

KfK 3241
April 1983

Untersuchungen zur Alpharadiolyse von LAW /MAW-Bitumenprodukten aus der Wiederaufarbeitung

S. Kowa, N. Kerner, D. Hentschel, W. Kluger
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3241
PWA 62/82

Untersuchungen zur Alphanalyse von LAW/MAW-Bitumen-
produkten aus der Wiederaufarbeitung

Stefan Kowa, Norbert Kerner, Detlef Hentschel, Wolfgang Kluger

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Dieser Bericht enthält Daten zur Alpharadiolyse von simulierten Bitumen/ NaNO_3 -Produkten aus der Wiederaufarbeitung.

Proben von 10 g Gewicht der mit Cm_2O_3 bzw. PuO_2 dotierten Bitumenabfallprodukte wurden in Glasampullen in Luft unter Normaldruck und bei Raumtemperatur eingeschlossen und auf integrale Alphadosen von $1,0 \cdot 10^8$ rad bis $2,4 \cdot 10^9$ rad intern bestrahlt. Die Bestrahlungszeiten betragen dabei ca. 1 bis 2,5 Jahre.

Nach der Bestrahlung auf die genannten Dosen wurde das Brechsiegel der Glasampullen in einer evakuierten Apparatur aufgebrochen und die Gasvolumina mit Hilfe einer Töpferpumpe und einer Gasbürette gemessen.

Die Zusammensetzung der Gase wurde gaschromatographisch ermittelt.

Hauptbestandteil der durch Alphastrahlung radiolytisch in den Bitumenabfallprodukten gebildeten Gase ist Wasserstoff. Die mittlere H_2 -Ausbeute liegt bei $1,2 \text{ ml/g Produkt} \cdot 10^8 \text{ rad}$. Dies entspricht einem $G(\text{H}_2)$ -Wert von 0,47. Dieser Wert liegt im Vergleich zu der mittleren H_2 -Ausbeute von extern mit Gammastrahlen bzw. 10 MeV-Elektronen bestrahlten Bitumen/ NaNO_3 -Produkten um den Faktor 2,7 höher.

Investigations of the Alpha radiolysis of LAW/MAW-bitumen Products containing radioactive waste from reprocessing

Summary:

This report contains the results of the alpha irradiation of simulated bitumen/ NaNO_3 -products, originated from reprocessing.

10 g samples of U_2O_3 and PuO_2 doped bitumen waste products were enclosed in glass ampulles in air under standard pressure and ambient temperature. The samples were internally irradiated to alpha doses of $1.0 \cdot 10^8$ rad up to $2.4 \cdot 10^9$ rad. The irradiation period was 1 to 2.5 years.

After irradiation up to the dose mentioned, the ampulles were opened in an evacuated equipment and the gasvolumes were measured in a gas burette by means of a "Töpler pump". The composition of the gases was determined by gas chromatography.

Main component of the alpha irradiated bitumen products is hydrogen. The average H_2 -output is of the order of 1.2 ml/g product and 10^8 rad, which corresponds to a $G(\text{H}_2)$ -value of 0.47. This value is by a factor 2.7 higher, compared to the average H_2 -output of gamma-ray irradiation and a 10 MeV-electron external irradiation of bitumen/ NaNO_3 products.

Etudes sur la radiolyse de alpha de produits bitumineux LAW/MAW
contenant des déchets radioactifs d'usines de retraitement

Résumé

Le présent rapport contient des données sur la radiolyse alpha de produits simulés de bitume/ NaNO_3 provenant du retraitement.

Des échantillons d'un poids de 10 g des déchets de bitume dopés de Cm_2O_3 ou resp. de PuO_2 ont été confinés dans des ampoules remplies d'air, à pression normale et à la température ambiante et ensuite exposés à une irradiation interne jusqu'à des doses alpha entégrées élevées de $1,0 \cdot 10^8$ rad à $2,4 \cdot 10^9$ rad. Les temps d'irradiation ont été atteints d'environ 1,0 à 2,5 ans.

Après l'irradiation jusqu'aux doses citées, le sceau des ampoules de verre a été cassé dans un appareillage évacué, et les volumes de gaz ont été mesurés à l'aide d'une pompe de Toepler et d'une burette à gaz.

La composition des gaz a été déterminée par chromatographie de gaz.

Le composant principal des gaz formés radiolytiquement par rayonnement alpha dans des déchets de bitume est l'hydrogène. Le rendement moyen de H_2 est de 1,2 ml/g du produit $\cdot 10^8$ rad. Ceci correspond à une valeur $G(\text{H}_2)$ de 0,47. Par rapport au rendement moyen de H_2 des produits de bitume/ NaNO_3 irradiés extérieurement par des rayons gamma ou des électrons de 10 MeV, cette valeur est d'un facteur 2,7 plus élevée.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| Zusammenfassung | |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Herstellung der Bitumenabfallprodukte | 2 |
| 2.1 Allgemeine Hinweise | 2 |
| 2.2 Dotierung der Bitumenabfallprodukte mit Alpha-Strahlern | 3 |
| 2.3 Herstellung der NaNO_3 -haltigen Bitumenabfallprodukte | 4 |
| 2.4 Herstellung der NaNO_3 -haltigen Bitumenabfallprodukte mit Slurry Type A | 5 |
| 2.5 Lagerung der alpha-dotierten Bitumenabfallprodukte | 5 |
| 3. Analyse der Radiolysegase | 6 |
| 3.1 Bestimmung des Gasvolumens in den Ampullen | 6 |
| 3.2 Quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung | 6 |
| 4. Ergebnisse | 7 |
| 5. Diskussion der Ergebnisse | 8 |
| Literatur | 10 |
| Abbildungen, Tabellen | 12 |

1. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren fallen neben dem hochradioaktiven flüssigen Abfall schwach- und mittelaktive Abfalllösungen an. Diese werden nach Aufkonzentrierung so in einer Matrix verfestigt, daß sie in geologischen Formationen endgelagert werden können.

Als Matrix zur Verfestigung von schwach- und mittelaktiven Verdampferkonzentraten aus dem gesamten Brennstoffkreislauf (Kernkraftwerke, Wiederaufarbeitungsanlagen) wird im technischen Maßstab in mehreren Ländern seit längerem Bitumen verwendet (1).

Im Gegensatz zu wäßrigen Abfallkonzentraten aus Kernkraftwerken enthalten die gemischten LAW/MAW-Verdampferkonzentrate aus Wiederaufarbeitungsanlagen neben Beta/Gamma-Strahlen aussendenden Nukliden auch geringe Anteile an Alphastrahlern. Wegen der bis zu zwei Größenordnungen geringeren spezifischen Aktivität der Alphastrahler im Vergleich zu den Beta/Gamma-Strahlern ist die Alphadosisleistung in den LAW/MAW-Verfestigungsprodukten relativ klein. Die integralen Alphadosen über lange Zeiträume sind jedoch aufgrund der langen Halbwertszeiten und höheren Strahlenenergie dieser Nuklide vergleichsweise hoch.

Die Absorption von Alpha/Beta/Gamma-Strahlung im Matrixmaterial kann zu einer Änderung der Produkteigenschaften und zur Bildung von Radiolysegasen aus der Matrix und den Abfallstoffen führen.

Wegen der im Vergleich zu der Beta/Gamma-Strahlung hohen LET-Werte*) der Alphateilchen sind in quantitativer Hinsicht Unterschiede in der radiolytischen Beständigkeit der Verfestigungsprodukte möglich.

*) Als LET ("linear energy transfer") bezeichnet man die Abnahme der kinetischen Energie eines ionisierenden Teilchens je Einheit der Bahnlänge (spezifischer Energieverlust). Sie wird häufig in $\text{eV}/\text{Å}$ oder $\text{keV}/\mu\text{m}$ angegeben.

Der mittlere spezifische Energieverlust für energiereiche Elektronen und für Gammastrahlen (0.5 MeV) in Wasser beträgt z.B. 0.02-0.05 $\text{eV}\cdot\text{Å}^{-1}$, gegenüber 9 $\text{eV}\cdot\text{Å}^{-1}$ bei Alphastrahlung des Po (3).

Über die Änderungen der Produkteigenschaften und der radiolytischen Beständigkeit von simulierten LAW/MAW-Bitumenprodukten aus der Wiederaufarbeitung durch externe Bestrahlung mit Gammastrahlen bzw. 10 MeV-Elektronen wurde bereits an anderer Stelle berichtet (2, 5).

In Gegensatz zur Untersuchung der Beta/Gamma-Strahlenbeständigkeit der Bitumenabfallprodukte können bei Untersuchungen zur Alpharadiolyse wegen der geringen Reichweite der Alphastrahlen Bitumenabfallprodukte nur intern bestrahlt werden, indem Bitumenabfallprodukte mit Alphanukliden dotiert werden.

Um hinreichend hohe Alphadosen in Zeitrafferexperimenten zu realisieren, müssen zur Dotierung entweder Alphanuklide mit hoher spezifischer Aktivität oder aber im Fall des Plutoniums relativ hohe Konzentrationen im Produkt verwendet werden.

Als Parameter für diese Untersuchungen zur Alpharadiolyse von Bitumenabfallprodukten aus der Wiederaufarbeitung wurde die Bitumensorte, die Zusammensetzung des Abfalls, die Alphasosisleistung und die integrale Alphasosis gewählt.

Nach Bestrahlungszeiten von 1 bis 2,5 Jahren (integrale Alphasosen: $1,0 \cdot 10^8$ - $2,4 \cdot 10^9$ rad) der in Glasampullen abgeschlossenen Proben wurde die Menge der entstandenen Radiolysegase sowie deren Zusammensetzung ermittelt.

Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Eurochemic/Mol (Belgien) durchgeführt.

2. Herstellung der Bitumenabfallprodukte

2.1 Allgemeine Hinweise

Für die Herstellung der Bitumenabfallprodukte zur Untersuchung der Alpharadiolyse wurden soweit als möglich praxisnahe Bedingungen zugrunde gelegt. So bestehen z.B. die Feststoffe der MAW-Verdampferkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung in Karlsruhe (WAK) überwiegend aus NaNO_3 . Dagegen

enthalten die MAW Verdampferkonzentrate bei Eurochemic wegen des Mischens mit Decladding Waste (Zirflex Decladding Waste, Aluminium Decladding Waste, Sulfex Decladding Waste) und der Zugabe von Fällchemikalien zu den MAW-Verdampferkonzentraten vor der Bituminierung neben NaNO_3 noch CaSO_4 , CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ZrO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 und $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (Dieses Gemisch wird Slurry Type A bezeichnet).

Außerdem sind die für die Einbindung verwendeten Bitumensorten verschieden. Während man für konzentrierte wäßrige LAW/MAW-Abfälle aus der WAK in Karlsruhe ein mittelhartes Destillationsbitumen (Ebano 15)*) einsetzt, wird bei der Verfestigung von Slurry Typ A in Mol ein geblasenes Bitumen (Mexphalt R 85/40)**) benutzt.

Um vergleichende Aussagen über die Qualität dieser unterschiedlichen Bitumenabfallprodukte treffen zu können, wurden Proben aus verschiedenen Bitumensorten hergestellt, in die die unterschiedlichen Abfallarten eingearbeitet wurden.

2.2 Dotierung der Bitumenabfallprodukte mit Alphastrahlern

Für die in der Praxis vorkommenden LAW/MAW-Verfestigungsprodukte aus der Wiederaufarbeitung mit einer mittleren Alphaaktivität (Pu-Isotope) von z.B. 2,9 mCi/kg Produkt wurden die integralen Alphadosen als Funktion der Zeit während der Endlagerung berechnet (Abb. 1).

Danach werden nach Lagerzeiten von 1000 a in den Produkten integrale Alphadosen von $8 \cdot 10^7$ rad erreicht. Die berechneten integralen Alphadosen bis zum vollständigen Zerfall der Alphanuklide in den Produkten entsprechen 1.1×10^9 rad, wobei sich nach 60.000 a ($D = 0.99 \times 10^9$ rad) die Werte für die integralen Dosen sich dem Grenzwert nähern. Das bedeutet, daß für die Untersuchungen zur Alphanalyse die Alphadosen in den Bitumenabfallprodukten bei 10^8 bis 10^9 rad liegen sollten. Um auf für die

*) Ebano 15 (Esso), Erweichungspunkt (Ring und Kugel) 67-72°C, Penetration (bei 25°C in 1/10 mm) 10-20

***) Mexphalt R 85/40 (Shell), Erweichungspunkt (Ring und Kugel) 80 - 90°C, Penetration (bei 25°C in 1/10 mm) 35-45

Versuche realistische Bestrahlungszeiten (etwa 1 - 2 Jahre) zu kommen, mußte die Alphadosisleistung demnach bei 10^8 rad/a bzw. 10^9 rad/a liegen. Als geeignete Alphanuklide wurden Gemische von Curium-Isotopen *) bzw. Plutonium-Isotopen **) ausgewählt, die als Oxide eingesetzt wurden.

2.3 Herstellung der NaNO_3 -haltigen Bitumenabfallprodukte

Die für die Dotierung der Produkte berechnete Menge an Cm_2O_3 bzw. PuO_2 wurde in warmer 6 m-Salpetersäure aufgelöst. Die Lösungen wurden dann mit konzentrierter Natronlauge auf pH 8-10 eingestellt, wobei die entsprechenden Hydroxide ausfallen. Danach wurde in den Lösungen die gewünschte Natriumnitratkonzentration durch Zugabe von festem NaNO_3 unter Berücksichtigung des durch die Neutralisation entstandenen NaNO_3 eingestellt. Die Suspension wurde unter Rühren auf das im Rührgefäß (Abb. 2) auf 160°C geheizte Bitumen (ca. 100 g) getropft und eingerührt.

Das Rührgefäß hatte unten einen beheizten Auslaß, durch den das fertige Bitumenabfallprodukt in vorher gewogene, etwa 10 g des Gemisches fassende Aluminiumhülsen (\varnothing 15 mm) abgelassen wurde. Je Ansatz konnten 7 - 10 Proben hergestellt werden. Nach dem Erkalten wurde die genaue Menge in den einzelnen Hülsen durch Wägung ermittelt. Nach Perforierung der Hülsen mit einer Spezialzange wurden diese in Glasampullen ($l = 460$ mm, $\varnothing = 16,5$ mm, siehe Abb. 3), eingefüllt. Danach wurden die Ampullen am offenen Ende abgeschmolzen. Die Bestrahlungsatmosphäre bestand somit aus Luft unter Normaldruck.

Zusammensetzung (Gew.-%)

*) Curium-244-oxid 98,50 %, Curium-242-oxid 1,50 %

**) Plutonium-238-oxid 0,54 %, Plutonium-239-oxid 72,03 %,
Plutonium-240-oxid 19,51 %, Plutonium-241-oxid 6,08 %
Plutonium-242-oxid 1,82 %

Da eine Prüfung der Homogenität der aktiven Proben nachträglich nicht möglich war, wurden dazu vorher inaktive Bitumenabfallprodukte mit 44% NaNO_3 unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Die zylindrischen Proben wurden in fünf Scheiben gleicher Größe zerlegt und darin jeweils der Natriumnitratgehalt bestimmt. Es zeigte sich, daß der Gehalt um relativ + 5% schwankte, d.h. die Salzverteilung war gleichmäßig.

2.4 Herstellung der NaNO_3 -haltigen Bitumenabfallprodukte mit Slurry Type A

Ein Gemisch inaktiv simulierter Abfallkonzentrate des Zirflex Decladding Waste, Aluminium Decladding Waste, Sulfex Decladding Waste und vom Hot Waste Concentrate (Salpetersäure/Natriumnitrat-Lösungen) wurde entsprechend der Methode der "Chemischen Vorbehandlung" bei Eurochemic⁽⁴⁾ durch Zugabe von Chemikalien für die Neutralisation und Fällung behandelt.

Dazu wurde dem Gemisch der Abfallkonzentrate neben festem Ca(OH)_2 noch Lösungen von H_3PO_4 , NaOH und $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ unter Rühren zudosiert. Zu der auf $\text{pH} = 8$ eingestellten Suspension wurde dann die berechnete Menge an festem PuO_2 zugegeben. Die Suspension wurde dann - abweichend von der Praxis - der Einfachheit wegen direkt zur Trockene eingengt und der Rückstand bei 160°C in das Bitumen eingerührt. Die Zusammensetzung der mit Alphastrahlern dotierten Bitumenabfallprodukte ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Neben diesen Proben wurde eine Reihe von Blindproben ohne Alphastrahler hergestellt. Diese wurden getrennt von den mit Alphastrahlern dotierten Proben gelagert.

2.5 Lagerung der alphadotierten Bitumenabfallprodukte

Die Produkte wurden in Handschuhkästen 1 - 2,5 Jahre gelagert und danach analysiert.

3. Analyse der Radiolysegase

Die Analyse bestand aus zwei Schritten:

- Abpumpen der Gase aus den Ampullen und Bestimmung des entstandenen Volumens
- Quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung.

3.1 Bestimmung des Gasvolumens in den Ampullen

Die zum Abpumpen der Radiolysegase verwendete Apparatur besteht aus einem Glasrohr, das einseitig abgeschmolzen und an der anderen Seite mit einer Schliffhülse versehen ist. Unterhalb des Schliffs ist ein Stutzen angeschmolzen. In dieses Glasgefäß wird die Glasampulle zur Zerstörung des Brechsiegels eingesetzt. Die Apparatur wird nun mit dem Ausgangsstutzen einer automatisch arbeitenden Gassammelpumpe (Töpler-Pumpe, Abb. 4) verbunden und evakuiert. Beim Öffnen der Glasampullen besteht Kontaminationsgefahr, daher müssen die Ampullen in einer Handschuhbox geöffnet werden. Nach Öffnung des Brechsiegels wird das Gas in der evakuierten Apparatur über ein Filter in die Gasbürette außerhalb der Box geleitet. Der Pumpvorgang wird beendet, wenn das Anfangsvakuum in der Apparatur wieder erreicht ist.

Nach Beendigung wird die Gasbürette auf Normaldruck eingestellt und das geförderte Gasvolumen abgelesen. Die Ablesegenauigkeit beträgt je nach Fassungsvermögen der Büretten 0,05 - 0,5 ml.

3.2 Quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung

Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde die Gaschromatographie eingesetzt. Als Gaschromatograph wurde ein Gerät Typ 1800 der Firma Varian benutzt. Da sowohl anorganische als auch organische Radiolysegase zu erwarten waren, waren aus apparativen Gründen zwei Arbeitsgänge nötig. Anorganische Gase wurden in einer mit Molekularsieb (5 \AA) gefüllten Säule unter kontinuierlicher Temperaturerhöhung von 40°C auf 300°C

(20°C/min) getrennt. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) benutzt. Zur Trennung der organischen Gase werden im vorliegenden Fall Säulen mit Aluminiumoxid als Füllmaterial verwendet. Die Temperatur wird während der Meßzeit konstant bei 100°C gehalten und als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Die aus der Gasbürette über eine Gasmaus abgenommenen Gasproben (0,5 ml) wurden mit einer Injektionsspritze in die Säulen eingespritzt. Als Trägergas wurde Argon (Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min) benutzt.

Die Meßsignale der Detektoren wurden von einem Integrator in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen (Chromatogramm). Die vom Integrator ermittelte Fläche unter den Meßsignalen ist ein Maß für die Menge des Gases. Aus ihr wurde mit Hilfe von Eichfaktoren die Konzentration ermittelt.

Die Eichfaktoren wurden nach der Methode des externen Standards berechnet. Zunächst wurden die Retentionszeiten der zu erwartenden Gase einzeln bestimmt. Danach wurden Gasgemische bekannter Zusammensetzung eingegeben. Im Falle der anorganischen Gase wurde ein Gemisch aus H₂, O₂, N₂, NO, CO und CO₂ benutzt, für organische Gase wurden CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und C₃H₈ eingesetzt.

Nach der Eichung des Systems wurden die aus den Glasampullen abgepumpten Gase analysiert. Abbildung 5 zeigt ein typisches Gaschromatogramm eines nur NaNO₃ enthaltenden Bitumenabfallproduktes.

4. Ergebnisse

Aus den experimentell ermittelten Größen:

- Gasvolumen in der Ampulle
- Gaszusammensetzung (Vol.-%)
- Probengewicht

und den errechneten integralen Dosiswerten wurden die auf eine absorbierende Energie von 10⁸ rad·g bezogenen Radiolysegasausbeuten berechnet (Tabelle 2).

Aus der Tabelle ist ersichtlich:

- Der Hauptbestandteil der Gase aus der Alphanradiolyse nitrathaltiger Bitumenprodukte ist Wasserstoff (i.M. $1,2 \text{ ml}/10^8 \text{ rad}\cdot\text{g}$ (760 Torr, 25°C)). Dies entspricht einem $G(\text{H}_2)$ -Wert von 0,47. Im untersuchten Bereich wurde keine signifikante Abhängigkeit der $G(\text{H}_2)$ -Werte von der integralen Alphasdosis und der Alphasdosisleistung festgestellt. Die auf gleiche absorbierte Energien bezogenen H_2 -Ausbeuten sind um den Faktor 2,7 höher als bei den externen Bestrahlungen der Bitumenabfallprodukte mit Gamma-Strahlern bzw. 10 MeV-Elektronen(2).
- Neben Wasserstoff wurden NO , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_2H_4 als Radiolysegase gefunden. Die Ausbeuten liegen um zwei bzw. drei Zehnerpotenzen unter der des Wasserstoffs.
- Der Sauerstoff der Bestrahlungsatmosphäre der Ampullen wird weitgehend vom Bitumen absorbiert.
- Bei der Alphanradiolyse der Bitumenabfallprodukte konnte analog den Ergebnissen externer Bestrahlungsversuche mit 10 MeV-Elektronen keine signifikante Abhängigkeit der Radiolysegasausbeuten von der bei den Versuchen verwendeten Bitumensorten festgestellt werden(5).
- Es wurde keine signifikante Abhängigkeit der Ergebnisse von der bei den Experimenten verwendeten Abfallsorte beobachtet.

5. Diskussion der Ergebnisse

Ergebnisse anderer Laboratorien

Untersuchungen zur Alphanradiolyse des reinen Bindemittel Bitumen wurden von A. Dagen (6) und Stanley T. Kosiewicz(7) beschrieben.

A. Dagen verwendete $\text{Po } 210$, Stanley T. Kosiewicz Pu-238 in Form von feinem PuO_2 -Pulver als interne Strahlenquelle.

Die von A. Dagen für Wasserstoff ermittelten $G(H_2)$ -Werte liegen bei 0,26. Die Bestrahlung der Bitumen-B45-Proben erfolgte bei Raumtemperatur, 50°C, 75°C und 95°C in Argonatmosphäre. Die Proben wurden auf integrale Alphadosen um ca. $3 \cdot 10^7$ rad bzw. $3 \cdot 10^8$ rad (\dot{D}_α ca. $3,3 \cdot 10^7$ rad·a⁻¹ bzw. $2,8 \cdot 10^8$ rad·a⁻¹) bestrahlt. In dem untersuchten Bereich wurde keine Abhängigkeit der $G(H_2)$ -Werte von der Temperatur, der integralen Alphadosis und der Alphadosisleistung beobachtet.

Von Stanley T. Kosiewicz wurde bei "high alpha dose rate experiments" mit Bitumen Pioneer 221 eine Abhängigkeit der $G(\text{Gas})$ -Werte von der Alphadosis festgestellt. Die von der Dosis abhängigen $G(\text{Gas})$ -Werte wurden daher als $G(\text{Gas}_{\text{initial}})$ -Werte, d.h. bezogen auf kleine Dosen angegeben. Die Versuche wurden im Vakuum bei 20°C und 70°C durchgeführt. Das Radiolysegas bestand zu etwa 97 Vol.-% aus H_2 , so daß die extrapolierten $G(\text{Gas}_{\text{initial}})$ -Werte von 0,8 - 1,0 praktisch identisch mit den $G(H_{2\text{initial}})$ -Werten sind.

Das geblasene Bitumen Pioneer 221 (Erweichungspunkt (R.u.K.) 88 - 99°C) wurde bei diesen Versuchen bis auf integrale Alphadosen von ca. $4 \cdot 10^9$ rad bestrahlt (\dot{D}_α ca. $7 \cdot 10^9$ rad·a⁻¹).

Eine signifikante Abhängigkeit der Radiolysegasausbeute von der Versuchstemperatur wurde ebenfalls nicht beobachtet. Bei den "low alpha dose rate experiments" ($0,0004$ Ci/g $^{239}\text{PuO}_2 = 3,9 \cdot 10^7$ rad·a⁻¹) wurden im Vergleich mit den "High alpha dose rate experiments" höhere Gasausbeuten gefunden ($G(\text{Gas}_{\text{initial}})$ ca. 1,7). Als Ergebnis aller Experimente wurde für die Alphanradiolyse von Bitumen Pioneer 221 ein $G(\text{Gas}_{\text{initial}})$ -Wert von 1,4 in Betracht gezogen.

Für die Alphanradiolyse der von uns untersuchten Bitumenabfallprodukte aus der Wiederaufarbeitung mit 60 Gew.-% Bitumen wurde wie im Bericht angegeben ein mittlerer $G(H_2)$ -Wert von 0,47 gefunden. Wird dieser Wert auf reine Bitumenproben normiert, so ergibt sich zum Vergleich aus diesen Experimenten für das Bitumen B15 ein $G(H_2)$ -Wert von ca. 0,8.

Literatur

- (1) Bituminization of low- and medium level radioactive wastes,
(Proc. Seminar Antwerp 1976)
Antwerpen, 18 - 19 May 1976
OECD, Paris (1976)
- (2) Hild, W. Kluger, W.:
Beitrag in: Jahresbericht 1973 der Abteilung Dekontaminations-
betriebe
KfK 2126 (1975) 8
- (3) Henglein, A.; Schnabel, W.; Wendenburg, J.:
Einführung in die Strahlenchemie
Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- (4) Ref. (1), S. 41
- (5) Hild, W.; Kluger, W.:
Beitrag in: Jahresbericht 1971 der Abteilung Dekontaminations-
betriebe
KfK 1830 (1973) 7
- (6) Dagen, A.:
Wirkung ionisierender Strahlung auf Bitumen und Bitumen-Salz-
Gemische
Report SAAS-253 (1980)
- (7) Kosiewicz, Stanley, T.:
Gas generation from the alpha radiolysis of bitumen.
Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 1 (1980) 139
- (8) Haug, H.O.:
Calculation and Compilations of Composition Radioactivity,
Thermal Power, Gamma and Neutron Release Rates of Fission
Products and Actinides of Spent Power Reactor Fuels and Their
Reprocessing Wastes.
KfK 1945 (1974) Table 5

Die Verfasser danken allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem danken wir der Eurochemic/Mol für die zur Verfügungstellung der benötigten Handschuhkästen. Insbesondere den Herren Dr. Eschrich, Dr. Hild, van Geel und Swennen sei für ihre Hilfe während der Experimente gedankt. Besonderen Dank auch Herrn M. de Valk für seine Mithilfe bei der Herstellung der mit Alphastrahlern dotierten Bitumenabfallprodukte. Den Herren Kerner und Seither (KfK/INE) und R. Reynders (Eurochemic) sei besonders für die analytischen Untersuchungen der hergestellten Proben gedankt. Herrn Dr. Hauser (KfK/INE) gilt unser Dank für die Berechnung der Dosiswerte.

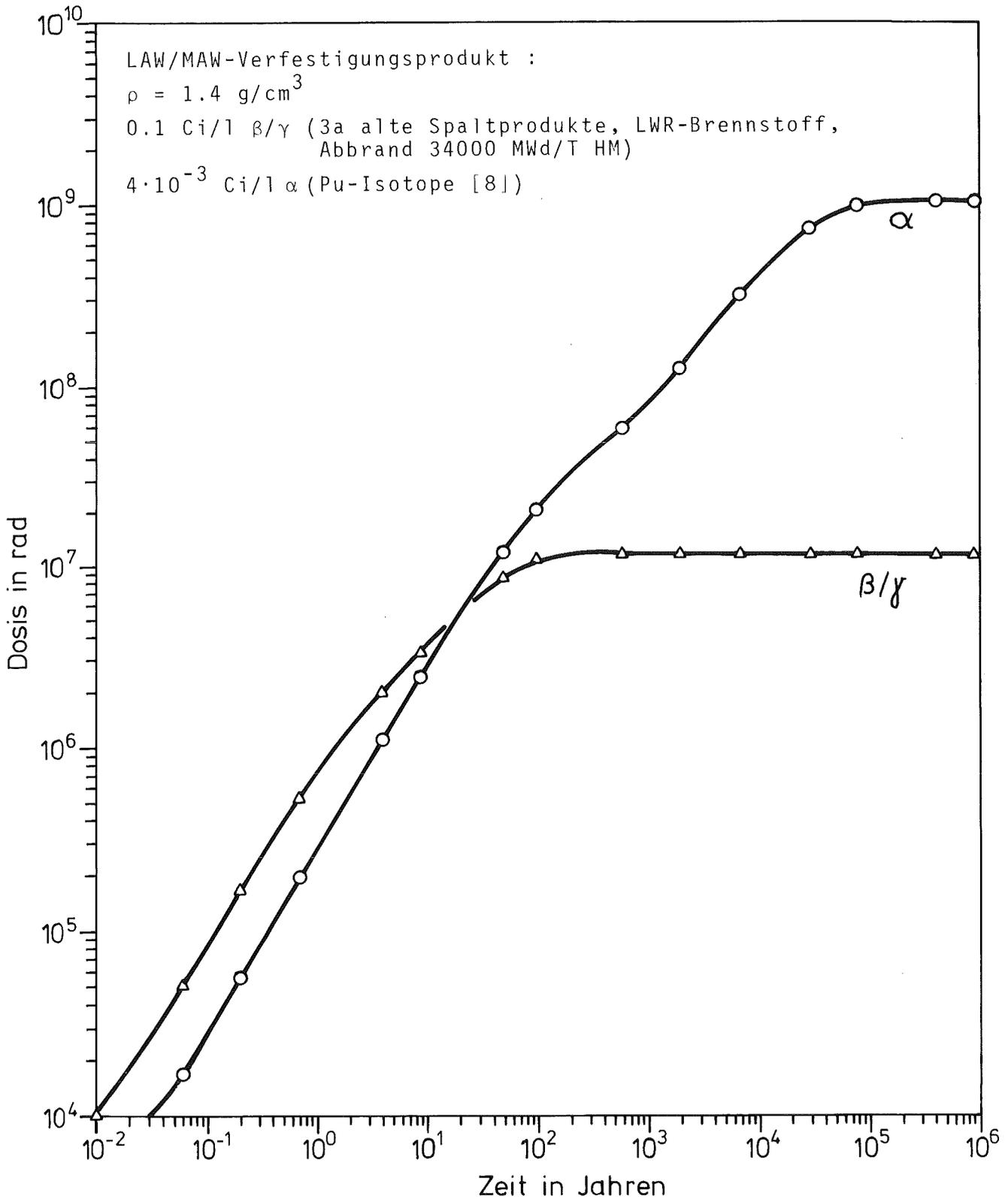


Abb. 1:
Integrale β/γ - bzw. α -Dosen eines LAW/MAW-Verfestigungs-
produktes als Funktion der Zeit während der Endlagerung

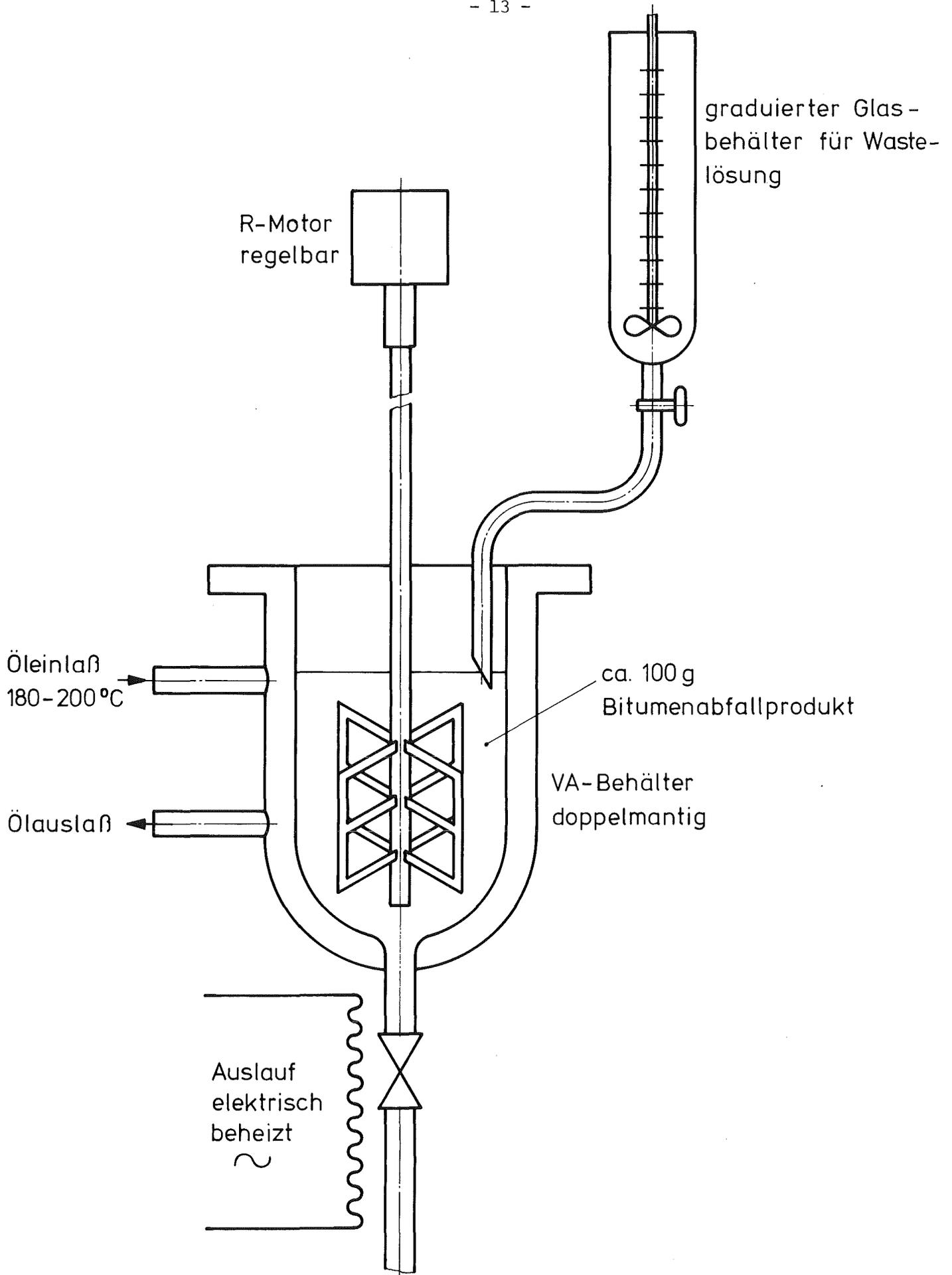


Abb. 2: Rührgefäß zur Herstellung der Bitumenabfallprodukte

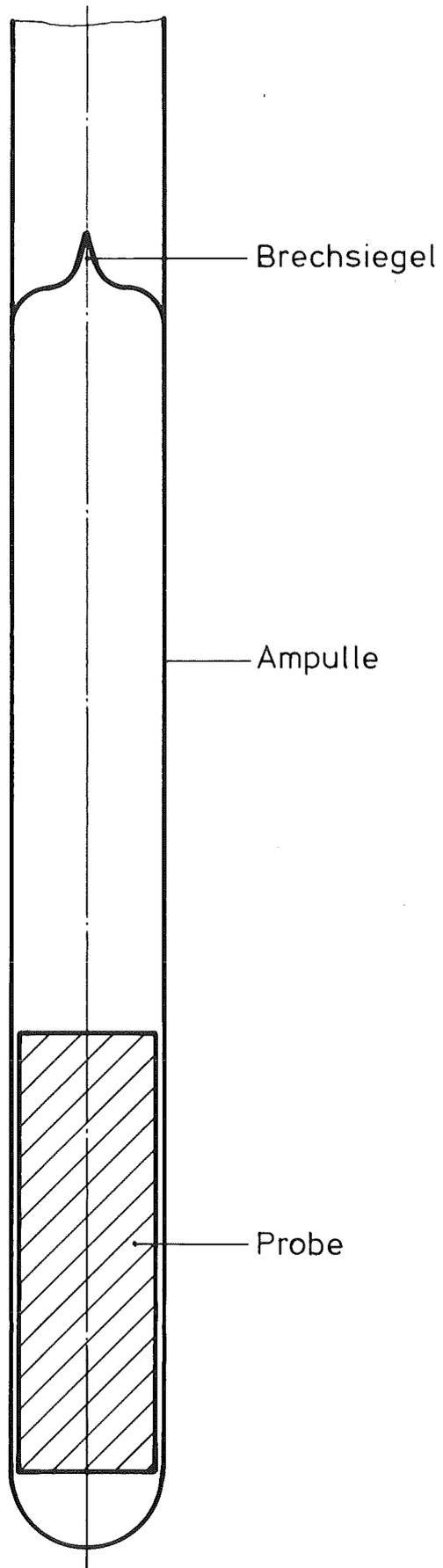


Abb. 3: Glasampulle mit Probe

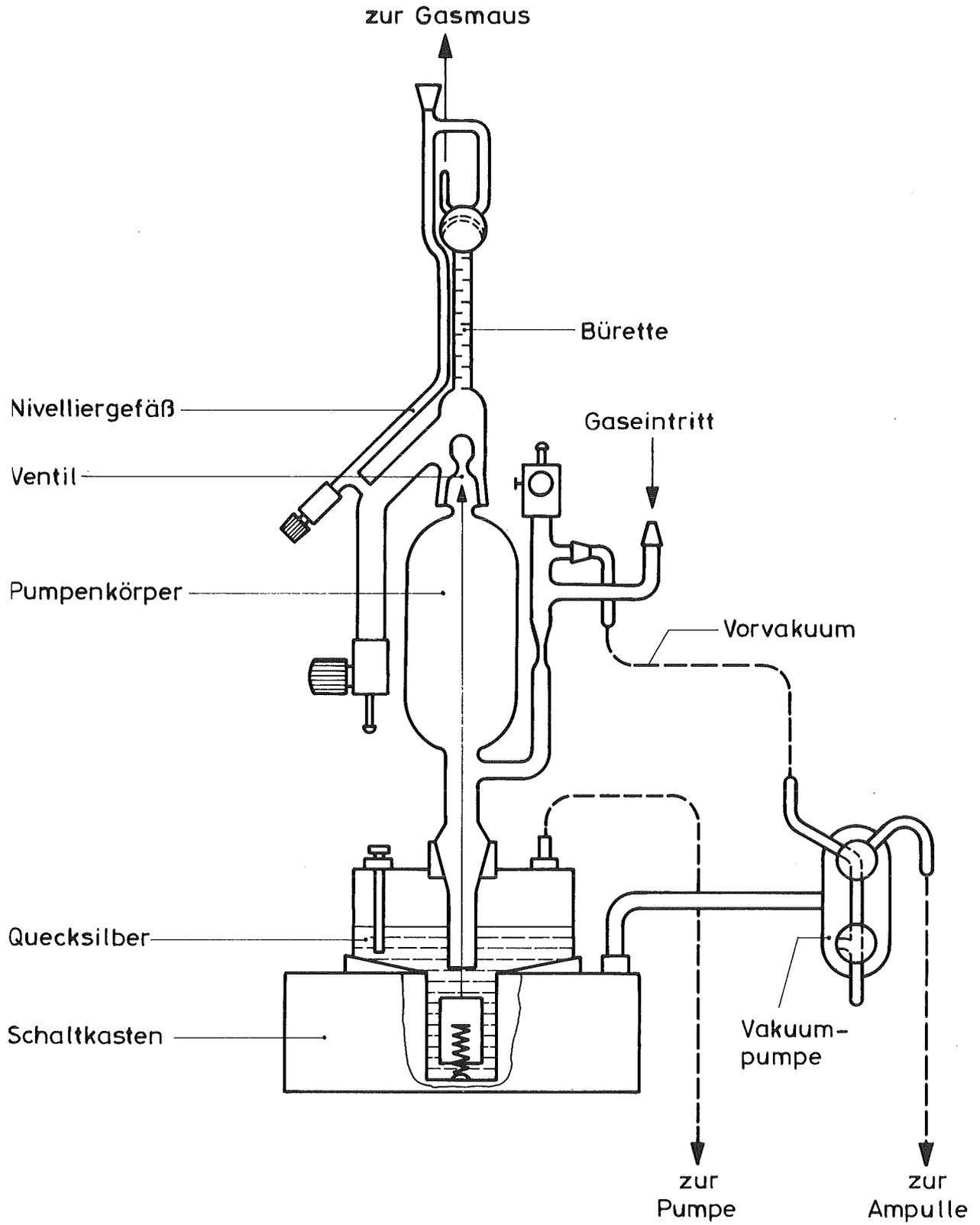


Abb. 4: Aufbau der Töplerpumpe

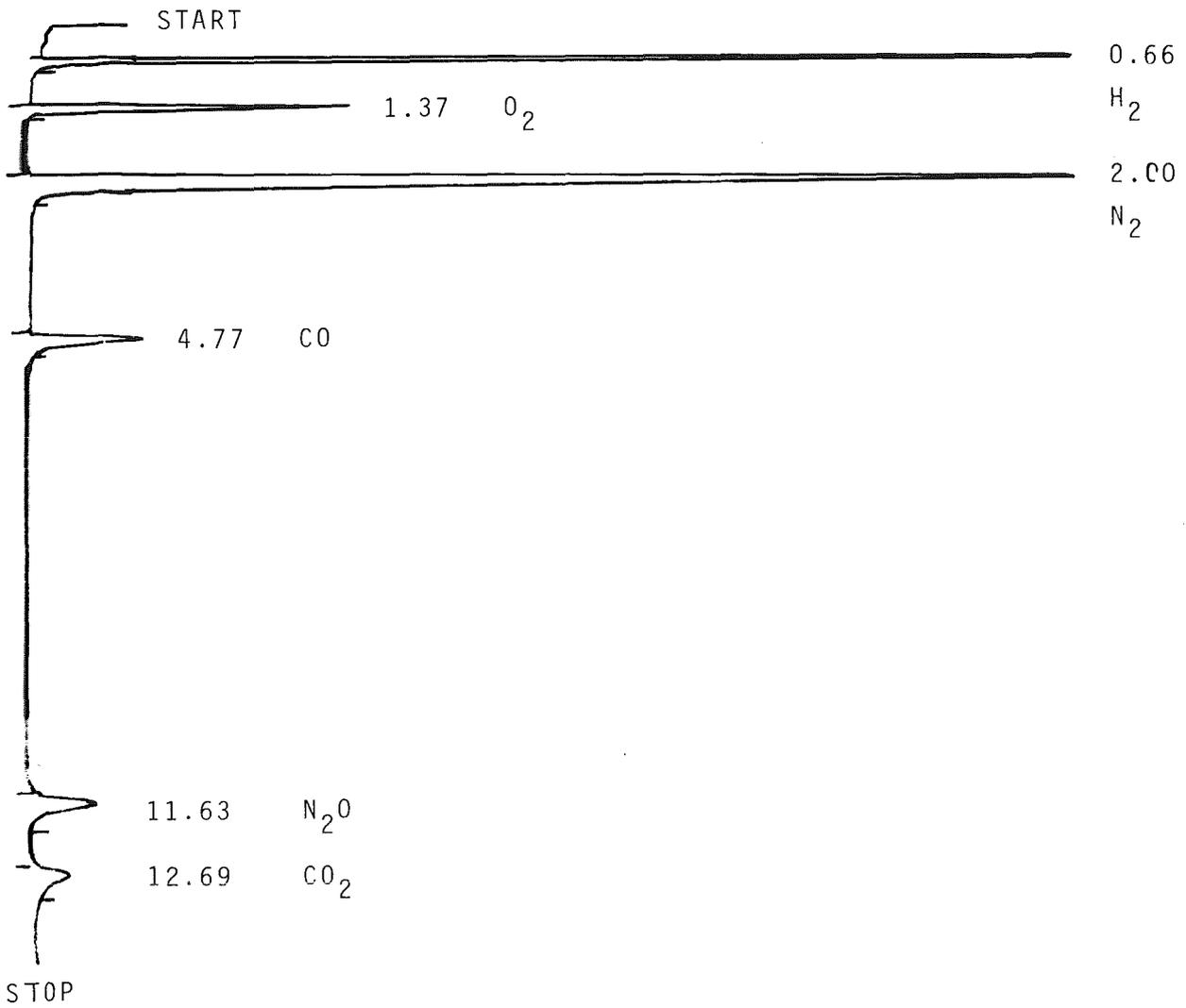


Abb. 5: Gaschromatogramm für anorganische Gase
Gerät: Varian 3700, Molekularsieb 50 nm
Detektor: WLD

Tab. 1: Zusammensetzung der Bitumenabfallprodukte

| Serie | Bitumensorte | Bitumenmenge % | Abfall | Abfallmenge % | Alpha-Dotierung |
|-------|--------------|-------------------|--------------------|------------------|--|
| A | B 15 | 80 | NaNO ₃ | 20 | 10,5 mg Cm ₂ O ₃ auf 100 g Produkt |
| B | B 15 | 80 | NaNO ₃ | 20 | 1,05 mg Cm ₂ O ₃ auf 100 g Produkt |
| C | B 15 | 60 | NaNO ₃ | 40 | 13,6 mg Cm ₂ O ₃ auf 100 g Produkt |
| D | B 15 | 60 | NaNO ₃ | 40 | 1,4 mg Cm ₂ O ₃ auf 100 g Produkt |
| E | R85/40 | 60 | NaNO ₃ | 40 | 1,5 mg Cm ₂ O ₃ auf 100 g Produkt |
| F | R85/40 | 60 | Slurry Typ A +) | 35,8 | 4,2 % PuO ₂ |
| G | R85/40 | 60 | NaNO ₃ | 35,8 | 4,2 % PuO ₂ |

+) Slurry Typ A = Gemisch von NaNO₃, CaSO₄, CaF₂, Ca₃(PO₄)₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ und K₂Ni[Fe(CN)₆]

Eine Serie bestand aus 7 - 10 Proben mit ca. 10 g

Tab. 2: Ergebnisse der internen Bestrahlungsversuche an Bitumenprodukten mit radioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung

| Serie | Zusammensetzung (%) | min. u. max. integr. Dosis 10^8 rad | min. u. max. Bestrahlungszeit (a) | Radiolysegasbildung (Mittelwerte) in ml/g·100 Mrad ²⁾ | | | | | | | N ₂ /O ₂ -Vol-Verhältnis (Mittelwerte u. Extremwerte) |
|-------|--|---------------------------------------|-----------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| | | | | H ₂ | NO | CO | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₈ | |
| | | | | | x10 ² | x10 ³ | x10 ³ | x10 ³ | x10 ³ | x10 ³ | |
| B | 80 % Bitumen B 15 20 % NaNO ₃ 1,05 mg Cm ₂ O ₃ /100 g | 1,0 - 2,0 | 1,2 - 2,3 | 1.2 | 3.8 | 6 | 0.32 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 23 (6 - 45) |
| C | 60 % Bitumen B 15 40 % NaNO ₃ 13,6 mg Cm ₂ O ₃ /100 g | 13 - 24 | 1,2 - 2,2 | 0.8 | 3.8 | 3 | 0.46 | 0.13 | <0.1 | <0.1 | 12 (8 - 25) |
| D | 60 % Bitumen B 15 40 % NaNO ₃ 1,4 mg Cm ₂ O ₃ /100 g | 1,2 - 2,3 | 1,0 - 2,1 | 1.4 | 5.5 | 10 | 0.7 | <0.3 | 0.4 | 0.3 | 16 (8 - 20) |
| E | 60 % Bitumen, R85/40 40 % NaNO ₃ 1,5 mg Cm ₂ O ₃ /100 g | 1,4 - 2,5 | 1,1 - 2,1 | 1.1 | 5.9 | 12 | 0.59 | 0.32 | 0.5 | u.N. | 72 (20 - 110) |
| F | 60 % Bitumen, R85/40, 35,8 % Slurry Typ A ¹⁾ 4,2 % PuO ₂ | 18 - 20 | 1,9 - 2,1 | 1.2 | 7.1 | 5 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 12 (5 - 30) |
| G | 60 % Bitumen, R85/40 35,8 % NaNO ₃ 4,2 % PuO ₂ | 24 W | 2,5 | 1.4 | 8.5 | u.N. | <0.02 | u.N. | u.N. | u.N. | 76 (7 - 100) |

1) s. Tab. 1

2) 760 Torr, 25⁰ C

u.N. = unter der Nachweisgrenze

Auf die Auswertung der Serie A mußte verzichtet werden, da Ampullen am Brechsiegel verstopft waren.