

KIT SCIENTIFIC REPORTS 7730

Flüssige hochradioaktive Abfälle: Verglasung und andere Optionen

Bernhard Kienzler

Bernhard Kienzler

**Flüssige hochradioaktive Abfälle:
Verglasung und andere Optionen**

Karlsruhe Institute of Technology
KIT SCIENTIFIC REPORTS 7730

Flüssige hochradioaktive Abfälle: Verglasung und andere Optionen

von
Bernhard Kienzler

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 1869-9669

ISBN 978-3-7315-0649-2

DOI: 10.5445/KSP/1000067006

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen historischen Überblick über die seit Ende der 1950er Jahren betrachteten Optionen zum Umgang mit flüssigen hochradioaktiven Abfällen, die bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen anfallen. Ausgehend von den Randbedingungen für die Auswahl möglicher Verfahren und den Strategien zur Vorbehandlung der hochradioaktiven Lösungen wird auf die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle im Kernforschungszentrum Karlsruhe und anderen deutschen Einrichtungen, in Europa, in den USA, in Russland und Australien eingegangen und die Entscheidungsprozesse, die in Deutschland zur Auswahl eines Verfestigungsverfahrens führten, diskutiert. Kurz erwähnt werden auch im Kernforschungszentrum verfolgte Strategien zur Nutzbarmachung von Actiniden, für welche in den 1970er Jahren ein Marktpotential gesehen wurde.

Die den Entscheidungen damals zugrundeliegenden Vergleichs- und Bewertungsverfahren, wie die MCC- und Hesse-Tests werden vorgestellt. Die Entwicklung der Verglasung und der Verglasungsverfahren für die flüssigen hochradioaktiven Lösungen sowie die Bewertung der jeweiligen Produktqualität innerhalb mehrerer Jahrzehnte wird dargestellt. Abschließend wird der heutige Stand der Verglasung von hochradioaktiven flüssigen Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen in verschiedenen Ländern aufgezeigt.

Abstract

Liquid highly radioactive wastes: Vitrification and other options

This study provides a historical overview of different options for the treatment of liquid high-level radioactive wastes arising from the reprocessing of spent nuclear fuels since the late 1950s. Based on the boundary conditions for the selection of possible treatment procedures and strategies for pre-conditioning, the research and development activities on solidification of the highly radioactive wastes in the Nuclear Research Center Karlsruhe and other German institutions, in Europe, USA, Russia and Australia are briefly introduced. The discussions leading to the selection of a solidification process in Germany are shown. Research and development performed in the Nuclear Research Center Karlsruhe aiming on partitioning of minor actinides in the 1970s are presented. For these elements, a market potential was seen.

The decisions underlying comparisons and assessment methods, such as the MCC and Hespe tests are presented. The development of the vitrification and the vitrification processes for the liquid high-level radioactive solutions are shown assessing the product quality on the basis of reviews at different times. Finally, the current state of the art of vitrification of high-level radioactive liquid wastes from reprocessing of spent nuclear fuel in different countries is shown.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Vorwort.....	xiii
1 Einleitung.....	1
2 Option zur Verfestigung der flüssigen hochradioaktiven Abfälle	5
3 F&E-Arbeiten zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle	9
3.1 Deutschland	9
3.1.1 Kernforschungszentrum Karlsruhe	9
3.1.2 Kernforschungsanlage Jülich.....	17
3.1.3 Gelsenberg A.G.	18
3.1.4 Hahn-Meitner Institut	20
3.1.5 Entscheidungsprozess in Deutschland	20
3.2 Frankreich	21
3.3 Belgien (Eurochimic)	22
3.4 England.....	23
3.5 Russland	24
3.6 USA.....	24
3.7 Australien	26
4 Vergleichs- / Bewertungsmethoden.....	29
4.1 Standard-Auslaugtests des Materials Characterization Center	29
4.2 Standard-Auslaugtests	31
5 Entwicklung der HLLW-Verglasung.....	33
5.1 Internationaler Stand 1975 - 1980	33
5.2 Internationaler Stand 1985 - 1990	36
5.3 Gegenwärtiger Stand	39
6 Zusammenfassung	41
7 Referenzen.....	43
Anhang.....	49
Projekts Actiniden (PACT)	49
Projekte, Kooperationen und Auftragsarbeiten im Zusammenhang mit der im INE entwickelten Verglasungstechnik für hochradioaktive Abfälle mit Hilfe von flüssiggespeisten direktbeheizten keramischen Schmelzöfen	52

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Registrierte Publikationen mit „high level waste“ und „glass“ oder „vitrified“ (blau) und „High level waste“ und „treatment“ oder „solidification“ im Titel in der IAEA INIS Datenbank.	2
Abb. 2	Konzept des Schmelz- und Temperofens der Labor-Glasschmelzanlage [33].	10
Abb. 3	Konzept des VERA-Prozesses [5]	11
Abb. 4	Ablaufende Prozesse im Schmelzofen während der HLLW Verglasung.	13
Abb. 5	Prinzipieller Aufbau des in der VEK eingesetzten Schmelzofens [41].	14
Abb. 6	Konzept des FIPS-Prozesses [52]	17
Abb. 7	Fließbild der von Gelsenberg/EUROCHINIC geplanten PAMELA-Anlage (Abbildung aus [5]).	19
Abb. 8	Fließbild des AVM-Prozesses (Abbildung aus [5]).	22
Abb. 9	Schematische Skizze der MCC-1-Auslaugapparatur	30
Abb. 10	Soxlet-Apparatur für MCC-5-Tests	31
Abb. 11	Blick in die mock-up Verglasungszelle der VEK: Schmelzer in Vordergrund, im Hintergrund Komponenten der Abgasbehandlung, links Dosierbehälter für den HLLW.	39
Abb. 12	Konzept der vorgeschalteten Denitrierung des HLLW mittels Ameisensäure zur Actinidenabtrennung in der ISAAC-Anlage (Notiz G. Höhle, Erweiterung VERA 2 - ISAAC, 05.04.1972).	50

Tabellenverzeichnis

Tab. I	Gläser und keramische Abfallprodukte [22].	6
Tab. II	Chancen und Risiken von P&T nach der acatech Studie [29]	8
Tab. III	Zusammensetzung und Eigenschaften des VERA-Glasprodukts GP 38.....	12
Tab. IV	Zusammensetzung der Glaskeramik VC 15 [44].....	15
Tab. V	Zusammensetzung des von Battelle PNNL in Richland hergestellten Glases (Asse-Versuche)	26
Tab. VI	Zusammensetzung und Mineralogie von Synroc-C.....	27
Tab. VII	Eigenschaften verfestigter hochradioaktiver Abfälle, zusammengestellt von der IAEA zitiert in [1].	35
Tab. VIII	Vergleich der Produkteigenschaften und Herstellbarkeit verschiedener Glasarten [3].	37

Abkürzungsverzeichnis

ABRA	Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle, Forschungsabteilung im Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Institut für Nukleare Entsorgung
ASTM	American Society for Testing and Materials
BARC	Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai, Indien
BMwF	Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technologie
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DOE	Department of Energy
DWK	Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH
FIPS	<u>F</u> ission <u>P</u> roduct <u>S</u> olidification, Verglasungsverfahren von KFA
GfK	Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, später KfK, FZKA, heute KIT
GWK	Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Betreiber der WAK
HAVEL	<u>H</u> och <u>a</u> ktiv- <u>V</u> erglasung und <u>L</u> agerung, geplante Verglasungsanlage der WAK
HAW	Hochradioaktiver Abfall (highly active waste)
HLLW	Hochradioaktiver flüssiger Abfall
HMI	Hahn-Meitner Institut, Berlin
HIP	Hot Isostatic Pressing
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
KEWA	KEWA Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungstechnik GmbH, Hannover
KFA	Kernforschungsanlage Jülich
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe, heute Karlsruher Institut für Technologie
MCC	Material Characterization Center bei Pacific Northwest Laboratories MCC1 bis MCC5: Testverfahren
Mock-up	maßstäblich gefertigtes Modell
NEA	Nuclear Energy Agency, Unterorganisation der OECD

NEZ	Nationales Entsorgungszentrum in Gorleben
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAMELA	Phosphatglasverfestigung mit anschließender Metalleinbettung zur sicheren Endlagerung hochradioaktiver Spaltprodukte
PCT	Product Consistency Test
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PUREX	Wiederaufarbeitungsprozess: Plutonium-Uranium Recovery by Extraction
PVA	Pilot-Verglasungs-Anlage im Technikum des INE als Mock-up Anlage für die heiße Verglasungsanlage VEK an der WAK
PWA	Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am KfK 1974 - 1989
SNL	Sandia National Laboratory
SRNL	Savannah River National Laboratory
SSVO	Strahlenschutzverordnung
TBP	Tributylphosphat
VEK	Verglasungseinrichtung Karlsruhe
VERA	Bei ABRA entwickelte Verglasungsanlage
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

Vorwort

Im Rahmen meiner Arbeit im Arbeitskreis HAW-Produkte wurde ich mehrfach darauf angesprochen, warum flüssige hochradioaktive Abfälle in Borosilikatgläsern verfestigt werden/wurden. Dies gilt sowohl für Gläser, die von AREVA (Cogéma) in Frankreich hergestellt und nach Deutschland zurückgebracht wurden, als auch solche, die aus der englischen Anlage in Sellafield stammen und die Gläser, die mit der VEK-Anlage bei der WAK erschmolzen wurden.

Um darauf eine Antwort zu geben, habe ich versucht Aspekte zusammenzustellen, die bei der Entwicklung von Verfahren zum Umgang mit den hochradioaktiven flüssigen Abfällen eine Rolle spielten. Hierzu gehören Arbeiten zur Entwicklung der Verfestigungsmethoden von hochradioaktiven flüssigen Abfällen, aber auch Überlegungen zum Abtrennen bestimmter Elemente aus den Abfalllösungen.

Es werden Entwicklungsschritte aufgezeigt, die letztlich zur Verwendung von Borosilikatglas als Verfestigungsmatrix der hochradioaktiven flüssigen Abfälle führten. Hierzu existiert eine Vielzahl von Publikationen, in denen Vergleiche zwischen verschiedenen Abfallprodukten angestellt wurden. Diese Publikationen sind häufig sehr spezifisch bezüglich des Verfahrens oder der Bewertung der Glasproduktqualität. Zur Bewertung der verschiedenen Gläser, Glaskeramiken bzw. Keramiken und der Verglasungsverfahren wird hauptsächlich auf die Reviews der OECD/NEA 1977 [1], von Rusin 1980 [2], von Jantzen 1986 [3] sowie von Lutze und Ewing 1988 [4] Bezug genommen. Seit dem Erscheinen dieser Reviews wurden kommerzielle Verglasungsanlagen errichtet und erzeugen im Wesentlichen Borosilikatgläser.

Es ist nicht beabsichtigt den genannten detaillierten Reviews einen weiteren hinzuzufügen. Daher wird keine vollständige Literaturrecherche vorgestellt, sondern auf ausgewählte Arbeiten verwiesen. Diese Arbeiten sollen Hinweise auf weitere Literaturstellen zu den unterschiedlichen Aspekten wie Glaseigenschaften, Herstellungsverfahren, Produktqualität, etc. liefern. Es soll aufgezeigt werden, wie die Arbeiten des Kernforschungszentrums Karlsruhe (heute KIT) im internationalen Kontext der hochradioaktiven Gläser und der Verglasungsverfahren heute zu sehen sind.

Für Abfälle mit hohem Feststoffanteil wurden ebenfalls Verfestigungsmethoden entwickelt. Diese werden im vorliegenden Bericht nicht behandelt.

1 Einleitung

Seit Beginn der friedlichen Nutzung der Kernenergie fasziniert Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker die Tatsache, dass im Kernbrennstoff aus dem nicht thermisch spaltbaren ^{238}U durch Neutroneneinfang thermisch spaltbares ^{239}Pu gebildet wird. Dadurch erhöht sich der Nutzungsgrad des Kernbrennstoffes. Allerdings erfordert die Nutzung des Plutoniums die Wiederaufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffs und die Rückführung des restlichen ^{235}U und des Plutoniums in frische Kernbrennstoffe. Bei dem Prozess der Wiederaufarbeitung werden die bei der Kernspaltung entstandenen Spaltprodukte sowie die minoren Actiniden in einer sauren wässrigen Phase abgetrennt. Diese Lösung enthält etwa 99% der gesamten Radioaktivität des abgebrannten Kernbrennstoffs. Man ging in den 1970er Jahren von etwa 3 - 6 m³ flüssiger hochradioaktiver Abfälle (HLLW) pro Tonne aufgearbeiteten Kernbrennstoff aus [5, 6]. Entsprechend wurde die UP3-Anlage der COGEMA in La Hague konzipiert. Es zeigte sich allerdings nach der Inbetriebnahme, dass nur 1 m³/t flüssiger Abfall anfiel [7]. Die hochradioaktive wässrige Spaltproduktlösung (HLLW) wird möglichst hoch aufkonzentriert. In den 1970er Jahren stammte der Abfall aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen aus Leichtwasser-Reaktoren (LWR). Die damaligen Anfangsanreicherungsgrade lagen bei ca. 3 - 3,3% ^{235}U , die Abbrände bei etwa 30 GWd/t. Aufgrund der damals als niedrig angenommenen Uranvorräte sollte die Wiederaufarbeitung innerhalb weniger Jahre nach der Reaktorentnahme vorgenommen werden. Fünf Jahre nach der Reaktorentnahme lagen die Aktivitäten des HLLW bei 20000 GBq pro Tonne Brennstoff und die Wärmeleistung bei 1230 Watt pro Tonne. Zehn Jahre nach der Reaktorentnahme wurde die Gesamtaktivität im Abfall zu über 90 % durch die $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ - und $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Isotope bestimmt. Neben den jeweils ca. 1 Gew.% ^{235}U und Plutonium in abgebrannten Kernbrennstoff, fanden sich darin über 4 kg/t Edelmetalle (Ruthen, Rhodium und Palladium) sowie ca. 6 kg/t Seltene Erden-Metalle. Diese gelangten bei der Wiederaufarbeitung in den HLLW. Zusätzlich kamen je nach Zeitpunkt der Wiederaufarbeitung bis zu 1 kg/t Americium und 0,5 kg/t Neptunium minoren Actiniden in den HLLW. Aus diesen Daten konnten folgende Optionen zum Umgang mit den hochradioaktiven flüssigen Abfällen aus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung abgeleitet werden:

1. Verfestigung der gesamten flüssigen Abfälle
2. Abtrennung der Edelmetalle zur weiteren Verwendung
3. Abtrennung der minoren Actiniden zur weiteren Verwendung und separate Verfestigung der restlichen Spaltproduktlösungen.
4. Abtrennung der Hauptaktivitätsträger und separate Verfestigung der Hauptaktivitätsträger bzw. der restlichen Spaltproduktlösungen

Die HLLW-Lösung besitzt sehr problematische Eigenschaften:

- In Folge der hohen Radioaktivität erwärmt sich die Lösung und muss gekühlt werden.
- Durch radiolytische Zersetzung des Wassers entsteht Wasserstoffgas, das mit Luft Knallgas bilden kann.
- Die Lösung enthält neben den Spaltprodukten und minoren Actiniden erhebliche Mengen an Prozesschemikalien, die bei der Weiterverarbeitung berücksichtigt werden müssen.
- Durch Aufkonzentrieren (Verdampfen von Wasser) werden von einigen Spaltprodukten die Löslichkeiten überschritten und es bilden sich Niederschläge, die durch dauernde Durchmischung in Suspension gehalten werden müssen.

- Der niedrige pH-Wert der Lösung begünstigt Korrosionsvorgänge an den Lagerbehältern bzw. an den Einbauten. Die Korrosionsprodukte erhöhen die suspendierte Feststoffmenge.
- Das Neutralisieren der sauren Spaltproduktlösung mit Chemikalien führt entweder zur Bildung von großen Mengen an Niederschlägen oder zur Bildung von nitrosen Gasen, die dann als radioaktives Abgas behandelt werden müssen.

Weltweit wurden zahlreiche Forschungsarbeiten zum Umgang mit diesen hochradioaktiven Flüssigkeiten durchgeführt. Für alle o.g. Optionen 1. - 4. war ein Verfestigungsverfahren für die hauptsächlichlichen Aktivitätsträger unabdingbar. Dies zeigte sich an der Anzahl der Publikationen zu den Themen „high level waste“ und „glass“ bzw. „vitrified“ und „high level waste“ und „treatment“ bzw. „solidification“ im Titel (Abb. 1).

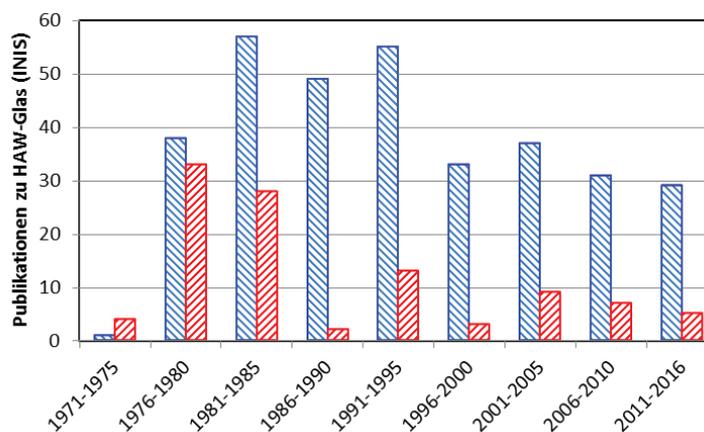


Abb. 1 Registrierte Publikationen mit „high level waste“ und „glass“ oder „vitrified“ (blau) und „High level waste“ und „treatment“ oder „solidification“ im Titel in der IAEA INIS Datenbank.

Die Abtrennung der Edelmetalle aus dem HLLW wurde in Deutschland diskutiert. In einem „Gutachten über die F&E-Arbeiten 1984 des KfK, Arbeitsschwerpunkt 05 PWA“ von H. Eschrich, Mol wurde die Empfehlungen ausgesprochen, Forschungsarbeiten zur „Abtrennung von wertvollen Spaltprodukten aus Abfallströmen des Headends, z.B. Ruthen, Rhodium und Palladium aus dem Feedklärschlamm zur weiteren Verwendung“ in Angriff zu nehmen (GLA 69 KfK-GF-1 Nr. 361), es wurden jedoch keine Forschungsergebnisse berichtet. Einzelne Arbeiten hierzu fanden sich damals in der Literatur (z.B. [8]).

Bezüglich der Verfestigung der flüssigen Abfälle werden im Folgenden die frühen Forschungsarbeiten aufgezeigt, die die Verfestigung dieser Flüssigkeiten zum Ziel hatten. Das Schwergewicht liegt dabei auf den verschiedenen Entwicklungen zu den Glasarten, Glaskeramiken, Synroc, etc. in Deutschland, Frankreich, England, den USA und Australien. Wie die Abb. 1 zeigt, werden bis heute Arbeiten zu den genannten Themen veröffentlicht, die zum Teil „exotische Verfahren vorstellen, wie z.B. die Immobilisierung in Geopolymeren aus Flugasche oder Metakaolinit [9].

Die Abtrennung der Hauptaktivitätsträger und die separate Verfestigung der entstehenden hochaktiven und schwachaktiven Spaltproduktlösungen wurden im KIT-INE an den zu erwartenden mittelradioaktiven Lösungen aus der Wiederaufarbeitung von Schnellbrüterbrennstoffen untersucht und erprobt [10, 11]. Zur Abtrennung der minoren Actiniden wurden und werden weltweit Arbeiten durchgeführt, die mit dem Begriff Partitioning & Transmutation (P&T) verbunden sind. Die Anfänge dieser Arbeiten hatten jedoch eine andere Zielsetzung, die im Kap. 2.2 beschrieben sind.

Die vorliegende Arbeit fasst den Stand der Entwicklung der HAW-Verglasung in den Jahren 1975 - 1980, 1985 - 1990 sowie den aktuelle Stand zusammen. Der Schwerpunkt dieser Zusammenfassung beschränkt sich auf die Zeit bis zur Etablierung der kommerziellen Verglasungsverfahren an den großen Wiederaufarbeitungsanlagen in Frankreich, England und Japan bzw. der im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Verglasungsverfahren.

2 Option zur Verfestigung der flüssigen hochradioaktiven Abfälle

Die Auswahl der Verfestigungsoptionen für hochradioaktive Abfälle hängt nicht nur von der Zusammensetzung der Abfälle, sondern auch von den Lager- bzw. Endlagerbedingungen ab. In den 1970er Jahren war die Verglasung die am intensivsten untersuchte Verfestigungsoption und die am weitesten entwickelte Methode.

Ebenfalls betrachtet wurde die Verwendung von Glas-Keramiken. Mehrere Gründe sprechen für Glaskeramiken [2]:

1. Verbesserte Eigenschaften bezüglich geringerer Wärmeexpansion, höhere thermische Leitfähigkeit, verbesserte Festigkeit, bessere Langzeitstabilität
2. Einfachheit der Herstellung unter Verwendung herkömmlicher Verglasungsverfahren
3. Vermeidung des Problems der spontanen Entglasung, da Glaskeramik durch gesteuerte Entglasung hergestellt wird und dann in ein kristallines Abfallprodukt mit besseren Langzeiteigenschaften überführt werden kann

Andere Prozesse basierten auf der Umschließung des Abfalls in mehreren Barrieren, wie Glas, Keramik oder synthetische Mineralphasen. Die Abfallprodukte sollten in kleinen Volumina hergestellt ($\varnothing \leq 1$ cm) und dann in eine geeignete Matrix eingebettet werden. Gelegentlich wurde auch das Coating der Abfallpellets vorgeschlagen [12, 13].

Ein weiteres Verfahren, das für die Fixierung von HLLW diskutiert wurde, war das CERMET-Verfahren. CERMETS (zusammengesetzt aus engl. ceramic und metal) sind Verbundwerkstoffe aus keramischen Werkstoffen in einer metallischen Matrix (Bindemittel) (<https://de.wikipedia.org/wiki/Cermet>). Zunächst war CERMET als Kernbrennstoff in der Diskussion [14-16]. Später wurde in den USA ein CERMET-Verfahren zur Fixierung von hochradioaktiven Abfällen patentiert, das folgende Verfahrensschritte umfasste: Durch Kalzinierung des hochradioaktiven Abfalls wurde ein Metalloxid-Präzipitat gebildet, welches auch die ungelösten Feststoffe enthält. Der ungelöste Feststoff bestand aus nicht-aufgelösten Uranresten, Spaltprodukten und aus Zircaloypartikeln von den Hüllrohren bzw. vom Stahl aus den Kopf- und Fußstücken der Brennelemente. CERMETS konnten aus Abfalllösungen nach Ausfällen und Kalzinieren hergestellt werden, wobei die Verdichtung des Kalzinats sowie Sintern und Reduktion weitere Verfahrensschritte darstellten. Es entstand ein pelletiertes Keramikprodukt, das als dispergierte Phase innerhalb einer metallischen Matrixphase vorlag. Diese metallische Matrixphase umfasste im Wesentlichen die Metalle bzw. leicht reduzierbare Metalloxide. Die CERMET-Abfallbeladung konnte deutlich höher sein im Vergleich zu den Glasprodukten [17, 18].

Ein anderes Beispiel für die Inkorporation des Abfalls in synthetische Mineralphasen war der SYNROC-Prozess [19-21].

Eine Zusammenstellung von Werner Lutze [4, 22] liefert Informationen über das Spektrum von Abfallprodukten, die für die Fixierung von hochradioaktiven Abfällen entwickelt wurden. Die Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von nichtkristallinen Abfallformen (Borosilikatglas) und kristallinen Abfallformen (Synroc, etc.) und Glaskeramiken werden vorgestellt.

Tab. 1 Gläser und keramische Abfallprodukte [22].

Ausgangssubstanz	Abfallfixierung	Verbundmaterial	Entwicklungsstand im Jahr 1979
Kalzinat des flüssigen hochradioaktiven Abfalls	Glas	-	Im technischen Maßstab, „aktiv“
	Glas	Glaskeramik	Labormaßstab, „aktiv“
	Glas	Glasperlen/Metallmatrix	Pilot-Anlage "aktiv" / technischer Maßstab "inaktiv"
	Glas	Glaskeramikperlen/ Metallmatrix	Labormaßstab, "inaktiv"
Superkalzinat	Keramik (gesintert, heiß gepresst)	Gesinterte Glaskeramik und Superkalzinat/Glas	Labormaßstab, "inaktiv"
Kalzinat	Kalzinat/ Metallmatrix	Ummanteltes Superkalzinat in einer homogenen Phase	Labormaßstab, "inaktiv"
Abfallbeladenes Titanat, Zeolite und Schlämme	Keramik	Keramik/Metallmatrix	Labormaßstab, "inaktiv"
Kalzinat von niedrig abgebranntem Abfall		Zementfixierung	Labormaßstab, "inaktiv"
SYNROC	Heiß gepresste Keramik	-	Forschungsarbeiten

2.1 Randbedingungen für die Auswahl der Verfestigungsmatrix

Die Randbedingungen für die Auswahl der Verfestigungsmatrices ergeben sich aus den Anforderungen des Abfalls, des gewählten Verfestigungsprozesses und den Anforderungen aus der Zwischen- bzw. Endlagerung [23].

- Die Verfestigungsmatrix muss die vorgegebene Abfallzusammensetzung aufnehmen können und die Abfallbeladung muss optimiert werden bezüglich der Löslichkeit der verschiedenen Bestandteile, Phasenseparation und Entglasung.
- Das Langzeitverhalten der Matrix muss bezüglich der Stabilität, Strahlenbeständigkeit, chemischen Beständigkeit und mechanischer Stabilität gegeben sein.
- Die Matrix muss mit der vorgesehenen Technologie verarbeitbar sein. Wesentliche Parameter sind die Schmelztemperatur, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Korrosivität.
- Die Zuführung der Matrix in den Prozess muss berücksichtigt werden, sowie die Kompatibilität der Matrix mit den Materialien des Behälters.

Auf Grund der verwendeten Technologie der Verfestigung ergeben sich bestimmte Einschränkungen:

- Die wesentlichste Einschränkung ist die erreichbare Temperatur. Die Möglichkeit den Prozess routinemäßig oberhalb von 1150°C zu betreiben, kann einen erheblichen Vorteil bezüglich der Abfallbeladung darstellen, insbesondere wenn die Abfalllösung viele unlösliche Elemente enthält, oder die Zusammensetzung der HAW-Lösung die Viskosität erhöht (z.B. durch Aluminium). Höhere Konzentrationen an hochschmelzenden Elementen wie Zirkon, Aluminium und Silikat erlauben Glaszusammensetzungen, die ein besseres chemisches Langzeitverhalten aufweisen. Allerdings führen höhere Temperaturen zu einem Verlust einiger Elemente ins Abgas (Cs, Ru, Tc)

Mit höheren Temperaturen wäre es auch möglich andere Matrices wie Keramiken oder Glaskeramiken zu verwenden, die für bestimmte Abfallströme besser angepasst sind als Borosilikatglas (Zirkonia-haltige Abfälle), oder die eine deutlich bessere Langzeitbeständigkeit aufweisen (Silico-Titanat-Keramik).

- Ein anderer begrenzender Faktor ist die Empfindlichkeit des Schmelzofens für korrosive Substanzen wie Sulfat, Molybdän, Fluorid oder Phosphat. Daher können bestimmte Abfallströme in einigen Schmelzofentypen nicht behandelt werden.
- Einen ebenfalls begrenzenden Faktor stellt die Fähigkeit des Schmelzofens dar, unlösliche Stoffe zu tolerieren. Dies führt bei einigen Schmelzofentypen dazu, dass die Abfallbeladung des Glases begrenzt wird durch die Bildung und das Absetzen von unlöslichen Stoffen, die den Betrieb beeinträchtigen oder sogar verhindern können (wie z.B. Platinmetalle).

In den verschiedenen Ländern wurden unterschiedliche Endlagerkonzepte verfolgt, die bestimmte Randbedingungen für die Abfallmatrix definierten. In den Jahren 1960 bis 1999 war die Endlagerung der fixierten HAW-Produkte in Deutschland relativ bald nach der Herstellung vorgesehen [24]. In Deutschland sollte die Endlagerung in einer Steinsalzformation etwa 800 m unter der Oberfläche in 300 m tiefen Bohrlöchern stattfinden. Ein besonderer Behälter oder Overpack war nicht vorgesehen. Die Sicherheitsanalysen unterstellten nur die dünnwandigen Behälter aus einem hochwarmfesten Stahl, der für das Abfüllen des Glases optimiert war. Beim Abkühlen von der Abfülltemperatur erfolgt eine Volumenabnahme des Glasproduktes um etwa 10 Vol.%. Aus diesem Grund waren die Behälter nicht vollständig gefüllt und wurden durch die in Folge des mechanischen Verhaltens des Steinsalzes stattfindende Gebirgskonvergenz eingespannt und zerdrückt. Außerdem zeigten die Behälterstähle in den relevanten Salzlösungen nach kurzer Inkubationszeit Lochfraßkorrosion. Daher waren die Auslaugrate und die Korrosionsbeständigkeit bei Temperaturen bis 200°C und unter hydrothermalen Bedingungen die entscheidende Größe für die Auswahl der Glasmatrix zumindest in Deutschland.

2.2 Vorbehandlungsoptionen

Die Vorbehandlung der flüssigen hochradioaktiven Abfälle vor ihrer Verfestigung wurde in den 1970er Jahren als unabdingbar unterstellt. In den meisten im folgenden Kap. 1 dargestellten Verfestigungsverfahren wurde zunächst eine Denitrierung der salpetersauren aufkonzentrierten Lösungen vorgesehen, auf welche ein Trocknungs- bzw. Kalzinierungsschritt folgte. Die angewandten Techniken werden in Kap. 3.1 - 3.7 erläutert. Die Denitrierung mit verschiedenen Chemikalien führte zur Erhöhung des pH-Wertes der Lösung, was zur Ausfällung von verschiedenen Elementen aus den HLLW führte. Es lag daher nahe,

die für die Denitrierung erforderlichen Prozessschritte auszunutzen, um bestimmte Elemente aus dem HLLW abzutrennen.

Die Verfahren der Partitionierung (P) von abgebranntem Kernbrennstoff zielen auf die Auftrennung des Brennstoffes in Uran, die Actiniden und die übrigbleibenden Spalt- und Aktivierungsprodukte ab. Die Transmutation (T) soll die Umwandlung des Plutoniums und der minoren Aktiniden in kurzlebige Spaltprodukte bewirken. Die Kombination dieser Verfahren (P&T) bietet die Möglichkeit, dass nicht nur die Gesamtradioaktivität im Endlager für wärmeentwickelnde Abfälle über die Zeit schneller abnimmt, sondern auch deren Radiotoxizität. Aktive Forschungsarbeiten zu P&T begannen in den frühen 1970er Jahren und wurden um 1982 – 1983 beendet, da kein internationaler Konsens über die Vorteile der P&T als alternative und komplementäre Abfall-Option erreicht werden konnte. Diese Einstellung basierte auf Studien des ORNL in den Jahren 1977 [25] und 1980 [26], die zu dem Schluss kamen, dass P&T keine Kosten- oder Sicherheitsvorteile bringt, da das langfristige Risiko eines Endlagers vor allem durch die langlebigen Spaltprodukte ^{99}Tc und ^{129}I und nicht durch die Actiniden bestimmt ist. Die Reduktion des radiotoxischen Inventars der Abfälle sei theoretisch möglich, aber die Entwicklung von fortgeschrittenen Partitionierungsmethoden und die Verwendung anderer Reaktortypen als die verfügbaren LWR seien erforderlich. Erst im Jahr 1988 wurden die F&E-Arbeiten zu P&T wieder intensiviert, wobei Japan eine Vorreiterrolle mit dem OMEGA-Programm übernahm. Ein wesentlicher Aspekt in dieser Zeit lag auf der Verwendung von Hochleistungsbeschleunigern zur Erzeugung der für die Transmutation erforderlichen Neutronen [27, 28]. Eine aktuelle Studie zu den Chancen und Risiken von P&T in Deutschland erschien unter dem Namen „acatech Studie“ im Jahr 2013 [29]. Die Chancen und Risiken von P&T sind in Tab. II gegenübergestellt.

Tab. II Chancen und Risiken von P&T nach der acatech Studie [29]

Chancen	Risiken
Reduktion des Endlagervolumens	Erhöhtes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt
Geringere Gesamtaktivität im Endlager	Kosten des Anlagenbaus, -betriebs und -rückbaus
Verminderung der Gefahr des Missbrauchs	Akzeptanz der Bevölkerung
Reduktion des Wärmeeintrags ins Endlager	Negative Berichterstattung in den Medien
Verbesserte Konditionierungsmöglichkeiten	Risiko des Missbrauchs durch P&T

Zur Abtrennung der minoren Actiniden aus dem HLLW wurden bereits Ende der 1960er Jahre Arbeiten im Kernforschungszentrum begonnen. Mit der Gründung des Projekts Actiniden (PACT) sollten seit 1971 die F&E-Arbeiten der beiden Institute Heiße Chemie (IHCH) und Radiochemie (IRCh) auf dem Gebiet der Herstellung und Anwendung von Actiniden zusammengefasst und durch eine Projektleitung koordiniert werden. Ebenfalls beteiligt an PACT war die WAK und die Abteilung Dekontaminations-Betriebe (ADB) des KfK. Einige Details zu PACT sind im Anhang zusammengefasst.

3 F&E-Arbeiten zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle

3.1 Deutschland

Einen Überblick über den damaligen Stand sowie die Tendenzen und Ziele von Forschung und Entwicklung auf dem Sektor der Behandlung und Beseitigung der radioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente in der Bundesrepublik Deutschland, wurde im Jahr 1972 von Krause und Randl vorgestellt [30]. Hochaktive Spaltproduktlösungen (HLLW) sollen nach einer zeitlich begrenzten Zwischenlagerung in den Lagertanks verfestigt und die verfestigten Rückstände in einem Salzbergwerk gelagert werden.

F&E-Arbeiten zur Fixierung von hochradioaktiven Abfällen wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) und in der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) durchgeführt. Im Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin wurde Grundlagenforschung bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Gläsern und Glaskeramiken betrieben. Die Firma Gelsenberg A.G. führte ihre experimentellen Arbeiten bei KFA durch und kooperierten mit belgischen Partnern.

3.1.1 Kernforschungszentrum Karlsruhe

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde an der Verfestigung der HLW-Lösungen aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen gearbeitet. Die Art der chemischen Verbindungen in der HAW-Lösung war nicht immer eindeutig zu beantworten. Diese Lösungen bestanden aus einer Mischung von gelösten und ungelösten Salzen (in der Hauptsache Nitraten), Hydroxiden, hydratisierten Oxiden und Komplexverbindungen. Der Anteil der ungelösten Verbindungen konnte bis zu 25% des Gesamtvolumens ausmachen. Die Acidität der Abfalllösungen war hoch (zwischen 4 und 8 M HNO_3 pro Liter). Einige Elemente konnten gleichzeitig in verschiedenen Verbindungen vorliegen, wie z.B. Zirkon, welches als hydratisiertes Zirkonylnitrat (bei $\text{pH} < 3.5$), als Zirkonphosphat oder als Zirkon-Phosphormolybdat auftreten konnte, wobei der Phosphor aus TBP-Resten in der HAW-Lösung stammte [31]. Bei der Behandlung dieser hochradioaktiven Lösungen musste auch die sogenannte "Red-Oil" Problematik berücksichtigt werden. Mit dem Begriff „Red-Oil“ wurde im Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen eine Mischung aus Metall-Nitrat-Tributylphosphat (TBP)-Komplexen und organischen Degradationsprodukten des Kerosins bzw. Tributylphosphats bezeichnet, die im hochradioaktiven Abfall vorhanden sein konnten. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich Red-Oil exotherm. In den USA ereigneten sich mehrere Störfälle, die zur Zerstörung des Verdampfers bzw. Kalzinators führten [32].

Fixierung hochradioaktiver Abfälle in Glas

Seit 1968 wurden Arbeiten zur Verglasung hochradioaktiver Abfälle in der Abteilung Dekontaminationsbetriebe durchgeführt und sind in den Jahresberichten dokumentiert. Im Jahresbericht 1970 [33] finden sich Arbeiten zur Fixierung der Spaltproduktlösungen in Borosilikatgläsern, deren „Auswaschraten“ nach dem Grieß-Titrations-Verfahren (DIN 12111) ermittelt wurden. Zahlreiche Glasschmelzversuche mit unterschiedlichen Rohmaterialien wurden dokumentiert. Beispielsweise wurde 1970 der Glasbildner Nephelin-Syenit aus verfahrenstechnischen Gründen durch Aerosil, ein sehr reines, hoch disperses Siliciumdioxid ersetzt. Die damals durchgeführten F&E-Arbeiten umfassten die Aktivitätsfreisetzung während des Schmelzen, die Korrosivität der Schmelze gegenüber dem Tiegelmaterial, die Untersuchung der Strahlenbeständigkeit und den Aufbau einer kompletten Laborglasschmelzanlage, die halbkontinuierlich nach dem Pot-Verfahren arbeitete.

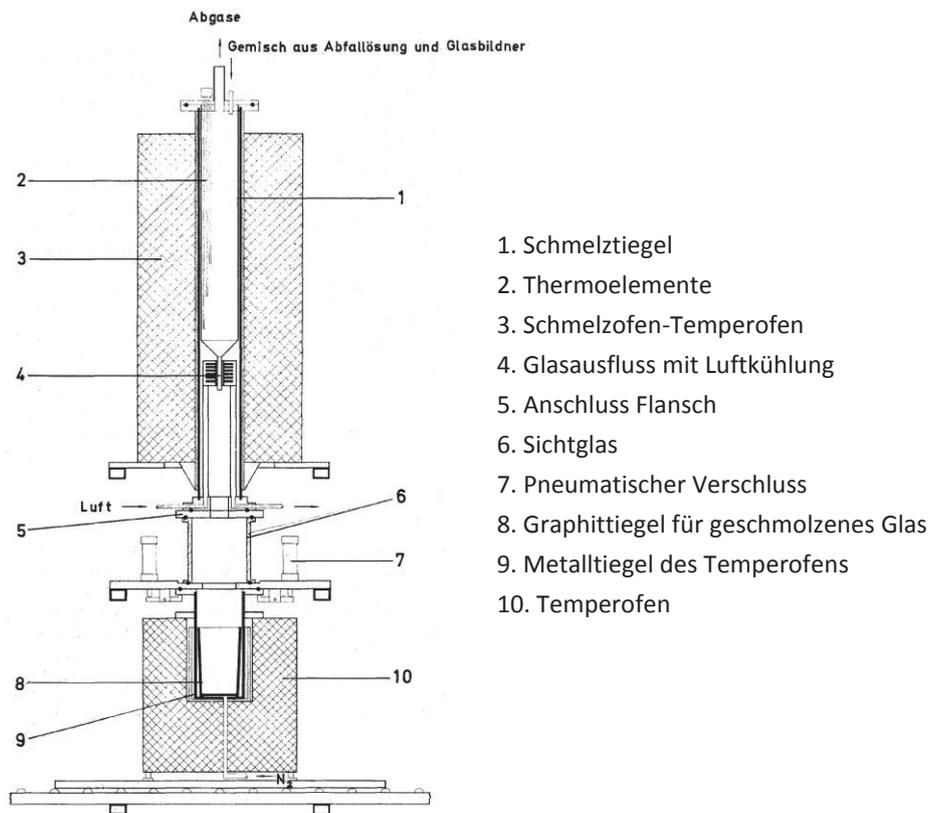


Abb. 2 Konzept des Schmelz- und Temperofens der Labor-Glasschmelzanlage [33]

Ein kombiniertes Sprühkalzinier- und Glasschmelzverfahren wurde entwickelt und 1972 in einer halbertechnischen Anlage im inaktiven Bereich getestet. Der Probetrieb unter hochaktiven Bedingungen sollte in der Mehrzweckversuchsanlage VERA erfolgen, die sich zu dieser Zeit noch in Planung befand. Da es die Laboranlage wegen ihres geringen Durchsatzes nicht erlaubte, alle Verfahrensschritte wie in einer späteren Betriebsanlage auszuführen, sollte eine halbertechnische Versuchsanlage errichtet werden. Diese sollte zunächst in inaktiven Versuchen erprobt und später mit hochaktiven Spaltproduktlösungen betrieben werden. Es war geplant, die Anlage mit einer Denitrierstufe, einem Sprühkalzinator sowie einem induktions-beheizten Schmelztiegel mit Überlauf auszustatten. Diese Anlage erhielt die Bezeich-

nung VERA. Neben der Herstellung von Borosilikatglasblöcken sollte auch die Herstellung andersartiger Produkte mit besseren Eigenschaften gegenüber Glas wie z.B. Glaskeramik oder Keramik möglich sein.

Die VERA-Pilot-Anlage war mit einer kontinuierlich arbeitenden Denitrierungsstufe und einem Sprühkalzinierer ausgestattet. Die Denitrierung erfolgte mit Ameisensäure. Der Kalzinierer wurde mit überhitztem Dampf (ca. 600°C) betrieben. Das eigentliche Glasschmelzen wurde in einem induktionsgeheizten Schmelztiegel mit einem Überlaufsystem zur Glasentnahme durchgeführt. Die Betriebstemperatur der Kalzinierstufe lag bei ca. 450°C. Das Kalzinat hatte einen Restwassergehalt von ca. 2.5% und etwa 40 - 70% der ursprünglich vorhandenen Nitate wurden zerstört. Die Kalzinatablagerung an den kälteren (ca. 400°C) Wänden des Kalziniersturms war viel geringer als im Falle des wandbeheizten (Wandtemperatur ca. 700°C) US-Kalzinierertyps. Die MF-induktionsgeheizten Glasschmelz- und Temperöfen wurden bei 1100°C betrieben und erreichten einen Durchsatz der Anlage zwischen 8 und 15 l/h [34].

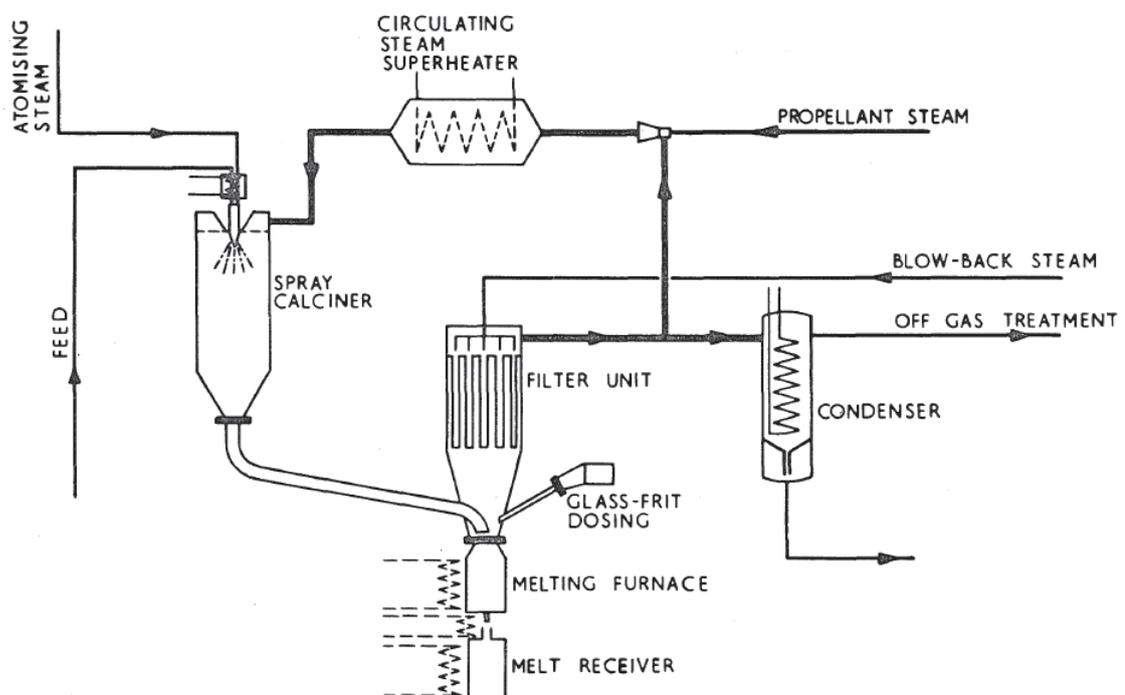


Abb. 3 Konzept des VERA-Prozesses [5]

1971 wurde vom damaligen BMBW die Entscheidung getroffen, den bereits begonnenen Bau der VERA einzustellen, um nicht neben der VERA- auch noch die in der Diskussion befindliche Anlage HAVEL bauen zu müssen. Die Aufgabe von HAVEL sollte sein, die in der WAK anfallenden hochaktiven Spaltproduktlösungen routinemäßig zu verfestigen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde beschlossen, eine neue Anlage (VERA II) zu konzipieren. Sie sollte neben den Versuchsaufgaben der VERA auch die von der GWK¹ an die HAVEL gestellten Anforderungen erfüllen und am Standort der WAK errichtet werden. Da VERA II als Erweiterung der Atomanlage WAK betrachtet wurde, war anstelle der bisherigen Genehmigung nach § 3 SSVÖ ein Genehmigungsverfahren als Ergänzung der WAK nach § 7 AtG erforderlich.

Es war geplant, eine hochaktive Prototypanlage VERA II mit einem Durchsatz von ca. 30 l pro Stunde zur Verfestigung des HAW der WAK zu entwickeln. Bereits in 1972 wurde ein detailliertes Fließschema und die Baupläne der VERA II sowie der zugehörige Sicherheitsbericht der Genehmigungsbehörde vorgelegt. Im Zusammenhang mit den Labor- und Technikumsarbeiten sowie der Planung der VERA II-Anlage wurde das Grundglas bzw. das Glasprodukt untersucht und den Erfordernissen bezüglich des Abfalls und des Verfahrens angepasst [35]. Als Standardglas für die VERA-Anlage wurde das Glasprodukt GP 38 genutzt.

Tab. III Zusammensetzung und Eigenschaften des VERA-Glasprodukts GP 38

Glaskomponenten	Glasprodukt GP 38
SiO ₂	42 Gew.%
TiO ₂	8 Gew.%
Al ₂ O ₃	2 Gew.%
B ₂ O ₃	8 Gew.%
CaO	4 Gew.%
Na ₂ O	16 Gew.%
Li ₂ O	-
HAW-Oxide	20 Gew.%
Eigenschaften	
Dichte	2.8 g cm ⁻³
Erweichungspunkt	760 °C
Wärmeleitfähigkeit	1.2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Spezifische Wärme	0.35 cal g ⁻¹ K ⁻¹ 1.5 J g ⁻¹ K ⁻¹
Viskosität	50 Poise bei 1050°C
Auswaschrates	
in Wasser	> 2×10 ⁻⁴ g cm ⁻² d ⁻¹
in NaCl-Lösung	> 2×10 ⁻⁵ g cm ⁻² d ⁻¹

Nach Umplanung der Anlage und Ausarbeitung eines neuen vorläufigen Sicherheitsberichtes wurde im August 1972 der Antrag auf die atomrechtliche Genehmigung von VERA II gestellt. Es zeigte sich aller-

¹ Der Betrieb der WAK erfolgte durch eine Betreibergesellschaft Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (GWK) mit den Gesellschaftern Höchst AG (50 %), NUKEM GmbH (25 %) und Gelsenberg AG (25 %). 1967 übernahm die Bayer AG die Hälfte der Anteile von Höchst an der GWK. Die Übergabe der WAK von GfK durch die GWK erfolgte nach der Inbetriebnahme 1971 und einer Referenzkampagne am 01.02.1973. GWK und GfK hatten eine gemeinsame atomrechtliche Mitverantwortung für den Betrieb der Anlage. Im Innenverhältnis war GWK für den Betrieb im Sinne der erteilten Genehmigung unter Einhaltung der Auflagen verantwortlich.

dings, dass sich die Anforderungen an die Anlage sowohl für den Versuchs- als auch den Routinebetrieb in vieler Hinsicht grundsätzlich entgegenstanden. Probleme entstanden durch die Wünsche nach

- Abfüllen größerer HAW-Proben (30 bis 50 l)
- Verwendung von Vakuum-Fördertechnik
- Gasdichte Austauschbarkeit der Bleiglasfenster

Es ergaben sich grundlegende Änderungen und eine Eskalation der Auflagen während der Laufzeit des Genehmigungsverfahrens, wie z.B. nachträgliche Auslegung der Anlage gegen Flugzeugabsturz, Erdbeben und Sabotage sowie bei der Beurteilung von VERA II nach den Kriterien von Kernkraftwerken. Aus diesen Gründen zogen GfK und GWK in Übereinstimmung mit dem zuständigen Fachreferat des BMFT mit Schreiben vom 13.9.1974 den Genehmigungsantrag VERA II zurück.

Im Jahr 1976 wurde der aus Metall bestehende Schmelztiegel der VERA-Anlage durch ein Verfahrenskonzept mit einer Keramikschmelzstufe ersetzt [36]. Die direkt elektrodenbeheizte und mit Keramiksteinen ausgekleidete Glasschmelzwanne bot erhebliche Vorteile, wie die bessere Korrosionsresistenz der Schmelzwanne gegenüber der Schmelze, der direkten Energieeinbringung in das Schmelzbad und im erleichterten Scale Up einer Anlage auf hohe HAW-Durchsätze [37-39]. Diese Entwicklung führte zu dem einstufigen Verfahren, das später in den Anlagen PAMELA und VEK als „Flüssig gespeister, direkt beheizter keramischer Schmelzofen“ realisiert wurde. Die Prozesse bei der Einschmelzung des Abfalls in das Glas ablaufen, sind in der Abbildung dargestellt. Mehrere Prototypen wurden zwischen 1976 und 1993 im INE aufgebaut und erprobt. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Projekte ist im Anhang aufgeführt.

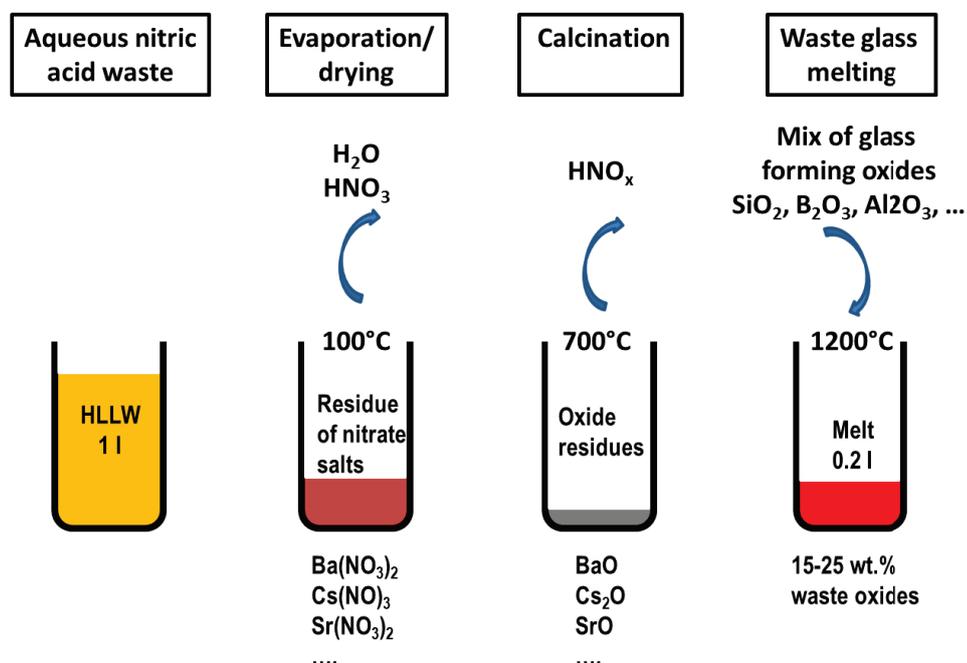


Abb. 4 Ablaufende Prozesse im Schmelzofen während der HLLW Verglasung.

Wichtig für dieses Schmelzofenkonzept mit Bodenablauf ist der Einsatz eines Glases, das nach Zugabe der HAW-Lösung, die neben den Spaltprodukten auch Prozesschemikalien und Korrosionsprodukte enthält, eine auf den jeweiligen Schmelzofen abgestimmte temperaturabhängige Leitfähigkeits-Viskositäts-Charakteristik. Dadurch wird sichergestellt, dass die Schmelzenergie über die Elektroden eingetragen und dass das Glasprodukt auch aus dem Schmelzofen abgelassen werden kann. Insbesondere muss die Akkumulation von leitfähigen Edelmetall-Agglomeraten im Bereich der Elektroden verhindert werden, da diese zum Kurzschluss und somit zur Verminderung des Energieeintrags in die Schmelze führen können.

Der VEK-Schmelzofen war rund und besaß eine steile Wandung. Mit diesem Ofen wurden zwischen September 2009 und Juni 2010 die hochradioaktiven Abfälle der WAK erfolgreich verglast². Die Abb. 5 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieses Schmelzofens, dessen keramische Wände so konstruiert waren, dass die separierten Edelmetalle des Spaltproduktspektrums sicher ausgetragen werden konnten [40]. Die direkte Beheizung der Glasschmelze erfolgte mit gekühlten INCONEL-Elektroden. Die Entwicklung dieser Schmelzofentechnologie ist in zahlreichen Publikationen dokumentiert.

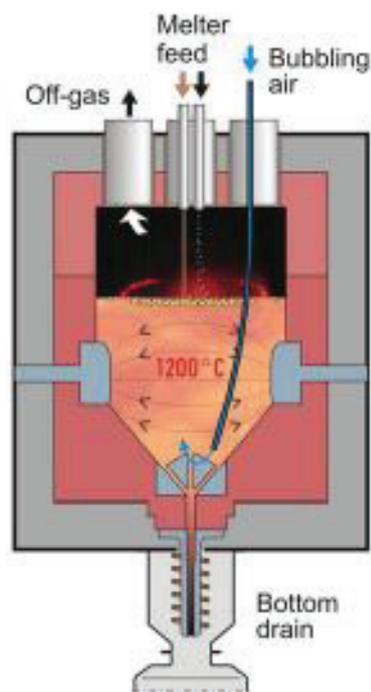


Abb. 5 Prinzipieller Aufbau des in der VEK eingesetzten Schmelzofens [41].

² Zum Zeitpunkt der Stilllegung lagerten ca. 60 m³ flüssige hochradioaktive Abfälle bei der WAK. Erste Planungen zur Behandlung dieser Abfälle sahen vor, an der WAK eine Abfüllstation zu errichten, von dort aus sollten die hochradioaktiven Lösungen mit der Bahn nach Mol in Belgien transportiert und in der PAMELA-Anlage verglast werden. Dieser Plan wurde jedoch nicht realisiert.

Laboranlage zur Untersuchung der Prozesse im keramischen Schmelzer

Um Laborproben von Abfallgläsern unter techniknahen Bedingungen herzustellen, wurde im INE im Jahr 1986 begonnen, eine Laborschmelzanlage aufzubauen, die es ermöglichte, die chemischen Vorgänge bei der Verglasung zu untersuchen, technische Maßnahmen und chemische Zusätze zu erproben und die Auswirkungen von Betriebsstörungen auf den Prozess und die Produktqualität zu studieren. Die ersten Untersuchungen zielten auf die Vorgänge bei der Kalzinierung des HAWC, auf Sedimentationsvorgänge im Schmelzer, auf die Bildung von Fremdphasen neben dem Glas, auf die Verglasbarkeit von Elementen, die unter den gegebenen Bedingungen flüchtig sind und auf die Korrosion der Ofenwerkstoffe.

Der Schmelzer bestand aus einem keramischen Tiegel mit einer Ausmauerung aus Chromkorund-Zirkonoxid Steinen. Das Volumen der Schmelze betrug maximal 2 Liter. Das Schmelzbad wurde über 2 Elektroden aus Inconel 690 direkt beheizt. Die Feedlösung und das Grundglas wurden direkt auf die Schmelzbadoberfläche aufgegeben und das Glasprodukt mittels Vakuumabsaugtechnik nach oben aus dem Schmelzer abgezogen. Beschreibungen der Anlage finden sich in [42, 43].

In den verschiedenen Versuchskampagnen mit diesem Laborschmelzer wurden jeweils einige hundert Liter HAWC-Simulat und an die 100 kg Glasfritte durchgesetzt und ca. 50 Kokillen abgesaugt. Beim Zerlegen des Schmelztiegels ergaben sich folgende Befunde: In Bodennähe wurde "Gelbe Phase" (Molybdatphase) gefunden. Aus der Keramikauskleidung des Tiegels wurde bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkonoxid herausgelöst, während Chromoxid an der Oberfläche zurückblieb. Bei der Korrosion der Inconel-690 Elektroden wurde vornehmlich Chrom aus der oberflächennahen Schicht herausgelöst und in Form von Cr_2O_3 in der Nähe der Metalloberflächen abgeschieden. Als Folge der Korrosion der Elektroden und des Tiegelmateriale wurden im Glasprodukt nach längerer Betriebszeit Chromoxidkristalle gefunden. Die Edelmetalle aus dem HAWC akkumulierten sich im Schmelztiegel in Form von RuO_2 -Kristallen und in Pd-Rh-Te-Tröpfchen in Zonen mit unterschiedlichen Fließeigenschaften. Im unteren Teil des Schmelzers bildet sich eine fließfähige Edelmetall-Suspension, die regelmäßig abgesaugt wurde (ca. 2% des Schmelzervolumens). Der Gehalt an Platinmetallen im abgesaugten Glas schwankte erheblich von Kokille zu Kokille, war aber für alle drei Platinmetalle gleichsinnig. Der Gehalt an Edelmetallen lag im Durchschnitt unter dem Nominalgehalt.

Fixierung hochradioaktiver Abfälle in Glaskeramik

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde in den 1970er Jahren eine Glaskeramik-Matrix (VC 15) entwickelt, das mit HAW beladene Produkt wurde mit (VCP 15) bezeichnet und wurde sowohl inaktiv als auch radioaktiv im Labormaßstab hergestellt. Die Zusammensetzung des Grundglases ist in Tabelle 3 gegeben.

Tab. IV Zusammensetzung der Glaskeramik VC 15 [44].

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O	Li_2O	CaO	MgO
Gew.%	50.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0

Es war beabsichtigt, die VC 15-Matrix mit 15 Gew.% HAW-Oxiden zu beladen. Die glaskeramische Struktur wurde durch ein zweistufiges Tempern bei der Nukleationstemperatur von 630°C und bei der Kristallisationstemperatur von 430°C erreicht. Die kristallinen Phasen umfassten Perovskite, Diopside, Titanite, Polluzite, etc.. Details sind in verschiedenen Veröffentlichungen der Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle (ABRA) vorgestellt [45-47].

Da Gläser und auch bei hohen Temperaturen hergestellte Glaskeramiken Probleme bezüglich der Flüchtigkeit von radioaktiven Elementen, der Korrosion der Schmelzen mit dem Schmelzofenmaterial und der Sedimentation von Edelmetallen aufwiesen, wurden ebenfalls im Kernforschungszentrum Karlsruhe Forschungsarbeiten zur Entwicklung einer Glaskeramik durch Heiß-Isostatisches Pressen (HIP) durchgeführt. Diese Arbeiten fanden im Institut für Materialforschung statt. Der hochradioaktive Abfall wurde mit einer Glasfritte gemischt, bei 850 - 950°C getrocknet und dann bei 920 - 1020°C mit 0.4 MPa uniaxial batchweise gepresst. Diese Arbeiten wurden unter der Bezeichnung „Sintered Glass“ publiziert [48-50].

Fixierung hochradioaktiver Abfälle in Keramik

Ebenfalls im Jahresbericht 1970 [33] findet sich die Beschreibung eines Verfahrens zur Herstellung einer keramischen Verwehrform für hochradioaktive Abfälle auf Basis einer Thermitreaktion. Zwar wurde damals anerkannt, dass das Einschmelzen in Glas das verbreitetste und am besten ausgearbeitete Verfahren ist und die gestellten Aufgaben grundsätzlich löst, einige Eigenschaften des Glases wurden jedoch als nichtoptimal angesehen: die Wärmeleitfähigkeit, die Auswaschraten und die chemische Stabilität sollten bei einem idealen endlagerfähigen Produkt besser sein und weiterhin besteht bei Glas grundsätzlich die Gefahr der Rekristallisation.

In russischen und amerikanischen Studien sowie einem deutschen Patent (G. BOECKER, DBP 1166946) wurde die Möglichkeit aufgezeigt, durch eine Thermitreaktion eine keramische Matrix zu erzeugen, die in den genannten Punkten dem Glas überlegen sein sollte. Die Thermitreaktion besteht in der Reaktion eines Metalloxides mit Aluminium oder einem anderen geeigneten Metall unter starker Wärmeentwicklung. Die Versuche sollten in einer geeigneten Reaktionskammer mit Tiegelbehälter und Abgasbehandlung durchgeführt werden.

Erste Versuche zeigten, dass Aluminium das geeignetere Reduktionsmittel war, weil mit Silicium die Reaktion zu langsam ablief, um ein kompaktes Produkt zu bilden. Unter dem Gesichtspunkt, dass ein einheitliches, kompaktes, gut zusammengeschmolzenes Reaktionsprodukt erwünscht war, wurden alle Mischungen ausgeschieden, bei denen sich ein Metallregulus bildete. Dies waren Mischungen mit Eisenoxid als Oxidationsmittel. Bei Versuchen mit simulierten Spaltproduktmischungen wurde ein Ansatz aus Spaltproduktoxiden und -nitrat, Aluminiumgrieß, Aluminiumoxid und Siliciumoxid (die letzteren zur Dämpfung der Reaktion und zur Herabsetzung des Schmelzpunktes) als optimal gefunden. Ein Abschlussbericht zu dieser Verfahrensentwicklung wurden von Rudolph publiziert [51].

3.1.2 Kernforschungsanlage Jülich

In der Kernforschungsanlage Jülich befasste man sich mit der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen und der Verfestigung der hierbei entstehenden HAW-Lösungen. Sie sollen mittels eines Trommeltrockners in feste Produkte überführt und diese in Graphittiegeln mit den entsprechenden Zusätzen zu Glas geschmolzen werden. Das Konzept mit dem Fließbild (Abb. 6) wurde 1979 vorgestellt [52].

Eine kurze Beschreibung des Verglasungsverfahrens FIPS (Fission Produkt Solidification) ist bei Merz & Nowak gegeben [53] und im Folgenden leicht angepasst wiedergegeben. „Das FIPS-Verfahren ähnelte dem französischen AVM-Prozess. Anstelle des Drehrohrofens als Trockenstufe wurde ein Walzentrockner eingesetzt. Ein weiterer Unterschied bestand darin, dass Schmelz- und Kalzinierungsprozess gleichzeitig im Endlagerbehälter stattfinden sollten und so auf einen separaten Schmelzofen gänzlich verzichtet werden konnte. Dieses Prinzip war in den USA als „In-Can-Melting“ demonstriert worden. Das FIPS-Verfahren begann mit einer chemischen Denitrierung zur Zersetzung der freien Salpetersäure in der Spaltproduktlösung. In einem zweiten Schritt wurde die gesamte benötigte Glasmenge in Pulverform mit der Abfalllösung homogen vermischt. Die Suspension wurde auf einem Walzentrockner getrocknet. Das trockene Produkt wurde von der Walze direkt in den induktiv vorgeheizten Tiegel abgeschabt und dort zu einem Block verschmolzen. Das Glas verblieb in den Einwegschmelztiegel.“

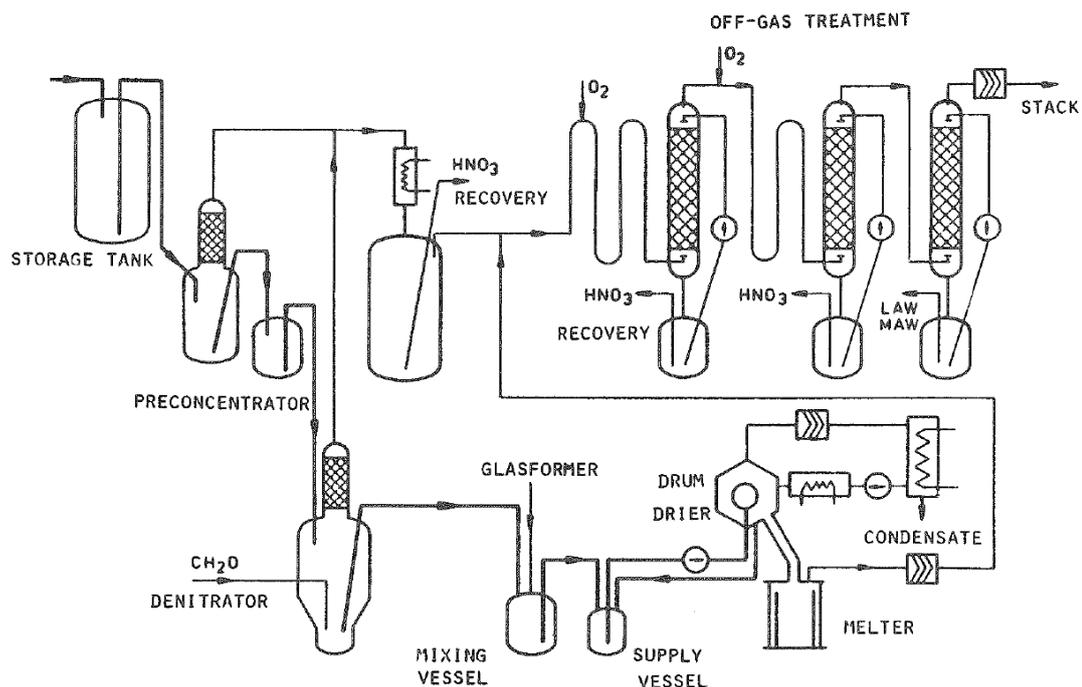


Abb. 6 Konzept des FIPS-Prozesses [52]

3.1.3 Gelsenberg A.G.

Das PAMELA-Verfahren (Phosphatglasverfestigung mit anschließender Metalleinbettung zur sicheren Endlagerung hochradioaktiver Spaltprodukte) wurde von der Gelsenberg A.G. entwickelt. Eine zusammenfassende Darstellung wurde im Rahmen einer Sitzung des Sachverständigenkreises "Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle" (26. 09. 1974, im Bundesministerium für Forschung und Technologie unter Leitung von RR Dr. Randl) vorgestellt (der folgende Text wurde in gekürzter Form den Unterlagen zu dieser Sitzung entnommen):

„Das Verfahren "PAMELA" stellt eine Kombination des von der Gelsenberg. AG entwickelten Verfahrens "PHOTHO" mit dem von der Eurochemie entwickelten Verfahren der Metalleinbettung dar. Es gliedert sich in die folgenden Verfahrensschritte:

1. Denitrierung und Konzentrierung der Abfalllösung in Gegenwart von Phosphorsäure mit Verwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel.
2. Verglasung der bei Schritt 1 entstandenen Suspension bei ca. 1000°C und Herstellung eines Glasgranulats.
3. Abgasreinigung mit Rückgewinnung von konzentrierter Salpetersäure.
4. Einbettung der Glaspartikel in eine geeignete Metallmatrix (VITROMET).

Folgende Vorteile des Verfahrens der Gelsenberg A.G. wurden genannt:

5. Vergleich des Phosphatglases gegenüber Borosilikatglas:
 - Hohe Aufnahmefähigkeit für Spaltprodukte (bis ca. 35 Gew.-%).
 - Makroskopisch gute Homogenität, selbst bei hohem Molybdän-Gehalt, kein Abscheiden einer zweiten Phase.
6. Das Herstellungsverfahren für Phosphatglas allgemein:
 - Nur ein Additiv: Phosphorsäure,
 - keinerlei Trockenmassentransport,
 - keine Staubprobleme,
 - niedrige Herstellungstemperatur (ca. 1000° C) und
 - problemlose Herstellung von Glaspartikeln schon bei Temperaturen von 800 - 900°C.
7. Des Verfahrens "PAMELA" im Besonderen:
 - vollständige Denitrierung, dadurch sehr geringe Ruthen-Verflüchtigung bei der Verglasung.
 - Konzentrierung und Denitrierung in einem Schritt.
 - Trocknung und Verglasung in einem Schritt.
 - Einleitung des Abgases der Verglasung in die reduzierende Atmosphäre der Denitrierung.
 - Rückgewinnung der Salpetersäure, dadurch geringere Menge an schwachradioaktivem Abfall.
 - Herstellung von Phosphatglaspartikeln kontinuierlich in einem Schritt, dabei entfallen die bei Glasblöcken nötigen langen Abkühlzeiten.
 - Jederzeit einfache Probenahme der Glaspartikel zur laufenden Produktüberwachung.
 - Glaspartikel pneumatisch förderbar.

- Durch die Metalleinbettung wird die Wärmeleitfähigkeit des Endprodukts um mindestens den Faktor 10 erhöht. Dadurch findet ein beträchtliches Absinken der Zentraltemperatur eines Blocks bei unveränderter Oberflächentemperatur statt, d. h. das Temperaturprofil im Block flacht sich stark ab.
- Durch den geringen Temperaturgradienten ergeben sich keine störenden Effekte, wie Thermoeffusion, Hot-Spot-Bildung und Spaltprodukt/Segregation.
- Die maximal im Endlagerblock auftretende Temperatur kann durch die Metalleinbettung auf einem Wert gehalten werden, der eine rasche Kristallisation des Phosphatglases mit Sicherheit ausschließt ($< 500^{\circ}\text{C}$).
- Trotz Volumenvergrößerung durch Metalleinbettung ergibt sich ein hoher Volumenreduktionsfaktor durch hohen Spaltproduktgehalt des Phosphatglases. Das Volumen des Endprodukts wurde auf 1 l pro Tonne Kernbrennstoff bei einem Abbrand von 1000 MWd angegeben.“

Der Entwicklungsstand des Verfahrens „PAMELA“ wurde im Jahr 1974 wie folgt dargestellt: Die Stufen 1. Denitrierung und Konzentrierung, 2. Verglasung und 3. Abgasreinigung wurden in einer großen Laboranlage (Durchsatz ca. 10 l-Lösung/Stunde) erfolgreich kalt erprobt und eine entsprechende Anlage in den Chemiezellen der KFA aufgebaut. Es war vorgesehen, dass die heißen Versuche in 1974 beginnen. Die heiße Metalleinbettungsanlage (Stufe 4) war bei der Eurochemie/Mol im Bau. Das Fließbild der von Gelsenberg/EUROCHINIC geplanten PAMELA-Anlage ist in Abbildung 5 dargestellt.

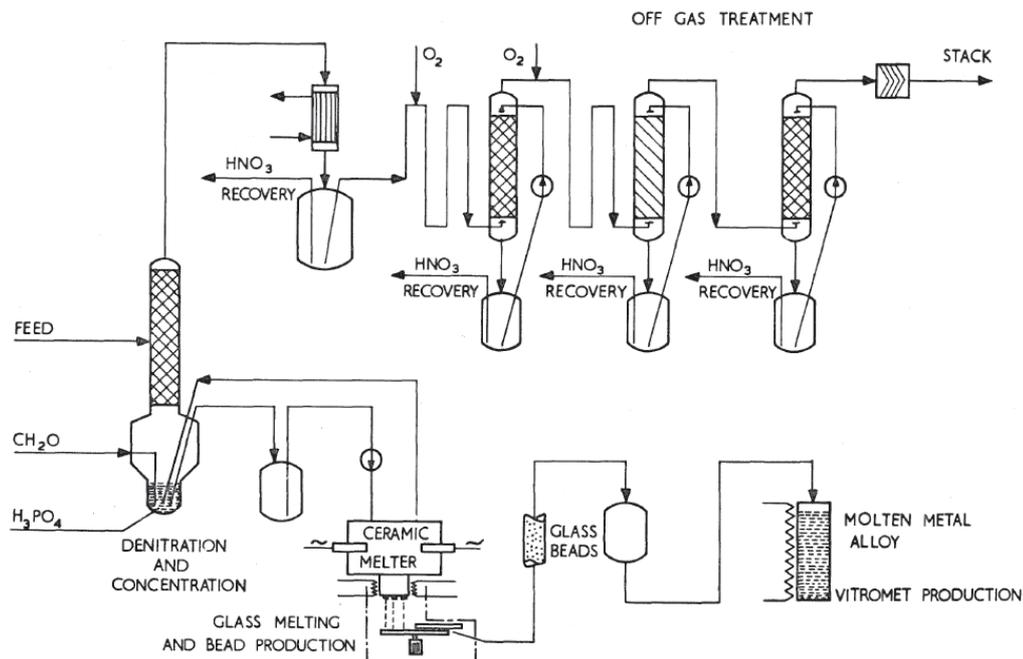


Abb. 7 Fließbild der von Gelsenberg/EUROCHINIC geplanten PAMELA-Anlage (Abbildung aus [5]).

3.1.4 Hahn-Meitner Institut

Im HMI wurden Arbeiten zur Entwicklung von Glaskeramiken zur Fixierung der hochradioaktiven Abfälle durchgeführt. Diese Glaskeramiken basierten auf Celsian, einem Barium-Alumosilikat-Mineral, ein Gerüstsilikat (Tektosilikat) mit der chemischen Zusammensetzung $Ba[Al_2Si_2O_8]$ und Fresnoit ($Ba_2TiSi_2O_8$). Eine Zusammenstellung der im HMI verwendeten Grundgläser, ihres kristallinen Phasenbestands und ihrer Herstellungsbedingungen sind in dem Review von Rusin [2] zusammengestellt.

3.1.5 Entscheidungsprozess in Deutschland

Am 23. und 24.06.1977 fand beim BMFT ein Seminar über „Verfahren zur Verfestigung hochaktiver flüssiger Abfälle aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe“ statt, bei welchem der Entwicklungsstand der drei parallel entwickelten Verfahren VERA, FIPS und PAMELA vorgestellt, diskutiert und bewertet wurden. Ziel des Seminars war Daten für die Bewertung der Verfahren hinsichtlich ihrer technischen und zeitlichen Realisierungsfähigkeit für das deutsche Entsorgungszentrum zu liefern und so ein Verfahren auszuwählen. Die vom BMFT bestimmten Gutachter kamen zu folgendem Ergebnis:

- 1) Das PAMELA-Verfahren wird als einzige deutsche Entwicklungsvariante der HAW-Verglasung weitergeführt.
- 2) Alle Entwicklungsarbeiten zur HAW-Verglasung (GfK, PAMELA/ Mol, KFA, HMI) werden in einer noch zu konkretisierenden Form einer gemeinsamen Projektleitung unterstellt.
- 3) Der Aufbau einer PAMELA-Pilot-Anlage in Mol (Eurochemie) soll mit Vorrang betrieben werden. Hierzu ist eine größere Manpower erforderlich.
- 4) Für alle weiteren Entwicklungsarbeiten ist in verstärkter Weise das nicht-nukleare industrielle Know-how einzubeziehen (Glasindustrie, Ofenbau, Verfahrenstechnik).
- 5) Während in Mol das PAMELA-Verfahren zu Vitromet-Endprodukten führen soll, soll die GfK-Arbeitsgruppe eine verfahrenstechnische Modifikation des PAMELA-Verfahrens zu Borosilikat-Glasblöcken entwickeln. Zusätzlich soll die Entwicklung hierfür geeigneter Edelstahlkokillen, des Festbettfilters, sowie Verbesserungen des Ofenbaus, der Fernbedienungstechnik und des De-commissioning betrieben werden.
- 6) Das FIPS(II)-Verfahren wird im Zusammenhang mit der Jupiter-Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente fortgeführt. Es wird empfohlen, als eine kalte, fernbediente Erprobung einen größeren Walzentrockner vorzusehen.

Als Ergebnis des Seminars wurde festgehalten, dass das PAMELA-Verfahren weiterentwickelt werden sollte. Man hielt dieses Verfahren für weit genug fortgeschritten, um eine Demonstrationsanlage durch die Gelsenberg A.G. bei der EUROCHIMIC in Mol zu bauen. Im Zusammenhang mit diesem Seminar nahm das BMFT auch Stellung zur möglichen Verwendung des französischen AVM-Verfahrens:

- a) man sich in eine gewisse Abhängigkeit begibt, die früher oder später, wahrscheinlich aber bei der Zusammenarbeit mit ausländischen Partnern zu Schwierigkeiten führen kann,

- b) das AVM-Verfahren zwar einen erheblichen zeitlichen Vorsprung vor den deutschen Entwicklungen aufweist, dass es aber von der Konzeption her mit dem Drehrohrkalzinator und metallischen Schmelzöfen keineswegs zu den elegantesten Verfahren zu zählen ist.

Der in der Zusammenfassung des Seminars dokumentierten Gutachterempfehlung (v. Osten BMFT, vom 21.07.1977) widersprach GfK mit Schreiben vom 24.08.1977 an Dr. Hagen, BMFT energisch, insbesondere der Bezeichnung als „Variante des PAMELA-Verfahrens“ für das bei GfK entwickelte einstufige Schmelzverfahren zur Herstellung eines Borosilikatglases in einem keramischen Schmelzöfen.

Im Jahr 1978 übernahm die Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH (DWK) die Koordination der Arbeiten zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen einschließlich der Abfallbehandlung. Das Ziel war die Errichtung eines Nationalen Entsorgungszentrums, um den Kernbrennstoffkreislauf zu schließen. Die DWK präferierte zu dieser Zeit das französische AVM-Verglasungsverfahren und beabsichtigte an der WAK eine entsprechende Anlage unter dem Namen HOVA zu errichten. Der DWK wurde auch die Entwicklung des PAMELA-Verfahrens (von der Gelsenberg A.G.) zugeschlagen und wegen der Bevorzugung des AVM-Verfahrens erhielt nun Borosilikatglas Priorität. Auf Grund der Korrosivität der Schmelze und der Auslaugbarkeit des Phosphatglases (unter relativ harschen Bedingungen) wurde die Phosphatglasoption zu Gunsten eines Borosilikatglases aufgegeben [54]. Der Name PAMELA blieb erhalten, wurde aber als Abkürzung von „Pilot-Anlage Mol zur Erstellung endlagerfähiger Abfälle“ beschrieben [55].

3.2 Frankreich

Da Frankreich Kernwaffen entwickelte, wurden bereits in den 1950er Jahre in Frankreich Forschungsarbeiten zur Verfestigung von hochradioaktiven flüssigen Abfällen durchgeführt. Bis Mitte der 1970er Jahre wurde folgender Stand erreicht [5]:

Das erste radioaktive Glas wurde 1959 hergestellt und mit synthetischen Mineralphasen (Glimmerphasen) verglichen, die ebenfalls in dieser Zeit hergestellt wurden. Die Auslaugraten waren ähnlich, jedoch war der Herstellungsprozess des Glases einfacher und die flexiblere Anwendbarkeit führte zur definitiven Entscheidung die hochradioaktiven Abfälle zu verglasen.

Im Jahr 1963 wurden mit der „GULLIVER“-Anlage 5 bis 15 kg schwere Glasblöcke mit einer spezifischen Aktivität von 1000 Ci/l auf der Basis einer Gel-Technik in einem Graphit-Tiegel hergestellt.

Parallel hierzu wurde ein großtechnisch anwendbarer Prozess entwickelt. Hierzu wurde zunächst ein Batchverfahren mit einem Inconel-Tiegel genutzt, der mit einem Gemisch aus Abfalllösung und einer Suspension aus Glasbildnern befüllt wurde. Das Eintrocknen und Kalzinieren erfolgte so lange, bis der Tiegel zu 80% befüllt war, dann wurde die Temperatur auf 1180°C erhöht und das Glas geschmolzen. Das Glas wurde dann durch einen induktiv beheizten Ablauf abgefüllt. Danach wurde der Tiegel wieder befüllt. Dieser Prozess wurde in der „PIVER“-Pilotanlage in Marcoule zwischen 1969 und 1973 radioaktiv betrieben und erzeugte in dieser Zeit 12 t Glas mit einer Aktivitätsbeladung von 3 000 Ci/l. Jeder Batch umfasste 200 l Lösung und ergab 90 kg Glasprodukt.

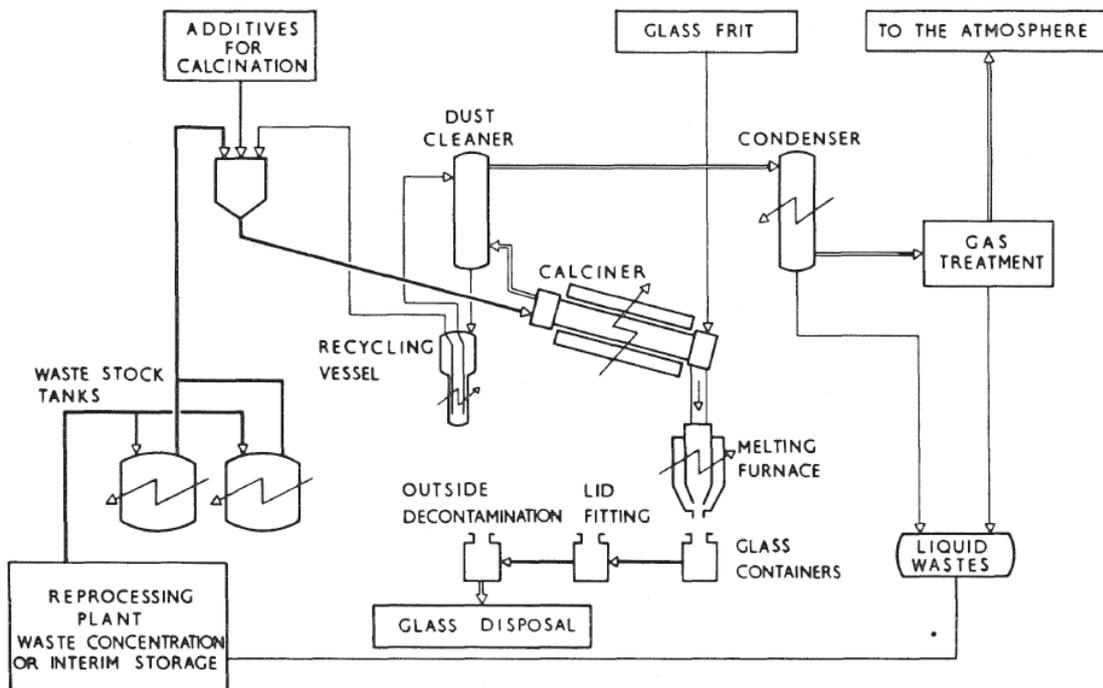


Abb. 8 Fließbild des AVM-Prozesses (Abbildung aus [5]).

Auf Grund der positiven Erfahrungen mit dem Betrieb der PIVER-Anlage wurde die kontinuierlich betriebene industrielle „AVM“-Anlage (Atelier Vitrification Marcoule) konzipiert für die UP1-Wiederaufarbeitungsanlage. Die AVM-Anlage verfügte über einen Drehrohrföfen der mittels vier separaten Erhitzern auf 300 - 400°C beheizt wurde. Aus diesem Kalzinator fiel das Produkt direkt in den Schmelztiegel aus Inconel 601, der mittels einer Anordnung von Spulen geheizt wurde. Mit der AVM-Anlage wurden insgesamt ca. 1900 m³ Flüssig-HAW zu etwa 2500 Glasblöcken geschmolzen. Das AVM-Verfahren wurde dann für die Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague weiterentwickelt und später auch in der Verglasungsanlage in Sellafield, UK eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der französischen Glasentwicklung von den Anfängen bis zum industriellen Cold Crucible Induction Melter wurden von Vernaz und Bruezière publiziert [56].

3.3 Belgien (Eurochimic)

Die Eurochimic Demonstrations-Wiederaufarbeitungsanlage wurde 1974 stillgelegt. Zur Verfestigung des hochradioaktiven Abfalls wurde vorgeschlagen, diesen nach dem in den USA entwickelten „Fluid-Bed Calcination Process“ zu behandeln und so die in der Lösung enthaltenen Radionuklide in Oxide zu überführen. Diese sollten dann in einem Alumino-Phosphat-Glas bei einer Temperatur von ca. 450°C fixiert werden. Das Verfahren (LOTES-Process) wurde in einer inaktiven Anlage demonstriert. Das Glas sollte in Form von Glasperlen (\varnothing ca. 5 mm) gewonnen und in eine metallische Matrix eingebettet werden.

Zur Realisierung dieses Konzepts wurde 1975 die Firma Gelsenberg AG beauftragt. Das Verfahren erhielt die Bezeichnung PAMELA. Allerdings konnte die Gelsenberg A.G. diese Anlage nicht errichten, so dass ein Konsortium aus den Firmen Nukem und DWK (KEWA) den Auftrag übernahm. Weiter beteiligte Institutionen waren KfK, HMI, Eurochemie und KFA. Das BMFT übernahm einen Teil der Finanzierung. Bereits 1978 wurden in der „Abteilung Behandlung Radioaktiver Abfälle (ABRA)“ im KfK verfahrenstechnische Entwicklungsarbeiten zur Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen durchgeführt, mit dem Ziel des Baus einer aktiven Verglasungsanlage bei der Eurochemie in Mol/Belgien [57].

Im Konzept der „Demonstrationsanlage für die Verfestigung von flüssigem hochaktiven Abfall auf dem Gelände der Eurochimic in Mol/Belgien“, deren Name PAMELA beibehalten wurde, wurde das Verfahren folgendermaßen beschrieben: „Das Verfahren ist eine Vereinfachung des AVM-Verfahrens und wurde im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Kernforschungszentrums Karlsruhe im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ausgearbeitet. Die Arbeiten des INE haben gezeigt, dass bei den selbsterhitzenden Spaltproduktlösungen die Verfahrensschritte Konzentrieren, Eindampfen, Kalzinieren und Schmelzen zusammengefasst in einen einzigen Apparat durchgeführt werden können. Dieser Apparat ist ein keramischer Schmelzofen, bei dem die Beheizung der Glasschmelze durch direkten Stromdurchgang erfolgt. Während im unteren Teil dieses Ofens der Glasschmelz- und Läutervorgang erfolgt, spielen sich in den darüber liegenden Kalzinat- und Glasfrittenzonen die Eindampfungs- und Kalzinierungsschritte ab.

Als Matrix für die Einbettung von Spaltprodukten kommt im Prinzip sowohl Borosilikatglas als auch Phosphatglas in Frage, da beide Glasarten für diese Anwendung im Wesentlichen als gleichwertig bezeichnet werden können, jedoch ist eine Phosphatglasschmelze aufgrund ihrer höheren Aggressivität schwieriger zu behandeln. Die Entscheidung fiel daher für den Einsatz von Borosilikatglas.

Für die Herstellung von VITROMT-Blöcken (Metalleinbettung des Glasgranulats als zweiter Bestandteil des PAMELA-Projekts), für welche ursprünglich Phosphatglas eingesetzt werden sollte, spielt die Glasart eine untergeordnete Rolle.“ Die Pamela-Anlage wurde 1991 stillgelegt. Insgesamt wurden in 2 keramischen Schmelzöfen über 900 m³ flüssige Abfälle verglast.

3.4 England

Anfang der 1960er Jahre wurde in Harwell eine halbertechnische radioaktive Pilotverglasungsanlage mit der Bezeichnung FINGAL in Betrieb genommen und 8 Chargen hochradioaktives Glas hergestellt. Diese Anlage wurde 1966 außer Betrieb genommen. Der in Windscale seit 1972 entwickelte HARVEST-Prozess wurde von 1976 [5] und im Rahmen der Konferenz „Radioactive Waste Management in Perspective“ im Jahr 1980 zusammengefasst [54]. Der HARVEST-Prozess war als Batchprozess konzipiert und es sollten Borosilikat-Glasblöcke mit 0,6 m Durchmesser und 2 m Länge hergestellt werden. Eine aktive Pilotanlage sollte 1980 in Betrieb gehen. Ein Gemisch aus den hochaktiven Abfällen und den Glasbestandteilen wurde durch einen Mischer kontinuierlich in einen Behälter aus rostfreiem Stahl dosiert. In diesem Behälter wurde das Gemisch kontinuierlich getrocknet, kalziniert und in eine glasige Matrix eingearbeitet. Der Behälter befand sich in einem Ofen, der mit den erforderlichen Zuführungen und Abgas-

leitungen ausgestattet war. Die Glaserzeugung sollte bei etwa 1000°C durchgeführt werden. Die Abgastemperatur betrug etwa 150°C, um den Verlust von volatilen Spaltprodukten zu minimieren. Das Abgas wurde durch einen Kondensator, ein Waschsystem und einen Absolutfilter behandelt.

Nachdem der Behälter bis zu einem bestimmten Pegel gefüllt war, wurde die Dosierleitung gespült und abgekoppelt. Der Behälter hinreichend lange auf der Temperatur gehalten, um die Umwandlung aller Inhaltstoffe in einen glasigen Zustand zu ermöglichen. Nach diesem Prozess wurde der Behälter mit dem verglasten Inhalt abgekühlt, abgekoppelt, aus dem Ofen entfernt und in ein Zwischenlager verbracht.

Die historische Entwicklung zur Verglasung hochradioaktiver Abfälle, die Beschreibung und Spezifikationen der Sellafield Waste Vitrification Plant (WVP) einschließlich ihres Durchsatzes und der zu erwartenden Reinigungsmaßnahmen in den HLLW-Lagertanks wurde kürzlich von Harrison vorgestellt [58].

3.5 Russland

Details zu Blei-Eisen-Phosphat-Gläsern finden sich in Referenz [59]. In Russland wurden zahlreiche Gläser und Herstellungsverfahren (z.B. keramische oder Cold Crucible Schmelzöfen) entwickelt und auch im aktiven Betrieb eingesetzt. Heute fällt in Russland flüssiger hochradioaktiver Abfall nur in der MG "Mayak" an. In der RT-1-Wiederaufarbeitungsanlage wurde seit 1979 abgebrannter Kernbrennstoff von VVER-440, BN-600, Forschungs- und Schiffsreaktoren aufgearbeitet. Der gesamte flüssige hochradioaktive Abfall der RT-1-Anlage "Mayak" sowie der dort vorhandene "nuclear legacy" Abfall wurde mittels eines keramischen Schmelzofens verglast. Die Kapazität dieses Schmelzofens lag bei 500 l/h. Innerhalb einer Betriebszeit von fast 25 Jahren verfestigte die Verglasungsanlage "Mayak" 30 000 m³ flüssige Abfälle in ein Alumino-Phosphat-Glas mit einer Aktivität von 600×10^6 Ci.

Es gibt zahlreiche Publikationen zu Verfahren, die entwickelt wurden, um spezielle Abfälle, z.B. solche mit sehr hohem Aluminiumgehalt (Al₂O₃: 19 Gew.%) in ein Borophosphatglas zu fixieren. Diese Arbeiten wurden im Labormaßstab beim Radium-Institut, St. Petersburg durchgeführt und die Ergebnisse im Rahmen eines Coordinated Research Projects der IAEA im Jahr 2007 [60] dargestellt. Eine kurze Erwähnung findet sich in [61].

3.6 USA

Präsident Gerald Ford erließ im Jahr 1976 eine Direktive, die die kommerzielle Wiederaufarbeitung und die Rezyklierung von Plutonium in den USA stoppte. Dieses Verbot wurde von Präsident Jimmy Carter bestätigt. Daher befassten sich amerikanische F&E-Arbeiten zur Verglasung radioaktiver Abfälle im Wesentlichen mit dem sogenannten „Defense Waste“ aus der Kernwaffenproduktion.

Im Savannah River National Laboratory wurden verschiedene Schmelzverfahren untersucht [62]. Diese beinhalteten

- Zylindrische Induktion-Schmelzofen, kompakte Hochtemperatur-Glas-Schmelzofen, welche aus induktiv beheizten Platinbehältern bestehen und in einer Glovebox oder heißen Zelle installiert werden konnten. Diese waren zum Verglasen von spaltbarem Material ausgelegt.
- Cold Crucible Induction Melter (CCIM). Der CCIM war in Russland bei SIA Radon³ zur Verglasung von schwach- und mittelaktiven Abfällen entwickelt worden. Dort wurde die Anwendbarkeit des CCIM für die Verglasung von hochradioaktiven Schlämmen mit hohen Eisen bzw. Eisen-/Aluminiumgehalten in einer Borosilikatglasmatrix untersucht [63]. Die Abfallbeladung betrug zwischen 40 und 55 Gew. %.
- Hybrid-Mikrowellentechnik für die Verglasung von gefährlichen Abfällen, Recycling von Reifen und Behandlung von ausgedienter Elektronik und Waffenkomponenten, sowie für medizinische Abfälle.

SRNL entwickelte die Schlüsseltechnologien und den Prozess für die „Savannah River Site's Defense Waste Processing Facility (DWPF)“, die größte radioaktive Abfallverglasungsanlage der Welt. Seit ihrer Inbetriebnahme im Jahr 1996 hat die DWPF mehr als 4000 t Glas hergestellt und immobilisierte über 7500 m³ radioaktive Schlämme. Bei diesem Verfahren wird ein Borosilikatglaspulver als "Fritte" mit dem Abfall gemischt und dann auf 1150°C in einem keramischen Schmelzofen erhitzt.

Zur Stabilisierung von kontaminierten Böden wurde im Oak Ridge Nation Laboratory die sogenannte „in-situ Vitrification“ entwickelt. Bei diesem Verfahren wurden Elektroden in die kontaminierte Bodenzone eingebracht und diese dadurch zum Aufschmelzen gebracht [64].

Auf dem Gelände der Hanford Site in den USA lagern große Mengen an hochradioaktiven Abfällen (120 000 m³ in single-shell tanks, 86 000 m³ in double-shell tanks [65]), über deren Behandlung seit 1989 im Rahmen des Projekts „Hanford Tank Waste Treatment Project“ nachgedacht wird. Bestandteil dieses Projekts ist die Verglasung des Abfalls.

In den 1980er Jahren wurde von Battelle PNNL in Richland, Washington State eine aktive Verglasungsanlage betrieben, in welcher auch 32 radioaktive mit 13 Gew. % HAW und zusätzlich 2 - 3% ⁹⁰Sr dotierte Glasblöcke für die Versuchseinlagerung in der Asse II hergestellt wurden. Die Wärmeleistung betrug 17 W/l, die Oberflächentemperatur 200°C bei der Dimension Ø: 0,3 m, Höhe 1,1 m der Behälter. Als Glasmatrix wurde das West-Valley Demonstration Project⁴ Glas verwendet.

³ Moscow State Unitary Enterprise Scientific and Industrial Association

⁴ Das "West Valley Demonstration Project" war eine nukleare Sanierungsfläche im U.S. Staat New York. Das Projekt konzentrierte sich auf das Cleanup und den Einschluss des radioaktiven Abfalls, der Hinterlassenschaft der aufgegebenen kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlage, die zwischen 1966 und 1972 in Betrieb war.

Tab. V Zusammensetzung des von Battelle PNNL in Richland hergestellten Glases (Asse-Versuche)

Glaskomponenten	Glasprodukt FRG (Gew.%)
SiO ₂	45.0
B ₂ O ₃	15.0
Na ₂ O	12.0
CaO	0.8
Al ₂ O ₃	2.4
Fe ₂ O ₃	10.1
BaO	1.3
MgO	0.5
Cs ₂ O	5.8
SrO	1.9
MnO	0.8
ZrO ₂	0.1
PbO	0.7
Nd ₂ O ₃	1.1
La ₂ O ₃	1.2
CeO ₂	0.3
Cr ₂ O ₃	0.7
NiO	0.3

Das West Valley Glas war ebenfalls ein Borosilikat Glas mit einer Viskosität von 100 Poise bei 1070 - 1150°C und einer Leitfähigkeit von 0.15 - 0.5 Ohm cm⁻¹ bei 1150°C (L. Kahl, Reisebericht vom 22.05.1987).

3.7 Australien

Obwohl Australien keine Kernkraftwerke betrieb und daher auch keinen hochradioaktiven Abfall hatte, verfolgte man die Entwicklung einer keramischen Abfallform „Synroc“. Das primäre Ziel der Synroc-Strategie für die Behandlung hochradioaktiver Abfälle war eine Abfallform herzustellen, die eine unabhängige Barriere bezüglich der Radionuklid-Immobilisierung darstellt. Diese Abfallform sollte eine wesentlich bessere Auslaugresistenz als Borosilikatgläser in den verschiedenen Grundwässern aufweisen und in der Lage sein, unter allen geologischen Umgebungsbedingungen ihre Integrität über mehr als eine Million Jahre sicher zu stellen. Dieses Abfallprodukt mit der Bezeichnung „Synroc“ bestand aus vier titanhaltigen Hauptphasen-Mineralien:

- Zirkonolit CaZrTi₂O₇,
- Hollandit Ba_{1.2}(Al,Ti)₈O₁₆,
- Perovskite CaTiO₃
- Titanoxide Ti_nO_{2n-i}.

Diese Minerale besitzen die Fähigkeit fast alle Nuklide des hochradioaktiven Abfalls als „solid solutions“ in ihre Kristallstrukturen aufzunehmen. Synroc wurde in mehreren Variationen für bestimmte Abfallzusammensetzungen hergestellt. Synroc-C hat die in Tab. VI angegebene Zusammensetzung.

Tab. VI Zusammensetzung und Mineralogie von Synroc-C

Zusammensetzung		Mineralogie	Approx. Gew. %
TiO ₂	57.0	Hollandit	30.0
ZrO ₂	5.4	Zirkonolit	30.0
Al ₂ O ₃	4.3	Perovskit	20
BaO	4.4	Ti-Oxide, Ca-Al Titanate	15
CaO	8.9		
HAW	20.0	Legierungen, etc.	5

Die Ba-Hollandit-Phase diente als Wirtsphase für die ein- und zweiwertigen Elemente im Abfall wie Cs⁺, Rb⁺, Ba²⁺, die Korrosionsprodukte Fe²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, aber auch für Mo⁴⁺. Die Ca-Perovskit-Phase war die Wirtsphase für Sr²⁺, sowie geringe Mengen dreiwertiger Actiniden, wie Pu³⁺, Am³⁺, Cm³⁺, und REE³⁺. Die Zirkonolit-Phase sollte die vierwertigen Radionuklide einbauen, U⁴⁺, Th⁴⁺, Pu⁴⁺, Np⁴⁺ und einige dreiwertige Actiniden.

Die flüssige HAW-Lösung musste kalziniert werden und dann der SYNROC-Schmelze zugegeben werden. Die SYNROC-Phasen kristallisieren dann bei Temperaturen unter 1300°C oder unter Druck unterhalb der Solidustemperatur von 1100 - 1250°C. Die Immobilisierung des HAW in Synroc erfordert einen hohen Grad an chemischer Gleichgewichtseinstellung während der Wärmebehandlung. Die Gleichgewichtseinstellung hängt wiederum von der Diffusivität der Ionen und der Rekristallisation im Festkörper ab. Daher war eine sehr homogene Verteilung der einzelnen Komponenten vor der Wärmebehandlung erforderlich.

Im Jahr 1982 genehmigte die australische Regierung die Mittel, um eine inaktive Demonstrationsanlage für den Synroc-Prozess zu bauen. Diese ging 1988 in Betrieb. Details der Anlage finden sich u.a. in Referenz [66].

4 Vergleichs- / Bewertungsmethoden

Da Glas ein wichtiger Werkstoff ist, wurde die Haltbarkeit von Gläsern seit Langem untersucht. In einem Review Artikel von R.G. Newton [67] die Arbeiten zur Bewertung der „Durability“ von Gläsern seit 1666 zusammengestellt. In diesem Review werden Tests zur Schwächung der Lichtdurchlässigkeit, zur Freisetzung von Alkalielementen (Iodeosin Tests) und Autoklaven und andere Testverfahren kurz beschrieben. Zur Korrosion von Gläsern werden 19 moderne Review Arbeiten zitiert. Newton beschreibt die Vorgänge an der Oberfläche von Gläsern, die als Korrosion angesehen werden, wie Ionenaustausch, Diffusion, und Aufbrechen des Silikatnetzwerks. Dabei treten sechs unterschiedliche Typen der Oberflächen auf, die vom jeweiligen Glas und der korrodierenden Lösung abhängen. Für die Beständigkeit der radioaktiven Glasprodukte wurde eine Oberfläche (Typ III-B) definiert, die aus mehreren Schichten aus Oxiden, Hydroxiden und hydratisierten Silikaten besteht, die als Folge von Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen zwischen dem Glas und seinen Bestandteilen und der Lösung gebildet wird [68].

4.1 Standard-Auslaugtests des Materials Characterization Center

1979 wurde das „Nuclear Waste Materials Characterization Center“ durch das amerikanische DOE bei PNNL eingerichtet. Dieses Zentrum hatte die Aufgabe standardisierte Testverfahren für alle Abfallprodukte, einschließlich hochradioaktiver Abfälle, abgebranntem Kernbrennstoff, Verpackungen und Barrierenmaterialien zu entwickeln. Eine international akzeptierte Standardisierung betraf die Bestimmung der Auslaugbeständigkeit von radioaktiven Abfallprodukten. Diese Standardisierung erlaubte, die in zahlreichen Laboratorien ermittelten Daten, vergleichen zu können. Folgende fünf Testverfahren wurden vorgeschlagen, um die zeitabhängige Auslaugung von Abfallprodukten zu bestimmen [69, 70]:

Statische Tests

- MCC-1 Statischer Test bei niedriger Temperatur (Static Low Temperature Test)

In diesem MCC-1-Test wird eine monolithische Probe mit einer Oberfläche von ca. 400 mm² vollständig in 40 ml destilliertes oder deionisiertes Wasser getaucht. Dabei beträgt das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis 0.01 mm⁻¹ ($SA/V = 1 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$). Der Auslaugbehälter besteht aus PFA (Teflon). Die Temperatur liegt unter 100°C, mit Referenztemperaturen von 40°, 70° und 90°C. In diesem Test können auch spezifische Grundwässer verwendet werden. Die Dauer des Tests beträgt mindestens 28 Tage. Eine schematische Zeichnung ist in Abb. 9 gegeben.

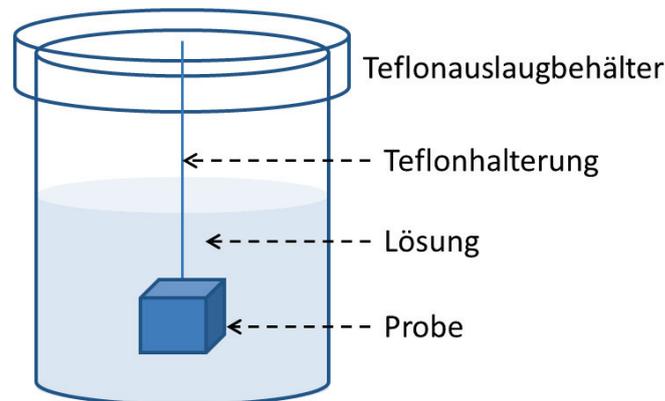


Abb. 9 Schematische Skizze der MCC-1-Auslaugapparatur

Die Auswertung des MCC-1-Tests liefert den „normalisierten elementspezifischen Massenverlust“ in g m^{-2} nach folgender Formel:

$$NL_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA}$$

- NL_i : Normalisierter Massenverlust bezogen auf das Element i
 m_i : Masse des Elements i im Auslaugmedium in Gramm
 f_i : Massenanteil des Elements i im ursprünglichen Feststoff (dimensionslos)
 SA : geometrische Oberfläche der Probe

- MCC-2 Statischer Leachtest bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C

In diesem Test betragen die Referenztemperaturen 110°C, 150°C und 190°C. Der MCC-2-Test wird in Autoklaven oder mit Teflon ausgekleideten Behältern durchgeführt. Wie beim MCC-1-Test wird eine monolithische Probe bei einem Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

- MCC-3-Löslichkeitstest (Solubility Test)

Dieser Test wird mit einer gepulverten Probe durchgeführt, um die maximale Löslichkeit des Abfallprodukts in der Lösung (Wasser oder Grundwasser) zu ermitteln. Die Korngröße des Pulvers liegt unter $45 \mu\text{m}$ (325 mesh). Die Testbedingungen entsprechen denjenigen von MCC-2. Das Lösungsvolumen (ml) beträgt das 10-fache der Probenmasse (g). Die Lösung wird kontinuierlich gemischt.

Durchflusstests

- MCC-4 Geringer Durchfluss (Low Flow Test)

Bei diesem Test entsprechen die Bedingungen dem MCC-1-Test. Die Lösung wird entlang einer monolithischen Probe gepumpt und die Konzentrationen der gelösten Stoffe werden nach jedem vollständigen Lösungsaustausch ermittelt. Bei 90°C sollte der Test 28 Tage dauern mit Pumpraten von $0,1, 0,01$ und $0,001 \text{ ml min}^{-1}$.

- MCC-5 Modifizierter Soxlet-Test

Dieser Test liefert Auslaugraten der Abfallprodukte unter den Bedingungen der unendlichen Verdünnung. Das Soxletverfahren wurde dahingehend modifiziert, dass eine

- monolithische Probe anstelle der Pulverproben verwendet wird.
- Regelmäßige Lösungsanalysen durchgeführt werden
- Der Aufbau in Teflon erfolgt (all Teflon® apparatus).

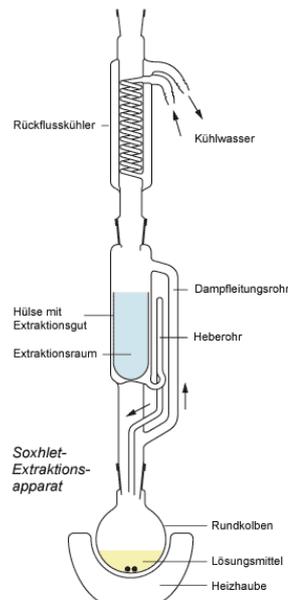


Abb. 10 Soxlet-Apparatur für MCC-5-Tests

Während des Soxletttests wird das Lösungsmittel (Wasser) in einem Kolben erwärmt und verdampft. Über einen Bypass kann der Wasserdampf den Mittelteil des Soxlet-Aufsatzes passieren und kondensiert im oberen Bereich der Apparatur. Von dort tropft das kondensierte Wasser in den Mittelteil der Apparatur zurück und füllt den Bereich auf in dem sich die Probe befindet. Da kontinuierlich Wasser verdampft und über den Kondensator in den Mittelteil geleitet wird, steigt der Flüssigkeitsstand an und wird ab einem bestimmten Niveau wieder in den unteren Glaskolben zurückgeleitet. Eine schematische Zeichnung der Soxlet-Apparatur ist in dargestellt.

4.2 Standard-Auslaugtests

Hespe veröffentlichte 1971 einen von der IAEA und einem internationalen Expertenteam entwickelten Vorschlag für ein Testverfahren zum Vergleich des Auslaugverhaltens verschiedener Abfallprodukte [71]. Der Vorschlag enthält Angaben zur Vorbereitung der Proben, der Lösungen, Durchführung der Tests und der Auswertung. Für „glasartige“ Abfallprodukte empfahl Hespe diese Produkte in vorgeheizte Formen zu gießen und langsam (innerhalb von mindestens 20 Stunden) abzukühlen. Dann sollte das Glas auf die

für die Untersuchung gewünschte Temperatur gebracht und diese ca. 500 Stunden gehalten werden. Dann sollte das Glas mit einer Rate von 5 bis 10°C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Darüber hinaus wurden zahlreiche Testverfahren vorgeschlagen und in den verschiedenen Laboratorien angewandt. In den USA wurden Auslaug- und Korrosionstestverfahren von der American Society for Testing and Materials (ASTM) standardisiert [72-74].

Ringversuche bzw. Ringvergleichstest (englisch: Round Robin Test) dienen der externen Qualitätssicherung für Messverfahren der Laboratorien. Grundsätzlich werden identische Proben je nach Zielrichtung mit identischen oder unterschiedlichen Verfahren untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse erlaubt es, Aussagen über die Messgenauigkeit generell bzw. über die Messqualität der beteiligten Institute zu machen.

Die Ringversuche fanden erst im Zuge der Etablierung der Verglasung von hochradioaktiven Abfällen statt. Auf der Basis des standardisierten „Product Consistency Test (PCT)“ [72], wurden verschiedene interne und externe Round Robin Tests mit Borosilikatgläsern durchgeführt und die Ergebnisse publiziert, [75, 76]). An einem dieser Round Robin Tests war auch das KIT-INE beteiligt.

In den USA wurde im Auftrag des DOE im Jahr 1994 eine Zusammenstellung des Korrosionsverhalten von Borosilikatglas erarbeitet, ein dreibändiger Report mit dem Titel „HIGH-LEVEL WASTE BOROSILICATE GLASS – A COMPENDIUM OF CORROSION CHARACTERISTICS“ (DOE/EM-0177-Vol.1 - 3). Eine kurze Zusammenfassung wurde vom Koordinator des Projekts veröffentlicht [77]. Das Ziel war, alle wesentlichen Informationen zusammenzustellen, die es erlauben, das Korrosionsverhalten und die Radionuklidfreisetzung aus Borosilikatgläsern unter verschiedenen Umgebungsbedingungen zu bewerten.

In Deutschland wurden vor allem im HMI zahlreiche Auslaug- und Korrosionstests mit Borosilikatgläsern durchgeführt. Im Rahmen der meisten Tests wurden konzentrierte Salzlösungen als Medium verwendet. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 90°C und 200°C und bei unterschiedlichen Oberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnissen durchgeführt. Eine Zusammenstellung aller Messdaten findet sich in der Studie „Quellterme für HAW-Glas, abgebrannten Kernbrennstoff und zementierte Abfälle: HAW-Glas: Auslaugverhalten und Freisetzung von Radionukliden“ [78]. Später wurden für die in der VEK verwendeten Gläser Auslaugexperimente im KIT-INE durchgeführt und die Ergebnisse publiziert [79-81]. Verschiedene Modellansätze wurden entwickelt, um die langfristige Freisetzung von Radionukliden aus den Glasprodukten zu prognostizieren. Die Modelle beschreiben das diffusionskontrollierte Eindringen von Protonen in die Glasmatrix, die Diffusion der Netzwerkwanderer Ionen, wie Na⁺ oder Spaltprodukte wie Cs⁺, aus der Matrix, Ionenaustauschprozesse, die Gelbildung an der Glasoberfläche und letztlich die Ausfällung bzw. Sorption von Radionukliden in den Oberflächenschichten. Besonders erfolgreich war das kinetische Modell von Grambow [82, 83], bzw. die auf den Helgesen-Ansatz beruhenden (Gesteins-)Auflösungsmodelle [84-86]. Gleichgewichtsthermodynamische Ansätze wurden zur Beschreibung der in Experimenten beobachteten Actinidenkonzentrationen herangezogen (z.B. im Kernforschungszentrum [81, 87]).

5 Entwicklung der HLLW-Verglasung

Die Literatur zu hochradioaktiven Gläsern ist umfangreich. Die INIS Datenbank der IAEA enthält über 31000 Einträge zu den Begriffen „high-level waste glass“. Zum Verglasungsprozess finden sich über 7000 Einträge, zu Begriffen „high-level waste glass“ und „borosilicate“ im Titel 326 und zum Begriff Begriffen „high-level waste glass“ und „phosphate“ im Titel 163 Zitate. Etwa 10 000 Treffer erhält man, wenn nach dem Begriff „SON 68“ gesucht wird. SON 68 ist das Grundglas für die in der Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague hergestellten hochradioaktiven Abfallgläser.

Die Verglasung hochradioaktiver Abfälle wurde bereits in den 1960er Jahren begonnen. 1962 fand in Wien ein Seminar zum Thema „Treatment and storage of high-level radioactive wastes“ statt, in dessen Vorträgen bereits Vergleiche zwischen verschiedenen Glastypen und Keramiken vorgestellt wurden. Allerdings erstreckten sich die Vergleiche auf Abfallbeladungen, die später nicht realisiert wurden. Beispielsweise berichteten Bonniaud et al. [88], dass Phosphatgläser eine 10 bis 100 fach höhere Auslaugrate als Silikatgläser hätten bei einer Beladung von 30 Gew. Abfalloxiden (MoO_3). In der gleiche Konferenz stellten Elliot et al. [89] experimentelle Untersuchungen an Borosilikatglas und 8 weiteren Glasszusammensetzungen vor. Ihr Vergleich basierte auf den Anforderungen an das Glas bezüglich der Langzeit-Lagerung und der Herstellung unter hochaktiven Prozessbedingungen. Die für die Endlagerung relevanten Faktoren umfassten die Auslaugungsbeständigkeit, die Wärme- und Strahlungsstabilität sowie die Abfallbeladung. Die physikalische und chemische Beschaffenheit der glasbildenden Komponenten, der Schmelzpunkt und die Viskosität des Glases betrafen die Herstellung. Die relative Bedeutung dieser Faktoren wurde diskutiert und experimentell ermittelte Daten von ausgewählten Borosilikatgläsern mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der 8 anderen Glastypen verglichen.

Die Entwicklung der Verglasungsverfahren wird anhand von Reviewarbeiten aus den 1970er und den 1980er Jahren aufgearbeitet.

5.1 Internationaler Stand 1975 - 1980

In einem Bericht einer Expertengruppe der NEA [1] (mit Vorwort der deutschen Fassung von Volker Hauff, Bundesminister für Forschung und Technologie) werden folgende Feststellungen getroffen: „Im Prinzip sind die verschiedenen in der Entwicklung befindlichen Verglasungsmethoden gleich. Die wichtigsten Schritte sind die Denitrierung der Abfälle mit anschließender Trocknung und Kalzinierung; so-dann werden die Kalzinierungsprodukte mit glasbildenden Zusätzen geschmolzen, und das verglaste Produkt verfestigt sich bei Abkühlung. Die Abgasbehandlung ist besonders wichtig, da die Verglasungsprozesse hohe Temperaturen in der Größenordnung von 1000°C - 1200°C erfordern. Zum Teil können diese Schritte gleichzeitig ausgeführt werden, und man kann entweder eine batchweise oder eine kontinuierliche Verarbeitung wählen. Je nach Eigenschaften des Abfalls und der Prozesstemperatur können verschiedene Typen von Glas- oder Keramikmaterial erzeugt werden.“ Es wurden drei Glasarten untersucht: Borosilikatglas, Phosphatglas und Borphosphatglas. Die meisten Entwicklungsarbeiten

konzentrierten sich auf Borsilikatgläser, da diese gewisse Vorteile gegenüber den Phosphatgläsern aufwiesen:

- ↑ ihre Korrosionswirkung auf die Schmelzerkomponenten war geringer,
- ↑ sie waren bei hohen Temperaturen beständiger (Phosphatglas erweicht bei ca. 500°C) und
- ↑ sie waren beständiger gegen die kombinierte Wirkung von Temperatur und Strahlung.
- ↓ Andererseits konnte der Umstand, dass sich Phosphatgläser bei niedrigeren Temperaturen herstellen lassen, als wesentlicher Vorteil dieses Glastyps gelten.

Die Mehrzahl der Verglasungsprozesse führte zur Herstellung massiver Glasblöcke. Bei einigen Verfahren war beabsichtigt, Glasperlen herzustellen, die sich in dichter Packung in eine Metallmatrix einbetten lassen sollten.

Der Entwicklungsstand sonstiger Verfestigungsverfahren war weit weniger fortgeschritten als bei der Kalzinierung und Verglasung. Mehrere Methoden zur weiteren Konditionierung von Kalzinationsgranulaten wurden untersucht:

- Beschichtung mit pyrolytischem Kohlenstoff, Siliconcarbid und dünnen Metallschichten
- Einbettung der Kalzinierungsprodukte in Matrixform in eine Vielzahl verschiedener Stoffe, z.B. Graphit, Schwefel, Glas, Salze, Metalle und Metall-Legierungen.
- Exotherme Reaktionen (bei ca. 2000°C), die zu praktisch unlöslichen Produkten in der Metall- und Keramikphase führen, die Erzeugung von Keramik bei hohen Temperaturen (die sog. "Superkalzinationsprodukte")
- Erzeugung kristalliner synthetischer Mineralien bei niedrigen und hohen Temperaturen.

In der Tab. VII sind die in den 1970er Jahren entwickelten Behandlungsverfahren der HLLW zusammengestellt. In den USA wurden F&E-Arbeiten in den Forschungseinrichtungen zur Herstellung von Kalzinierungsgranulate und verschiedenen Glastypen einschließlich Borosilikatglas durchgeführt. In England, Frankreich und Indien standen Borosilikatgläser im Vordergrund. Während in Deutschland F&E-Arbeiten sowohl zu Borosilikatglas als auch zu Phosphatglas und zu verschiedene Keramiken verfolgt wurden. In der Tab. VII ist auch die „Auslaugbarkeit in kaltem Wasser“ angegeben. Die Daten zeigen, dass sich die Granulate relativ leicht und schnell auflösen, so dass eine zusätzliche Matrix erforderlich ist. Die Auslaugbeständigkeit der Borosilikatgläser wurde etwas besser eingestuft als diejenige der Phosphatgläser, wobei im Falle des PAMELA Phosphatglas dieses in eine Metallmatrix eingebettet werden sollte. Die erforderlichen Herstellungstemperaturen für Phosphatgläser liegen ca. 250°C tiefer als diejenigen der Borosilikatgläser, jedoch ebenfalls über den Temperaturen bei denen Cäsium, Ruthen und andere flüchtige Elemente ins Abgas übergehen. Die keramischen Matrices Silikat oder Aluminiumsilikat bzw. das Nephelin-Syenit wiesen deutlich geringere Auslaugbarkeiten auf, jedoch waren die Beladungsgrade gering im Vergleich zu den Gläsern. Die NEA-Expertengruppe kam daher zu der Schlussfolgerung, dass die Verglasung der Abfälle, insbesondere in Form von Borosilikatglas, die bevorzugte Option zu sein schien.

Tab. VII Eigenschaften verfestigter hochradioaktiver Abfälle, zusammengestellt von der IAEA zitiert in [1].

Verfestigung	Land	Abfallprodukt	Abfalloxid gehalt	Herstellungs- temperatur	Dichte	Wärmeleit- fähigkeit	Auslaugbarkeit in kaltem Wasser
			Gew.-%	°C	g cm ⁻³	cal K ⁻¹ cm ⁻¹	(g/cm ² Tag ⁻¹)
Wirbelbettkalzinerung	USA	Kalzinerungsgranulat	50	400 - 500	1.0 - 1.7	0.4-1.0x10 ⁻³	5 - 10 ⁻¹
Topfkalzinerung	USA	Kalzinerungskuchen	90	850 - 900	1.2 - 1.4	0.6-1.0x10 ⁻³	5 - 10 ⁻¹
Sprühverfestigung	USA	Kalzinerungsprodukt	80 - 100	80 - 100	-		
Sprühverfestigung	USA	Glas	20 - 40	1200	3		10 ⁻² - 10 ⁻⁴
Phosphatglas	USA	Glas	30	1200	2.7 - 2.9	2.0-3.5x10 ⁻³	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶
"Rising level" Glas	USA	Borsilikatglas	30 - 50	900	2.9 - 3.1		10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
FINGAL	England	Borsilikatglas	25 - 40	1050	2.8	2.5-4x10 ⁻³	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
HARVEST	England	Borsilikatglas	25	900 - 1050	2.6	2.75-4x10 ⁻³	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
PIVER	Frankreich	Borsilikatglas	20 - 30	1150	2.5 - 2.9	2.8-3.6x10 ⁻³	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
Kontinuierliches Verfahren (AVM)	Frankreich	Borsilikatglas	20 - 30	1100	2.5 - 2.9	2.8-3.6x10 ⁻³	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
VERA	Deutschland	Borsilikatglas	20 - 30	100 - 1200	2.5 - 2.7		10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁷
Topfverfestigung	Indien	Borsilikatglas	22 - 28	900 - 1050	2.5 - 3.0	2.5-3.5x10 ⁻³	10. Jun
ESTER	Italien	Borsilikat- oder Phosphatglas	20 - 25 oder 20 - 25	1000	2.7 - 3.0		10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶
PHOTO	Deutschland	Phosphatglas	25 - 35	900	2.3 - 3.5		10. Mai
LOTES	Eurochemic	Phosphatverbindung	30	450	2.1	3.4x10 ⁻³	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁷
PAMELA	Deutschland/ Eurochemic	Phosphatglas in Metall- matrix	25 - 35	Glas bei 1000°C, Einbettung bei 400°C	1.8 - 2.9	2.4x10 ⁻³	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷
Nephelein-Syenit	Kanada	Glas	0.1 3	1350			10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹¹
STOPPER	USA	Silikat oder Alumini- umsilikat		bis 500			10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸
THERMALT	USA	Aluminiumsilika		2000	2.9		

5.2 Internationaler Stand 1985 - 1990

Im Jahr 1984 veröffentlichte Wicks et al. [90] eine Studie, in der 20 Abfallgläser hinsichtlich ihres Auslaug- und Korrosionsverhaltens in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Zusammensetzung analysiert wurden. Die Auswahl umfasste u.a. Gläser aus den USA, Frankreich, Deutschland und Japan. Die aus diesen Gläsern hergestellten Abfallprodukte wiesen zwischen 7 und 16 Gew.% B_2O_3 auf und galten somit als Borosilikatgläser.

Im Jahr 1986 veröffentlichte Carol Jantzen eine systematische Analyse bezüglich der Zuverlässigkeit der Abfallprodukte hinsichtlich ihre Produkteigenschaften und ihrer Herstellbarkeit [3]. Die Beachtung des gesamten Abfallbehandlungs- und Endlagerkonzepts sollte sicherstellen, dass das erzeugte Abfallprodukt die Sicherheitsanforderungen erfüllt und dass der Herstellungsprozess sicher betrieben werden kann. Der systematische Ansatz erforderte, dass die Parameter, die die Leistungsfähigkeit des Produkts und dessen Herstellung gleichermaßen berücksichtigt werden. Von Jantzen wurden folgende Charakteristika herangezogen:

- **Produkteigenschaften:** chemische Beständigkeit, thermische und mechanische Stabilität
- **Herstellbarkeit:** Schmelztemperatur, Korrosivität der Schmelze, Löslichkeit der Abfallkomponenten in der Abfallmatrix und die Verflüchtigung von radioaktiven Stoffen.

Die Anwendung des systematischen Ansatzes zeigte, dass Borosilikatgläser insgesamt am besten geeignet sind, um hochradioaktive Abfälle zu fixieren. In den USA wurden seit 1957 Borosilikatgläser für die Fixierung von hochradioaktiven Abfällen entwickelt. Borosilikatgläser sind dem Typ nach Alkali-Alumino-Silikat-Gläser mit Bor als Flussmittel. Der geringe Aluminiumgehalt und die Anwesenheit von Bor erniedrigen die Viskosität der Schmelze und damit die Verarbeitungstemperatur (ca. 1150°C) im Vergleich zu den Alumino-Silikat-Gläsern. Bor erhöht die Löslichkeit für zahlreiche Abfallkomponenten unter Beibehaltung ihrer thermischen und mechanischen Stabilität. Durch das Bor wird allerdings die chemische Beständigkeit gegenüber derjenigen von Alumino-Silikat-Gläsern geringfügig reduziert. Letztere sind allerdings schwieriger herzustellen. Trotz einer Abfalloxidbeladung zwischen 15 - 30 Gew.% werden die Eigenschaften der Borosilikatgläser durch die Chemie des Alkali-oxid-Silica-Boroxid-Systems bestimmt. Borosilikatgläser sind chemisch beständig und sowohl thermisch als auch mechanisch stabil. Die Borosilikatglas-Schmelzen sind im Allgemeinen weniger korrosiv im Vergleich zu kommerziellen Gläsern und die geringeren Schmelztemperaturen führen zu einer Verminderung der Flüchtigkeit von problematischen Spezies. Borosilikatgläser konnten bezüglich verschiedener Parameter, wie Leitfähigkeit und Viskosität bei bestimmten Temperaturen, oder ihrer Entglasungseigenschaften optimiert werden. In vielen Ländern führten diese Eigenschaften der Borosilikatgläser dazu, diese als Referenzglas für die Fixierung hochradioaktiver Abfälle festzulegen.

Aluminosilikatgläser wurden aus natürlichem Nephelin-Syenit bei 1350°C geschmolzen. Dieser Glastyp wurde besonders in Kanada untersucht. Die Vorteile des Alumino-Silikat-Glases lagen in seiner hervorragenden chemischen Beständigkeit. Demgegenüber standen die hohen Prozesstemperaturen und die geringe Aufnahmefähigkeit für Abfalloxide. Die Korrosivität der Schmelze war vergleichbar mit derjenigen von kommerziellen Gläsern und höher als von Borosilikatgläsern. Silikat-Gläser besitzen eine hohe chemische Beständigkeit sowie gute thermische und mechanische Stabilität. Jedoch sind die erforderlichen Schmelztemperaturen höher und fördern die Verflüchtigung von Abfallkomponenten.

Positive Eigenschaften von Phosphatgläsern ergeben sich aus der Zudosierung des Glasbildners in flüssiger Form, ihre niedrige Schmelztemperatur und ihre höhere Aufnahmefähigkeit für Molybdän und Sulfat im Vergleich zum Borosilikatglas. Demgegenüber ist die Schmelze hoch korrosiv gegenüber Metallen, wie Schmelztiegeln oder Elektroden. (Beispielsweise wurde in den USA vorgeschlagen Platintiegel zu verwenden.) Außerdem weisen die Phosphatgläser eine geringe thermische Stabilität und eine hohe Löslichkeit für viele Abfallkomponenten auf. In Tab. VIII sind die von Jantzen [3] verwendeten Parameter zur Charakterisierung der Produkteigenschaften und der Herstellungsbedingungen zusammengestellt.

Tab. VIII Vergleich der Produkteigenschaften und Herstellbarkeit verschiedener Glasarten [3].

Produkteigenschaften	Borosilikatglas	Aluminosilikatglas	Phosphatglas
Chemische Beständigkeit	Gut	exzellent	Gut
Thermische Stabilität	Gut	Gut	Schlecht
Mechanische Stabilität	Gut	Gut	Schlecht

Herstellbarkeit	Borosilikatglas	Aluminosilikatglas	Phosphatglas
Schmelztemperatur	1150°C	1350°C	850 – 1050°C
Löslichkeit des Abfalls	Gut (28 - 35 Gew.%)	Mäßig (10 Gew.%)	Schlecht (5 - 15 Gew.%)
Flüchtigkeit	Gut	Schlecht	Gut

Glaskeramiken und Keramiken wurden zur Fixierung als Wirtsphasen für hochradioaktive Abfälle untersucht. Sie sind allerdings schwierig in der Herstellung und wenig flexibel bezüglich Variationen in der Abfallzusammensetzung.

Die chemische Beständigkeit und die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Keramiken sind deutlich besser, als diejenigen von Borosilikatgläsern. Jedoch bilden sich häufig interkristalline Glasphasen, besonders wenn der Abfall Alkalielemente enthält. Diese glasartigen Phasen beeinflussen daher die chemische Beständigkeit und die Stabilität dieser Keramiken und man kam zum Schluss, dass diese vergleichbar mit Borosilikatgläsern sei. Bekannte Keramiken sind SYNROC, eine von SANDIA entwickelte Titanat-basierte Keramik, und in Deutschland und Japan entwickelte Silikat-Glas-Keramiken. Silikat- und Phosphat-Glas-Keramiken wurden auch in Russland untersucht.

In dem Buch „Radioactive waste forms for the future“ von W. Lutze und R. C. Ewing, [4] werden im ersten Teil „Nicht-kristalline Abfallprodukte“ wie Borosilikatglas, durch Sinterung hergestelltes Borosilikatglas und Blei-Eisen-Phosphatglas vorgestellt. Im zweiten Teil werden die „Kristallinen Abfallprodukte“ wie Synroc, sogenannte „Tailored Ceramics“, TiO₂-Keramiken, Glaskeramiken und weitere diskutiert. Wichtige Eigenschaften der verschiedenen Abfallformen werden tabellarisch dargestellt und diskutiert, insbesondere Korrosionsprozesse und Strahlenschäden für die jeweiligen Abfallformen. In der Zusammenfassung liefern Lutze und Ewing eine Bewertung, die sich an Borosilikatgläsern und Synroc orientiert.

- Beide Abfallprodukte können den Anforderungen durch die Abfallzusammensetzung und die Endlagerbedingungen angepasst werden.
- Die Abfallform stellt eine unverzichtbare Barriere dar und muss bei Sicherheitsanalysen berücksichtigt werden.
- Die physio-chemische Basis für die Korrosion der Abfallform ist leichter vorherzusagen, als die langfristigen hydrologischen und geophysikalischen Verhältnisse in einem Endlager.
- Ein einfacher Vergleich der Abfallprodukte ist nicht möglich. Als Beispiel wird angeführt, dass die Korrosionsvorgänge, die mittels der Standard-Test-Methoden untersucht werden, keine Basis für einen solchen Vergleich liefern, da Korrosionstests endlagerspezifische ausgelegt sein müssen.
- Ohne Verständnis der grundlegenden Mechanismen ist eine Langzeitprognose nicht möglich. Prognosen sollten durch Studien von natürlichen Analoga überprüft werden.

Lutze und Ewing [4] zeigten auf Basis des Kenntnisstandes zum Ende der 1980er Jahre die Vorteile der Abfallprodukte Borosilikatglas und Synroc auf:

- Borosilikatglas
 - Es existierte eine große Datenbasis, die eine Vorhersage zum Verhalten von Borosilikatglas unter verschiedenen Endlagerbedingungen ermöglichte. Die Grenzen der Anwendbarkeit waren bereits bekannt, wie z.B. die maximale Abfallbeladung, oder das Korrosionsverhalten bei erhöhten Temperaturen.
 - Endlagerspezifische Sicherheits-Analysen wurden durchgeführt und Quellterme entwickelt.
 - Die Korrosionsmechanismen waren weitgehend verstanden.
 - Die Extrapolation des Langzeitverhaltens konnte durch das Alterationsverhalten von natürlichen Gläsern überprüft werden.
 - Die industrielle Herstellung wurde gezeigt und Erfahrungen zur Herstellung aus mehreren Ländern lagen vor.
 - Eine alternative Herstellungstechnik, nämlich die Sinterung des Borosilikatglases bei geringeren Temperaturen war inaktiv demonstriert worden.
- Synroc
 - Das Abfallprodukt war gut charakterisiert und die Datenbasis ähnlich vollständig wie im Falle der Borosilikatgläser.
 - Synroc war bei höheren Temperaturen und unter hydrothermalen Bedingungen stabiler als Borosilikatglas. Diese würde die Endlagerung in größeren Tiefen erlauben.
 - In Folge des besseren mechanischen Verhaltens von Synroc im Vergleich zum Borosilikatglas konnte auf die mechanische Integrität des Synroc-Produkts vertraut werden.
 - Die Auslaugrate von Synroc hing nicht von der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers ab.
 - Die Löslichkeit der Hauptkomponente TiO_2 lag 3 bis 4 Größenordnungen niedriger als diejenige von SiO_2 .
 - Natürliche Analoga existierten und konnten für die Bewertung des Langzeitverhaltens, der Strahlenschädigung und der Auslaugung herangezogen werden.
 - Eine inaktive Prototyp-Anlage war in der Errichtung um die Produktion im industriellen Maßstab weiter zu entwickeln.

- Der heiße Betrieb des Synroc-Prozesses war jedoch noch nicht demonstriert worden.

Nach Lutze und Ewing [4] waren Borosilikatglas bzw. Synroc die Abfallformen, die im Jahr 1988 hinreichend erforscht und entwickelt waren, um die hochradioaktiven Abfälle für die Endlagerung zu fixieren. Die Auslaugrate und Korrosionsbeständigkeit der Abfallprodukte bei höheren Temperaturen bis 200°C und unter hydrothermalen Bedingungen war eine entscheidende Größe für die Auswahl der Glasmatrix in Deutschland.

5.3 Gegenwärtiger Stand

Auf dem Gelände der WAK wurde zwischen 1999 bis 2005 die Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) errichtet. Am 16. September 2009 begann der Routinebetrieb zur Herstellung der hochradioaktiven Borosilikatglasprodukte. Insgesamt wurden 140 Glaskokillen mit je 400 kg Abfallglas erzeugt. Im November 2010 wurden der Verglasungsprozess abgeschlossen und der Schmelzofen abgeschaltet. Die Glaskokillen wurden in Transport- und Lagerbehälter vom Typ CASTOR HAW 20/28 CG verladen und im Februar 2011 in das Zwischenlager Nord bei Greifswald verbracht.

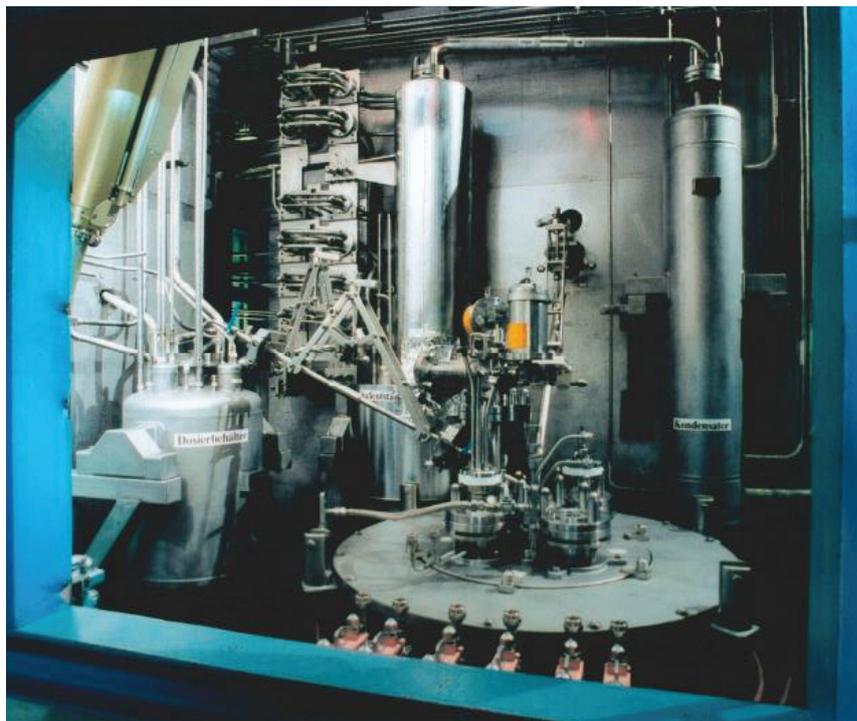


Abb. 11 Blick in die mock-up Verglasungszelle der VEK: Schmelzer in Vordergrund, im Hintergrund Komponenten der Abgasbehandlung, links Dosierbehälter für den HLLW.

Das in Frankreich entwickelte Verglasungsverfahren zur Herstellung von Borosilikatglasprodukten ist in der Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague im Einsatz. Es wurde ergänzt durch die Cold Crucible Induction Melter Technologie [56]. Auch mit diesem Schmelzofen werden Borosilikatgläser hergestellt. 140

Kokillen mit dem Cold Crucible verglaste mittelradioaktive Abfälle (CSD-B) werden aus Frankreich in 5 Castorbehältern nach Deutschland überführt [91].

Auf die HAW-Verglasung in England in der Sellafield Waste Vitrification Plant (WVP), der Durchsatz und die zu erwartenden Reinigungsmaßnahmen in den HLLW-Lagertanks wurde in Kap. 4.4 Bezug genommen und eine aktuelle Darstellung zitiert [58].

In den USA ist die Savannah River Site's Defense Waste Processing Facility (DWPF) in Betrieb und produzierte ca. 4000 t Borosilikatglas in einem keramischen Schmelzofen. Bezüglich des Hanford high-level Wastes wurde 2001 eine neue Bewertung der verfügbaren Verglasungstechniken hinsichtlich der Abfallzusammensetzung, Fehlchargen, Vorbehandlungsschritte usw. anhand der verfügbaren publizierten Daten durchgeführt. Für Alkali-alumino-borosilicate (AABS)-Gläser existierte die beste Datenbasis [92]. Mit dem Bau der LOW-ACTIVITY WASTE VITRIFICATION FACILITY und der HIGH-LEVEL WASTE VITRIFICATION FACILITY wurde 2001 begonnen, im März 2016 wurde der Deckel des LOW-ACTIVITY WASTE Melters installiert (<http://www.hanfordvitplant.com/articles/work-completed-first-vit-plant-melter-lid>).

Seit Anfang der 1980er Jahre war im japanischen Forschungszentrum Tokai der Japan Atomic Energy Agency (JAEA) eine Wiederaufarbeitungsanlage in Betrieb, welche über 1000 t LWR-Kernbrennstoff aufarbeitete. Zur Behandlung der hochaktiven Lösungen wurde seit 1992 eine Verglasungsanlage (Tokai Vitrification Facility) errichtet. Diese Anlage wurde nach dem Prinzip des flüssiggespeisten direktbeheizten (Joule-heated) keramischen Schmelzofens errichtet und erzeugt ebenfalls ein Borosilikatglas [93].

In der kommerziellen Rokkasho Reprocessing Plant (Japan) wird der PUREX-Prozess zur Plutonium-Uran-Reduktion-Extraktion verwendet und die flüssigen hochradioaktiven Abfälle in einem flüssiggespeisten direktbeheizten (Joule-heated) keramischen Schmelzofen zu einem Borosilikatglas verfestigt. Der Baubeginn dieser Verglasungsanlage begann 1993 und die Anlage sollte 1997 in Betrieb gehen. Allerdings ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten, so dass die Anlage erst 2016 ihren Betrieb wieder aufnehmen konnte. Man erwartet, dass der geplante Durchsatz von 800 t Glas pro Jahr erst 2019 erreicht werden kann (Details siehe: <http://www.world-nuclear-news.org/WR-Rokkasho-start-up-delayed-to-2016-0311144.html>).

In Indien befinden sich mehrere Wiederaufarbeitungsanlagen. In Trombay im Bhabha Atomic Research Centre (BARC) werden in einem Forschungsreaktor Brennelemente wiederaufgearbeitet, in Tarapur wird seit 1974 die Power Reactor Fuel Reprocessing Plant (Prefre-1) und in Kalpakkam die Prefre-2 betrieben [94]. Diese Anlage soll auch Brennelemente des schnellen Brutreaktors wiederaufarbeiten. Die erste Verglasungsanlage wurde in der Waste Immobilisation Plant (WIP) in Tarapur, die zweite im BARC-Forschungszentrum in Trombay etabliert. Die Verglasung wird im Batchbetrieb durchgeführt, wobei die vorkonzentrierte Abfalllösung mit den Glasbildnern vermischt und dann in einem metallischen induktionsbeheizten Schmelzofen geschmolzen wird. Durch Halten der Temperatur über 8 Stunden auf 1223-1273 K soll das Glasprodukt homogenisiert werden. Auch bei dieser Technik werden modifizierte Natrium-Borosilikat-Gläser (Tarapur) bzw. Blei-basierte oder Barium-basierte Borosilikat Gläser (Trombay) erzeugt [95].

6 Zusammenfassung

Seit die Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff aus Kernkraftwerken als Option diskutiert wurde, zeigte sich die Notwendigkeit die hochradioaktiven flüssigen Abfälle zu behandeln, um den problematischen Eigenschaften dieser Lösung entgegen zu wirken. Hierzu gehörten verschiedene Behandlungsschritte wie das Denitrieren der salpetersauren Lösung, das Eintrocknen der Lösungen, die Herstellung von Kalzinaten und die Verfestigung zu langzeitstabilen und lagerfähigen Festkörpern. Das Konzept einer entsprechenden Behandlungsmethode, bestehend aus Denitrierung, Kalzinierung und Verglasung wurde in Deutschland erstmals 1969 von H. Krause vorgestellt [6]. International wurden verschiedene Verfahren zur Behandlung und Verfestigung diskutiert und teilweise auch im Labormaßstab erprobt. Die Gründe für die Auswahl von Borosilikatglas zur Fixierung hochradioaktiver Abfälle lagen in den Produkteigenschaften, wie chemische Beständigkeit, thermische und mechanische Stabilität sowie in den Herstellungsbedingungen, wie relativ niedrige Schmelztemperaturen, Korrosivität der Schmelzen, Löslichkeit der Abfallkomponenten in der Abfallmatrix und der Verflüchtigung von radioaktiven Stoffen beim Schmelzen. Durch Variation der Si-, B- und Na-, Li-Verhältnisse des Borosilikatglases konnte den Anforderungen durch den Schmelzprozess Rechnung getragen werden.

Viele Länder verzichteten mittlerweile auf den Bau eigener kommerzieller Wiederaufarbeitungsanlagen. Heute sind Verglasungsanlagen in Europa nur in Frankreich und England vorhanden. Diese, sowie die Anlagen in den USA, in Japan und in Indien erzeugen Borosilikatgläser.

Die Genehmigungsverfahren für kerntechnische Anlagen erfordern Verfahren nach dem Stand von Wissenschaft und Technik. Auch müssen die Prozeduren zum Austausch von Komponenten der Anlagen gegenüber den Genehmigungsbehörden demonstriert werden. Daher sind einfache Verfahren mit Komponenten hoher Standzeit von Vorteil. Ein Standzeitvorteil für die Anlagen ergibt sich durch die Verwendung wenig korrosiver Materialien wie z.B. Borosilikatglasschmelzen. Es wäre heute schwierig, neue unerprobte Verfahren im radioaktiven Bereich zu etablieren. Auch sind die Entwicklungs-, Bau-, und Genehmigungszeiten für hochradioaktive Anlagen seit der Konzeption der Verglasungsanlagen deutlich länger geworden. Aus diesen Gründen konnte dem von Lutze und Ewing präferierten Synroc-Verfahren nur eine Nischenfunktion für bestimmte α -haltige (Pu-) Abfallarten zukommen. So ist Synroc heute vorgesehen zur Behandlung der in Australien anfallenden medizinischen Abfälle, für die Fixierung der im Idaho National Laboratory vorhandenen AHW-Kalzinat und in England zur Verfestigung von verunreinigten plutoniumhaltigen Rückständen, die seit 50 Jahren in Sellafield lagern und für welche bisher kein anderer Entsorgungspfad entwickelt werden konnte [96].

7 Referenzen

- [1] OECD/NEA, *Zielsetzung, Konzepte und Strategien für die Behandlung und Lagerung radioaktiver Abfallstoffe aus Kernenergieprogrammen (Waste Management)*. Paris: Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Co-operation and Development, 1977.
- [2] J. M. Rusin, A REVIEW OF GLASS CERAMIC WASTE FORMS, in *Alternate Nuclear Waste Forms and Interactions in Geologic Media*. Gatlinburg, Tennessee. May 13-15, 1980, 1981, pp. 331-354.
- [3] C. M. Jantzen, Systems approach to nuclear waste glass development. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 84, pp. 215-225, 1986.
- [4] W. Lutze and R. C. Ewing, *Radioactive waste forms for the future*. New York, NY (USA); Elsevier Science Pub. Co, 1988.
- [5] D. W. Clelland, R. Bonniaud, A. D. W. Corbet, E. Dettleux, and H. Krause, A review of European high-level waste solidification technology. presented at the Internat. Symposium on the Management of Wastes from the LWR Fuel Cycle, Denver, CO, July 11-16, 1976.
- [6] H. Krause and F. Perzl, Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle, in *Haus der Technik-Vortragsveröffentlichungen*. Vol. Heft 214 »Der nukleare Brennstoffkreislauf«, Essen: Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, 1969, p. 70 bis 84.
- [7] C. Madic and M. J. Hudson, High-level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants,, European Commission, Brussels, EUR 18038, 1998.
- [8] F. J. Smith and H. F. Mc Duffie, Recovery of Nonradioactive Palladium and Rhodium from Radioactive Waste, *Separation Science and Technology*, Vol. 16, pp. 1071-1079, 1981.
- [9] D. S. Perera, M. G. Blackford, E. R. Vance, J. V. Hanna, K. S. Finnie, and C. L. Nicholson, Geopolymers for the Immobilization of Radioactive Waste, *MRS Proceedings*, Vol. 824, pp. CC8.35.1 - 6, 2004.
- [10] K. Gompper and H. Krause, Ein fortgeschrittenes Behandlungskonzept für Abfälle aus den Brennstoffkreisläufen von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brüttern, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, KfK-4900, 1991.
- [11] K. Gompper, S. Kunze, G. Eden, G. Lösch, and C. Zemski, Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittelaktiven wässrigen Abfallösungen, European Commission, Brussels, EUR 10893, 1987.
- [12] W. Neumann, EMBEDDING METHODS OF SOLIDIFIED WASTE IN METAL MATRICES, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2, 1979, 1979, pp. 160-163.
- [13] W. Neumann and O. Kofler, Coating of waste containing ceramic granules, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2 1979, 1979, pp. 150-154.
- [14] D. W. Brite and K. R. Sump, Cermet materials and process of making, ed: Google Patents, 1966.
- [15] C. A. Föhl, S. Nazaré, and G. Ondracek, UO₂/PuO₂-Stahl-Cermets als Brennstoff in Brennelementen, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, Atomkernenergie; Bd. 17 (1971) and Report KfK 1459, 1971.
- [16] S. Nazaré, G. Ondracek, and F. Thümmeler, Die Technologie von Cermets, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, KfK 1738, 1972.
- [17] W. S. Aaron, E. D. Collins, G. D. Delcul, R. T. Jubin, and R. J. Vedder, Cermet high level waste forms, ed: Google Patents, 2012.
- [18] R. A. Kerr, Nuclear waste disposal: alternatives to solidification in glass proposed, *Science; (United States)*, pp. Medium: X; Size: Pages: 289-291, 1979.
- [19] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. O. Hibberson, and A. Major, The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization, *Geochemical Journal*, Vol. 13, pp. 141-165, 1979.
- [20] A. E. Ringwood and S. E. Kesson, Immobilization of high-level wastes in SYNROCK titanate ceramic, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2, 1979, pp. 174-178.

- [21] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, K. D. Reve, D. M. Levins, and E. J. Ramm, Chapter 4: Synrock, in *Radioactive waste forms for the future*. W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., ed Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: North-Holland, 1988, pp. 233-334.
- [22] W. Lutze, Glassy and Crystalline High-level nuclear waste forms – An attempt at critical evaluation, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2 1979, 1979, pp. 47-51.
- [23] V. Petitjean, C. Fillet, R. Boen, C. Veyer, and T. Flament, Development of vitrification process and glass formulation for nuclear waste conditioning. presented at the WM'02 Conference Tucson, AZ, USA, February 24-28 2002.
- [24] H. Röthemeyer, Site investigation and conceptual design for the repository in the nuclear Entsorgungszentrum of the Federal Republic of Germany. in *International Symposium on Underground Disposal of Radioactive Wastes, IAEA-SM-243/48*, Otaniemi, Finland, July 2-6, 1979.
- [25] A. G. Croff, D. W. Tedder, J. P. Drago, J. O. Blomeke, and J. I. Perona, Preliminary assessment of partitioning and transmutation as a radioactive waste management concept. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-5566, 1977.
- [26] A. G. Croff, J. O. Blomeke, and B. C. Finney, Actinide partitioning-transmutation program final report: I. Overall assessment, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-5566, 1980.
- [27] C. D. Bowman, E. D. Arthur, P. W. Lisowski, G. P. Lawrence, R. J. Jensen, J. L. Anderson, B. Blind, M. Cappiello, J. W. Davidson, T. R. England, L. N. Engel, R. C. Haight, H. G. Hughes, J. R. Ireland, R. A. Krakowski, R. J. LaBauve, B. C. Letellier, R. T. Perry, G. J. Russell, K. P. Staudhammer, G. Versamis, and W. B. Wilson, Nuclear energy generation and waste transmutation using an accelerator-driven intense thermal neutron source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Vol. 320, pp. 336-367, 1992.
- [28] L. H. BAETSLE, Role and Influence of Partition and Transmutation on the Management of Nuclear Waste Streams. OECD – NEA; SCK/CEN, 1992.
- [29] Ortwin Renn (Hrsg.), Partitionierung und Transmutation: Forschung – Entwicklung – Gesellschaftliche Implikationen. acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, München, 2013.
- [30] H. Krause and R. Randl, Treatment and final disposal of radioactive wastes from fuel reprocessing in the Federal Republic of Germany. A survey on policy and R + D work. *Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing* Paris, November 27 – December 1 1972.
- [31] W. Diefenbacher, H. Krause, M. C. Schuchardt, H. Borchert, K. Duerr, K. Klarr, K. Kuehn, G. Staupendahl, E. Albrecht, H. Kolditz, and K. Thielemann, Endlagerung radioaktiver Abfälle. Jahresbericht 1971. Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe, KfK-1585, 1972.
- [32] D. O. Campbell and J. C. Mailen, The Red-Oil problem and its impact on PUREX safety. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA, ORNL/TM-10798, 1988.
- [33] H. Krause, S. Drobnik, R. Geisel, W. Guber, W. Hempelmann, M. Kienhoefer, W. Kluger, O. Nentwich, G. Rudolph, G. Schulte, and E. Zimmer, Abteilung Dekontaminationsbetriebe - Jahresbericht 1968. Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, KfK-1030, 1970.
- [34] W. Guber and W. Hild, Versuche zur Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösungen, in *Entwicklungsprogramm Brennstoffaufarbeitung und Abfallbehandlung: 2. Statusbericht, 29.10. 1971*. Karlsruhe: Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., 1971.
- [35] G. Rudolph, J. Saidl, S. Drobnik, W. Guber, W. Hild, H. Krause, and W. Mueller, Lab-scale R + D work on fission product solidification by vitrification and thermite processes. *Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, OECD-NEA and IAEA, Paris, November 27 - December 1 1972*, 1972.
- [36] S. Weisenburger, VERA-Verfestigungsverfahren unter Einbeziehung einer elektrodenbeheizten keramischen Glasschmelzwanne. Unveröffentlichter Bericht KfK-ABRA, PWA 97/76, 1976.
- [37] S. Weisenburger, Non-radioactive operation experience with a Joule heated ceramic melter for vitrification of high-level liquid waste. *McCarthy, G.J.[Hrsg.]: Scientific Basis for Nuclear Waste*

- Management. Vol.1. Proc.of the Symp.on 'Science Underlying Radioactive Waste Management', Boston, Mass., November 28 - December 1, 1978. New York[usw.]: Plenum Press, 1979, pp. 51-56.*
- [38] S. Weisenburger, W. Gruenewald, and H. Koschorke, Vitrification of high-level radioactive waste in a continuous liquid-fed ceramic melter. *Ceramics in Nuclear Waste Management. Proc.of an Internat.Symp.held in Cincinnati, Ohio, April 30 - May 2, 1979. Oak Ridge, Tenn.: Technical Information Center 1979.* pp. 86-92.
- [39] S. Weisenburger, Entwicklungsstand elektrisch direktbeheizter Keramikschnelzoefen für die HAW-Verglasung. 1980, pp. 512-15.
- [40] W. Grünwald, G. Roth, W. Tobie, K. Weiß, and S. Weisenburger, The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters, *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology, A*, Vol. 49, pp. 266-278, 2008.
- [41] H. Geckeis and Th. Stumpf (Eds.), Institut für Nukleare Entsorgung: Annual Report 2010, Karlsruher Institut für technologie, KIT SR 7600, 2011.
- [42] M. Kelm, H. Pentinghaus, and B. Oser, Chemische Vorgaenge bei der Verglasung von HAWC: Untersuchungen mit Hilfe eines flüssiggespeisten Laborschmelzers, Sammlung der Vorträge anlaesslich des 7. Statusberichtes des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung am 15.-16. Maerz 1988. , Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-4476, 1988.
- [43] M. Kelm, B. Oser, and H. Pentinghaus, Zur Prozesschemie der Verglasung hochradioaktiver Abfälle in einem keramischen Schmelzer: Experimente mit einem Laborschmelzer, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-5289, 1994.
- [44] W. Guber, M. Hussain, L. Kahl, W. Müller, and J. Saidl, DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THE GLASS-CERAMIC VCP 15 FOR IMMOBILIZATION OF HIGH-LEVEL-LIQUID RADIOACTIVE WASTE, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2, 1979.
- [45] W. Guber, L. Kahl, and J. Saidl, Recent Experiments on Fixation of High-Activity Wastes in Karlsruhe. 77.Annual Meeting of the American Ceramic Society, Washington, DC, May 3-8 1975.
- [46] W. Guber, J. Saidl, P. Daruschy, and W. Hild, Thermodynamisch stabiles Glaskeramikprodukt oder glaskeramikaehnliches Produkt zur endgueltigen Beseitigung hochradioaktiver Abfaelle. Unveröffentlicher Bericht 1977.
- [47] W. Guber, J. Saidl, and W. Mueller, Borosilicate glass and glass ceramics with real highly radioactive waste. *American Nuclear Society. Transactions*, Vol. 31, pp. 528-530, 1979.
- [48] G. Ondracek and E. H. Toscano, Powder technological vitrification of medium and high level waste by in-can hot pressing, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, KfK 3814, 1984.
- [49] S. Gahlert and G. Ondracek, Chapter 2: Sintered glass, in *Radioactive Waste Forms for the Future*, W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., ed Amsterdam: North-Holland 198, pp. 161-192.
- [50] S. Gahlert and G. Ondracek, Sintered glass, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, KfK 4506, 1989.
- [51] G. Rudolph, R. Gebauer, and W. Hild, *Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion : Laborversuche*. Karlsruhe: Ges. für Kernforschung mbH, 1976.
- [52] S. Halaszovich, E. Merz, and R. Odoj, Progress in fissionproduct solidification and characterization utilizing tje Jülich FIPS Process, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, Ohio, April 30-May 2 1979, 1979, pp. 114-117.
- [53] E. Merz and R. Nowak, Entsorgung radioaktiver Abfälle: Verwahrform hochaktiver Abfälle aus der Wiederaufarbeitung, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-66, 1987.
- [54] W. Heimerl, A state of the art review of vitrification of high-level waste in Europe, in *Radioactive Waste Management in Perspective*, London, September 26, 1980, 1980, pp. 89-99.
- [55] Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH (DWK), PAMELA, eine Anlage für radioaktiven Abfall, *Physikalische Blätter*, Vol. 37, p. 375, 1981.
- [56] É. Vernaz and J. Bruezière, History of Nuclear Waste Glass in France, *Procedia Materials Science*, Vol. 7, pp. 3-9, 2014.
- [57] ABRA, Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle 1978, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, KfK 2749, 1979.
- [58] M. T. Harrison, Vitrification of High Level Waste in the UK, *Procedia Materials Science*, Vol. 7, pp. 10-15, 2014.

- [59] B. C. Sales and L. A. Boatner, Chapter 3: Lead-Iron Phosphat Glass, in *Radioactive Waste Forms for the Future*, W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., ed Amsterdam: North-Holland 198, pp. 163-232.
- [60] IAEA, Spent Fuel and High Level Waste: Chemical Durability and Performance under Simulated Repository Conditions. Results of a Coordinated Research Project 1998–2004, International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA Nuclear Energy Series, 2007.
- [61] W. E. Lee, M. I. Ojovan, M. C. Stennett, and N. C. Hyatt, Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics, *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 105, pp. 3-12, 2006.
- [62] SRNL, Glass Waste Forms and Vitrification Process Development, Savannah River National Laboratory, Aiken, SC, USA 2009.
- [63] S. Stefanovsky, J. Marra, and V. Lebedev, Summary of Cold Crucible Vitrification Tests Results with Savannah River Site High Level Waste Surrogates – 14464, in *WM2014 Conference, March 2 – 6, 2014*, Phoenix, Arizona, USA, 2014.
- [64] G. K. Jacobs, B. P. Spalding, J. G. Carter, and S. S. Koegler, In situ vitrification demonstration for the stabilization of buried wastes at the Oak Ridge National Laboratory, *Nuclear and Chemical Waste Management*, Vol. 8, pp. 249-259, 1988.
- [65] R. E. Gephart, *Hanford: a conversation about nuclear waste and clean-up*. Columbus, Ohio, USA: Battelle Press, 2003.
- [66] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, and E. J. Ramm, Chapter 4: Synrock, in *Radioactive Waste Forms for the Future*, W. Lutze and R. C. Ewing, Eds., Amsterdam: North-Holland 1988, pp. 635-698.
- [67] R. G. Newton, The durability of glass – a review, *Glass Technology*, Vol. 26, pp. 21-38, 1985.
- [68] L. Hench, L., Glass surfaces – 1982, *J. Phys. Colloques*, Vol. 43, pp. C9-625-C9-636, 1982.
- [69] D. M. Strachan, B. O. Barnes, and R. P. Turcotte, Standard leach test for nuclear waste materials, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), PNL-SA-8712, 1980.
- [70] D. M. Strachan, R. P. Turcotte, and B. O. Barnes, MCC-1: a standard leach test for nuclear waste forms, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), PNL-SA-8737, 1981.
- [71] E. D. Hespe, Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids: A Proposal for a Standard Method, *Atomic Energy Review*, Vol. 9, p. 195, 1971.
- [72] ASTM, *Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT)*, ASTM Standard C1285-94 Vol. Annual Book of ASTM Standards Vol. 12.01. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1994.
- [73] ASTM, *Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste*, ASTM Standard C1220-98 Vol. Annual Book of ASTM Standards Vol. 12.01. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1998.
- [74] ASTM, *Standard Practice for Measurement of the Glass Dissolution Rate Using the Single-Pass Flow-Through Test Method*, ASTM Standard C1662-10 Vol. Annual Book of ASTM Standards Vol. 12.01. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- [75] C. M. Jantzen and N. E. Bibler, THE PRODUCT CONSISTENCY TEST (PCT): HOW AND WHY IT WAS DEVELOPED, Savannah River National Laboratory, Aiken, SC, USA, SRNS-STI-2008-00110, 2008.
- [76] W. L. Ebert and S. F. Wolf, An interlaboratory study of a standard glass for acceptance testing of low-activity waste glass, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 282, pp. 112-124, 2000.
- [77] J. C. Cunnane, J. K. Bates, W. L. Ebert, X. Feng, J. J. Mazer, D. J. Wronkiewicz, J. Sproull, W. L. Bourcier, and B. P. McGrail, High-Level Nuclear-Waste Borosilicate Glass: A Compendium of Characteristics, *MRS Proceedings*, Vol. 294, 1992.
- [78] W. Bernotat, H. Geckeis, L. Kahl, M. Kelm, B. Kienzler, B. Luckscheiter, R. Müller, B. Grambow, W. Lutze, A. Abdelouas, and J.L. Crovisier Quellterme für HAW-Glas, abgebrannten Kernbrennstoff und zementierte Abfälle: HAW-Glas: Auslaugverhalten und Freisetzung von Radionukliden, Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, FZK-INE 007/99, Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement, 2000.

- [79] B. Luckscheiter and M. Nesovic, Long term corrosion behaviour of the WAK-HLW glass in salt solutions, *Waste Management*, Vol. 17, pp. 429-436, 1997.
- [80] B. Luckscheiter and M. Nesovic, Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: Entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für den HAWC der WAK. FZKA 5825, 1996.
- [81] B. Luckscheiter and M. Nesovic, HLW-glass dissolution and co-precipitation studies, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*, Gent, 2005 pp. 361-368
- [82] B. Grambow, Nuclear waste glass dissolution: Mechanism, model and application, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 87-02, JSS Project, 1987.
- [83] B. Grambow, Status in understanding and modeling radionuclide release from high level waste glass and spent fuel, in *Int. Symp. on Safty Assessment of Radioactive Waste Repositories*, Paris, 1989.
- [84] J. L. Crovisier, B. Fritz, B. Grambow, and J. P. Eberhard, Dissolution of basaltic glass in seawater: Experiments and thermodynamic modelling, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1985, pp. 273-280.
- [85] B. Grambow and D. M. Strachan, A Comparison of the Performance of Nuclear Waste Glasses by Modeling, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, pp. 713-724.
- [86] B. Grambow and R. Mueller, Chemistry of glass corrosion in high saline brines. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1990, pp. 229-240.
- [87] B. Kienzler, B. Luckscheiter, and S. Wilhelm, Waste form corrosion modeling: comparison with experimental results, *Waste Management*, Vol. 21, pp. 741-752, 2001.
- [88] R. Bonniaud, C. Sombret, and F. Laude, Vitrification des solutions concentrées der produits de fission: Études et caractérisitiques des verres, in *Treatment and storage of high-level radioactive wastes*, Vienna, 8-12 October, 1962, pp. 355-380.
- [89] M. N. Elliot, J. R. Grover, and W. H. Hardwick, Fixation of Radioactive Waste in Glass Part II The Experimental Evaluation of Phosphate and Borosilicate Glasses, in *Treatment and storage of high-level radioactive wastes*, Vienna, 8-12 October 1962, pp. 381-396.
- [90] G. G. Wicks, D. W. Rankin, and S. L. Gore, International Waste Glass Study – Composition and Leachability Correlations, *MRS Online Proceedings Library Archive*, Vol. 44, p. 171, 1984.
- [91] BMUB, Verzeichnis radioaktiver Abfälle: Bestand zum 31. Dezember 2013 und Prognose, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Berlin, Berichterstattung gegenüber der EU-Kommission im Rahmen der Richtlinie 2011/70/Euratom, 2014.
- [92] J. J.M. Perez, D. K. Peeler, D. F. Bickford, D. M. Strachan, D. E. Day, M. B. Triplett, D. S. Kim, J. D. Vienna, S. L. Lambert, R. S. Wittman, and S. L. Marra, High-Level Waste Melter Study Report, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, PNNL-13582, 2001.
- [93] M. Yoshioka and N. Endo, Evaluation of the glass melter operation in Tokai vitification facility, in *WM'00 Conference, February 27 – March 2 2000*, Tucson, AZ, 2000.
- [94] V. P. Kansra, Status of the power reactor fuel reprocessing in India, in *Status of Trends in Spent Fuel Reprocessing* Vol. IAEA-TECDOC-1103, ed. Vienna: Interantional Atomic Energy Agency, 1998.
- [95] C. P. Kaushik, Indian Program for Vitrification of High Level Radioactive Liquid Waste, *Procedia Materials Science*, Vol. 7, pp. 16-22, 2014.
- [96] ANSTO. (2012). *ANSTO Synroc*. Available: http://www.ansto.gov.au/AboutANSTO/MediaCentre/News/ACSTEST_040438
- [97] G. f. Kernforschung, Bericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Institute und Abteilungen 1970, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, KfK 1550, 1971.
- [98] K. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, W. Hild, and S. Drobniak, Recovery of transplutonium elements from fuel reprocessing high-level waste solutions. Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, KfK-1651, 1972.
- [99] Z. Kolarik, G. Koch, H. H. Kuesel, and J. Fritsch, Separation of Americium and Curium from Highly Radioactive Waste Solutions. Part I: Laboratory Batch Studies. Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, KfK-1553, 1972.

- [100] Z. Kolarik, Acidic Organophosphorus Extractants Extraction of Molybdenum(VI) by Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid from Weakly Acid Solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 33, pp. 2025-33, 1973.
- [101] Y. Marcus and Z. Kolarik, Thermodynamics of Liquid-Liquid Distribution Reactions. I. The Dioxouranium(VI) Nitrate-Water-Tri-n-butyl Phosphate-n-Dodecane System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 18, pp. 155-63, 1973.
- [102] Z. Kolarik and U. Müllich, Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-substituted benzimidazoles. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 15, pp. 361-379, 1997.

Anhang

Projekts Actiniden (PACT)

Seit 1971 wurden die F&E-Arbeiten der beiden Institute Heiße Chemie (IHCH) und Radiochemie (IRCh) auf dem Gebiet der Herstellung und Anwendung von Actiniden zusammengefasst und durch eine Projektleitung koordiniert. Die Arbeiten zur Abtrennung von minoren Actiniden aus dem HLLW waren notwendig um den Hauptthemen des Projekts gerecht zu werden:

- Nukleare Messtechniken (Neutronenaktivierungsanalysen)
 - Anwendung von nuklearen Messtechniken in Bohrlöchern von Erzlagerstätten (Neutronenaktivierungsanalysen)
 - Erkundung Marin gewinnbarer Rohstoffe, wie Populationsdichten von Manganknollen in der Tiefsee.
- Neutronenquellen (^{252}Cf bzw. $^{242}\text{Cm}+\text{BE}$) für die medizinische Strahlentherapie
- Batterien für Herzschrittmacher auf der Basis von ^{238}Pu .

An diesen Themen waren Industrieunternehmen stark interessiert und es wurden auch entsprechende Kooperationsverträge z.B. mit Siemens über die Entwicklung einer Batterie für ein künstliches Herz bzw. ein voll implantierbares Kreislaufunterstützungssystem abgeschlossen. PACT sollte die ^{238}Pu -Kapseln liefern, MBB den Antrieb und die erforderliche Pumpe. Die erforderliche Leistung der Batterie wurde mit 30 Wth angegeben. Diese Leistung sollte einen Schmelzwärmespeicher auf 600°C heizen, aus welchen dann die Energie per Thermokompressor gewonnen werden sollte. Zur Herstellung des ^{238}Pu war angedacht, ^{241}Am aus dem HLLW der WAK abzutrennen, dieses mit Neutronen zu bestrahlen und in ^{242}Cm zu transmutieren, welches mit einer Halbwertszeit von 162 Tagen zu ^{238}Pu zerfällt. Ebenfalls betrachtet wurde die Reaktion $^{237}\text{Np} (n,\beta) ^{238}\text{Pu}$. Zur Gewinnung dieser Actiniden wurde die Errichtung einer Zusatzanlage an der WAK (Isolierungsanlage für Americium und Curium, ISAAC) geplant. Ursprünglich war vorgesehen Zitronensäure dem HLLW als Komplexbildner zu zusetzen. Diese jedoch verursachte erhebliche Probleme bei der Verglasung des HLLW in der damals geplanten VERA II-Anlage. Aus diesem Grund wurden F&E-Arbeiten durchgeführt, um die der Extraktion vorgeschaltete Denitrierung des HLLW mittels Ameisensäure so zu führen, dass die störenden Spalt- und Korrosionsprodukte (Zr, Nb, Mo, Ru, Fe, Cr) großenteils durch Ausfällung entfernt werden konnten. Weitere Forschungsarbeiten widmeten sich der Frage, ob die Extraktion der minoren Actiniden auch ohne die Anwendung von Komplexbildner in der Denitrierungsanlage der der VERA II möglich wäre [97].

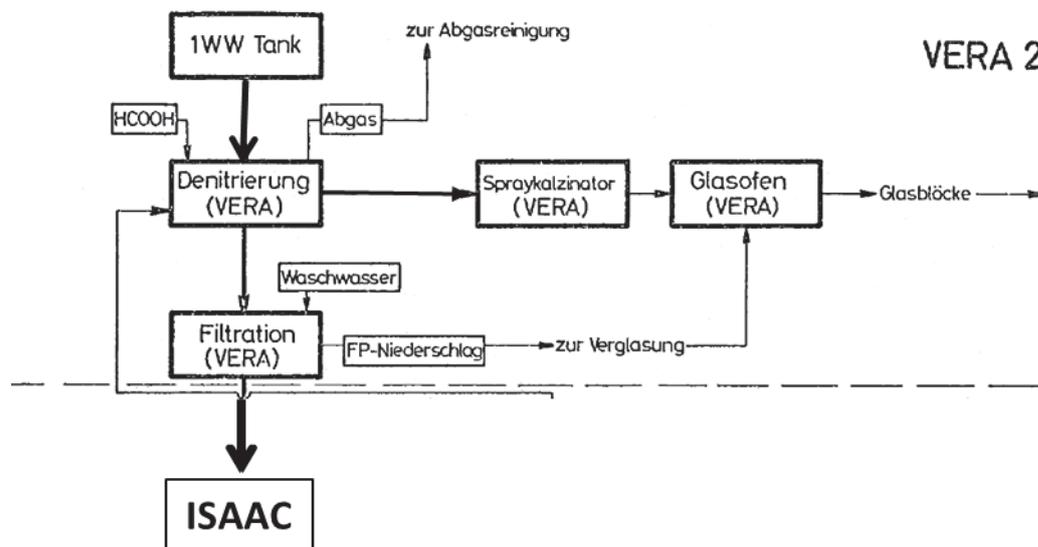


Abb. 12 Konzept der vorgeschalteten Denitrierung des HLLW mittels Ameisensäure zur Actinidenabtrennung in der ISAAC-Anlage (Notiz G. Höhle, Erweiterung VERA 2- ISAAC, 05.04.1972).

Mehrere Kooperationsverträge wurden abgeschlossen: Der Vertrag mit den Firmen Alpha-Chemie und –Metallurgie GmbH (ALKEM) und Siemens AG (abgeschlossen 1973, Laufzeit bis 1975) umfasste die Herstellung des ^{238}Pu durch KfK, die Herstellung von Prototyp ^{238}Pu -Kapseln durch ALKEM und die Erprobung der Herzschrittmacher mit diesen Kapseln durch Siemens. Seit 1958 stellte die Siemens AG vollständig implementierbare Herzschrittmacher unter dem Handelsnamen „Siemens Elema“ her

(https://www.siemens.com/history/de/aktuelles/1044_herzschrittmacher.htm , 30.06.2016).

Die Spezifikation der Kapseln war nicht angegeben, man kann aber einige Angaben der damaligen Presse entnehmen: Im Handelsblatt vom 11.09.1971 wurde ein neuer Typ von Herzschrittmachern vorgestellt, der in Frankreich zum ersten Mal eingepflanzt worden war. Dieser Herzschrittmacher hatte einen Durchmesser von 65 mm, war 28 mm dick und wog 200 g. Er enthielt 150 mg ^{238}Pu , hatte eine Wärmeleistung von 75 mW und aus der sich daraus ergebenden Temperaturdifferenz zwischen der Batterie und der Körpertemperatur von 20°C wurden die erforderliche Energie für den Schrittmacher (0.2 mW bei 0.5 Volt) gewonnen.

Nach Angabe aus dem Protokoll der 1. Ad-hoc Ausschusssitzung des PACT am 08.02.1973 beim BMFT wurden bis zu diesem Zeitpunkt in Deutschland etwa 100, in Frankreich etwa 160 Patienten mit solchen Herzschrittmachern therapiert. Allerdings wurde auch auf die Fortschritte der Li-Batterietechnik hingewiesen, die den prognostizierten Bedarf an ^{238}Pu im Kilogramm Bereich drastisch vermindern könnte. Die Verwendung der ^{238}Pu -Batterien in diesen Geräten endete 1976⁵. Das Herzschrittmacher-Register⁶ in Deutschland verzeichnete 2014 noch zwei lebende Personen, denen 1972 Herzschrittmacher mit ^{238}Pu -Batterien implantiert wurden und die diese noch in sich trugen.

⁵ <https://de.wikipedia.org/wiki/Herzschrittmacher>, 30.09.2016

⁶ <http://www.bfs.de/DE/themen/ion/anwendung-medizin/mehr-infos/herzschrittmacher.html>, 30.09.2016

Allerdings wurde das Projekt PACT von verschiedenen Seiten stark kritisiert:

- Bereits bei der Gründung und der Ernennung des Projektleiters (Dr. Höhlein) legte Prof. Wirtz Widerspruch ein und schlug stattdessen eine kollegiale Projektleitung durch die tangierten Institutsleiter vor (GLA 69 KfK 492).
- Im März 1971 kam eine Ad hoc-Kommission zum Ergebnis, dass in PACT sehr hohe Kosten anfallen und Kostenreduktionen notwendig waren. So sollte die Position „Gewinnung von ^{241}Am “ gestrichen und 200 g ^{241}Am zu Weltmarktpreisen beschafft werden.
- Aufgrund der Kritik wurde die externe Firma Systemplanung und Industrieberatung GmbH (SYSTEC) mit der Begutachtung des Projekts beauftragt (GLA 69 KfK 492). Der Zwischenbericht (Nov. 1972) und der Abschlussbericht (Sept. 1973) hatten jeweils den Titel „Studie über den Einfluss der Abtrennung von Actiniden auf die Kosten des Brennstoffkreislaufs“. Alle Teilvorhaben des PACT wurden als zu teuer und zu ineffektiv kritisiert. Die Kosten für die Beschaffung der Transurane in den USA wären deutlich niedriger als die Entwicklung der vorgesehenen Verfahren, der Bedarf wäre falsch bewertet und die dem Projekt zu Grunde liegende Literaturrecherche als oberflächlich bewertet. Lediglich den analytischen Verfahren wurde eine gewisse Sinnhaftigkeit zugebilligt. Das Gutachten bewertete auch die Einflussnahme vom Kernforschungszentrum bzw. dem Forschungsministerium auf das Projekt. So sollten die Kapselungen für die Herzschrittmacherbatterien nicht vom Kernforschungszentrum, sondern von kompetenten Firmen entwickelt werden. An die Adresse des Ministeriums heißt es auf S. 81 des Abschlussberichts „Das Bemühen Großprojekte in Gang zu setzen verleitet dazu, sich exklusive Großforschungseinrichtungen zuzulegen, deren Beschaffungskosten geschönt und deren Folgekosten nicht übersehbar sind.“ Zur Struktur des Projekts PACT mit dem internen Projektausschuss und dem extern besetzten Projektrat findet sich dort der folgende Satz: „Die große Zahl und Qualifikation der Mitsprechenden vermittelt nach außen den Eindruck einer guten Organisation und Erfolgskontrolle, während in Wirklichkeit genau das Gegenteil bewirkt wird, nämlich Desorganisation, Verschleierung, Arbeit im Mittelmaß.“

PACT wurde im Jahr 1974 beendet und abgewickelt. Bezüglich der Abtrennung der minoren Actiniden wurden eine Reihe von F&E-Arbeiten durchgeführt, wie die Trennung der Actiniden von den Lanthaniden durch selektive Rückextraktion des Am/Cm mittels Milchsäure/Diäthylentriaminpentaacetat und die Rückextraktion der Lanthaniden mittels HNO_3 [98, 99]. In einer Grundlagenstudie wurde die Komplexbildung von Americium und einigen Spaltprodukten mit HDEHP sowie der Einfluss von TBP auf die Extraktion untersucht [100, 101]. Diese Arbeiten wurden später im Rahmen von PWA fortgesetzt und führten zur Entwicklung von hocheffizienten Komplexbildner zur Trennung von Actiniden und Lanthaniden [102].

Projekte, Kooperationen und Auftragsarbeiten im Zusammenhang mit der im INE entwickelten Verglasungstechnik für hochradioaktive Abfälle mit Hilfe von flüssiggespeisten direktbeheizten keramischen Schmelzöfen

Projekt	Zeit	Ziel
PAMELA-Projekt	1979 - 1984 1983 - 1987 1981 - 1983 1985 - 1991	<ul style="list-style-type: none"> • LEWC /HEWC Verglasung (50 m³/850 m³) • Prozessentwicklung im INE • Testanlagen-Betrieb (mit LEWC- und HEWC-Simulat) • Prozessplanung für PAMELA, • Aktiver Betrieb (Belgoprocess) • Edelmetallprobleme bei flachem Ofenboden • 10 Mill. Ci in 490 t Glas, 2176 Kokillen
Wackersdorf-Projekt	1984 - 1989	<ul style="list-style-type: none"> • Prozessentwicklung • Prototyp-Testanlage im INE im 1:1-Maßstab • Geneigte Ofenwände für Lösung der Edelmetallprobleme • Abgasstrecke neukonzipiert bzw. optimiert • Beteiligung an Genehmigungsverfahren beim TÜV München (1986-89)
HAWC-WAK-Technologieprogramm	1990 - 1994	<ul style="list-style-type: none"> • WAK-HAWC: mehr als 300 Ci/l und hochedelmetallhaltig • Edelmetall taugliche Schmelzofentechnologie • Aufbau Testanlage 1990/91 • Betrieb mit HAWC-WAK-Simulat • Glasentwicklung(Glasproduktqualifikation) • Design des aktiven Schmelzofens K6, 1994-95 • Engineering Verglasungszellen und Peripherie mit K6-Ofentyp • Neudesign der Anlagenperipherie mit K6 (Leittechnik E-Systeme etc.) • Edelmetallproblem gelöst
VEK-Projekt	1995 - 2008 2009 - 2010	<ul style="list-style-type: none"> • Betrieb einer inaktiven 1:1-Pilot-Anlage im INE • Betrieb der hochradioaktiven Verglasungsanlage • Anlagenverfügbarkeit von 97% • Herstellung von 140 Glaskokillen.
ESM (Hanford F+E)-Projekt	1991 - 1993	<ul style="list-style-type: none"> • Bau und Test eines runden Ofens (∅ 1.4 m) im Maßstab 1:10 • Klärung des Edelmetallproblems beim „Neutralized Current Acidic Waste“ (NCAW-Abfall) • Reduzierende Glasschmelzbedingungen • Verglasung von 10 000 l Simulat im in der INE-Anlage, Nov. 1997

Contract with CNNC/Chinas	Seit 1989	<ul style="list-style-type: none"> • 1:1 inactive Mock-up facility in Guang Yuan, Province Sechuan • Planung/Design industrieller Verglasungsanlage • Transfer Wackersdorf-Verglasungstechnologie nach China
	1991	Phase a: Joint design Prototypst Anlage BVPM für Aufbau in China, 1991
	1992 - 1993	Phase b: Bau und Testbetrieb des BVPM-Schmelzofens im INE, 1992-93
	1994 - 1995	Phase c: Schmelzofenauslieferung Mai 1994 (nach Sechuan Nuclear Fuel Plant)
	1999	<ul style="list-style-type: none"> • Teilbetriebnahme März 1999, Vollbetriebnahme Oktober 1999
2000 - 2001	<ul style="list-style-type: none"> • Langzeitbetriebstest 	
Dounreay, UK	1996 - 1998	<ul style="list-style-type: none"> • R+D project on vitrification of high level waste solutions originating from reprocessing of fast breeder reactor spent fuel • Design Studie für die Dounreay Vitrification Plant, 1998 • Langzeitbetriebstest mit Dounreay Abfällen
JNC Institute Tokai-mura, Japan	Seit 1982	<ul style="list-style-type: none"> • Information exchange annual meetings
ICI, INFL Rokkasho, Japan	2007	<ul style="list-style-type: none"> • "Engineering assistance agreement" mit der japanischen Firma IHI/Yokohama und INFL, der Betreiber-Firma der Rokkasho-Anlage. • Consulting
Vitrification Project China (VPC)	Seit 2007	<ul style="list-style-type: none"> • Glasproduktentwicklung für die Aufnahme von ca. 0.9% Sulfat
	2009	<ul style="list-style-type: none"> • Auftragsarbeiten zum Konzept, Planung sowie Lieferung und Montageüberwachung einer Verglasungsanlage in China (Vitrification Plant China VPC) durch ein Firmenkonsortium bestehend aus WAK, Steag und Kraftanlagen Heidelberg in Guangyuan, Provinz Sichuan. • Die Technologie basiert auf KIT-Lizenz

Darüber hinaus fanden weitere Kooperationen mit der Fa. Geomatrix, Israel und der ENEA/Soluggia, Italien statt.



ISSN 1869-9669
ISBN 978-3-7315-0649-2

