

Die Verglasung von hochradioaktiven Flüssigabfällen – ein Weg zu mehr Sicherheit in der nuklearen Entsorgung

T. Fanghänel, G. Roth, INE

Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe zur Rückgewinnung von Uran und Plutonium fallen hochradioaktive, salpetersaure flüssige Abfälle an, die mehr als 99 % der ursprünglichen nichtflüchtigen Radioaktivität des Kernbrennstoffs und bis zu 50 verschiedene chemische Elemente enthalten. Neben den im Reaktor erzeugten Actiniden und Spaltprodukten zählen hierzu auch Korrosionsprodukte aus den Apparaten und Anlagen der Wiederaufarbeitung sowie chemische Zuschlagsstoffe aus dem Wiederaufarbeitungsprozess. Die hochradioaktiven Flüssigabfälle (engl. High Level Liquid Waste, HLLW) werden nach Aufkonzentrierung durch Eindampfen in abgeschirmten Lagertanks aus Edelstahl zwischengelagert. Die Lagerung der Flüssigabfälle ist Stand der Technik und wird seit ca. 50 Jahren international angewendet. Sie erfordert einen hohen sicherheitstechnischen Aufwand, da Vorkehrungen zur Abfuhr der Zerfallswärme der Radionuklide, zur ständigen Homogenisierung des Tankinhaltes und zur Vermeidung der Akkumulation von explosiven Gasen aus Radiolysereaktionen zu treffen sind. Darüber hinaus sind redundante Einrichtungen zur Messung von Füllvolumen, Dichte, Temperatur sowie zur Probenahme notwendig. Auch die Behälterkorrosion wird überwacht.

Für die sichere Zwischen- und Endlagerung muss der hochradioaktive flüssige Abfall verfestigt werden. Weltweit findet dabei die Verglasung Anwendung, bei der die Abfallbestandteile in einer Glasmatrix

fixiert werden. Das Glasprodukt wird in Edelstahlbehälter (Kokillen) abgefüllt und für mehrere Jahre zwischengelagert, bis die Zerfallswärme so weit abgeklungen ist, dass die Kokillen sicher endgelagert werden können. Im Folgenden wird auf die Prozessschritte der Verglasung von hochradioaktivem Flüssigabfall eingegangen und die angewendeten Prozesstechnologien sowie der internationale Status auf diesem Gebiet werden skizziert.

Prozessschritte der Verglasung

Zur Immobilisierung der radioaktiven Elemente hat sich die Einschmelzung in Alkaliborosilikatgläser durchgesetzt, die bereits bei relativ niedrigen, prozess- und materialverträglichen Temperaturen von 1150–1200 °C erschmolzen werden können. Solche Gläser erlauben den Einbau einer Vielzahl chemischer Elemente in variablen Mengenverhältnissen. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Verglasung von hochradioaktivem Flüssigabfall sind in ei-

ner Reihe von Ländern bereits Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts begonnen worden und haben im Laufe der letzten 25 Jahre zu anwendungsreifen Technologien geführt.

Die Immobilisierung hochradioaktiver Flüssigabfälle in einer Glasmatrix erfolgt in einem Hochtemperaturprozess. Die im Flüssigabfall gelösten oder suspendierten Abfallelemente werden durch glaschemische Reaktionen in die Alkaliborosilikatglasschmelze eingebunden. Von der flüssigen Phase bis zu den Schmelzreaktionen durchlaufen die Abfallelemente einen Temperaturbereich von 100–1000 °C. Die Übergangsstadien sind durch mehrere simultan ablaufende physikalisch-chemische Prozesse gekennzeichnet, an deren Ende die Abfallbestandteile als Oxide vorliegen, die mit den zugegebenen Glasbildnern (in Form von Chemikalien oder als vorge-schmolzene Glasfritte) reagieren.

Die physikalisch-chemischen Prozesse lassen sich in mehrere Schritte untergliedern, wie sie schematisch in Abb. 1 dargestellt

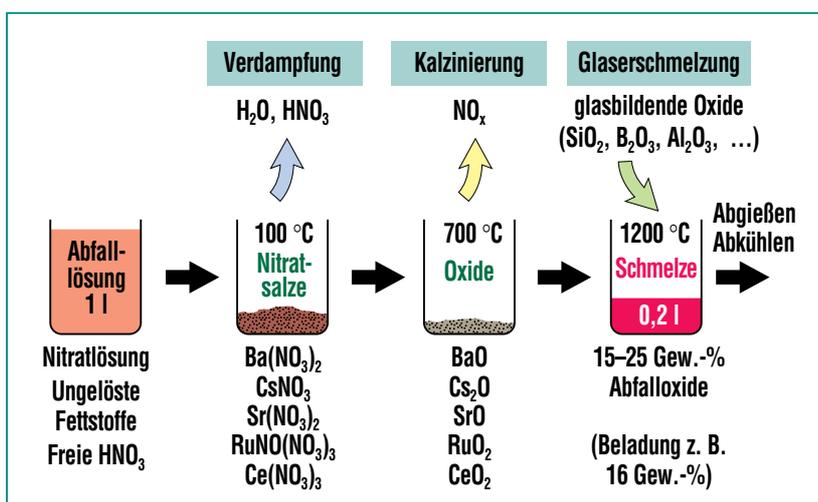


Abb. 1: Prozessschritte der Verglasung (schematisch).

sind. Zuerst verdampfen bei Temperaturen bis ca. 120 °C der Wasser- und Salpetersäureanteil des hochradioaktiven flüssigen Abfalls. Der sich bildende trockene Rückstand besteht vorwiegend aus Nitratsalzen, von denen einige schon bei Temperaturen oberhalb 200 °C Nitratsalzschnmelzen bilden können. Im Temperaturbereich 200–700 °C wandeln sich die Nitratsalze unter Abgabe von Stickoxiden und Sauerstoff (Kalkinierung) in Oxide um, die mit den zugegebenen glasbildenden Stoffen reagieren. Die glaschemischen Reaktionen setzen oberhalb 800 °C verstärkt ein und sind bei ca. 1100–1150 °C abgeschlossen. Bei höheren Glaserschmelzungstemperaturen käme es zunehmend zu Verdampfungsverlusten an flüchtigen Bestandteilen aus der Schmelze (wie z. B. von radioaktiven Cäsium- und Technetium-Verbindungen). Die Beschränkung auf Gläser mit relativ niedrigen Schmelztemperaturen wie hier den Alkaliborosilikatgläsern ist deshalb sinnvoll.

Die Prozessschritte der Verglasung lassen sich sowohl in einem einstufigen als auch in einem zweistufigen Verfahren durchführen. Beim einstufigen Verfahren wird der flüssige Abfall ohne Vorbehandlung in den Glasschmelzofen eingespeist. Die gesamte Stoffumwandlung von der Verdampfung der Flüssiganteile bis hin zum Einschmelzen der Abfalloxide ins Glas findet in einem Apparat statt. Beim zweistufigen Verfahren wird in der ersten Stufe der hochradioaktive flüssige Abfall getrocknet und der Trockenrückstand in Oxide umgewandelt, die dann als Kalkinatpulver in die zweite Stufe

transferiert werden. In dieser zweiten Stufe werden die Oxide zusammen mit den Glasbildnern zum Glasprodukt erschmolzen.

Weitere Grundoperationen beim Verglasungsprozess sind die Dosierung der beiden Eingangsströme Abfall und Glasbildner in den Schmelzofen, die Reinigung des Schmelzofenabgases sowie die Abfüllung der Glasschmelze in Korkillen und deren Weiterbehandlung (vgl. Abb. 2). Die Einhaltung der in einem Qualifikationsverfahren festgelegten und spezifizierten Eigenschaften des Glasproduktes erfordert eine zuverlässige Kontrolle der Stoffströme. Ebenso ist die Einhaltung relevanter Schmelzbedingungen, die Einfluss auf die Glasqualität haben, wie z. B. Temperatur und Verweilzeit, erforderlich. Die Prozessabgase müssen soweit von Radioaktivitätsträgern und anderen toxischen Bestandteilen wie den Stickoxiden gereinigt werden, dass bei ihrer Freisetzung in die Umgebung

die gesetzlich festgelegten Grenzwerte eingehalten werden.

Mit den bestehenden Verglasungstechnologien lassen sich mehr als 99,9 % der ursprünglich im Flüssigabfall enthaltenen Radioaktivität im Glasprodukt immobilisieren. Der verbleibende Rest gelangt in schwachaktive Sekundärabfälle, die z. B. durch Zementierung für die Zwischen- und Endlagerung konditioniert werden.

Technologie der Verglasung

Von einer Vielzahl der in den 60er und 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelten Verfahren werden heute zwei im industriellen Maßstab angewendet. Dies sind:

- Der flüssiggespeiste, elektrisch direkt beheizte keramische Glasschmelzofen (engl. Liquid-Fed Ceramic Melter, LFCM), in dem alle Prozessschritte der Verglasung simultan und kontinuierlich ablaufen. Dieses einstufige Verfah-

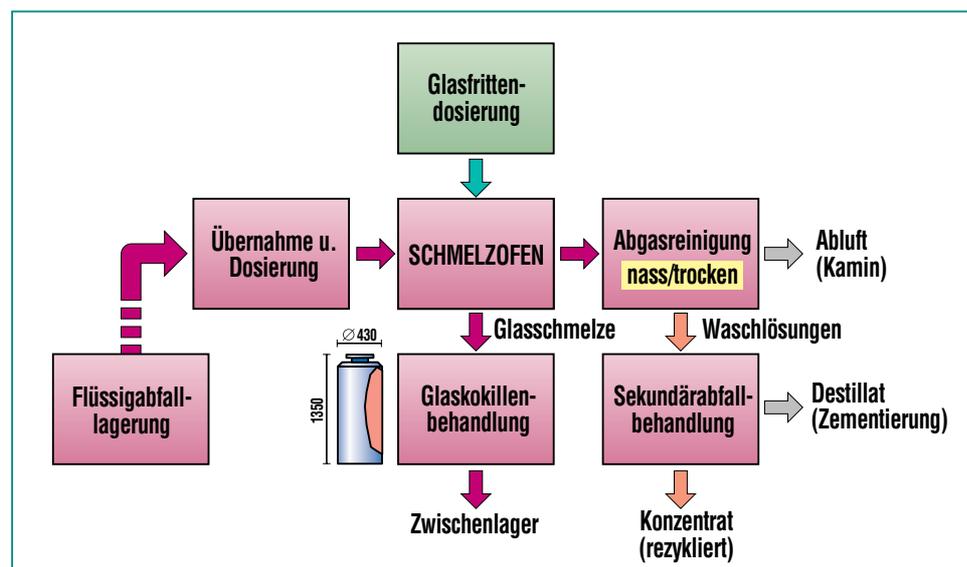


Abb. 2: Vereinfachtes Schema des Hauptprozesses der Verglasung.

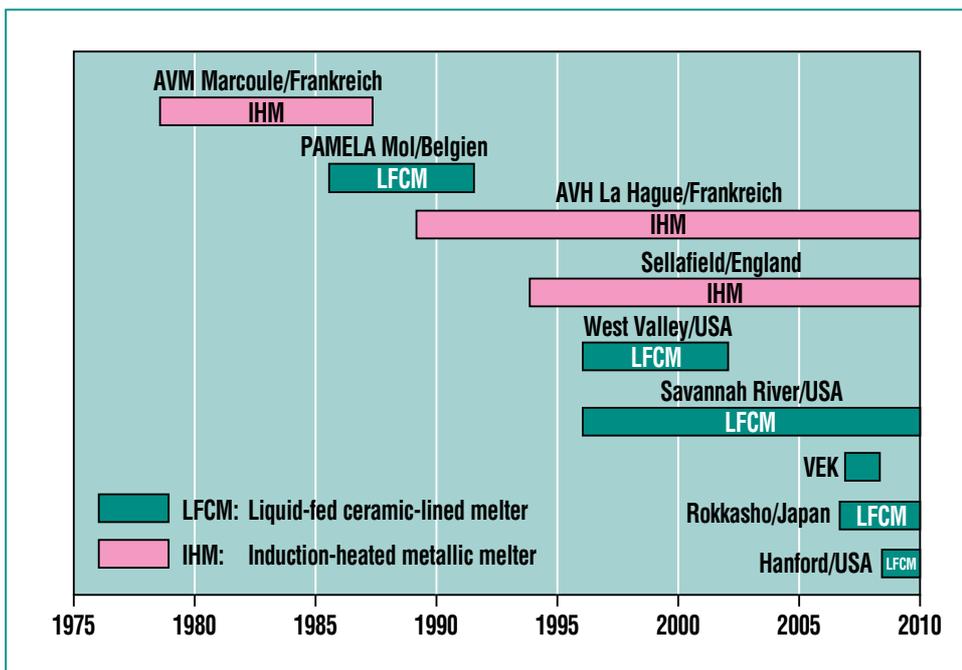


Abb. 3: Übersicht über Verglasungsanlagen weltweit.

ren wurde zur Immobilisierung hochradioaktiver Abfälle zuerst von Deutschland, dann von USA, Japan und Indien angewendet.

- Der Drehrohrkalzinator kombiniert mit einem angekoppelten induktiv beheizten metallischen Schmelztiegel (Induction-Heated Melter, IHM). Dieses zweistufige Verfahren wurde in Frankreich entwickelt und findet in Frankreich und in Lizenz auch in England Anwendung.

Abb. 3 gibt einen Überblick über Verglasungsanlagen, die weltweit in Betrieb bzw. in Planung sind oder bereits wieder stillgelegt wurden. Die Gesamtzahl beläuft sich bei Mitbetrachtung der nicht aufgeführten russischen Anlagen auf ein knappes Dutzend. Der überwiegende Teil der Anlagen basiert auf dem LFCM-Prinzip.

Prozessentwicklung im Forschungszentrum Karlsruhe

Im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe wurde bereits 1975 die Prozessentwicklung auf Basis eines flüssiggespeisten, keramisch ausgekleideten Schmelzofens mit direkter elektrischer Schmelzbadbeheizung begonnen. Die erste industrielle Anwendung des LFCM weltweit erfolgte mit INE-Technologie in der PAMELA-Anlage im belgischen Mol [1], die 1985 ihren Betrieb aufnahm. Bis zum Betriebsende 1991 wurden die rund 900 m³ hochradioaktive flüssige Abfälle aus dem Betrieb der ehemaligen europäischen Wiederaufarbeitungsanlage EUROCHEMIC verglast. Eine aktuelle Anwendung der Technologie findet derzeit in der Verglasungsanlage Karlsruhe (VEK) statt [2], die für die Entsorgung

von ca. 60 m³ HAWC (High Active Waste Concentrate) auf dem Gelände der ehemaligen Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) errichtet wurde. Der heiße Betrieb ist für 2007/2008 vorgesehen.

Abb. 4 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip des im INE für den Einsatz in der VEK entwickelten, relativ kleinen flüssiggespeisten keramischen Glasschmelzofens. Seine Struktur besteht vorwiegend aus keramischen Materialien. Die Glasbadwände bestehen aus einer glasresistenten, hochtemperaturbeständigen Keramik. Nach außen hin tragen mehrere unterschiedliche keramische Isolationsschichten zu einem kontrollierten Abfall der Wandtemperatur bis zum Edelstahlgehäuse des Schmelzofens bei. Vom Gasraum oberhalb der Schmelze werden die Prozessabgase in das Schmelzofenabgasreinigungssystem abgesaugt.

Die elektrische Beheizung der Glasschmelze auf Temperaturen bis 1200 °C erfolgt durch Wärmefreisetzung nach dem Joule'schen Prinzip. Zum Energieeintrag in die elektrisch leitfähige Glasschmelze dienen in die Schmelze eingetauchte, sich gegenüberliegende metallische Elektroden, an die eine Wechselspannung angelegt wird. Dies führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes in der Schmelze, dessen lokale Intensität zusammen mit der lokalen elektrischen Leitfähigkeit die örtliche Wärmefreisetzung bestimmt. Durch die Schmelzbadbeheizung wird neben dem Energieeintrag zur Aufrechterhaltung der Schmelztemperaturen auch die Erzeugung eines thermischen Konvektions-

feldes im Glasbad bewirkt. Das Konvektionsfeld unterstützt den Wärmetransport zur energieintensiven Prozesszone auf der Schmelzbadoberfläche. Als Elektrodenmaterial hat sich die hochtemperaturbeständige Chrom-Nickel-Legierung mit der Bezeichnung Inconel 690® bewährt, deren Schmelzpunkt bei 1365 °C liegt. Als Schutzmaßnahme gegen vorzeitige Hochtemperaturkorrosion wird die Glaskontakttemperatur durch Luftkühlung im Elektrodeninnern auf Werte um ca. 1000 °C begrenzt.

Die Einspeisung von flüssigem hochaktivem Abfall erfolgt kontinuierlich über eine zentrale wassergekühlte Aufgabestelle in der Schmelzofendecke. Durch die kontinuierliche Flüssigeinspeisung des Abfalls bildet sich auf der Oberfläche der heißen Schmelze im stabilen Betrieb eine relativ kühle Prozesszone (engl. „cold cap“), in der die in Abb. 2 schematisiert dargestellten Stoffumwandlungen erfolgen. In der obersten Schicht der Prozesszone verdampfen die flüssigen Abfallbestandteile. Darunter erfolgt die Umwandlung der salzartigen trockenen Rückstände in Oxide. Diese reagieren dann in tieferen Zonen mit der ebenfalls in den Schmelzofen eingegebenen Glasritze bzw. den glasbildenden Stoffen und verschmelzen zum Abfallglas. Die Aufrechterhaltung einer Schmelzbadbedeckung von 80–90 % mit einer solchen Prozesszone führt wegen deren Barrierewirkung gegen den Ofengasraum zu einer Minimierung des Austrags radioaktiver Elemente aus der Schmelze, insbesondere von flüchtigen Technetium- und Cäsium-Verbindungen.

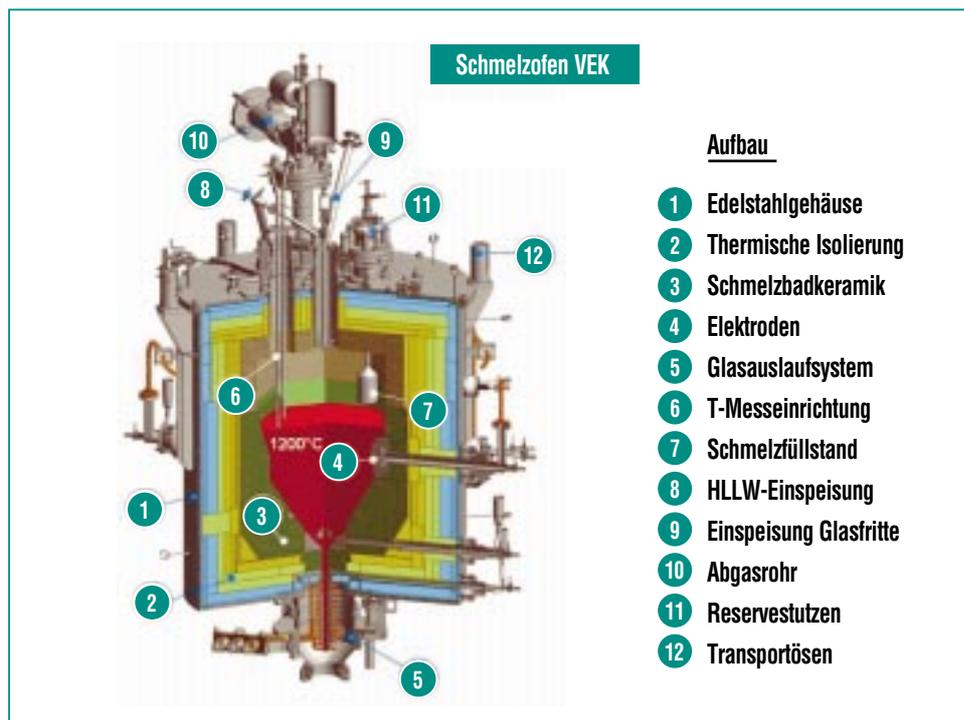


Abb. 4: Im INE für den Einsatz in der VEK-Anlage entwickelter flüssiggespeicherter Glasschmelzofen.

Die Abfüllung der Glasschmelze in Edelstahlkokillen erfolgt diskontinuierlich über ein Bodenauslaufsystem (siehe Abb. 5). Dabei wird nur ein Teil (ca. 25–30 %) des Schmelzbadinventars entnommen, da die Elektroden vollständig in die Schmelze eingetaucht bleiben müssen. Das Glasentnahmesystem im zentralen unteren Teil der Glaswanne arbeitet nach dem Prinzip eines thermischen Ventils. Der Glasentnahmekanal besteht im oberen Bereich aus Hochtemperaturkeramik wie die Glasbadwände und im unteren Bereich aus einem dickwandigen Rohr aus Inconel 690®. Zum Ablassen der Glasschmelze wird der Glasentnahmekanal beheizt, bis das Glas schmelzflüssig wird. Die Beheizung des metallischen Kanals geschieht durch eine 10-kHz-Mittelfrequenz-(MF)-Induktionsheizung.



Abb. 5: Induktionsbeheiztes Glasabfüllsystem.

Bis zum Einsetzen des Glasflusses wird das Glas im oberen keramischen Kanal für eine begrenzte Zeit (wenige Minuten) elektrisch beheizt. Danach erfolgt die Kontrolle der Glasflussrate in die Kokille (Sollwert ca. 100–120 kg/h) nur noch über die induktive Beheizung. Zur Beendigung des Glasabstiches wird die induktive Beheizung erst schrittweise vermindert und dann abgeschaltet, so dass das Glas im Kanal erstarrt. Die sichere Auslegung gewährleistet, dass der Glasfluss nur durch externe Beheizung aufrechterhalten werden kann.

Die Bodenelektrode auf dem Schmelzofenboden bildet den Glaseinlauf in das Bodenauslaufsystem. Sie ist mit zwölf seitlichen Öffnungen sowie einem zentralen Zulaufkanal versehen, um einen ungehinderten Austrag von sich eventuell bildenden Sedimenten, wie z. B. höherviskosem Edelmetallschlamm, sicherzustellen. Die Sedimente werden durch geeignete Wände in den unteren Teil der Schmelzwanne geleitet und dort in der Zeit zwischen den Glasabstichen gesammelt. Der Durchgang durch die Kanäle ist strömungstechnisch optimiert, sodass ein leichter Zulauf der Schmelze und höherviskoser Anteile zum Glasauslaufkanal gewährleistet ist.

Anwendung der Technologie in der VEK

Die INE-Technologie wird zurzeit in der VEK angewandt, die zur Verglasung der 60 m³ hochradioaktiven flüssigen Abfalls der WAK errichtet wurde. Dieser Abfall weist eine β/γ -Aktivität von insgesamt ca. $7,7 \times 10^{17}$ Bq auf, die in 50

Tonnen Glas immobilisiert werden soll.

Der Verglasungsprozess wird aufgrund des hohen Strahlungspiegels in abgeschirmten heißen Zellen unter Fernhandlungsbedingungen durchgeführt. Neben der kompletten Fernbedienbarkeit ermöglicht die Prozess- und Zellentechnik, hochbelastete Schlüsselkomponenten, wie beispielsweise den Schmelzofen bei Bedarf auszutauschen. Die wichtigste Zelle ist die Schmelzofenzelle, in der der einstufige Verglasungsprozess stattfindet. Sie enthält neben dem Schmelzofen noch den Dosierbehälter zur Einspeisung des Flüssigabfalls in den Schmelzofen sowie zwei Komponenten zur Vorreinigung des Schmelzofenabgases. Abb. 6

zeigt einen Blick von oben in die Schmelzofenzelle der inaktiven Prototypverglasungsanlage (PVA) des INE, mit der die Hauptprozessstechnik für die VEK in umfangreichen Langzeitbetriebstests erprobt wurde. Es konnte durch den Verglasungsbetrieb mit chemisch simuliertem Abfall nachgewiesen werden, dass die VEK-Technologie alle Anforderungen hinsichtlich Sicherheit des Prozesses und der Technik, Qualität des Glasproduktes, Reinigung der Schmelzofenabgase und Fernbedienbarkeit des Prozesses voll erfüllt. Aufgrund dieser Erfahrungen darf erwartet werden, dass mit dem Betrieb der VEK ein Schritt in Richtung sicherer Entsorgung des HAWC getan wird.



Abb. 6: Blick in die Schmelzofenzelle der Prototypverglasungsanlage (PVA) des INE.

Literatur

- [1] G. Höhlelein, E. Tittmann, S. Weisenburger, H. Wiese, „Vitrification of high-level radioactive waste-operating experience with the PAMELA plant“, *Waste Management' 86, Vol. 2, Tucson AZ (USA), University of Arizona, 1986, 413-420*
- [2] G. Roth, S. Weisenburger, J. Fleisch, M. Weishaupt, „Process Technique and Safety Features of the German VEK Vitrification Plant Currently under Commissioning“, *Proceeding of GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Paper No. 296 (CD)*
- [3] G. Roth, S. Weisenburger, „Verglasungstechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe für hochradioaktive flüssige Abfälle“, *in: Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe, 103-116 (2001), ISBN 3-92-3704-26-7*