

BITUMENÁCIA NÍZKO A STREDNE AKTÍVNYCH RÁDIOAKTÍVNYCH KONCENTRÁTOV

Breza M., Krejčí F., Timulák J., Tibenský Ľ.

Výskumný ústav jadrových elektrární, Jaslovské Bohunice

ANOTÁCIA

V prednáške sú zhrnuté výsledky a skúsenosti z výskumu a vývoja technológie bitumenácie nízko a stredne rádioaktívnych koncentrátov vznikajúcich prevádzkou jadrových elektrární VVER-440. Okrem technologických poznatkov získaných pri neaktívnom odskúšaní bitumenačnej linky v rokoch 1981 - 1983 sú uvedené použité fyzikálno-chemické metódy hodnotenia vstupných surovín a produktov vychádzajúcich z procesu bitumenácie. Fyzikálno-chemické metódy nevyhnutné pre vlastný proces bitumenácie /analýzy rádioaktívnych koncentrátov a kondenzátu brýdových pár/ sú doplnené metódami analýzy bitumenového produktu, kde niektoré vlastnosti produktov sú významné pre uloženie týchto produktov v regionálnom úložisku.

1. ÚVOD

Cieľom prác uskutočňovaných v rámci tejto etapy bolo získať čo najväčšie množstvo informácií o procese bitumenácie kvapalných RA - koncentrátov. V rokoch 1981 - 1983 bola k dispozícii pre experimentálne práce s neaktívnymi modelovými roztokmi poloprevádzková bitumenačná linka umiestnená v priestoroch VÚCHZ Brno. Základom tejto linky je filmová rotorová odparka FRO-2. Celé zariadenie bolo vyvíjané vo VÚCHZ v spolupráci s ÚJV Řež pre bitumenáciu nízko a stredne aktívnych kvapalných odpadov za použitia aniónaktívnej bitumenovej emulzie Silembit EAS-60. V dobe vývoja linky sa neuvažovalo so spevňovaním kvapalných rádioaktívnych odpadov so zvýšeným obsahom borátov, tj. kvapalné odpady vznikajúce pri prevádzke jadrových elektrární typu VVER-440. Pretože v dobe zahájenia experimentálnych prác v roku 1981 nebolo k dispozícii dostatočné množstvo údajov o zložení rádioaktívnych koncentrátov z elektrárne VVER-440, bolo nutné súbežne s technologickými prácami vyvíjať metodiky pre stanovenie základných zložiek koncentrátov. Okrem toho sa vyvíjali metodiky pre hodnotenie bitumenového produktu či už podľa požiadaviek technológie, alebo vzhľadom na dlhodobé uloženie bitumenového produktu v regionálnom úložisku. Veľmi významnú časť prác tvorilo vypracovanie metodík a prevedenie analýz vedľajšieho produktu procesu spevňovania - kondenzátu brýdových pár. Analýzy boli prevádzkané jak vzhľadom na nutnosť jeho ďalšieho spracovania, tak pre možnosť posúdiť z analýzy tohto média okamžité deje prebiehajúce na filmovej rotorovej odparke.

Experimentálnym prácam v oblasti technológie bitumenácie i v oblasti analýzy bitumenového produktu, rádioaktívneho koncentráta a kondenzátu brýdových pár predchádzala rešeržná činnosť v príslušnej oblasti.

2. TECHNOLOGIA BITUMENÁCIE RÁDIOAKTÍVNYCH KONCENTRÁTOV

Experimentálne práce v technologickom výskume bitumenácie koncentrátov boli realizované v spolupráci s VÚCHZ Brno. Pracovníci VÚJE vypracovali program technologického výskumu v oblastiach: zloženie a príprava modelových roztokov, fixované množstvo solí a parametre procesu.

Schéma experimentálnej bitumenačnej linky /EBL/ je znázornená na obrázku č. 1 prednášky Breza M. a kol. "Overenie experimentálneho zariadenia VÚCHZ s reálnymi RAO na JE" a predstavuje súčasný stav usporiadania EBL v objekte 28 /JE A1/. Technolo-

gický výskum vo VÚCHZ prebiehal na zjednodušenej variante EBL, ktorá sa od súčasného stavu líšila menším počtom zásobníkov, chýbajúcou tepelnou izoláciou hlavných častí linky.

Stručný technologický postup pri experimentoch bol nasledovný:

V nádrži č. 12 sa pripravovali modelové roztoky postupným rozpúšťaním kyselín, solí a zásad v teplej vode. Modelový koncentrát sa potom prečerpá do nádrže č. 8, kde sa ohrieva na teplotu 80°C a potom sa dávkoval na FRO-2. Bitumenová emulzia Silembit EAS-60 sa prečerpala z nevyhrievaného zásobníka č. 7 do nádrže č. 9, kde sa predohriala na teplotu 60°C a spolu s modelovým koncentrátom sa dávkovala na FRO-2. Bitumenový produkt vytekajúci z odparky sa plnil do sudov umiestnených na dopravníku /3/. Z kondenzátora brýdových pár /2/ vytekal nečistý kondenzát, ktorý sa zhromažďoval v zásobníku č. 13 a čistil sa na filtri z aktívneho uhlia /16/.

Filmová rotorová odparka pracovala v mierne podtlakovom režime. Podtlak v hodnote cca 10 kPa vytváral lutnový ventilátor /23/, ktorý bol napojený na systém odparky cez odlučovač kvapiek /15/.

Cieľom technologických experimentov bolo:

- a/ pri maximálnom výkone FRO zafixovať maximálne množstvo solí tak, aby obsah vody v produkte bol minimálny
- b/ zvládnuť technologický proces tak, aby bol bezporuchový
- c/ fyzikálno-chemické zloženie modelových koncentrátov voliť tak, aby sa overili technické parametre linky.

Pri všetkých technologických experimentoch boli sústavne kontrolované a každú hodinu evidované základné technické parametre bitumenačnej linky:

- tlak ohrevnej pary na vstupe do odparky
- teplota brýdových pár
- teplota bitumenu na výstupe z odparky
- teplota nastrekovanej bitumenovej emulzie
- teplota chladiacej vody
- tlak ohrevnej pary
- dávkovanie množstva bitumenovej emulzie
- dávkované množstvo modelového koncentráta
- hnotnosť bitumenového produktu v sude
- zafaženie rotora odparky.

Okrem toho boli v pravidelných intervaloch /1 resp. 2 hod./ odoberané 0,5 kg vzorky bitumenových produktov a cca 1,0 l vzorky kondenzátu brýdových pár.

Pri vývoji technológie bitumenačie nízko a stredne aktívnych koncentrátov najprv prebehlo overenie bitumenačnej linky s bitumenovou emulziou pri roznych výkonoch odparky /70 l, 100 l a 140 l odparenej vody za hodinu/.

Zloženie modelových roztokov pri ďalších pokusoch s fixáciou solí sa menilo podľa znalostí o zložení reálnych koncentrátov na elektrárni V1 v Jaslovských Bohuniciach a podľa potrieb limitácie procesu.

S najjednoduchším modelovým roztokom A /tabuľka č. 1/ prebehli pokusy s rastúcim obsahom fixovaných solí v bitumenovom produkte /20, 30 a 40 hm. %/ pri výkonoch odparky 70 a 100 l odparenej vody za hodinu. Činnosť odparky bola tiež overená s týmto roztokom pri 72 hodinovom nepretržitom pokuse. V ďalšom pokuse prebehol

s roztokom A pokus o modifikáciu koncentrátov vápenatými iónmi s cieľom previesť prítomné boráty do formy borátov vápenatých a tak zlepšiť vlastnosti bitumenového produktu.

Pri fixácii roztoku B /tabuľka č. 1/ bol odskúšaný vplyv citranov na proces bitumenácie pri 40 % naplnenia bitumenového produktu soľami.

Na modelovom roztoku C /tabuľka č. 1/ bola odskúšaná predovšetkým možnosť dávkovania suspenzií / MnO_2 , Fe_2O_3 / do filmovej rotorovej odparky a odskúšanie uskutočniteľnosti bitumenácie koncentrátov s extrémnym obsahom oxidov ťažkých kovov. Prebiehali pokusy s fixáciou 30, 40 a 50 % hm. solí do bitumenu.

Pri fixácii 6 roznych roztokov D, E, F /40 % hm. solí v bitemene/ bol preverený vplyv rastúcej koncentrácie šľavelanov a citranov resp. detergentov /daje v zátvorkách tabuľky č. 1/ na proces. V dobe prípravy týchto pokusov sa zvýšilo pH koncentrátov na JE V1 na cca 13,5 a bola v týchto pokusoch odskúšaná úprava pH na hodnotu cca 11,0 koncentrovanou kyselinou dusičnou. V reálnych koncentrátoch bol taktiež stanovený vyšší obsah dusičnanov, ktorých vplyv na proces bol tiež pri týchto pokusoch sledovaný.

Na modelových roztokoch G, H, J vplyv pH koncentráta bol odskúšaný na ich bitumenácii. Vplyv pH bol preverovaný v širokom rozsahu - G /pH = 10,5/, H /pH = 7,8/, J /pH = 3,1/ pri 40 % hmot. obsahu solí v produkte. Výkon odparky bol 100 l odparenej vody za hodinu.

Podrobnejší popis všetkých experimentov je uvedený v prácach /2, 3/ a zhodnotenie pokusov je v závere.

3. ANALYTICKÉ HODNOTENIA RÁDIOAKTÍVNYCH KONCENTRÁTOV

Pre úspešné odskúšanie a limitáciu procesu bitumenácie nízko a stredne rádioaktívnych koncentrátov i pri neaktívnych pokusoch je nevyhnutné poznať zloženie a základné vlastnosti tohto média. V dobe riešenia technológie bitumenácie sa vlastnosti zahustených kvapalných odpadov na JE V1 menili, preto bolo nutné nielen vypracovávať metodiky pre ich hodnotenie, ale i sústavne sledovať zmeny vo vlastnostiach.

Postup pri výbere vhodných metodík je uvedený v práci /1/ a postupy pre prevádzkanie jednotlivých analýz sú zhrnuté v prílohe správy /3/. Pre doplnenie je však vhodné uviesť, ktoré jednotlivé parametre boli sledované u spevňovaného koncentráta a ich vplyv:

- pH koncentráta a jeho vplyv na proces bitumenácie. Tento vplyv je dobre rozpracovaný v literatúre /4, 5/, kde sa uvádza, že pH v rozmedzí 4 - 12 neovplyvňuje negatívne proces bitumenácie. Pri pH = 3,1 /pokus s roztokom J/ sa zistilo, že počas experimentu sa zvyšoval obsah uhlovodíkov, kyseliny boritej a dusičnanov v kondenzáte a experiment vyústil tým, že produkt v odparke zahorel. Koncentráty z JE V1 majú pH 13,5, je nutné pred bitumenáciou ho upravovať kyselinou dusičnou.
- odparok upraveného koncentráta a hustota koncentráta, ktoré sa stanovovali pre výpočet technologických parametrov BL /nástrek koncentráta a emulzie, výpočet výkonu odparky apod./.
- sumárna gama aktivita koncentrátov a jeho izotopické zloženie, ktoré sa merali pre zhodnotenie radiačnej bezpečnosti prevádzky linky a stanovenia radiačnej záťaže od bitumenového produktu. Výsledky týchto analýz boli využité pri sledovaní radiačnej stability bitumenových produktov za použitia externého gama zdroja.

Tabuľka 1 Zloženie modelových roztokov /kg/100 kg roztoku/

	A	B	C	D	E	F	G	H	J
Kyselina boritá	3,6	3,6	4,01	4,94	4,94	4,94	4,94	4,94	4,94
Dusičnan draselný	0,7	0,7	1,12	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Chlorid sodný	0,1	0,1	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Kyselina šťavelová	1,1	0,86	1,12	0,38	0,75	1,50	0,75	0,75	0,75
Kyselina citrónová	-	0,86	0,88	0,38	0,75	1,50	0,75	0,75	0,75
Uhlíčan sodný	-	-	1,35	-	-	-	-	-	-
Manganistan draselný	-	-	2,42	-	-	-	-	-	-
Síran železnatý	-	-	1,28	-	-	-	-	-	-
Dodecylsulfónan sodný	-	-	0,05	/0,01/	/0,02/	/0,04/	0,01	0,01	0,01
Hydroxid sodný	2,5	2,49	3,08	5,05	5,00	5,90	5,00	5,00	5,00
Konc. kyselina dusičná	-	-	-	1,7	0,80	0,80	1,60	4,20	7,40

Poznámka: Údaje v zátvorkách platí pre ďalšie modelové roztoky, ktoré mali rovnaké zloženie, ako roztoky D, E, F a bol k nim iba pridaný dodecylsulfónan sodný.

- obsah borátov a uhličitanov kovov v koncentráte, ktorý determinuje v dosledku reverzibilnej tvorby hydrátov odolnosť bitumenových produktov proti posobeniu vody, napr. vo forme vzdušnej vlhkosti. V tabuľke č. 2 je uvedený nárast obsahu vody v bitumenovom produkte u vzoriek pripravených z modelových koncentrátov D, E, F bez detergentov, v závislosti na čase. Vzorky boli uložené v exikátore nad vodou.

Tabuľka 2

vzorka	vstup	1 mesiac	3 mesiace
D	stopy	14 %	17 %
E	3 %	16 %	23 %
F	3 %	10 %	15 %
vzorka	vstup	6 mesiacov	12 mesiacov
D	stopy	30 %	32 %
E	3 %	32 %	34 %
F	3 %	26 %	27 %

- obsah solí organických kyselín /citránov a šľavelanov/ v spracovávanom koncentráte zhoršuje vyluhovateľnosť solí z bitumenových produktov. Táto skutočnosť je uvedená v tabuľke č. 3 na bitumenových produktoch pripravených z roztokov D, E, F.

Tabuľka 3

vzorka	celková vyluhovateľnosť solí g/cm ² deň
D	$1,6 \cdot 10^{-3}$
E	$2,83 \cdot 10^{-3}$
F	$3,68 \cdot 10^{-3}$

- obsah detergentov, ktoré podobným spôsobom zhoršujú vyluhovateľnosť vzorky bitumenového produktu pripraveného z roztoku D bez detergentu má hodnotu $1,6 \cdot 10^{-3}$ g/cm² deň, z rovnakého roztoku s prídavkom 0,01 kg dodecylsulfónanu sodného na 100 kg roztoku má už hodnotu $4,24 \cdot 10^{-3}$ g/cm² deň.
- dusičnany a dusitany v dosledku svojich chemických vlastností môžu reagovať s bitumenovou maticou a za určitých podmienok a koncentrácií môžu znemožniť uskutočnenie bitumenácie koncentrátu /5, 6/. Pri popisovaných experimentoch však tento krajný jav nebol pozorovaný.
- chloridy neovplyvňujú podľa dostupných informácií významne proces bitumenácie, ani vlastnosti bitumenových produktov. Je potrebné však brať ich koncentráciu do úvahy pri výbere materiálu pre bitumenačnú linku.

4. HODNOTENIE VLASTNOSTÍ BITUMENOVÝCH PRODUKTOV

Jedným z hlavných cieľov riešenia technológie bitumenácie bolo pripraviť bitumenový produkt s minimálnym obsahom vody. Obsah vody významným spôsobom ovplyvňuje ďalšie základné vlastnosti produktu: radiačnú stálosť, odolnosť proti posobeniu vzdušnej vlhkosti a vyluhovateľnosť solí a rádionuklidov /4, 7/. Obsah vody v produkte závisí od výkonu odparky a od stability tepelného režimu odparky. Pri pokusoch na neizolovanej odparke bol optimálny výkon 100 l odparenej vody za hodinu. Pri tomto výkone obsahoval bitumenový produkt len stopy vody stanovované xylénovou metódou.

Ďalším parametrom, ktorý ovplyvňuje ostatné vlastnosti, je homogenita bitumenového produktu, ktorá sa hodnotila obsahom popola v 1 g analytických vzorkách. Týmto spôsobom je možné hodnotiť jednak rovnomernosť produkcie odparky i sedimentačné javy v produkte po dobu jeho chladnutia. Rovnomernosť naplnenia bitumenového produktu solami pri ustálenom chode odparky bola dobrá. V tabuľke č. 4 sú uvedené výsledky analýzy dvoch sudov s 60 kg bitumenového produktu rozneho zloženia fixovaných roztokov. Vzorky boli odobrané z osy sudu - vrch /A/, stred /B/, spodok /C/.

Tabuľka 4

Zloženie modelového roztoku	miesto odberu vzorky	Obsah popola %
C	A	36,18
	B	26,93
	C	33,61
G	A	25,93
	B	26,31
	C	26,09

Sedimentácia častíc fixovaných solí, ktorá bola pozorovaná u 60 kg vzorky C /tab. č. 4/, nemusí súvisieť vždy s obsahom kyslíčnikov ťažkých kovov, / MnO_2 , Fe_2O_3 / ale aj s veľkosťou častíc fixovaných solí. Veľkosť častíc bola meraná pomocou projekčného mikroskopu. Na základe merania veľkosti častíc solí fixovaných v bitumenových vzorkách, ktoré boli pripravené pri roznych výkonoch odparky, je možné konštatovať, že s ratúcim výkonom odparky rastie veľkosť fixovaných častíc. Pri výkone 100 l odparenej vody za hodinu sa veľkosť prevažnej väčšiny častíc pohybuje do 40 mikrometrov.

Pre uskutočnenie vlastného procesu bitumenácie sú významné predovšetkým termické a reologické vlastnosti bitumenového produktu pri technologických teplotách 160 - 180°C. Termické vlastnosti je možné hodnotiť buď podľa bodu vzplanutia alebo na základe analýzy TG a DTA kriviek získaných pri termickej analýze. Stanovenie bodu vzplanutia je rýchla metóda, poskytujúca informácie o možnom nebezpečí zahorenia bitumenového produktu v odparke. V tabuľke č. 5 sú uvedené niektoré hodnoty bodu vzplanutia bitumenových produktov v závislosti od zloženia modelových roztokov.

Tabuľka 5

zloženie modelového roztoku	obsah solí %	bod vzplanutia °C
A	40	230
B	40	219
C	50	282
D	40	247
E	40	280
F	40	262

Pre proces bitumenácie je najdôležitejšie termické zafarbenie reakcií prebiehajúcich pri zahrievaní bitumenových vzoriek do teploty 200°C. Rozborom DTA a TG kriviek vzoriek bitumenového produktu pripravených z roznych modelových roztokov nebola objavená exotermická reakcia do teploty 200°C. Len u vzorky z modelového roztoku J sa prejavila pri teplote 190°C exotermická reakcia a pri technologickom experimente došlo k zahoreniu v odparke.

Zo šmykového napätia vzorky bitumenového produktu nameraného na rotačnom viskozimetri Reotest II je možné vypočítať zdanlivé viskozity η_{zd} bitumenových produktov. U meraných vzoriek sa hodnoty η_{zd} pri 170°C pohybovali v rozmedzí od 10 - 25 P a veľmi dobre korešpondovali so zafažením rotora odparky pri technologickom pokuse i so vzhľadom produktu vytekajúceho z odparky.

Pre posúdenie vhodnosti uloženia bitumenového produktu na regionálnom úložisku je nutné zhodnotiť celý rad jeho vlastností - vyluhovateľnosť solí i rádionuklidov, odolnosť voči vplyvu vzdušnej vlhkosti a voči posobeniu mikroorganizmov, radiačnú stálosť a viskozitné vlastnosti pri teplotách od 0 do 60°C. V rámci vývoja technológie bitumenácie rádioaktívnych koncentrátov boli vypracované metodiky pre hodnotenie týchto vlastností, predovšetkým však s ohľadom na vyvíjanú technológiu. Výsledkom týchto metodík je celý rad poznatkov dôležitých pre vývoj technológie, pre zhodnotenie chovania reálnych spevnených odpadov pri dlhodobom uložení je treba metodiky doplniť a komplexne hodnotiť.

Za najdôležitejšiu vlastnosť z hľadiska uloženia produktu je všeobecne považovaná vyluhovateľnosť solí a rádionuklidov z produktu /4/. Pre hodnotenie vyluhovateľnosti spevnených rádionuklidov koncentrátov sa stále viac v odbornej literatúre /4, 7/ meria vyluhovateľnosť vzoriek upravených do tvaru valca $\phi = 4,5$ cm, $v = 4,5$ cm, plocha = 100 cm²/. Pretože vzorky bitumenových produktov pripravených na filmovej rotorovej odparky upravené do tohoto valca menia po dobu hodnotenia vyluhovateľnosti /63 dní/ svoj tvar a postup sa stáva týmto spôsobom neštandardný, bola metodika modifikovaná. Vzorky produktov boli nalievané do valcov príslušných rozmerov výrobných z nerezovej tkaniny. U vzoriek bitumenového produktu pripravených z modelových roztokov /A až J/ bola hodnotená celková vyluhovateľnosť solí R_S /g/cm² deň/ v 1 l demineralizovanej vody, ktorá bola vymieňaná po 1, 7, 14, 26 a 63 dňoch a bol v nej stanovený obsah vyluhovaných solí formou odparku.

Touto metódou bol objavený negatívny vplyv rastúcej koncentrácie šfavelanov a citranov /tab. č. 3/, negatívny vplyv detergentov, uhličitanov, kysličníkov ťažkých kovov i zlepšenie vyluhovateľnosti s klesajúcim pH /tab. č. 6/.

Tabuľka 6

zloženie modelového roztoku	pH roztoku	vyluhovateľnosť R_S /g/cm ² deň/
G	10,53	$1,49 \cdot 10^{-3}$
H	7,81	$6,30 \cdot 10^{-4}$
J	3,07	$1,02 \cdot 10^{-4}$

Výhodou takto upravenej metodiky hodnotenia vyluhovateľnosti je možnosť sledovať kvalitatívne vzrast objemu vzorky vplyvom vyluhovacej vody. Je možné konštatovať, že zväčšovanie objemu stúpa s rastom vyluhovateľnosti.

Ako už bolo konštatované, pri hodnotení vplyvu borátov a uhličitanov dochádza vplyvom vzdušnej vlhkosti k reverzibilnej tvorbe hydrátov týchto zlúčenín viazaných do bitumenu. Pri sledovaní vplyvu vzdušnej vlhkosti bol sledovaný jednak vzrast obsahu vody vzoriek uložených v exikátore nad vodou /viď tabuľka č. 2/ jednak vzoriek voľne uložených. Na rozdiel od výsledkov uvedených v tabuľke č. 2 rastie obsah vody vo vzorkách voľne uložených podstatne pomalšie. Za 12 mesiacov je priemerný vzrast obsahu vody cca o 1 %.

Vzhľadom k tejto nepríjemnej vlastnosti - sorbcii vody - rastie význam sledovania mikrobiálnej stability bitumenového produktu ako netradičného zdroja uhlíka po-

trebného pre rast mikroorganizmov. Pri sledovaní tejto stability /sledovanie sa prevádzalo v spolupráci s Katedrou technickej mikrobiológie a biochémie CHTF SVŠT/ bolo zistené, že k biodegradácii bitumenu dochádza za bežných podmienok bežnými mikroorganizmami, ktoré je možné očakávať i v oblasti regionálneho úložiska. Ďalej bolo zistené, že soli obsiahnuté v bitumene vo významnej miere neovplyvňujú rýchlosť jeho odbúravania. Stupeň degradácie závisí v hlavnej miere od typu bitumenu - jeho chemického zloženia - a od podmienok uloženia. Ukázalo sa, že používaná emulzia Silembit EAS-60 je po tejto stránke nevyhovujúci materiál. Zdá sa, že najlepší spôsob ako zabrániť odbúravaniu bitumenu mikroorganizmami by bolo utvorenie bariéry proti vode a vzdušnej vlhkosti.

Posobením gama žiarenia na bitumenový produkt dochádza k tvorbe rádiolytických plynov /vodík, metán, etán apod./. Menia sa však i ďalšie vlastnosti produktu - hustota, reologické vlastnosti a vyluhovateľnosť solí. V spolupráci s ÚJV Řež boli zistené pri použití externého zdroja gama žiarenia ^{60}Co nasledujúce závislosti:

- pri ožiarení dochádza k zadržaniu rádiolytických plynov /predovšetkým uhľovodíkov $\text{C}_2 - \text{C}_4$ / vo vzorkách
- rýchlosť tvorby rádiolytických plynov rastie s dávkovým príkonom a je veľmi málo závislá na chemickom zložení fixovaných solí
- ožiarení dochádza k zvyšovaniu hustoty vzoriek v dosledku zosieťovania matrice
- ožiarení sa zvyšuje viskozita vzoriek
- s rastúcim obsahom šfavelanov a citranov v bitumenových produktoch rastie rozdiel medzi vyluhovateľnosťou ožiarennej a neožiarennej vzorky. Vyluhovateľnosť solí ožiarенých vzoriek je nižšia.
- vplyv ožiarenia na vyluhovateľnosť solí z produktu závisí od pH modelového roztoku, z ktorého bol produkt pripravený. Pri pH 11 dochádza k poklesu vyluhovateľnosti vplyvom žiarenia, pri pH cca 7 k miernemu vzrastu a pri pH cca 3 k výraznému vzrastu vyluhovateľnosti
- všeobecne je možné konštatovať, že rýchlosti tvorby rádiolytických plynov /vodík rádovo $10^{-4} \text{cm}^3/\text{g kGy}$, metán rádovo $10^{-6} \text{cm}^3/\text{g kGy}$ / sú porovnateľné s údajmi v literatúre /4, 5/.

Viskozitné vlastnosti bitumenových produktov dôležité pre jeho tvarovú stálosť v prípade skorodovania sudu, v ktorom sa produkt ukladá na úložisko, je možné hodnotiť metódami bežnými pre asfalty používané v priemysle - penetrácia a bod mäknutia. Naplnením bitumenu solami dochádza k zvýšeniu bodu mäknutia stanoveného metódou krúžok a guľička. Bod mäknutia zahustenej bitumenevej emulzie je cca 50°C , u produktu s obsahom 40 % solí sa pohybuje v rozmedzí $59 - 64^\circ\text{C}$. Penetrácia bola zatiaľ meraná len orientačne u niektorých vzoriek, je potrebné upozorniť, že práve týmito dvomi metódami bude potrebné hodnotiť proces starnutia bitumenového produktu.

5. ANALYTICKÉ HODNOTENIE KONDENZÁTU BRÝDOVÝCH PÁR

Kondenzát brýdových pár predstavuje relatívne analyticky najjednoduchšie médium vyskytujúce sa v procese bitumenácie. Je však zmesou roznych látok a preto je potrebné ho ďalej spracovávať. Obsahuje predovšetkým olejovité látky pochádzajúce z používanej bitumenevej emulzie, ktoré je potrebné odstrániť na vhodnom filtri pred ďalším zahustením kondenzátu. Na stanovenie obsahu olejov v kondenzáte a na hodnotenie účinnosti odolejovacieho filtra bola vypracovaná metóda založená na infračervenej spektrofotometrii v oblasti vibrácií väzieb C-H po extrakcii olejov do chloridu uhličitého. Pri bitumenácii modelového koncentráту o pH 11 sa obsah olejov v nečistenom kondenzáte pohyboval v rozmedzí 20 - 120 mg/l.

Okrem stanovenia obsahu tejto hlavnej zložky boli vypracované metódy pre stanovenie pH, vodivosti, obsahu kyseliny boritej, dusičnanov a dusitanov. Všetky tieto veličiny podávajú totiž s roznuou citlivosťou, ale jednoznačne obraz o dejoch prebiehajúcich na filmovej rotorovej odparke. Je to možné demonštrovať na pokusoch s roztokmi G, H, J.

Tabuľka 7

vzorka	pH vzorky	kondenzát brýdových pár		obsah boritej /mg/l/	Obsah NO ₂ ⁻ /mg/l/
		pH	vodivosť /μS/cm/		
G	10,53	6,0 - 7,0	20,0-50,0	10-14	0-14
H	7,81	3,2 - 4,8	50 - 200	50-90	20-30
J	3,07	1,1 - 1,7	6 000-21 000	700-1 000	1 200-4 600

6. ZÁVER

Poznatky z neaktívnych experimentov na poloprevádzkovej bitumenačnej linke je možné zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- pri použití bitumenevej emulzie je možné pripraviť bitumenový produkt s obsahom 40 % fixovaných solí
- optimálny výkon nezaizolovanej filmovej rotorovej odparky je 100 l odparenej vody za hodinu
- proces bitumenácie je nutné sústavne kontrolovať a udržiavať v ustálenom režime. Tlak ohrevnej pary sa musí pohybovať v rozmedzí 0,85 - 0,95 MPa.
- koncentráty pred fixáciou je nutné predohrievať na 80 - 90°C, bitumenovú emulziu na 60°C
- pre fixáciu sa najlepšie osvedčila úprava koncentrátu /pH na hodnotu cca 11,0/.

Za vyššie uvedených podmienok je prevádzka odparky bezporuchová a naplnenie bitumenového produktu solami rovnomerné. Obsah vody sa pohybuje v rozmedzí 0 - 1,0%. Vlastnosti bitumenového produktu sú negatívne ovplyvnené vysokým obsahom kyslíčnikov ťažkých kovov /nad 5 %/, tenzidov, šfavelanov a citranov. Nízka odolnosť bitumenových produktov proti posobeniu vody a mikroorganizmov je tiež ovplyvnená použitím bitumenevej emulzie Silembit-60 ako spevňovacej matrice. Pre dosiahnutie lepších vlastností produktu je nutné nahradiť bitumenovú emulziu iným druhom bitumenu.

LITARATÚRA

- /1/ Ľ. Tibenský, F. Krejčí a kol.: Hodnotenie vlastností RA - koncentrátov pred ich spevňovaním, Zborník konferencie "Zneškodňovanie RAO z JE", Podbanské 1984
- /2/ M. Breza a kol.: Bitumenácia modelových koncentrátov imitujúcich zloženie kvapalných koncentrátov vznikajúcich pri prevádzke JE typu VVER-440, Výskumná správa VÚJE č. 146/82, 1982
- /3/ M. Breza, F. Krejčí a kol.: Bitumenácia koncentrátov, záverečná výskumná správa VÚJE č. 4/85, 1985
- /4/ W. Kluger a kol.: Bitumierung radioaktiver Abfallkonzentraten aus Wiederaufarbeitung, Kernforschungsinstituten und Kernkraftwerken KfK /NSR/ Mai 1980
- /5/ H. Vidal: Treatment of Radioactive Wastes for Storage; Fixation with Bitumen, IAEA Interregional Training Course, Karlsruhe NSR, 1983

- /6/ A.I. Borzunov a kol.: Bitumirovanije radioaktivnych odchodov, Rabočije materiály dlja tehničeskogo komiteta po peresmotru tehničeskogo otčota, Magate N^o116
- /7/ E.D. Hesse: Leach Testing of Immobilized Radioactive Solids. A Proposal for Standard Metod Atomic Energy Review, 9, 195, 1971.