0,15	24,82
	> 0,15 - 0,20	13,00
	> 0,20 - 0,25	9,69
	> 0,25 - 0,30	0
	> 0,30 - 0,35	9,69
	> 0,35 - 0,40	0
	> 0,40 - 0,45	0
> 0,45 - 0,50	2,12	
1974	> 0,05 - 0,10	12,37
	> 0,10 - 0,15	48,21
	> 0,15 - 0,20	26,83
	> 0,20 - 0,25	12,58

Es ist möglich, mit dieser Anlage Produkte mit einem Salz/Bitumen Verhältnis von 65 zu 35 herzustellen. Im Routinebetrieb wurden überwiegend Produkte mit einem Salz/Bitumen Verhältnis von 50 zu 50 hergestellt, da dies einen sicheren Betrieb gewährleistet. In wenigen Fällen, in denen Chemikalien mit "exotischer Zusammensetzung" wie sie in einem Forschungszentrum auch anfallen, den Mischvorgang beeinträchtigten, wurde der Salzanteil reduziert. Solche Beeinträchtigungen zeigten sich als nachträgliches Ausgasen in der Blechtrommel oder als Härtungseffekt beim Produktaustrag.

Im Normalfall trat das Produkt dünn bis zähflüssig, gleichmäßig fließend aus dem Auslaßrohr der Maschine aus. Selbst in den Fällen, in denen eine Härtung des Produktes nur einen zähflüssigen bis pastösen Ausfluß aus dem Extruder zuließ, verlief das Produkt in der Blechtrommel zu einer glatten Oberfläche. Durch Befüllung der Blechtrommel in mehreren Schritten konnte eine gute Volumenausnutzung erreicht werden.

Wichtig ist es, bei den zu verfestigenden radioaktiven Abwässern eine ausreichende Phasentrennung durchzuführen, da organische Bestandteile die Ursache von Störfällen sein können. (Kapitel 5.2 )

#### Standzeit und Reparaturanfälligkeit der Komponenten; Verbesserungshinweise

##### Maschine und Abfüllstation

Die Schneckenwellen des Extruders nutzen sich in Abhängigkeit vom Salzgehalt der verarbeitenden Konzentrate und der Härte der Salze mehr oder weniger schnell ab. Mit zunehmender Abnutzung der Schneckenwellen sinkt die Ausdampfleistung der Maschine, da die dickere

Belegung der Schneckenwellen den Wärmeübergang und damit die Ausdampfleistung verschlechtert. Um weiterhin ein gutes Endprodukt zu erhalten, muß daher der Durchsatz gedrosselt werden. Ebenfalls kann die Kraft, die notwendig ist, um das Produkt durch die Knet-scheiben zu pressen, nicht mehr im erforderlichen Maße aufgebracht werden, wodurch Rückstauungen und Aufsteigen des Produktes in den Ausdampfstutzen die Folgen sind.

Werner und Pfeleiderer konnte die Lebensdauer der Schneckenwellen durch die Verwendung eines anderen Stahls um den Faktor fünf verlängern. Weitere Untersuchungen mit anderen Materialien werden z.Zt. noch durchgeführt. (50)

Die Beleuchtung der Ausdampfstutzen war der anfälligste Teil der Maschine, da die Glühlampen z.T. nur Standzeiten von wenigen Tagen hatten. Es erscheint daher notwendig, die Beleuchtung von der Maschine zu trennen und z.B. durch Lichtleiter von einer externen Lichtquelle als kaltes, konzentriertes Licht der Maschine zuzuführen. Die Beobachtungen des Mischvorganges in der Maschine sollten durch eine Fernsehkamera erfolgen, die über dem Ausdampfstutzen verfahrbar angeordnet ist und u.U. auch mit einer Lichtquelle kombiniert sein kann.

Die Einrichtungen der Abfüllkabine (Drehteller, Ferngreifer, Deckelverschießeinrichtung) arbeiteten dank ihres einfachen Aufbaus störungsfrei. Die Deckelverschießeinrichtung wurde nur anfänglich benutzt. Da alle Blechtrommeln immer in ein zweites Behältnis (Rollreifenfass, verlorene Betonabschirmung) eingesetzt wurden, konnte auf ein Verschießen der Blechtrommel verzichtet werden.

Ein wichtiger Punkt ist eine ausreichende Belüftung und Durchspülung der Abfüllkabine, damit sich nicht in Gasnestern zündbare Gemische bilden (s. Störfall Kapitel 5.2 )

Ebenfalls ist eine ausreichend bemessene stationäre Löschanlage in der Abfüllkabine erforderlich. Dabei muß das Löschmittel vor allem auch einen Abkühleffekt hervorrufen, da nitrathaltige Bitumenprodukte bei höherer Temperatur exotherm reagieren.

#### Bitumensystem

Das mit Tankwagen angelieferte Bitumen wurde im Lagertank dauernd auf 140° C gehalten. Der bei einer Langzeitlagerung von Bitumen bei höheren Temperaturen erwartete Destillationsverlust von 1 - 3% des Volumens konnte nicht beobachtet werden. Die Dosierung des Bitumens in einer Schraubenspindelpumpe bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Eine Nachregulierung war nicht notwendig. Die Durchflußmessung mit einem Ovalradzähler lief ebenfalls ohne Störungen. Etwa einen Tag nach jedem Befüllen des Bitumenlagertanks aus einem Tankwagen war es notwendig, den Schmutzfänger vor der Bitumendosierpumpe zu entleeren. Zweimaliges Entleeren im Abstand von wenigen Stunden reichte aus, die angeschwemmten Verkokungsprodukte zu beseitigen. Ein Entleervorgang nahm ca. 30 Minuten in Anspruch. Während dieser Zeit lief der Extruder weiter, die Dosierung von Bitumen und Konzentrat war abgeschaltet.

#### Konzentratsystem

Das Verdampferkonzentrat wurde von den Konzentratbehältern der Verdampferanlage in einen Vorlagebehälter überführt, dort gründlich gemischt und nach einer Probe- nahme auf den für die Bituminierung optimalen pH-Wert eingestellt. Aus diesem Vorlagebehälter wird das Konzentrat mit einer Mohnpumpe mit regelbarem Getriebe über ein induktives Durchflußmeßgerät dem Extruder zugeleitet. Das Regelgetriebe gestattete es, den durch Abnutzung des Stators auftretenden "Schlupf" im Konzentratsstrom aus-



zugleichen, wodurch eine Pumpe ca. 1 Jahr einsetzbar war. Nach dieser Zeit wurde die gesamte Pumpe ausgetauscht. Der Verschleiß ist dabei davon abhängig, welche Art Konzentrat gefördert wird.

### Destillatsystem

Das in dem Extruder aus dem Konzentrat/Bitumengemisch ausgedampfte Wasser wird über die Ausdampfstutzen in die Kondensoren geleitet, dort kondensiert und über eine gemeinsame Leitung dem Destillat-Sammeltank zugeführt. Von dort wird es in die Vorlagebehälter der Verdampferanlage gepumpt. Im Destillatsammeltank ist eine Kühlschlange eingebaut mit der bei Bedarf das Destillat auf die für die Vorlagebehälter zulässige Temperatur von ca. 40° C gekühlt werden kann. Von dieser Möglichkeit mußte jedoch nie Gebrauch gemacht werden, da die Temperaturen immer unter diesem Wert lagen.

In die Destillatleitung war ein zweisträngiges, wechselseitig zu benutzendes Teerfilter eingebaut, das aus je einer Auffangkammer für feste Partikel und einer darunter angeordneten, mit Ölaufsaugmaterial gefüllten Absorberkammer besteht. Das (handelsübliche) Absorbermaterial mußte nach ca. 8-14 Tagen gewechselt werden, da in unserem Fall das Teerfilter im Bedienungsraum angeordnet war und der begrenzende Wert die Dosisleistung an der Oberfläche der Filterpatronen war. Der Wechsel wurde bei Hand durch Lösen von zwei Kleinflanschverbindungen vorgenommen. Die notwendige Arbeitszeit für Ausbau und Wechsel betrug ca. 2 Stunden.

Bei Verwendung von Wegwerfpatronen, Anordnung des Filters in einem abgeschirmten Raum und fernbedienter Wechselmöglichkeit wird die Standzeit der Patronenfüllung wesentlich größer sein.

### Allgemeine Erfahrungen

Die visuelle Beobachtung des austretenden Produkts in der Abfüllkabine hat sich als notwendig und ausreichend erwiesen. Nach kurzer Einarbeitungszeit war es den ange-lernten Hilfskräften möglich, aus dem Erscheinungsbild des austretenden Produkts auf die Arbeitszustände im Extruder zu schließen und bei Unregelmäßigkeiten rechtzeitig einzugreifen. Zur Unterstützung dieser Beobachtung wäre eine Temperaturmessung des Produktes in, oder am Ende des Auslaufs von Vorteil.

Ebenfalls ist eine visuelle Kontrolle des Produktverhaltens durch die Ausdampfstutzen der Maschine uner-läglich. Auf diese Weise ist auch eine außergewöhnliche Verkrustung der Ausdampfstutzen rechtzeitig zu erkennen.

Routinemäßig sollte je nach Art des verarbeiteten Kon-zentrats eine Reinigung der Ausdampfstutzen im Abstand von 1 - 2 Wochen (z.B. mit den in Karlsruhe entwickelten Reinigungsdampfanlagen) durchgeführt werden, wodurch die Betriebsunterbrechung wegen dieser Reinigungsarbeiten auf ein Minimum reduziert werden kann. So dauert z.B. das routinemäßige Reinigen der Dome für die ganze Maschine ca. 1 Stunde, während für die Reinigung nur eines stark verkrusteten Domes bis zu 6 Stunden benötigt werden.

Ein Reinigen der Maschine mit Lösungsmittel war in den ersten 2 1/2 Jahren, über die hier berichtet wird, nicht notwendig. Es genügte, beim Abschalten der Maschine nach dem Abstellen der Konzentratrührer ca. 5 Minuten reines Wasser zuzugeben, um den Salzgehalt in der Maschine zu reduzieren. Nach Beendigung der Wasserzugabe wurde noch ca. 5 Minuten reines Bitumen durch die Maschine gefahren und diese dadurch "gereinigt". Die Maschine wurde anschließend leergefahren, bis kein Bitumen mehr aus dem Auslauf kam. Eine auf diese Art stillgesetzte Maschine konnte in allen Fällen problemlos wieder in Gang gesetzt werden.

Beim Betrieb des Extruders hat es sich als vorteilhaft erwiesen, immer mit der höchstmöglichen Wellendrehzahl zu fahren, da dadurch der Bitumenfilm auf den Schneckenwellen eine minimale Stärke hat und die Wasserdampfblasen leichter austreten können.

Während des Betriebes der Anlage muß gewährleistet sein, daß das Konzentrat im Vorlagebehälter ständig gut gemischt wird. Dazu genügt es nicht, lediglich eine Laufkontrollampe des Motors zu installieren, da ein Lösen der Verbindung Motor-Rührwelle dadurch nicht erfaßt werden kann. Es ist daher notwendig, zusätzlich ein Amperemeter zu installieren.

#### Störfall

Der unbemerkte Ausfall des Rührwerkes im Konzentratbehälter hatte in einem Falle zum Ziehen einer nicht repräsentativen Probe und als Folge davon zum Fahren mit einem falschen pH-Wert geführt. Dabei kam es zu einer Verpuffung in der Abfüllkabine mit dem anschließenden Brand von 2 Fässern. (Kapitel 5.2 ) Dieser Störfall war noch dadurch begünstigt worden, daß die Belüftung der Abfüllzelle nicht im ausreichenden Maße gewährleistet war. Die Anordnung von Zuluft- und Abluftöffnungen muß daher in der Weise erfolgen, daß die eintretende Luft zwangsweise alle Ecken und Nischen in der Abfüllkabine durchströmen muß.

Allgemein kann die Feststellung getroffen werden, daß diese Bituminierungsanlage mit geringem technischem Aufwand und mit wenig Personal leicht und problemlos betrieben werden kann, wenn alle administrativen und Beobachtungsmaßnahmen sorgfältig beachtet werden.

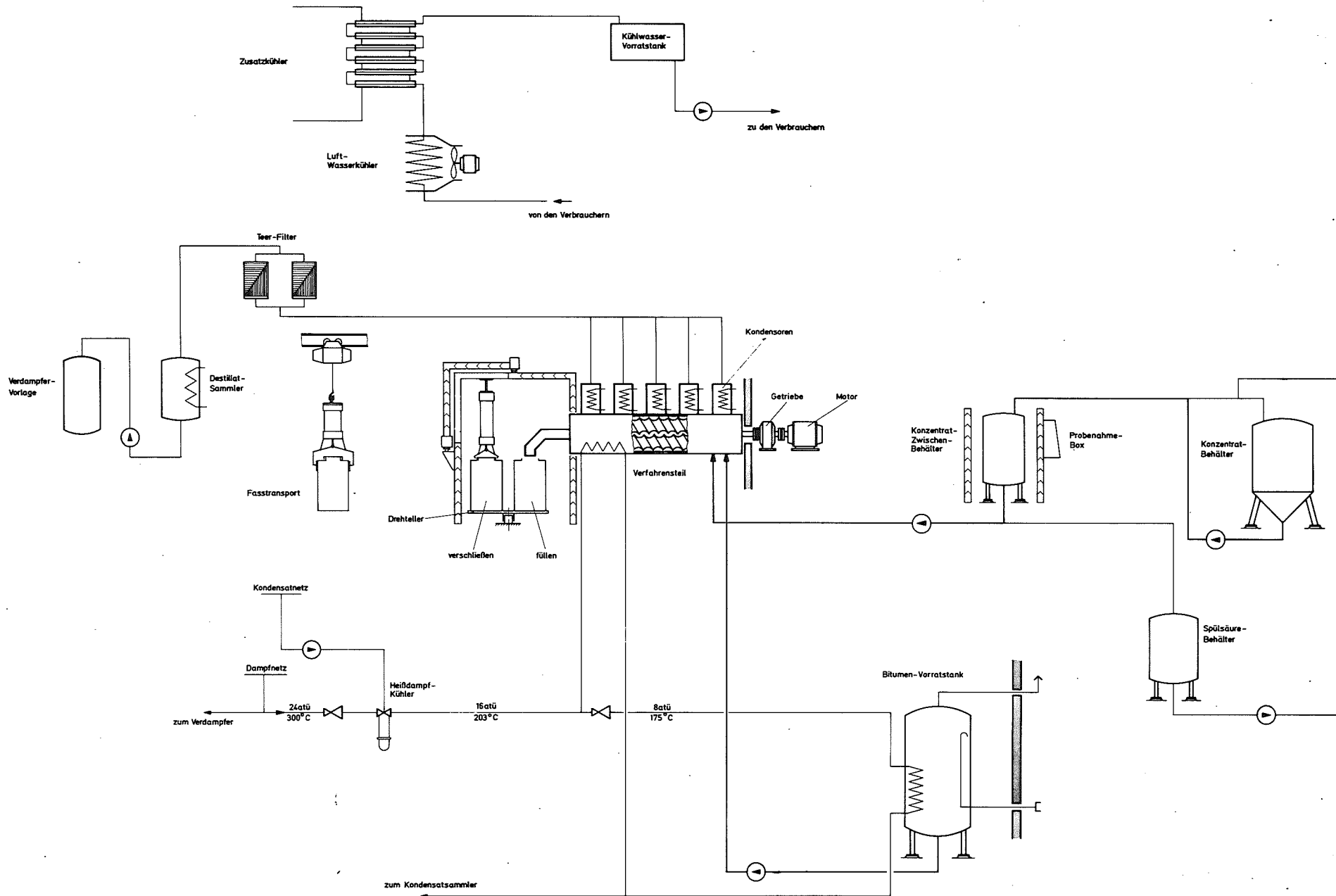


Abb. 5.1.-1 Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Bituminierungsanlage

## 5.2 Störfall am 30.3.1974

Bis zum Störfall am 30.3.1974 wurden im Zentrum Verdampferkonzentrate aus der Verdampfung von mehr als 25000 m<sup>3</sup> niedrig- und mittelaktiven Primärabwässern bituminiert. Dabei fielen über 1100 mit Bitumenprodukt gefüllte Fässer mit einer mittleren spezifischen Aktivität von 0,1 Ci/l an.

Am 30.3.1974 morgens um 7.15 Uhr kam es in der Abfüllzelle in der Bituminierungsanlage zu einer Verpuffung mit anschließendem Brand. Diesem Ereignis gingen folgende Betriebsvorgänge voraus:

2 Tage vorher wurde das Verdampferkonzentrat (20 bis 30 Gewichtsprozent Feststoff) in den 10 m<sup>3</sup> fassenden Lagerbehälter gepumpt. Die Dosierung der Verdampferkonzentrate in die Bitumenmaschine erfolgt jedoch nicht direkt aus den 10 m<sup>3</sup> Lagerbehältern, sondern aus einem 1 m<sup>3</sup> Vorlagebehälter.

Wie Untersuchungen nach dem Störfall ergeben haben, war die Rührung dieser Vorlage ausgefallen. Der Salzgehalt einer routinemäßig direkt aus dem Verdampfer vor dem Störfall abgenommenen Konzentratprobe lag bei 24 Gewichtsprozent. Der pH-Wert bei 11,5, die spezifische Beta-Aktivität bei 7 Ci/m<sup>3</sup> und die Alpha-Aktivität bei 2,5 Ci/m<sup>3</sup>. Ein ungewöhnliches Verhalten des Konzentrats bei der Fixierung in Bitumen war nicht vorhersehbar. Die unmittelbar nach dem Störfall aus der 1 m<sup>3</sup> Vorlage abgenommene Konzentratprobe war im Gegensatz zur Konzentratprobe aus dem Verdampfer stark alkalisch (pH = 13,8 !).

Bereits in der Nacht wurde beim Abfüllen ein starkes Gasen des Bitumens festgestellt. Da dieses ab und zu vorkommt und in der Regel nur auf Wasserdampfeinschlüsse in Bitumen zurückzuführen ist, wurde lediglich die Einspeisung von Konzentrat zurückgenommen.

Gegen 7.15 Uhr wurde durch das Sichtfenster ein bräunlich-gelber Rauch in der Abfüllkammer festgestellt und die Einspeisung gestoppt. Etwas später kam es zu einer Verpuffung in der Kammer, die mit einem hellen Feuerschein verbunden war und als deren Folge die Fässer 1060 und 1061 zu brennen begannen. Die Bedienungsmannschaft stellte die Maschine ab, gab Alarm und verließ das Gebäude.

Abbildung 5.2.-1 zeigt die Position der Bitumenfässer auf dem Drehteller in der Abfüllzelle während des Störfalls.

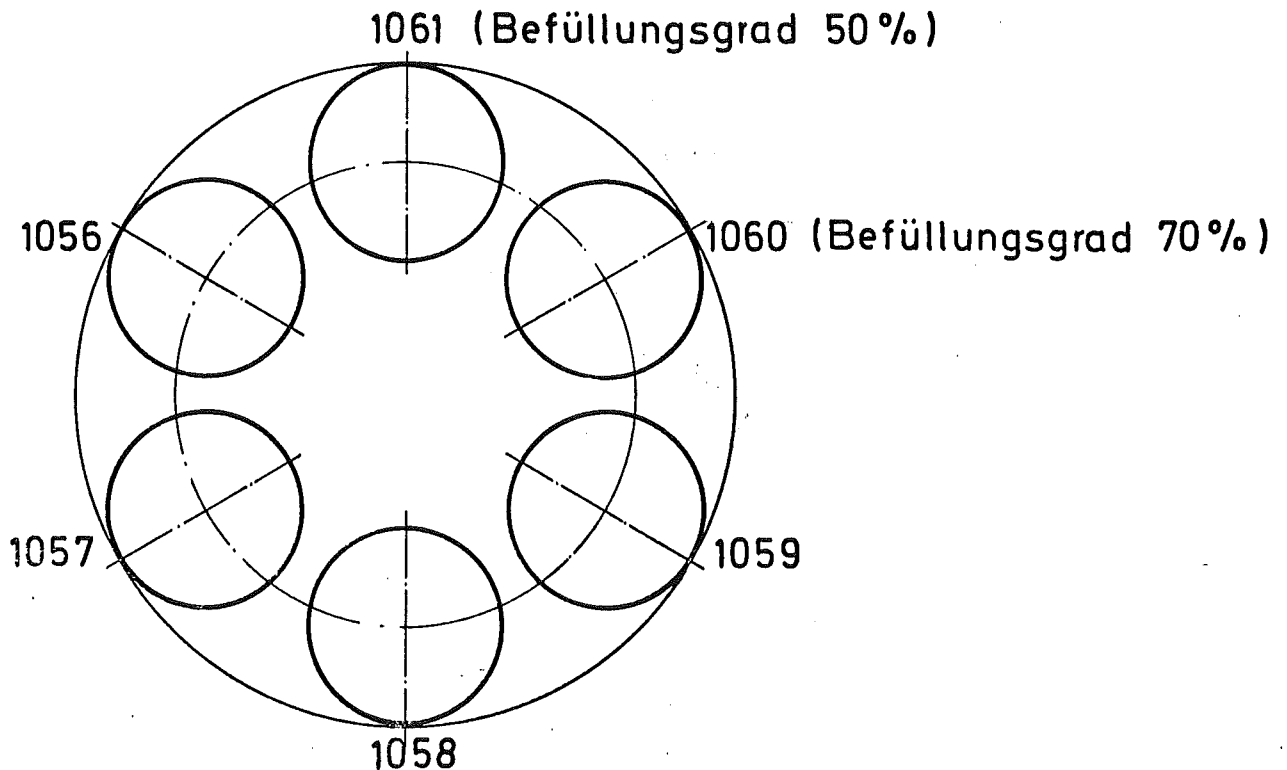


Abb.5.2.-1 Position der Bitumenfässer auf dem Drehteller während des Störfalls

Die Lüftungsanlage wurde durch die Feuermeldeanlage abgeschaltet. Die Feuerwehr sowie der Einsatzleiter waren umgehend zur Stelle und brachten den Brand in der Zelle mittels CO<sub>2</sub>-Löschern unter Kontrolle. Da das Gebäude voller Rauch war, mußten alle Arbeiten unter Preßluftatmern durchgeführt werden. Nachdem das Feuer unter Kontrolle war, wurde die Lüftungsanlage wieder in Betrieb genommen. Nach ca. 1 Stunde war das Gebäude weitgehend rauchfrei.

Bei einer anschließenden Begehung wurde wieder Feuer in der Abfüllzelle festgestellt. Daraufhin wurde erneut mit CO<sub>2</sub> gelöscht und anschließend die Zelle mit Leichtschaum geflutet. Diese Maßnahme wurde einigemal wiederholt und führte gegen 12.00 Uhr zum endgültigen Löschen des Feuers bzw. zur Abkühlung der Fässer und zur Beendigung der chemischen Reaktion in den Fässern.

Zu bemerken ist, daß von den 6 Fässern in der Zelle nur 2 Fässer gebrannt haben. Alle 6 Fässer wurden später aus der Zelle herausgeholt. Bei keinem Faß war der Boden abgetrennt.

Durch die Verpuffung wurden folgende Schäden verursacht: Die Winkeltür der Abfüllkammer wurde aus ihren Führungen gehoben. Das auf die Zelle nur lose aufgelegte Dach (Stahlblech mit Bleiaufgabe) hob sich an und verschob sich. Der dünne Blechkanal für die Ablauftrichter wurde deformiert und platzte außen in unmittelbarer Nähe der Zellen an 2 Stellen auf. Die Gebäudetür sprang auf. Die innere Schicht des Bleiglasfensters sprang.

Es soll angemerkt werden, daß zur Herbeiführung solcher Schäden bereits geringe Differenzdrücke ( $\Delta p \sim$  zehntel bar) ausreichend sind. Dagegen traten:

- Kein Personenschaden
- Keine Inkorporation (Body Counter Messung)
- Geringe Kontamination im Gebäude auf ( $\leq 10$  MZK).
- Keine Aktivität gelangte ins Freie.

Nach dem Störfall wurden Laboruntersuchungen zur Klärung der Störfallursache durchgeführt (s.S.153).

Nach Dekontamination und anschließender Verbesserung der Abfüllzelle konnte der Betrieb der Bitumenanlage bereits 12 Wochen nach dem Störfall wieder aufgenommen werden. Die Kontamination der Abfüllzelle war auffallend gering (wenige  $\mu\text{Ci}/\text{Ziegel}$ ) und ließ sich mit Lösungsmitteln gut entfernen. Nach der Dekontamination wurden wesentliche Verbesserungen in der Abfüllzelle zur Erhöhung der aktiven Sicherheit vorgenommen.

#### Lüftung

Die Luftzufuhr erfolgte vorher ungezielt durch die Spalten der Zelle, die Absaugung unten an einer Stelle. (Früheres Ziel nur Unterdruck in der Zelle). Nach der Verbesserung erfolgte die Zufuhr gezielt unten an den vier Ecken und an einer Stelle in der Zelle. Dadurch Zwangsrotation der Luft, Absaugung an vier Stellen oben zum Teil direkt über den Fässern.

#### Explosionsschutz und Erdung

Beleuchtung: Vorher befanden sich zwei Leuchtstoffröhren über den abzufüllenden Fässern, die nicht geschützt waren. Danach wurde die Beleuchtung geschützt ausgeführt.

Außerdem wurden alle Teile der Zelle geerdet.

Feuerlöscheinrichtung: Vor dem Störfall war keine stationäre Anlage installiert. Danach wurde eine stationäre Anlage mit 2 t flüssigem  $\text{CO}_2$  installiert. In der Zelle sind die Ausströmdüsen gezielt auf die Fässer gerichtet. Die Beaufschlagung erfolgt mit Kohlendioxid gegenüberschnee gegenüber gasförmigem  $\text{CO}_2$  bei der Bekämpfung des Störfalles.



Meßgeräte in der Abfüllzelle: Vorher waren keine stationären Meßgeräte in der Abfüllzelle installiert. Nachher wurden Temperaturanzeigergeräte in der Zelle und im Abluftkanal sowie Gasdetektoren (CO und CH<sub>4</sub> kalibriert) und Rauchdetektoren im Abluftkanal installiert.

### Thermische Analysen

Zur Feststellung möglicher exothermer Reaktionen im Bereich der Arbeitstemperatur bei der Bituminierung werden von allen Verdampfer-Konzentratrückständen allein und im Gemisch mit Bitumen vor der Bituminierung DTA-Diagramme aufgenommen.

Unabdingbare Voraussetzungen für die Analytik ist die Bereitstellung repräsentativer Proben aus dem Betrieb. Die Reste des Störfallkonzentrates konnten nach Einstellung auf den pH-Bereich (8-10) mit Phosphorsäure nach Wiedereinbetriebnahme der technischen Anlage ohne Schwierigkeiten in Bitumen eingerührt werden.

### Laboruntersuchungen zum Störfall vom 30.3.1974

Zur Klärung des Störfalles wurden im Labor Untersuchungen mit dem noch vorhandenen Verdampferkonzentrat, sowie Versuche zur Simulierung des Störfalles durchgeführt.

### Störfallursache

Aufgrund der Untersuchungen<sup>(48)</sup> ist als Störfallursache mit großer Wahrscheinlichkeit die gegenüber dem Normalbetrieb stark erhöhte Alkalität des Verdampferkonzentrates (pH = 13,8 gegenüber sonst 8 bis 11) in Verbindung mit der nicht ausschließbaren Anreicherung chemisch- und thermisch instabiler Substanzen durch den Ausfall des Rührers im Vorlagebehälter anzusehen. Durch die Zersetzung dieser Substanzen bildete sich in der Abfüllzelle der Bituminierungsanlage ein zündfähiges Gas- bzw. Dampf-Luftgemisch. Bei seiner Zündung kam es zu einer Verpuffung in der Zelle, die mit einem hellen Feuerschein verbunden war und als deren Folge zwei von 6 Fässern zu brennen begannen.

### Analysen des Verdampferkonzentrats

Bei den nachfolgend aufgeführten Ergebnissen handelt es sich um Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen:

#### Phasenzusammensetzung:

- organische Phase : Nach Zentrifugieren nicht nachweisbar
- feste Phase : Nach Zentrifugieren Spuren
- pH-Wert : 13,8
- Verbrauch an 1 n-HCl bis zum Umschlag von Methylrot : 0,86 Mol HCl/l

- Trockenrückstand	: 33,3 Gew.%
- Gesamtstickstoff als $\text{NaNO}_3$	: 93 g/l
- Nitrit als $\text{NO}_2$	: ~ 2,5 g/l
- Gesamtkohlenstoff	: 10 g/l
- Anorganischer Kohlenstoff	: 8,4 g/l
- Ammonium	: $\leq 1$ g $\text{NH}_3$ /l
- Oxidierbare Substanzen	: nachweisbar
- Sulfid	: nicht nachweisbar
- Alkalischer Ätherextrakt	
- TBP	: Spuren
- Butanol	: nicht nachweisbar
- Salpetersaurer Ätherextrakt	
- Dibutylphosphorsäure (HDBP)	: ~ 1,4 g/l
- Butanol	: nicht nachweisbar

Emissionsspektroskopie (halbquantitativ)

Werte in % aller bestimmbaren Kationen; die Werte gelten für die zentrifugierte wäßrige Phase; die in Klammern angegebenen Werte gelten für die abzentrifugierte feste Phase.

- Na	: > 90	( > 90 )	- Fe	: ≤ 0,01	( ≤ 1,5 )
- P	: ≤ 0,2	( ≤ 0,1 )	- Mn	: ≤ 0,1	( ≤ 0,2 )
- Si	: ≤ 0,05	( ≤ 0,05 )	- Zn	: -	( ≤ 4,0 )
- Cr	: Spuren	(Spuren)	- Ti	: ≤ 0,001	( ≤ 0,03 )
- Pb	: ≤ 0,01	( ≤ 1 )	- Pd	: ≤ 0,02	( ≤ 0,02 )
- Mg	: ≤ 0,2	( ≤ 0,5 )	- K	: ≤ 8	( ≤ 3 )
- Al	: ≤ 0,2	( ≤ 0,6 )	- Ni	: ≤ 0,1	( ≤ 0,1 )
- B	: ≤ 0,6	( ≤ 0,007 )	- Ru	: Spuren	(Spuren)
- Mo	: ≤ 2,0	( ≤ 0,01 )			
- Ca	: ≤ 0,2	( ≤ 0,5 )			
- V	: ≤ 0,001	( - )			
- Cu	: ≤ 0,3	( ≤ 0,7 )			
- Ag	: ≤ 0,01	( ≤ 0,03 )			
- Aktivität					
- α	:	0,92 Ci/m <sup>3</sup>			
- β	:	18,6 Ci/m <sup>3</sup>			

Eindampfung des Verdampferkonzentrates und Erhitzen des  
Trockenrückstandes

5 ml Verdampferkonzentrat wurden zur Trockne eingengt

und das Kondensat A gesammelt und analysiert. Der Trockenrückstand wurde bis auf 250° C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das dabei angefallene Kondensat B wurde ebenfalls analysiert. Bei Einengung und Wärmebehandlung des Trockenrückstandes konnten weder Rauchentwicklung noch Verpuffung beobachtet werden.

Analysenergebnisse:

Kondensate Analysewerte	Kondensat A	Kondensat B
pH-Wert	9	8
NH <sub>3</sub>	~ 6 g/l	Spuren
TBP, HDBP	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Butanol	nicht nachweisbar	Spuren

Während der Einengung des Verdampferkonzentrates trat eine teilweise Reduktion der im Verdampferkonzentrat enthaltenen Nitrate zu Ammoniak ein.

Der Nachweis von Butanol im Kondensat B spricht für eine teilweise Verseifung von Natriumdibutylphosphat im stark alkalischen Milieu.

Beim Erhitzen des Trockenrückstandes des Verdampferkonzentrates auf 250° C konnten nur Spuren von CO nachgewiesen werden, so daß eine Gefahr aus dieser Quelle auszuschließen ist.

Auffallendster Befund der Analysen ist der sehr hohe pH-Wert des Verdampferkonzentrates. Mit pH = 13,8 entspricht das Konzentrat etwa einer 1 n-Natronlauge.

Versuche zur Simulierung des Störfalls

Zur Simulierung und Klärung des Störfalls wurden aufgrund der Analysenbefunde eine Reihe von Versuchen im Labor durchgeführt.

NaNO<sub>3</sub>-Lösungen mit höherem Anteil an Phosphorsäureestern wurden z.B. im schwach und stark alkalischen Milieu im Pilotextruder in Bitumen eingerührt. Damit sollte insbesondere das Verhalten von Anreicherungen organischer Bestandteile im Konzentrat, z.B. beim Ausfall des Rührers, simuliert werden. Die Zusammensetzung der Lösungen und die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.2.-1 angegeben.

Tabelle 5.2.-1 Zusammensetzung der Verdampferkonzentrate für die Versuche zur Störfallsimulation und Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.		V 16	V 17
Konzentrat, Versuchsbedingungen			
NaNO <sub>3</sub>	(g/l)	175	175
NaNO <sub>2</sub>	(g/l)	5	5
Gemisch von Dibutyl- und Monobutylphosphor- säure (1:1)	(g/l)	20	20
pH		11	13,5
Dosierung (Lösung)	(l/h)	2	2
Bitumen B15	(g/h)	380	380
Temperatur Zone 1	(° C)	110	110
Temperatur Zone 2	(° C)	130	130
Temperatur Zone 3	(° C)	160-170	160-170
Temperatur Zone 4	(° C)	190	190

Beim Einbetten der Lösungen schäumte das stark alkalische Produkt V 17 im Gegensatz zum schwach alkalischen Produkt V 16 sehr stark. Schon bei 165° C wurden Dämpfe abgespalten. Der Brennpunkt des Produkts war auf 200° C erniedrigt, während das schwach alkalische Produkt erst bei 290° C Dämpfe entwickelte und bei 400° C brannte.

Die Versuche zeigen, daß bei stark alkalischen Verdampferkonzentraten im Falle von höheren Konzentrationen an Phosphorsäureestern die Brennpunkte der Bitumenprodukte bis in den Bereich der Arbeitstemperaturen erniedrigt werden können.

Im Gegensatz hierzu wurde bei der Einbettung von Verdampferkonzentraten mit geringerem Gehalt an Phosphorsäureestern (1,5 g/l) selbst bei hohen pH-Werten keine Erniedrigung des Brennpunktes festgestellt.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß dem pH-Wert des Verdampferkonzentrates über den bisher bekannten Einfluß auf die Qualität der Bitumenprodukte hinaus noch erhebliche Bedeutung für die Betriebssicherheit bei ihrer Herstellung zukommt.

In früheren Untersuchungen war schon festgestellt worden, daß die Brennpunkte von Bitumenprodukten wesentlich erniedrigt werden, wenn Verdampferkonzentrate mit hohem pH-Wert eingebettet werden. (49)

Im stark alkalischen Milieu können TBP und dessen Verseifungsprodukte zu Phosphat und Butanol bzw. Buten gespalten werden. Außerdem wird Silikonöl wie Tegiloxan 350 ( das als Antischaummittel bei der Verdampfung stark schäumender Abwässer zugesetzt wird) zersetzt und dadurch dessen Brennpunkt von 450° C auf 250° C gesenkt. Bei unzureichender Ventilation während der Abfüllung der Bitumenprodukte kann es so zur Ausbildung zündfähiger Gas- bzw. Dampf-Luft-Gemische kommen.

In die Anleitung für das Betriebspersonal wurde daher aufgenommen:

- Das Verdampferkonzentrat darf nur bituminiert werden, wenn sein pH-Wert im Bereich  $\text{pH} = 8$  bis  $\text{pH} = 10$  liegt.
- Vor und während der Einbettung in Bitumen ist das Verdampferkonzentrat effektiv zu durchmischen.

#### 6. Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Eigenschaften von in Bitumen fixierten radioaktiven Abfällen von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der fixierten Stoffe abhängig sind.

Die Auslaugbeständigkeit von Bitumen/Salz-Produkten wird durch die Anwesenheit bestimmter Substanzen wie hydratbildende Salze (z.B. Sulfate, Karbonate, Phosphate) und durch Tenside stark erniedrigt.

Verbesserungen der Auslaugbeständigkeit sind möglich durch:

- selektive Fällung löslicher Nuklide (Cs 137, Sr 90) vor der Einbindung der wässrigen, radioaktiven Abfallkonzentrate in Bitumen.
- Überführung der hydratbildenden Salze in den wässrigen Abfallkonzentraten in eine unlösliche Form.  
(z.B. Ausfällung von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )

Neben einer Vorbehandlung der Abfallkonzentrate kann eine Erhöhung der Auslaugbeständigkeit der Produkte auch durch eine Schutzschicht aus Bitumen oder anderen Materialien erreicht werden. Als Barriere zählt auch die verlorene Betonabschirmung, die zusätzlich noch imprägniert werden kann.

Bei externen Bestrahlungsversuchen von Bitumen mit 10 MeV-Elektronen konnten keine signifikanten Unterschiede in der radiolytischen Beständigkeit verschiedener Bitumensorten festgestellt werden.



Bei der Einwirkung von radioaktiver Strahlung auf Bitumen und Bitumen/Salz-Produkte kommt es zur Bildung von Radiolysegasen (vorwiegend Wasserstoff) und zu Porositätsänderungen in der Bitumenmatrix. Bis zu integralen Dosen von  $10^7$  rad sind die Auswirkungen der Strahlenwirkungen auf die Produkte praktisch zu vernachlässigen.

Zur thermischen Beständigkeit der Produkte wurde festgestellt, daß Brennpunkte und exotherme Reaktionen im allgemeinen erst bei Temperaturen  $\geq 300^\circ$  C auftreten und daß die Produkte schwer entzündbar sind.

Deutliche Unterschiede zeigen sich aber im Abbrandverhalten der Produkte. Während Bitumen/Inertsalz-Produkte (z.B. fixierte Abfallkonzentrate aus Kernkraftwerken) langsam abbrennen, analog reinem Bitumen, zeigen die Produkte mit  $\text{NaNO}_3$  vergleichsweise einen lebhaften bis heftigen Abbrand.

Die Belastbarkeit der Produkte durch Radionuklide ist sowohl von den Produkteigenschaften und den Endlagerbedingungen abhängig. Neben der radiolytischen Beständigkeit setzt die relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit von Bitumenprodukten höheren Aktivitätsgehalten Grenzen, sofern bei der Lagerung hierfür keine besonderen Maßnahmen getroffen werden. (Kleine Lagergeometrie, Lüftung)

Der Betrieb der Prototypanlage hat bewiesen, daß die Bituminierung von radioaktiven Verdampferkonzentraten in einem Schneckenwellenverdampfer ein einfaches Verfahren mit wenigen und mechanisch unempfindlichen Komponenten und geringem Bedienungsaufwand darstellt. Die mechanische Abnutzung von Schneckenwellen und Gehäuse ist abhängig von Salzgehalt und Härte der zu fixierenden Salze.

Bei industriellen Anlagen können Störfälle durch bauliche und administrative Maßnahmen einschließlich einer chemischen Analyse der zu fixierenden Stoffe und der Extruder-kondensate vor und während der Bituminierung ausgeschaltet werden.

## 7. Anhang

### 7.1 Zusammensetzung von Bitumen

Bitumen besteht aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffderivaten, die geringe Mengen von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Das Molekulargewicht dieser Substanzen liegt in der Größenordnung von einigen Hundert bis Tausend.

Da alle im Bitumen vorhandenen Stoffe einander sehr ähnlich sind, ist es unmöglich, das Gemisch in die Einzelsubstanzen zu zerlegen. Man trennt daher Bitumen entweder mit Hilfe selektiver Lösungsmittel oder chromatographisch in mehr oder minder willkürlich gewählte Fraktionen. Praktische Bedeutung hat vor allem die Abtrennung der in leichtsiedenden nichtaromatischen Lösungsmitteln (in Deutschland im allgemeinen n-Heptan) löslichen Maltene von den unlöslichen Asphaltene erlangt.

Man stellt sich die Struktur von Bitumen bei niedrigen bis mittleren Temperaturen so vor, daß die aromatischen und polaren Substanzen mit höherem Molekulargewicht agglomerieren und die disperse Phase (die Mizellen) eines kolloidalen Systems bilden, dessen kontinuierliche Phase die leichteren, weniger aromatischen und weniger polaren öligen Konstituenten bilden. Die letzteren sind mit den Maltenen, also dem im nicht aromatischen Lösungsmitteln löslichen Teil des Bitumens, fast identisch, während die unlöslichen Asphaltene ungefähr die Mizellsubstanz repräsentieren. <sup>(12)</sup>

### 7.2 Kenndaten von Bitumen B 15

Die Tabelle 7.2.-1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Kenndaten von B 15 Bitumen, wie sie in der Analysentafel der Deutschen Shell-AG angegeben sind.

Tabelle 7.2.-1 Kenndaten von Bitumen B 15

Penetration (Eindringungstiefe) bei 25° C in  1/10 mm  .....	10 - 20
Erweichungspunkt ..... [° C] (Ring und Kugel)	67 - 72
Brechpunkt nach Fraass, höchstens ..... [° C]	+ 3
Asche, höchstens ..... [Gew.0/0]	0,5
Duktilität (Streckbarkeit) bei 25° C mindestens ..... [cm]	5
Unlösliches, abzüglich Asche, höchstens ..... [Gew.0/0]	0,5
Paraffin, höchstens.... [Gew.0/0]	2,0
Flammpunkt o.T. über [° C]	290
Dichteverhältnis 25°/25°	1,03 - 1,06

7. Literatur

- (1) LEFILLATRE, G.:  
Conditionnement dans le bitume des déchets radio-actifs de faible et moyenne activité.  
L'expérience française.  
R.G.N., No 6, décembre, (1976) 498
- (2) DETILLEUX, E., et al.:  
Medium level waste bituminization plant and engineered storage facility at Eurochemic.  
Kolloquiumsreferat D 3/6  
Nuclex Basel, 7. - 11. Oktober 1975
- (3) KLUGER, W., KRAUSE, H. NENTWICH, O.:  
Fixing of radioactive residues in bitumen.  
KFK-1037 (1969)
- (4) VAN DE VOORDE, N., DEJONGHE, P.:  
Insolubilisation de concentrés radioactifs par enrobage de bitume. Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-Level-Radioactive Wastes (Proc. Symp. Vienna, 1965), IAEA, Wien (1966) 569.
- (5) LEVIN, J., AVNI, R.:  
Persönliche Mitteilung.
- (6) BÄHR, W., et al.:  
Experiences in the treatment of low- and intermediate-level radioactive wastes in the Nuclear Research Centre, Karlsruhe.  
Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes (Proc. Symp. Aix-en-Provence 1970). IAEA, Wien (1970) 461.

- (7) HILD, W., KLUGER, W., KRAUSE, H., MEICHSNER, O.,  
PUTHAWALA, A.:  
Verfestigung radioaktiver Abfallkonzentrate aus  
Leistungsreaktoren durch homogene Einbettung in  
Bitumen.  
Kolloquiumsreferat D 3/04, Nuclex Basel, 7.-11.Oktober 1975
- (8) HILD, W., et al.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1975 der Abteilung Behand-  
lung radioaktiver Abfälle  
KFK-2380 (1976) 151
- (9) DROBNIK, S.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1973 der Abteilung Dekonta-  
minationsbetriebe  
KFK-2126 (1975) 24
- (10) KLUGER, W., HILD, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1974 der Abteilung Behand-  
lung radioaktiver Abfälle  
KFK-2212, (1975) 20
- (11) HALL, G.R., KLASCHKA, J.T., NELLESTYN, A., STREAT, M.:  
Thermal stability of ion - exchange resins  
Ion Exchange in the Process Industries  
Papers Conf. London 16 - 18 July, (1969),  
Society of Chemical Industry, London (1970) 62
- (12) WIEBEL, G.M.F., FUHRMANN, W.:  
Bitumen und Asphalt Taschenbuch  
Herausgeber im Auftrag der Arbeitssgemeinschaft der  
Bitumenindustrie e.V., Hamburg  
Bauverlag GmbH Wiesbaden, Berlin  
Dritte neubearbeitete Auflage 1964.

- (13) Bituminization of low- and medium level radioactive wastes, (Proc. Seminar Antwerp 1976)  
Antwerpen, 18 - 19 May 1976  
OECD, Paris (1976) 203
- (14) LEFILLATRE, G., LECONNETABLE, J.:  
Bituminization of radioactive wastes:  
Safety problems and application fields.  
Transaction of the American Nuclear Society  
20 (1975) 657
- (15) LEFILLATRE, G.:  
Persönliche Mitteilung
- (16) LACHER, H.:  
Über die viskoelastischen Eigenschaften von  
destilliertem Bitumen.  
Bitumen No. 5 (1965) 125
- (17) KRENKLER, K.:  
Untersuchung von Bitumenproben aus Beobachtungsstrecken.  
Teil II - Viskositätsuntersuchungen.  
Bitumen No. 2 (1974) 36
- (18) SCHORR, W.:  
Persönliche Mitteilung
- (19) Ref. (12), S. 37
- (20) Bituminization of radioactive wastes.  
Technical Reports Series Nr. 116, IAEA, Wien (1970) 24

- (21) SMAILOS, E., DIEFENBACHER, W., KORTHAUS, E. COMPER, W.:  
Berechnungen zur Radiolysegasbildung und Wärmeentwicklung bei der Einlagerung von radioaktiven Bitumen- und Zementproben in unterirdischen Lagerräumen.  
KfK-2076 (1978)
- (22) Bituminization of radioactive wastes.  
Technical Report Series No. 116, IAEA, Wien (1970)70.
- (23) Ref. (13), S. 190
- (24) KLUGER, W., et al.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1976 der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
KfK-2519 (1977) 105
- (25) KOWA, S.:  
KfK/Eurochemic Zusammenarbeitsprogramm.  
Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.  
KfK-2765 (1979)
- (26) MAINKA, E., HARTMANN, M.:  
Lithium- bzw. Caesiumbestimmungen in gesättigten Salzlösungen bei Auslaugversuchen von Bitumen/Salzgemischen.  
KfK-2708 (1978)
- (27) HILD, W., KLUGER, W., KRAUSE, H.:  
Bituminization of radioactive wastes at the Nuclear Research Centre, Karlsruhe, —  
Experience from plant operation and development work  
KfK-2328 (1976)
- (28) BACKOF, E., DIEPOLD, W.:  
Untersuchungen über die thermische und mechanische Empfindlichkeit von Bitumen/Sauerstoffsaltgemischen.  
Technische Mitteilung Nr. 9/70.  
Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe,  
Berghausen/Karlsruhe (1970)

- (29) Betriebsanleitung Netzsch Gerätebau, Selb/Bayern.  
DTA-Gerät, Typ 404P.
- (30) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1972 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-2000 (1974) 10
- (31) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1973 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-2126 (1975) 14
- (32) KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1968 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-1030 (1970) 46
- (33) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1972 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-2000 (1974) 7
- (34) Bituminization of radioactive wastes  
Technical Report Series No. 116  
IAEA, Wien (1970) 21
- (35) Bituminization of radioactive wastes  
Technical Report Series No. 116  
IAEA, Wien (1970) 23
- (36) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1973 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-2126 (1975) 8



- (37) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1971 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-1830 (1973) 7
- (38) KÖRNER, W., DAGEN, A.:  
On the radiation stability of bituminized wastes.  
Isotopenpraxis, 7. Jahrgang,  
Heft 7 (1971) 296
- (39) DOJIRI, S., MATSUZURU, H., MORIYAMA, N.:  
Safety evaluation of asphalt products, (I).  
Radiation decomposition of asphalt products.  
Journal of Nuclear Science and Technology,  
14 / 2/ February (1977) 125
- (40) PRETZSCHNER, G., DAGEN, A.:  
Untersuchung der Bildung von  $H_2$  und  $CH_4$  bei der Bestrahlung von Bitumen B45 und Gemischen mit festen Stoffen.  
SAAS-220 (1977) 28
- (41) FISCHER, W. KÖRNER, W.:  
Zur Verfestigung wäßriger radioaktiver Abfallkonzentrate durch Einarbeitung in Bitumen.  
Isotopenpraxis, 5. Jahrgang, Heft 9/10 (1969) 376
- (42) HILD, W., KLUGER, W.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1971 der Abteilung Dekontaminationsbetriebe  
KFK-1830 (1973) 7
- (43) RODIER, J. et al:  
Enrobage des concentrates d'évaporation par le bitume  
- Etat d'avancement n° 1.  
CEA-R-3632 (1968)

- (44) TARBARDEL-BRIAN, R., et al:  
Essais d'irradiation de bitume et d'enrobes bitumineux.  
CEA-R-3730 (1969)
- (45) HILD, W., et al.:  
Verfestigung radioaktiver Abfallkonzentrate aus  
Leistungsreaktoren durch homogene Einbettung in  
Bitumen.  
Kolloquiumsreferat D 3/04 Nuclex Basel, 7.-11.Okt. 1975.
- (46) KLUGER, W., et al.:  
Beitrag in: Jahresbericht 1976 der Abteilung Behand-  
lung radioaktiver Abfälle  
KfK-2519 (1977) 108
- (47) MEIER, G., BÄHR, W.:  
"Die Fixierung radioaktiver Abfälle in Bitumen"  
Teil 1.  
Die Betriebsanlage zur Fixierung radioaktiver Ver-  
dampferkonzentrate in Bitumen im Kernforschungszentrum  
Karlsruhe  
KfK-2104 (1975)
- (48) KLUGER, W., HILD, W.:  
Laboruntersuchungen zum Störfall am 30.3.1974 in der  
Bituminieranlage (unveröffentlicht).
- (49) Ref. (3), S. 24.
- (50) BODEN, H.: (Werner & Pfeleiderer, Stuttgart)  
Operational experience of continuous bituminization  
of liquid radioactive waste in nuclear plants.  
Paper presented at the Dechema Conference in Frankfurt,  
Juni 1979
- (51) DUSCHNER, H., SCHORR, W., STARKE, K.:  
Generation and diffusion of radiolysis gases in  
bituminized radioactive waste,  
Radiochimica Acta, 24 (1977) 133