

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

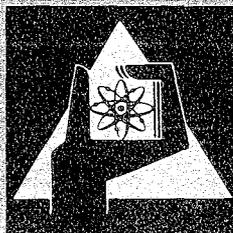
September 1976

KFK 2250

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Behandlung brennbarer α -Abfälle —
eine Übersicht bisheriger F + E-Arbeiten mit
Beurteilung des Entwicklungspotentials der Verfahren**

H. Wieczorek, W. Hild



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 2250

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung

Behandlung brennbarer α -Abfälle - eine Übersicht
bisheriger F+E-Arbeiten mit Beurteilung des Ent-
wicklungspotentials der Verfahren

von

H. Wieczorek

W. Hild

Gesellschaft für Kernforschung mbH
Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung
2. Vorhandene Verfahren und Verfahrenskonzepte
 - 2.1 Einführung
 - 2.2 Offene Verbrennung CEA
 - 2.3 Offene Verbrennung LASL
 - 2.4 Behandlung durch Pyrolyse
 - 2.5 Naßverbrennung in konzentrierter Schwefelsäure
 - 2.6 Verbrennung im Natriumcarbonat-Schwebebett
 - 2.7 Verbrennung in Natriumcarbonat-Schmelze
 - 2.8 Weitere Verbrennungsverfahren
3. Diskussion
 - 3.1 Allgemeine Bemerkungen
 - 3.2 Bewertung
 - 3.3 Probleme bei der Rezyklierung von Plutonium aus Behandlungsrückständen
 - 3.4 Schlußbemerkung
4. Literatur
5. Tabellen

Zusammenfassung

Anhand zugänglicher Literatur wurden sechs Verfahren zur oxidativen Behandlung von brennbaren α -haltigen Festabfällen beschrieben und bewertet. Die Naßverbrennung in Schwefelsäure/Salpetersäure bei 250°C erweist sich dabei u.a. aufgrund der einfachen Prozeßführung, eines relativ kleinen apparativen Aufwandes und der Möglichkeit der Plutonium-Rückgewinnung als ein Verfahren mit einem hohen Entwicklungspotential.

Treatment of combustible α -wastes - a review of R+D-activities with a critical evaluation of the development potential of these processes.

Summary

On the basis of currently available literature six processes involving the oxidative treatment of combustible α -bearing wastes are described and discussed. The Wet Combustion in sulfuric/nitric acid at 250°C has the highest development potential. This is due to a relatively simple process, a relative low apparative requirement and the possibility of Plutonium recovery.

1. Einleitung und Problemstellung

Brennbare α -Abfälle stellen eine Sorte von Abfällen dar, die im Plutonium-Tailend von Wiederaufbereitungsanlagen mit angeschlossener Pu-Konversion und bei der Herstellung von Pu-haltigen Kernbrennstoffen anfallen und deren α -Aktivität höher ist als 10 mCi/to Abfall ¹⁾. Sie setzen sich gewöhnlich aus Kunststoffen, wie z.B. PVC und Polyäthylen sowie aus Zellstoff verschiedener Provenienz zusammen. Der Anteil der einzelnen Bestandteile hängt stark vom Entstehungsort ab. Die Radioaktivität stammt zumeist vom Plutonium.

Aus einer Abschätzung der Menge von radioaktiven Abfällen für eine geplante große deutsche Wiederaufbereitungsanlage mit einem Jahresdurchsatz von 1400 to, die ausschließlich auf Erfahrungswerten von kleinen Anlagen basiert, geht hervor, daß nach deren Inbetriebnahme (voraussichtlich 2. Hälfte der 80er Jahre) mit ca. 500 cbm/a brennbarer α -Abfälle zu rechnen sein wird ²⁾. Diese Menge umfaßt die gesamten α -Abfälle aus dem Pu-Tailend und der Kernbrennstoffherstellung.

Die brennbaren α -Festabfälle werden bisher im Kernforschungszentrum Karlsruhe auf zwei verschiedenen Wegen entsorgt. Abfälle, deren Pu-Gehalt unterhalb von 10 mg/200 l-Faß liegt, werden zusammen mit anderen brennbaren Abfällen in einer Verbrennungsanlage, die mit einem Trockenabgas-Reinigungssystem ausgerüstet ist verascht und die Asche mit Zement gebunden. Abfälle mit Pu-Gehalten höher als 10 mg/200 l-Faß werden ohne jegliche Gewichts- oder/und Volumenreduktion gemäß den Einlagerungsbedingungen im Zement fixiert. Beide werden in dieser Gestalt im Endlager Asse II endgelagert. Die unterschiedliche Art der Behandlung ist erforderlich, weil die Verbrennungsanlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe nicht speziell für α -haltige Abfälle vorgesehen ist.

Die angewandte Konditionierung der Abfälle ist vorerst ausreichend, da zu Zeit in Karlsruhe nur sehr wenig brennbare α -Abfälle aus der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen anfallen.

Angesichts der zu erwartenden erheblichen Zunahme an α -Abfällen und der damit verbundenen Behandlungskosten, des Bedarfs an Endlagerraum sowie der potentiellen Risiken durch die Entflammbarkeit der Materialien und eine mögliche Gefährdung durch das langlebige Pu-239, wird die Entwicklung einer neuen Behandlungskonzeption angestrebt. Sie soll insbesondere folgende Standards berücksichtigen:

- Volumenreduktion durch oxidative Überführung in eine nicht brennbare Form,
- Segregierung des Plutoniums im Sinne einer Rückführung in den Kernbrennstoffkreislauf,
- Anwendbarkeit auf alle in der Kerntechnik anfallenden brennbaren α -haltigen Festabfälle einschließlich PVC und ggf. Ionenaustauscherharze aus der Plutoniumfeinreinigung

Bevor mit den experimentellen Arbeiten begonnen wird, sollen in einer Studie die bisherigen Aktivitäten anderer Forschungsstätten auf diesem Gebiet zusammenfassend beschrieben und bewertet werden.

2. Vorhandene Verfahren und Verfahrenskonzepte

2.1 Einführung

Während der letzten Jahre wurden in allen Ländern mit eigener Kernenergieindustrie verstärkt Aktivitäten zur Behandlung von brennbaren α -Abfällen unternommen ³⁾. Dabei richtet sich das Interesse sowohl auf eine Reduktion und Vereinheitlichung der am Entstehungsort anfallenden Abfallmengen als auch auf die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Behandlung der Abfälle, wobei dem Gesichtspunkt der Rezyklierung von spaltbarem Material besondere Bedeutung beigemessen wird.

Die Frage, ob eine Plutonium-Rückgewinnung anzustreben ist oder nicht, hängt stark von der Art der Abfälle ab und beeinflusst wesentlich das zu wählende Behandlungsverfahren. Unabhängig davon werden jedoch grundsätzlich eine effektive Volumenreduktion und eine sichere Verfestigung der anfallenden Abfallrückstände angestrebt. Die Volumenreduktion kann durch einfache Kompaktierung⁴⁾ oder durch verschiedene Oxidationsverfahren (Verbrennung) erreicht werden.

Im folgenden sollen die wesentlichen Behandlungsverfahren, die sich zur Zeit in der Entwicklung befinden, beschrieben und diskutiert werden.

2.2 Offene Verbrennung

(CEA, Marcoule, CEA-Verfahren)^{5),6)}

a.) Zusammenfassung

Zerkleinerte und von metallischen Rückständen befreite Abfälle werden bei Temperaturen zwischen 950 - 1100°C im Überschuß von vorgewärmter und getrockneter Luft in einem Zweikammerofen vom Durchsatz 1 kg/h verbrannt. Die heißen Abgase werden in der ersten Stufe durch Verdünnung mit Frischluft auf 300°C und anschließend in einer Kühlschlange mit Wasser auf 60°C abgekühlt und nach Passage durch ein Absolutfilter durch einen Kamin abgeblasen. Der Rückstand, der nahezu das gesamte Plutonium der Abfälle enthält, wird diskontinuierlich aus dem Ofen ausgeschleust und zu den Wiedergewinnungseinrichtungen gebracht. Bei Einsatz von 1 kg Abfall werden 26 g Asche mit einer Plutonium-Konzentration von 3,4 Gew.% erhalten, das entspricht einer erzielten Volumenreduktion von 40, die sich allerdings durch den anfallenden Sekundärabfall, wie z.B. Filtermaterial auf 10 erniedrigt.

b.) Abfall

- Zusammensetzung

PVC 50, Gummi 42, Zellstoff 6,7 Gew.%

Eine einwandfreie Betriebsweise ist gewährleistet bis zu 60% Gummi-Anteile. Höhere Gummigehalte führen zur unvollständigen Verbrennung und Verstopfung der Filter durch den gebildeten Ruß. Eine Abluftreinigung mit INOX-Sintermetall-Filterkerzen mit Asbest-Beschichtung, läßt höhere Betriebstemperaturen und somit eine Behandlung von Abfällen mit Gummi-Anteilen höher als 60% zu.

- Vorbehandlung

Der Abfall wird sehr sorgfältig vor dem Zerkleinern von Metallrückständen befreit, weil schon einige Gramm schwere Metallstücke, wie z.B. Metallknöpfe, die Messer der Schneidevorrichtung zerstören können. Die Zerkleinerung erfolgt mit einem 4-Messer-Rotator unter Stickstoff-Atmosphäre zu Stücken von 0,5 cm Durchmesser. Ein Ersatz der Messer wurde nach einem Betrieb von 1 Jahr erforderlich. Über einen 240 l-Zwischenbehälter, der mit einem Meander-Rechen zur Gutumwälzung versehen ist, wird der Abfall mit einer Dosierschnecke in den unterhalb der Abfall-vorbereitungsebene liegenden Ofen gebracht.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Der 2-Kammer Ofen besteht aus einem Monoblock, der aus hitzebeständigen Beton vor Ort gegossen wurde. Er ist versehen mit 10 St. Widerstandsheizelementen mit bis zu 1600°C beständigen Umhüllungen (Superkanthal) und hat eine Durchsatzkapazität von 1 kg/h. Der Ofen ist untergebracht in einem α -dichten Caisson. Die Verbrennung erfolgt in den räumlich voneinander getrennten Kammern mit getrockneter und auf 300°C vorerhitzter Luft bei 950°C in der ersten und bei 1100°C in der zweiten Kammer. Die zweite Kammer erfüllt die Aufgabe der Nachverbrennung der entstandenen Kohlenwasserstoffe und unverbrannten Anteile. Die Asche fällt auf den glasierten Ofenboden und wird bei Normalbetrieb 2 mal in der Woche manuell ausgestoßen. Während des ersten 2-jährigen Betriebs wurden 2 Heizelemente ausgetauscht. Ansonsten arbeitete der Ofen zufriedenstellend. Etwaige Risse an den Innenwandungen wurden nicht festgestellt.

d.) Abgas

- Zusammensetzung

Die Abgaszusammensetzung ist nicht explicit angegeben; an Feststoffen enthält es:

- a) 2,4 Gew.% mitgerissener Asche, wovon sich 0,5% im Frischluftmischer (entspricht 0,1 g/kg Abfall), 0,4% in der Kühlschlange (0,09 g/kg Abfall) und 1,5% am Absolutfilter (0,35 g/kg Abfall) absetzen,
- b) während der Verbrennung gebildete Metall-Chloride, etwa 0,75 g/kg Abfall, hauptsächlich Eisenchlorid, FeCl_2 (es schlägt sich im Frischluftzumischer nieder) und Zinkchlorid, ZnCl_2 (beschlägt hauptsächlich das Absolutfilter).

- Behandlung

Die auf 1100°C erhitzte Abluft wird durch Zumischen von Frischluft (etwa 115 cbm/h) auf etwa 300°C und in einem wassergekühlten Schlangenkühler auf 60°C abgekühlt. Mit einem Ventilator wird die Abluft durch Absolutfilter (Ablufttemperatur in Filter 40°C) durch einen mit Polyester ausgekleideten Schornstein ins Freie abgeblasen.

Eine Rückhaltung von HCl-Gas wird nicht vorgenommen. Es wird jedoch angestrebt, den HCl-Gehalt in der Abluft unter die Industrienorm von 0,6 g/cbm zu drücken. Eventuelle Auflagen zur vollständigen HCl-Rückhaltung könnten durch Einsatz eines Festbettabsorbers erfüllt werden.

Aufgrund der Abfallart und Behandlungsweise ist die Einsatzfähigkeit der Absolutfilter auf 1-2 Wochen begrenzt (Verstopfung durch Asche und Me-Chloride). Bei Verwendung von Papierfiltern (Betriebszeit 85 h) kann das Filtermaterial erneut verbrannt werden. Glasfiber-Filter erlauben jedoch die doppelte Betriebszeit und verursachen kleinere Pu-Verluste (1,5%). Folgende Parameter verkürzen die Filterstandzeiten:

- a) Abfalldurchsatz höher als 1,3 kg/h (die Anlage ist konzipiert worden für 1 kg/h),

- b) Gummi-Anteil im Abfall größer als 60%
- c) Abgastemperatur im Filter zwischen 45-55°C
(Ablagerung von sublimiertem $ZnCl_2$).

Es ist vorgesehen die Endfiltration bei 120-140°C mit INOX-Sintermetallfiltern vorzunehmen. Hierbei passiert $ZnCl_2$ als Dampf die Filter und die Standzeit erhöht sich auf mehrere Monate. Dann können auch Abfälle mit Gummianteil höher 60% behandelt werden.

e.) Rückstand

- Zusammensetzung:

Pu (als PuO_2) 3,4%, das entspricht 83,2 Gew.% des Pu-gesamt;
Si (SiO_2) 15%; Ca (CaO) 30%; Mg (MgO) 8%; Sl (Al_2O_3) 13%
 Cl^- 12%, sowie Fe (Fe_2O_3), SO_4^{--} und Wasser (in Spuren).

- Behandlung

Die Gewinnung des Pu aus der Asche erfolgt in zwei Schritten. Im ersten wird SiO_2 mit HF entfernt, im zweiten wird das PuO_2 -Kalzinat durch Kochen mit Aluminiumnitrat in Lösung übergeführt und durch Filtration von Erdalkali- und Al-Ionen befreit. Die Feinreinigung des Pu erfolgt über eine Extraktion mit Tributylphosphat/Dodekan.

2.3 Offene Verbrennung

(Los Alamos Scientific Laboratories (LASL-Verfahren)) 7), 8), 9,) 10)

a.) Zusammenfassung

Seit 1973 wird an diesem Verfahren gearbeitet, ab Mai 1974 hat die konstruktive Realisierung begonnen.

Manuell aussortierter und zerkleinerter Abfall soll in einem Zwei-Kammer Ofen der Kapazität 45 kg/h bei 1100°C verbrannt werden. Die Abgase sollen (während des Versuchsbetriebs) durch einen Zyklon und einen Venturi-Wäscher von der Flugasche befreit, in einem Sprüh-Kühler abgekühlt und durch

Absolutfilter endgereinigt werden. Die Art der Rückstandsbehandlung soll in der Versuchsanlage erarbeitet werden. Eine Pu-Wiedergewinnung ist in der ersten Entwicklungsphase nicht vorgesehen.

b.) Abfall

- Zusammensetzung:

Plastik 20; Gummi 10; Zellstoff Gew.%

Im Plastik kann auch PVC enthalten sein. Der Ofen soll kurzfristig ausschließlich Plastik verbrennen können.

- Vorbehandlung

Für den Versuchsbetrieb ist eine manuelle Sortierung (Metall- und anorg. Bestandteile) vorgesehen. Eine Mechanisierung wird in die Planung einbezogen.

Zerkleinerung: Testversuche mit drei verschiedenen Zerkleinerer-Typen erbrachten unbefriedigende Resultate. Daher soll ein Zerkleinerer als die letzte Komponente der Behandlungseinheit angeschlossen werden.

Eine Zwischenlagerung des zerkleinerten Abfalls ist geplant. Die Größe des Behälters soll für einen 1-stündigen Betrieb ausgelegt werden.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Aufgrund von Vergleichsstudien wurde ein 2-Kammer Ofen, ohne bewegliche Teile (also ohne z.B. eines Drehrosts) für eine Kapazität von 45 kg/h vorgesehen.

Die beiden Verbrennungskammern haben ein Länge von je 180 cm bei einem Durchmesser von 180 cm für die erste und 150 cm für die zweite Kammer. Die endgültige Konstruktion der 2. Kammer soll nach Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgen. In Erwägung wird eine Schwebbett-Nachverbrennung gezogen.

Die Betriebstemperatur soll bei 1100°C liegen und wird über die Luftzufuhr gesteuert. Eine Turbulenz in der Verbrennungskammer wird nicht angestrebt, weil sie keinen Einfluß auf die Effizienz der Verbrennung hat. Es wird Luft und nicht Sauerstoff verwendet werden, weil Luft eine bessere Temperatur-Steuerung erlaubt. Dabei wird das Risiko einer unvollständigen Verbrennung in Kauf genommen, die besonders bei Materialien mit hohen Wärmewerten, z.B. Plastik auftreten kann. Die Luftzufuhr soll zusammen mit der Abfalleinschleusung (pneumatisch) erfolgen.

d.) Abgas

- Zusammensetzung:

unbekannt.

Man geht davon aus, daß bei Verbrennung von Zellstoff Partikeln von 0,9 mm Größe entstehen. Sie beladen die Abluft mit etwa 0,2 g/cbm. Da der Zellstoffanteil im Abfall 70 Gew.% beträgt, kann mit einer Feststoffbeladung im Abgas von ca. 0,14 g/cbm gerechnet werden. Eine Rückhaltung von HCl ist vorgesehen (Naßwäscher).

- Behandlung: keine Angaben

e.) Rückstand

Anfall, Dichte, chemische Zusammensetzung sollen im Versuchsbetrieb erarbeitet werden.

Über die weitere Behandlungsmethodik wurde keine Angabe gemacht. Eine Pu-Wiedergewinnung ist in der ersten Entwicklungsphase nicht vorgesehen.

2.4 Behandlung durch Pyrolyse

(Battelle Pacific Northwest Laboratories (BNWL-Verfahren)
(11,12,13,14)

a.) Zusammenfassung

In einer Reihe von Versuchen im Batch-Verfahren wurde mit verschiedenen Einzelkomponenten und repräsentativer Abfall-

zusammensetzung (insgesamt ca. 3 kg) die Eignung eines Behandlungskonzepts durch Verbrennung mit defizitärer Luftmenge unter den Aspekten der Volumenreduktion, Brennbarkeit des Rückstandes, Abgasmenge und -zusammensetzung untersucht. Aufgrund der Messergebnisse sowie von theoretischen Studien wird ein Fließschema vorgestellt und ein Reaktor für Durchsätze von 11-45 kg/h entworfen.

b.) Abfall

- Zusammensetzung:

Gummi 15, Neopren 15, Tygon 10	=	40 Gew.%
PVC 20, PE 10	=	30
Zellstoff 15, Gewebe 15	=	30

Die gewählte Zusammensetzung des "Standard Abfalls" entspricht nicht den Gegebenheiten der Praxis. Vielmehr sollte damit die Wechselwirkung der Einzelkomponenten erforscht werden.

- Vorbehandlung

Aus den Laborergebnissen wird geschlossen, daß die Partikelgröße der Abfälle auf die Reaktionsführung -und Ergebnisse keinen Einfluß hat. Für die Versuche wird eine Partikelgröße 0,5 - 1,6 cm gewählt bei einer Reaktor-dimension von 35 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser. Es wird jedoch eine Zerkleinerung vorgeschlagen (auf eine Größe von 2,5 - 10 cm), weil dadurch der Transport im Schnecken-transporter und eine homogenere Verteilung erreicht werden kann. Dem Zerkleinerer soll eine manuelle Sortierung mit elektromagnetischer Metalldetektion (5000 Gauß-Feld) vorangestellt werden.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Der Entwurf sieht als Ofen einen mit feuerfestem Material ausgekleideten Zylinder von 3 m Höhe und 45-60 cm Durch-

messer (Temperatur 500-700°C) vor. Der Ofenboden besteht aus einem Drehrost (Hastaloy C oder X) durch dessen Schlitze Luft eingespeist wird. Der Rückstand fällt seitlich des Rostes in einen Zwischenbehälter und wird durch eine luftdichtschießende Drehkammerschleuse ausgefahren. Unter dem Reaktorkopf befindet sich ein Abfallrammer. Es ist eine perforierte runde Stahlscheibe, die zentral an einem Stab befestigt ist. Die Scheibe kann sowohl Dreh- (in der Funktion als Gutverteiler) als auch auf- und ab- Bewegungen (zur Verdichtung der Abfallsäule im Ofen) ausführen. Der Einbau dieser Vorrichtung ist aufgrund bisheriger Messergebnisse notwendig. Während des Vergasungsvorgangs wird nämlich das Abfallbett durch die Reaktionsgase aufgelockert und die Reaktion verläuft nicht wunschgemäß (Abnahme des Co- und Zunahme des CO₂-Gehaltes). Es ist vorgesehen, die Pyrolyse unter leichtem Unterdruck, mit gleichmäßiger und noch zu bestimmender, jedoch geringer Luftmenge zu fahren.

Mit der Labortestanlage wurden folgende Produkte und Reaktionsbedingungen erhalten:

- a.) Pyrolyse (Gew.%): Gas 27,1; HCl 5,1; Kondensat (wässrig) 41,9; Rückstand 18,5
- b.) Vergasung: (g/kg eingesetzten Abfalls): Kondensat 270; Kohle 30; nicht abreagierter Abfall 104, Asche 60; Gas (keine Mengenabgabe)

Beide Ergebnisse sind bei der Behandlung von Standard-Abfall erhalten worden. Die erreichte Volumenreduktion bei a) 48,4% und bei b) 95%.

Die bei der Pyrolyse erreichte relativ kleine Volumenreduktion wird vernehmlich durch Gummi-Abfälle verursacht (bei der Behandlung von reinem Neopren vergrößert sich sogar das ursprüngliche Volumen um 23%). Dagegen erhält man bei der Pyrolyse von Zellstoff, Gewebe und Polyäthylen nahezu keinen Rückstand.

Einen Einfluß auf die Volumenreduktion hat die Reaktions-
temperatur. Zwar werden bei 500°C alle Stoffe zersetzt,
jedoch erreicht man z.B. beim PVC bei 500°C 49%, bei
700°C 62% Volumenreduktion. Hohe Temperatur führt generell
zu hohem Anteil an gasförmigen Produkten auf Kosten der
Kondensat- und Rückstandsmenge.

d.) Abgas

- Zusammensetzung

StandardAbfall, Gasmenge in Vol.%

	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	CO	C ₃ H ₈	N ₂	O ₂ -Ar	unbe- kannt
Pyrolyse 700°C	24	4,4	12,5	5,5	20,6	9,0	6,1	-	-	18,
Vergasung 500°C	3,1	14	-	-	-	3,8	-	78	1,1	-

Die gebildete HCl fällt im wässrigen Kondensat an (sie soll
durch Na₂CO₃-Wäsche zurückgehalten werden). Die unbekannt
Anteile enthalten höhere Kohlenwasserstoffe, die im GC nicht
identifiziert werden konnten. Bei Zugabe von HCl-bindenden
Zuschlag (Na₂CO₃ in stöchiometrischen Mengen) in die Reaktions-
masse, beobachtet man neben einer HCl-Rückhaltung eine Zunahme
des Anteils an leichten Gasen, wie H₂ und CH₄.

- Behandlung

Das Behandlungssystem ist noch nicht festgelegt. Folgende
Variante wird diskutiert: nach Verlassen des Reaktors wird
in einem Nachbrenner eine teilweise Zersetzung der Teere
mit Sauerstoff vorgenommen (Zugabe: 10 Vol.% der Abluft-
menge). Im Anschluß wird der Feststoffanteil in einem
Zyklon entfernt und im folgenden Wäscher HCl abgetrennt.
Die so gereinigten Abgase sollen dann eine Absolutfilter-
Batterie passieren und danach im Luftüberschuß vollständig
verbrannt werden.

e.) Rückstand

- Zusammensetzung

Angaben über dessen Zusammensetzung - gilt für beide Reaktionsvarianten - werden nicht gemacht. Es wird die Entflammbarkeit mittels DTA geprüft. Pyrolytisch erhaltene Kohlerückstände sind im Inertgas beständig bis 600°C. Bei Anwesenheit von Luft liegt der Brennpunkt zwischen 390 - 460°C.

- Behandlung

Ein Konzept für die Behandlung ist nicht ausgearbeitet worden. Die Wiedergewinnung von Plutonium ist für dieses Verfahren nicht vorgesehen.

2.5 Naßverbrennung in konzentrierter Schwefelsäure

(Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA)
HEDL-Verfahren 15), 16), 17), 18), 19)

a.) Zusammenfassung

In einem 200 l Glaskolben, gefüllt mit 110 l konzentrierter Schwefelsäure, die durch externe Beheizung auf 230 - 270°C gehalten wird, werden aus einer am Kolbenkopf angeschlossenen Glove-Box abgepackte Materialien zugegeben. Während die Schwefelsäure eine Verkohlung bewirkt, erfolgt die Oxidation zu gasförmigen Produkten mit bis zu 5 Vol.% zudosierten HNO₃ (65%). Das Abgas wird in einer Waschkolonne von Säuregasen befreit. In einer zweiten Kolonne wird NO_x und SO₂/SO₃ im Sinne der Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren aufoxidiert und als Säuren entsprechend voneinander getrennt und rezykliert. Der Rückstand, der aus Metall-Sulfaten und Oxiden besteht, wird nach Verdünnung der Säure durch Filtration abgetrennt. Durch stufenweise Elution mit 0,1 - 6 M HNO₃ können aus dem Rückstand bis über 99% des Plutoniums wiedergewonnen werden. In der Anlage wurden bisher 1 cbm (167 kg) nicht radioaktiver Abfall behandelt. Der dabei erzielte maximale Durchsatz betrug 5 kg/h.

b.) Abfall

- Zusammensetzung

Polyäthylen 31, Neopren 20, Latex 20, Zellstoff und Gewebe 21, Holz 8 Gew.%

Darüber hinaus wurde eine ganze Reihe verschiedenster Stoffe behandelt, wie z.B. Ionenaustauscher, Plexiglas, Tygon. Teflon und Asbest bleiben unzersetzt.

- Vorbehandlung

Eine Homogenisierung der Stoffe ist nicht notwendig. Auch auf eine Zerkleinerung könnte verzichtet werden, solange die bisher mit nichtzerkleinertem Material erzielten Durchsätze ausreichend sind, denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist weniger vom Zerkleinerungsgrad als von der Oberfläche des Säurebades abhängig. Eine Zerkleinerung wird dennoch aus Gründen der leichteren Handhabung angestrebt. Auch eine manuelle Vorsortierung ist vorgesehen. Ein geschlossenes Vorbehandlungskonzept ist jedoch noch nicht ausgearbeitet worden.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Der Reaktor der bisherigen Versuchsanlage ist ein 200 l Rundboden-Weithalskolben aus Duran-Glas (Fa. Schott & Gen., Technisches Glas). Am Kopf des Kolbens befindet sich dicht angeflanscht eine Glove-Box, die den Vorratsraum für die in Beuteln abgefüllten Abfälle darstellt. Die Abfälle werden vor Inbetriebnahme deponiert und im Verlaufe der Versuchserie manuell in die Säure geworfen. Die untere Kolbenhälfte steckt in einer Heizvorrichtung. Der Reaktor wird mit etwa 110 l Säure gefüllt und erlaubt einen Durchsatz von 5 kg/h. Während des Betriebs herrscht ein Unterdruck von 12,5 cm WS.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Säureoberfläche abhängt, wurde in der Reaktorversion 1975 ¹⁷⁾ die Reaktions- von der Säureheizzone voneinander getrennt. Die Säure wird in einem Zylinder mit Inneneinsatz (zur Vermeidung nuklear kritischer Geometrien), der mit einem Heizmantel versehen ist, erwärmt und durch eine Mammutpumpe in das Reaktionsgefäß gepumpt. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem horizontal angeordneten Zylinder mit einem Einsatz aus perforiertem Weicheisen, auf den von oben das zerkleinerte Gut und zugleich die Schwefel- und Salpetersäure zugeleitet werden. Beide Gefäße bestehen aus Glas. Die Reaktionsfläche hat eine Größe von ca. 2 x 0,8 m und erlaubt Durchsätze bis 5 kg/h.

d.) Abgas

- Zusammensetzung

CO₂ 42,5; N₂ 29,3; O₂ 21,6; CO 3,6; NO_x 2,2;
N₂O 0,4; Ar 0,4; SO₂ 0,0 Mol-%

Das Abgas obiger Zusammensetzung stellt den nichtkondensierbaren Anteil dar (ca. 22 Vol.% der Gasmenge, die den Reaktionsraum verläßt). Der kondensierbare Anteil setzt sich aus SO₂/SO₃, NO_x, HCl und Wasser (Dampf) zusammen.

- Behandlung

Die Prozeßgase werden bisher in einem Oxidations-Absorptionsturm (Durchmesser 45 cm) mit Sauerstoff und verdünnter Säure aus dem Rückgewinnungstrakt (H₂SO₄, HNO₃, HCl) in den nichtkondensierbaren Anteil, der den Turm am Kopf verläßt und den kondensierbaren, der sich in der Säure löst, getrennt. Dabei wird das SO₂ und NO_x nach dem Prinzip der Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren zu den Säuren H₂SO₄ und HNO₃ oxidiert. Die Säuren können nach Aufkonzentrierung in den Behandlungsprozeß zurückgeführt werden. Chlorwasserstoff (NOCl, Cl₂), das bei der Behandlung von PVC und Neopren gebildet wird,

gelangt gewöhnlich in den Säurerückgewinnungstrakt, Es ist vorgesehen, die Salzsäure durch fraktionierte Destillation als azeotropes Gemisch (36% HCl) von den Säuren H_2SO_4 und HNO_3 abzutrennen.

Beim Vorliegen hoher Cl^- - Konzentrationen, z.B. wenn reines PVC verbrannt wird, kann das HCl teilweise in den Trakt der nichtkondensierbaren Gase übergehen, wenn die Konzentration der Waschsäure höher als 10 N ist. Es ist deshalb vorgesehen mit einer kontrollierten Säurekonzentration den Oxidations-Adsorptionsturm zu fahren.

Ein integriertes Abgasreinigungssystem ist bisher nicht ausgearbeitet worden.

e.) Rückstand

- Zusammensetzung

S 13,8; O_2 26,6; H_2 1,8; Kohlenstoff 0,0; N_2 0,0;
Asche (anorganische Oxide, hauptsächlich Si, Ca, Mg)
38,8; Feuchte 18,0 Gew.%

- Behandlung

Die Gewinnung des Rückstandes erfolgte bisher durch Filtration der verd. Reaktionssäure (Porengröße des Filters 10-15 μm). Von 136 kg behandeltem Abfall wurden 18 l bzw. 31 kg Rückstand erhalten. Das entspricht einer Gewichts- bzw. Volumenreduktion von 4,4 bzw. 50. Stopfen aus Neopren stellen dabei den größten Gewichtsanteil dar. Der Rückstand ist bis $800^\circ C$ bei Luftzugang nicht exotherm und schmilzt nicht unter $1200^\circ C$. Laborversuche zur Plutoniumabtrennung haben gezeigt, daß durch eine Dreistufenextraktion mit Salpetersäure verschiedener Konzentration und Rückextraktion mit 30%-Tributylphosphat-Lösung in Dodecan eine Plutonium-Wiedergewinnungsrate von 99,9% erreicht werden kann.

Ein Rückstandbehandlungs-Fließbild ist bisher nicht ausgearbeitet worden. Das liegt zum Teil daran, daß die Abtrennung des Rückstandes von der Reaktionssäure sich noch im Versuchsstadium befindet.

2.6 Verbrennung im Natriumcarbonat-Schwebebett

(Dow Chemical, Rocky Flats Division, Golden, Col.)

RFP-Verfahren 20), 21), 22)

a.) Zusammenfassung

In einem Zweikammer-Fließbettreaktor (Natriumcarbonat-Granulat) werden in der Atmosphäre einer Sauerstoff-abereicherten Luft bei 550°C relativ hoch PVC-haltige Abfälle verbrannt. Nach der Abtrennung von mitgerissenem Bettmaterial in einem Zyklon und einer Filterkerzen-Batterie, werden die restlichen Pyrolyseprodukte in einem katalytischen Nachbrenner oxidiert. Das Abgas wird nach Passage durch Absolutfilter in die Atmosphäre entlassen. Die Versuchsanlage (max. Durchsatz 5 kg/h) wurde bisher ausschließlich mit nichtkontaminiertem Abfall getestet.

b.) Abfall

- Zusammensetzung

Polyvinylchlorid 44, Polyäthylen 28, Zellstoff 28 Gew.%

Diese Zusammensetzung entspricht dem Durchschnittsabfall der Rocky-Flats Anlage

- Vorbehandlung

Ein von metallischen Rückständen befreiter Abfall wird mit einer langsam laufenden Schneidemühle zu Stücken von 0,6 cm Größe zerkleinert. Um gleichmäßiges Gut zu erhalten, wird der Mahlvorgang wiederholt. Diese Schneidvorrichtung ist aufgrund von durchgeführten Tests aus- gesucht worden. Neben der Schneidemühle wird die vertikale und horizontale Hammermühle sowie ein Gummi-Zerhacker erprobt.

Zur Behandlung von kontaminiertem Abfall ist der Betrieb von zwei nacheinander gestellten Zerkleinerern vorgesehen. Im ersten soll bis 1,6 cm vorgeschritten und im zweiten auf 0,6 cm zerkleinert werden.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Es ist ein vertikal angeordneter Zweikammerofen. In der unteren Kammer wird durch Einblasen von auf 300°C vorerhitzter sauerstoffangereicherter Luft (10-15% O₂) ein Fließbett aus Natriumcarbonat-Granulat (0,5-1 mm Ø) aufrechterhalten, in das der Abfall und frisches Natriumcarbonat jeweils über einen Schneckentransporter eingespeist werden. Im Schwebebett herrscht eine Temperatur von 550°C. Über ein Überlaufrohr wird die Asche zusammen mit verbrauchtem Natriumcarbonat aus der 1. Kammer entfernt. Die gasförmigen Produkte gelangen über einen perforierten Boden in die obere 2. Kammer. Hier erfolgt die restliche Entfernung von HCl sowie weitere Oxidation von Pyrolyseprodukten. Genauso wie in der unteren Kammer, wird das Bettmaterial mit einem Schneckentransporter eingespeist. Das verbrauchte Schwebebett wird durch ein Überlaufrohr in die untere 1. Kammer entfernt.

Durch die für die Aufrechterhaltung des Schwebebettes notwendige hohe Luftanströmgeschwindigkeit, werden aus der 2. Kammer Feststoffe (Flugasche) entrissen, die entfernt werden müssen, weil sie die Katalysatorwirksamkeit in der katalytischen Nachverbrennung schnell herabsetzen würden. Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß ein Dazwischenschalten eines Zyklons unbefriedigend ist. Filterkerzen aus Sintermetall halten die Flugasche zurück, jedoch kondensieren in den Poren im Abgas vorhandene höhere Kohlenwasserstoffe. Deshalb ist geplant in der 2. Verbrennungskammer eine katalytische Oxidation im Schwebebett vorzunehmen. Der benötigte Sauerstoff soll als Luft direkt in das Bett eingespeist werden, damit ein Entzünden der Kohlenwasserstoffe über dem Schwebebett der 1. Kammer ausgeschlossen wird.

Alle Ofenmaterialien bestehen aus Edelstahl. Eine Auskleidung mit feuerfestem Material ist bei der Betriebstemperatur von 550°C nicht notwendig.

d.) Abgas

- Zusammensetzung

O₂ 7,8; CO₂ 8,3; N₂ 84%; CO 770 ppm; Kohlenwasserstoffe 640 ppm

- Behandlung

Da in der ersten Verbrennungstufe HCl an Natriumcarbonat gebunden wird, kann im Reinigungssystem auf eine Naßwäsche und anschließende Gastrocknung verzichtet werden. Das Abgasbehandlungssystem besteht daher aus Abscheidern von Flugasche (70-80% der erzeugten Asche verläßt den Ofen im Abgas) aus der 1. und 2. Verbrennungskammer, bzw. Katalysatormaterial, wenn die Nachverbrennung (2. Verbrennungskammer) katalytisch (der Verlust an Katalysatormaterial beträgt ca. 0,5 kg in der Betriebsstunde, er ist mit der Flugasche vermischt). Es werden Zyklone und Sintermetall-Filterkerzen verwendet.

e.) Rückstand

- Zusammensetzung

Kohlenstoff 2,5; Asche 8,9; Katalysator 38,9; Natriumcarbonat 37,8; Natriumchlorid 5,2; Natriumsulfid 6,7%

- Behandlung

Nach Abkühlung im Schneckentransporter werden die Rückstände aus der 1. Verbrennungskammer, den Zyklonen und der Filterkerzenkammer gesammelt und in Fäßer abgefüllt. Es soll sich ein Rückstandsbehandlungsprozeß mit Plutonium-Abtrennung anschließen. Konzepte hierfür werden jedoch nicht beschrieben.

2.7 Verbrennung in Natriumcarbonat-Schmelze

(Rockwell International, Atomics Intern. Division, Canoga-Park, Ca AI-Verfahren) ²³⁾

a.) Zusammenfassung

In eine Natriumcarbonat-Schmelze wird unter Zufuhr von Luft bei 800°C ein vorzerkleinerter Abfall kontinuierlich eingeschleust und verbrannt. Wenn die Schmelze einen NaCl-Gehalt von 20 Gew.% erreicht, wird sie aus dem Ofen ausgeschleust und nach Abkühlung aufgearbeitet. Das Abgas gelangt in einen Nebelabscheider, wird dann naßgewaschen und passiert, nachdem es über den Taupunkt erwärmt wurde, eine Absolutfilter-batterie.

Auf der Basis von durchgeführten vier Versuchsreihen in einer diskontinuierlich betriebenen Labortestanlage zur Bestimmung der Verbrennungseffizienz sowie Untersuchungen zur Pu-Verteilung in einer stark vereinfachten Prozeßanlage (Modell), wird bei Kenntnis von Salztrennmethode, wie sie im Solvay-Verfahren angewendet werden ein Entwurf für eine Behandlungsanlage mit einem Durchsatz von 90 kg/h beschrieben.

b.) Abfall

- Zusammensetzung

Polyvinylchlorid, Polyäthylen 30, Gummi 10, Zellstoff und Gewebe 60 Gew.%

Diese Abfallzusammensetzung hat in Abstimmung mit ERDA repräsentativen Charakter. 8 Gew.% von diesen Abfällen ist nicht brennbar und erscheint an entsprechender Stelle als Asche.

- Vorbehandlung

Für die Großanlage ist eine manuelle Sortierung und eine Zerkleinerung auf Teilchengröße von ca. 2cm vorgesehen. Als Zerkleinerungsgerät kommt eine schnell-rotierende Hammelmühle in Betracht, die Wahl hierfür wird jedoch erst nach Tests mit simuliertem Abfall getroffen. Der zerkleinerte Abfall soll anschließend mittels Vakuum über einen Zyklonabscheider in ein Vorratsbehälter (5,4 cbm Inhalt) gebracht werden, wovon aus die Ofenbeschickung erfolgt.

c.) Behandlung

- Einrichtung

Den Ofen bildet ein doppelwandiger, wassergekühlter Kessel (zur Ableitung von 1/3 der Verbrennungswärme) von 3 m Höhe und 1,8 m im Querschnitt, dessen Innenseite mit feuerfestem Material ausgekleidet ist. Der Abfall wird zusammen mit Luft (100% Überschuß) in die Salzschnmelze aus Na_2CO_3 50-60, Na_2SO_4 10, NaCl 16-20, Asche 16-20 Gew.% (insgesamt 2,2 to) durch mehrere Kanäle eingepreßt und bei T 800°C zu CO_2 , H_2O und NaCl verbrannt. Wenn die Schmelze einen Aschegehalt von 20 Gew.% erreicht hat (nach 12 Stunden Betrieb), wird ein Teil (1/4) zur Weiterbehandlung ausgeschleust und durch frisches $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ersetzt. Die den Durchsatz begrenzenden Kenngrößen sind die Abgasmenge (Geschw. 60 cm/s) und die abzuführende Verbrennungswärme 600 000 Kcal/h.

d.) Abgas

- Zusammensetzung

CO_2 6%, NO_x 20 ppm, CO und Kohlenwasserstoffe unter der GC-Detektionsgrenze, Nebel, bestehend hauptsächlich aus NaCl .

Der Gehalt an Nebel ist abhängig vom Partialdruck des NaCl in der Schmelze. Demnach führen hoher NaCl -Anteil und hohe Temperatur zur verstärkten Sublimation von NaCl .

- Behandlung

Das Abgasreinigungssystem besteht der Reihe nach aus folgenden Anlagekomponenten: Nebelabscheider (880°C), Kühler (mit Wasser auf 300°C), Venturi-Wäscher (Abkühlung auf 60°C und Abscheidung von 99% Feststoffanteilen), Rückerhitzer (auf 70°C), Absolutfilter-Batterie. Der Nebel-

abscheider, der direkt am Kopf des Ofens anschließt, übernimmt die Aufgabe, durch Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit Schmelzetropfen sowie NaCl-Nebel grob abzuscheiden. Die heißen Gase werden durch den Wasserkühler (Wasser aus der Salzwiedergewinnungsanlage) und in den Venturi-Wäscher durchgeschleust. Im letzten werden 99% des Feststoffs ausgewaschen. Es sind zumeist im Wasser lösliche Salze, wie NaCl. Das nun wassergesättigte Abgas wird mit Dampf erwärmt über ein System von Absolutfiltern geschleust und in die Atmosphäre entlassen.

e.) Rückstand

- Zusammensetzung

Na_2CO_3 50, Na_2SO_4 10, NaCl 20, Asche 20

- Behandlung

Die Behandlung beruht darauf, die in Wasser unlöslichen Inerstoffe (Asche), in denen sich das Plutonium befindet, von der löslichen $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ -Sole abzuscheiden und über fraktionierte Kristallisation $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ und NaCl voneinander zu trennen. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ und Wasser kehren in den Behandlungsprozeß zurück.

Wie Versuche gezeigt haben, konnte im wasserunlöslichen Rückstand 98% des eingesetzten Pu wiedergewonnen werden.

Beim Behandeln von 90 kg Abfall werden 36 kg Salzschmelze, in der sich das Pu befindet, als ein in Wasser löslicher Rückstand erhalten. Davon können 22,5 kg über Abtrennungsprozeduren in den Behandlungsprozeß zurückgebracht werden. Von den restlichen 13,5 kg, die den echten Behandlungsrückstand darstellen, sind 7,2 kg (8% der Abfallausgangsmenge) Pu-haltig und in Wasser unlöslich sowie 6,3 kg Natriumchlorid-Salz, das durch Neutralisation des HCl entstanden ist.

2.8 Weitere Verbrennungsverfahren

Der Vollständigkeit halber sollen noch drei Verfahren kurz wegen ihrer Originalität beschrieben werden. Die Entwicklung des PAC-Verfahrens im ORNL ist vor kurzem eingestellt worden, nachdem es bereits den Maßstab eines Halbtechnikums erreicht hat.

- Verbrennung in wässriger Lösung unter Druck (Pressurized Aquous Combustion-Verfahren)²⁴⁾

Zerkleinerte Abfälle werden mit Wasser und Zusatz von Natriumborat (bis zu 100% des Abfallgewichts, wenn Borat nicht rezykliert wird) zur Pufferung des Chlorwasserstoffs versetzt und unter einem Druck von 100 Atm und einer Temperatur von 300°C in einem Autoklaven mit eingepreßtem Sauerstoff oxidiert. Die Verbrennungsgase und der Rückstand (als Schlamm) werden kontinuierlich ausgeschleust. Die Suspension mit nicht oxidiertem Abfall wird vom mineralisiertem Schlamm abgetrennt und in den Behandlungskreislauf zurückgeführt. Die Abtrennung von Natriumborat bereitete Schwierigkeiten.

- Verbrennung in reinem Sauerstoff unter Druck (Pressurized Oxygen Combustion-Verfahren)²⁵⁾

Sortierte und zerkleinerte Abfälle werden in einem Autoklaven mit reinem Sauerstoff im Gewichtsverhältnis 1:4 versetzt und durch elektrische Zündung oxidiert. Die Reaktion ist nach etwa 10 s beendet. Dabei steigt die Temperatur auf über 1800°C in der Reaktionszone und bis 150°C an der Außenwandung des Autoklaven. Gleichzeitig steigt der Druck auf max. 82 Atm an. Versuche mit Spuren von Cs¹³⁷ haben gezeigt, daß nach der Entspannung und Durchschleusung der Abluft durch ein Absolutfilter, nahezu die gesamte Aktivität am Filter entdeckt wird (99,8%).

- Zyklon-Verbrennung (Vortex-Verfahren)²⁶⁾

Brennbare Abfälle werden in einem Metall-Behälter in einem eingeblasenen Luftstrahl (Wirbel) verbrannt. Die Abgase werden durch ein sich selbst reinigendes Fiber-Filter geschleust und in die Atmosphäre entlassen. Die Reinigung des Filters erfolgt durch Naßwäsche. Nach Neutralisation wird das Waschwasser in den Behandlungskreislauf zurückgeführt.

3. Diskussion

Eine vereinfachte Zusammenfassung der in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren wird in Tabelle I gegeben. Der Vollständigkeit halber wird in Tabelle II nochmals eine Zusammenfassung der in den verschiedenen Zentren behandelten Abfallmischungen hinzugefügt.

3.1 Allgemeine Bemerkungen

Mit den vorgestellten 6 Verfahren ist die aktuelle Entwicklungsaktivität der kerntechnischen Industrie in Bezug auf die Behandlung brennbarer α -Abfälle in etwa beschrieben. Dabei werden drei generelle Zielrichtungen sichtbar. Einmal geht es hauptsächlich darum, das Abfallvolumen zu reduzieren. Zweitens, das Plutonium in den Kernbrennstoffkreislauf zurückzuführen (CEA, Marcoule) und drittens mit der Volumenreduktion eine Plutonium-Wiedergewinnung zu verknüpfen (HEDL, AJ).

Alle Verfahren haben bisher noch nicht die Betriebsreife erlangt. Das gilt auch für CEA, Marcoule, obwohl diese Versuchsanlage (Durchsatz 1 Kg/h) routinemäßig betrieben wird. Sie befinden sich entweder im Stadium eines kalten Erprobungsbetriebes im Halbtechnikum (RFP, HEDL) oder im Entwurfsstadium für eine Technikums- oder Großanlage, in denen zuerst Erprobungsarbeiten (kalt) durchgeführt werden sollen, nachdem Laboruntersuchungen abgeschlossen wurden (LASL, BNWL, AJ).

In den Konzeptionen der Behandlungsstrategien wird bei allen Verfahren eine entsprechende Abfallvorbereitung angestrebt. Sie besteht aus der manuellen Abtrennung nichtbrennbarer Anteile, wobei auf die Entfernung metallischer Bestandteile ein besonderes Augenmerk gelegt wird, und der Zerkleinerung.

Der Zerkleinerungsschritt (HEDL, BNWL) wird durchgeführt, weil eine bessere Homogenisierung des Abfalls erreicht, sowie das Abfall-handling erleichtert wird.

Hinsichtlich des Verfahrensprinzips kann man drei verschiedene Varianten unterscheiden:

- die Verbrennung unter Rückhaltung des Chlorwasserstoffs im Rückstand durch Natriumcarbonat:
 - in der Schmelze (AJ) oder
 - im Schwebebett (RFP),
- die offene Verbrennung mit Luftüberschuß (CEA, Marcoule, LASL) oder Sauerstoffdefizit (BNWL) und
- die Naßverbrennung in Schwefelsäure/Salpetersäure (HEDL)

Interessant ist der Vergleich der zwei Pyrolyse-Verfahren. Während beim RFP-Verfahren sofort im Anschluß an die Verbrennung im Natriumcarbonat-Schwebebett eine vollständige Oxidation der Pyrolysegase in einer katalytisch betriebenen 2. Kammer durchgeführt wird, erfolgt sie beim BNWL-Verfahren erst, nachdem die Abgase das α -Containment verlassen haben. Vermutlich sollen die notwendigerweise durch Absolutfilter zu reinigenden Gasmengen so klein wie möglich gehalten werden. Allerdings muß dann die Reaktion sehr kontrolliert in diesem Sinne ablaufen, daß keine höheren Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Sie würden dann wahrscheinlich im Absolutfilter kondensieren und die Poren

verstopfen, wie das bei der Entwicklung des RFP-Verfahrens beobachtet wurde.

Alle, bis auf die Naßverbrennung, beschriebenen Verfahren haben, zumindest im Prinzip, entsprechende Vorbilder in herkömmlichen Müllverbrennungsanlagen. Die Verbrennung in Schwefelsäure ist aber auch nicht gänzlich originär. Es sind schon früher Versuche auf diesem Gebiet durchgeführt worden ²⁷⁾.

3.2 Bewertung

Der Kriterienkatalog und die Gewichtung der Kriterien-
gruppen sowie die Spezifikation der Rangnummern ist dem
Bewertungsverfahren entnommen, das für Beurteilungen von
Verfahren im Rahmen der Arbeiten für die Systemstudie
"Radioaktive Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland"
aufgestellt wurde ²⁸⁾.

Der Bewertungskatalog ist in vier Kriteriengruppen geteilt
und mit folgenden Wichtungen versehen: Sicherheit 40,
Verfahrenstechnik 20, Apparatetechnik 25, Stand der Tech-
nik 10. Jede Kriteriengruppe ist in weitere Unterkriterien
aufgeteilt.<sup>+) Jedem der Unterkriterien wird eine Rangnummer
zwischen 1 und 4 zugewiesen. Die Rangnummern werden mit
den Gewichten multipliziert. Es ergibt sich für jede Kri-
teriengruppe ein Rangnummernsumme. Aus den bewerteten Al-
ternativen ist diejenige mit der niedrigsten Summe die
beste.</sup>

Es wurden die 6 ersten Verfahren bewertet. Zwei davon
sind parallele Entwicklungen (CEA und LASL). Die anderen
unterscheiden sich wesentlich voneinander. In Tabelle III
ist das Ergebnis der Bewertung dargestellt. Im folgenden
wird die Beurteilung in den einzelnen Unterkriterien kurz
erläutert.

<sup>+) Als gesonderte Unterkriteriengruppe mit der Wichtung 5
wird dem Bewertungskatalog die "Rückgewinnung von Pu"
beigefügt.</sup>

- a.) Mit Ausnahme von HEDL und BNWL ist bei allen anderen Verfahren die Reaktion mit hohen Temperaturen und hohen Abgasvolumina gekoppelt. Beim RFP-Verfahren besteht zudem die Gefahr der Entzündung der in der ersten Verbrennungskammer gebildeten Kohlenwasserstoffe. Bei HEDL und BNWL sind die Behandlungstemperaturen wesentlich tiefer (250 bzw. 550°C), jedoch stellt bei HEDL das Säurebad eine potentielle Risikoquelle dar.
- b.) Für alle Verfahren ist die Installation eines α -dichten Containments erforderlich.
- c.) Alle Behandlungsverfahren setzen sich aus mehreren Stufen wie Abfallvorbereitung (Sortierung und Zerkleinerung), oxidative Behandlung, Abgasreinigung, Rückstandbehandlung zusammen. Während das Verfahren der offenen Verbrennung (CEA, LASL) und die Naßverbrennung (HEDL) relativ einfach zu regeln sind, machen AI, RFP und BNWL aufgrund der extremen Betriebszustände den Einsatz von hochqualifiziertem Bedienungspersonal erforderlich. (Schmelze bei AI, Schwebebett mit Sauerstoff-abgereicherter Luft in der 1. Verbrennungskammer und Sauerstoff-angereicherter Luft in der katalytischen Nachverbrennung bei RFP, genaue Luftdosierung bei ständiger Kontrolle der Abfallsäule im Ofen bei BNWL).
- d.) Gewöhnlich werden Verfahren auf eine Abfallzusammensetzung mit einer gewissen Bandbreite an Abweichung optimiert. Eine Zusammenstellung der Abfallmischungen für die einzelnen Verfahren ist in Tabelle II zu sehen. Alle Verfahren können die in der Kerntechnik anfallenden brennbaren Materialien, einschließlich PVC, behandeln. Der Anteil der erfahrungsgemäß schwer zu behandelnden Stoffe wie Gummi, Polyäthylen und PVC

variiert jedoch von Verfahren zu Verfahren sehr stark. Das bedeutet, daß keines der beschriebenen Verfahren zur Behandlung jeder Abfallmischung geeignet ist. Aber schon kleinere Änderungen in der Zusammensetzung der Mischung für die das Verfahren konzipiert ist, können zu Fehlchargen führen. Wenn sich z.B. bei der Marcoule-Anlage der Gummianteil um ein Drittel erhöht, dann ist die Verbrennung nicht vollständig und der sich dabei bildende Ruß verstopft die Poren der Absolutfilter. Beim BNWL-Verfahren würde eine zweitweise Beschickung mit deutlich höheren Gummianteilen die Behandlung zum Stillstand bringen.

Die Behandlung von bleiverstärkten Handschuhen oder anderen metallhaltigen Stoffen kann bei Verfahren der offenen Verbrennung zur Ablagerung von Sublimaten der Metall-Verbindungen im Abgasreinigungssystem führen (Erfahrung beim CEA-Verfahren).

Von allen beschriebenen Verfahren ist die Naßverbrennung im weiten Schwankungsbereich der Abfallzusammensetzung voll funktionsfähig, wenn eine entsprechende Regelung der Zugabe des Oxidationsmittels gewährleistet ist.

- e.) Je nach Verfahren werden unterschiedliche und in der Menge voneinander abweichende Hilfsstoffe verwendet. Das Oxidationsmittel wird in Form von Luft im Überschuß (CEA, LASL, AI) oder Unterschuß (BNWL), sauerstoffabgereicherter Luft (RFP) bzw. als Salpetersäure (HEDL) zugegeben. RFP und AI verwenden als weiteren Hilfsstoff Natriumcarbonat zur Rückhaltung des HCl, BNWL und RFP Katalysatormaterial für die Nachverbrennungskammer. Während beim RFP das Natriumcarbonat nur bis 26 Gew.% ausgenutzt und nicht rezykliert wird, strebt AI eine Abtrennung im Sinne einer Rückführung in den Prozeßkreislauf an. Bei der Naßverbrennung (HEDL) werden die in den Abgastrakt übergegangene

Nitrose- und Schwefeldioxid-Gase in Kondensations-Oxidationskolonnen niedergeschlagen und nach Trennung und Aufkonzentrierung in den Prozeß zurückgeführt. Auch die Reaktionssäure in der sich als Suspension der anorganische Rückstand befindet, wird nach Abtrennung wiedereingesetzt.

- f.) Bei allen Verfahren besteht der Sekundär-Abfall aus den Verbrennungsgasen (bei CEA angereichert mit HCl), chloridhaltigen Salzen, die bei der HCl-Rückhaltung im direkten Verfahrensschritt (RFP, AI) oder indirekt durch alkalische Wäsche anfallen und aus Rückständen, in denen sich die Abfall-Inertstoffe mit der Hauptmenge des Plutoniums befinden. Die Menge des Abfalls dürfte bei allen in der gleichen Größenordnung liegen. Beim RFP-Verfahren, das keine Rückführung des verbrauchten Natriumcarbonatgranulats und Katalysator-materials anstrebt, wird der Anfall bedeutend höher sein. Auch beim CEA-Verfahren fällt über das übliche Maß Sekundärabfall an. Wie Betriebserfahrungen zeigen, schlagen sich, bedingt durch Verzicht auf die Naßwäsche, auf den Absolutfiltern Metall-Halogenid-Sublimate, wie z.B. $ZnCl_2$ nieder. Dadurch werden die Standzeiten der Filter sehr stark verkürzt.
- g.) Bei Abstraktion des Abfallvorbereitungsschrittes, der bei allen Verfahren in etwa gleich ist, können deutliche Unterschiede in der Apparateausführung ausgemacht werden. Bei der offenen Verbrennung (CEA, LASL) und Naßverbrennung werden die Apparate zwar chemisch (durch HCl) und thermisch beansprucht, sie haben jedoch keine beweglichen Teile, wie z.B. beim BNWL-Ofen der Abfallrammer und der Drehrost und werden auch nicht so stark mechanisch, wie beim RFP-Verfahren durch das Schwebbett-Granulat oder chemisch, wie beim AI-Verfahren durch die $Na_2CO_3/Na_2SO_4/NaCl$ -Schmelze beansprucht.

h.) Da von den sechs Verfahren nur von drei Betriebs-
erfahrungen vorliegen (CEA, HEDL, RFP), kann die
Beurteilung nur annähernd richtig sein. Die CEA-Anlage hat
sich bisher als sehr wartungsfreundlich und ver-
schleißfest gezeigt (während des bisher 2-jährigen
Betriebs wurden im Verbrennungsofen 2 Heizelemente
ausgetauscht). Vergleichbare Ergebnisse sollte auch
die LASL-Anlage erbringen. Von den Anlagen bei HEDL
und RFP sind bisher keine Störfälle bekannt. Zumin-
dest die HEDL-Anlage sollte aufgrund der einfachen
Komponenten weitgehend wartungsfrei sein. Gewöhnlich
bedingt eine starke mechanische und thermische Bean-
spruchung zumeist eine häufige Wartung oder Repara-
turen. Dies könnte auch auf die BNWL Anlage aufgrund ihrer
vielen beweglichen Teile und auf die AI-Anlage wegen
der extremen thermischen und chemischen Beanspruchung
durch die Schmelze zutreffen.

i.) Wegen der hohen Temperatur und der damit verbundenen
korrodierenden Wirkung der HCl, konzentriert sich die
Werkstofffrage insbesondere auf den Verbrennungsofen.
In Tabelle I sind die verwendeten bzw. voraussicht-
lichen Ofenmaterialien zusammengefaßt dargestellt.
Außer bei HEDL und RFP kommen als Auskleidungen aus-
schließlich feuerfeste Materialien in Frage.

Beim RFP-Verfahren kann Edelstahl verwendet werden,
weil die Temperatur bei 550°C liegt und das gebildete
HCl sofort durch Na_2CO_3 gebunden wird. Die Werkstoff-
frage für die HEDL-Anlage ist noch nicht abschließend
geklärt worden. Die Pilot-Anlage ist aus Industrie-
glas zusammengestellt worden. Glas könnte auch in
einer Betriebsanlage verwendet werden. Bei Verwendung
von Glas tritt das Problem der Abdichtung der einzel-
nen Apparateteile auf. Das bisher benutzte Teflon be-
ginnt bei Temperaturen um 250°C mechanisch instabil
zu werden, sodaß mit häufigen Interventionen gerechnet
werden muß.

- j.) Von allen Verfahren kann nur CEA praktische Erfahrungen bei der Behandlung radioaktiver Abfälle im Technikumsmaßstab vorweisen. Bei HEDL und RFP sind größere Versuchsanlagen im kalten Erprobungsbetrieb (Durchsatz 3 bzw. 5 kg/h). BNWL und AI hat bisher Laborversuche durchgeführt. Von LASL liegt eine Konzeptstudie vor. Sie baut auf Erfahrungen auf, die beim Betrieb der Behandlungsanlage in Windscale/England und bei herkömmlichen Müllverbrennungsanlage gemacht wurden.
- k.) Über Betriebserfahrungen im heißen Betrieb verfügt allein CEA. Die Anlage arbeitet störungsfrei, wenn der Anteil von Gummi im Abfall 60 Gew.% nicht überschreitet. Gelegentlich treten Störungen im Abluftsystem auf. Deren Ursache ist die Ablagerung von Me-Halogenid-Sublimaten. Bei HEDL und RFP befinden sich die wesentlichen Anlagenteile im kalten Dauerbetrieb. Während bei HEDL keine besonderen Störungen aufgetreten sind, bereitet bei RFP die Nachverbrennung und die Filtration der Stäube aus der Nachverbrennungskammer Probleme. BNWL, LASL und AI verfügen über keinerlei Betriebserfahrungen.
- l.) Aus dem konventionellen Anwendungsbereich können für einzelne Verfahrensschritte Komponenten übernommen werden. Dazu gehört in erster Linie die Abfallzerkleinerung und Bevorratung. Auch einzelne Elemente, wie Transportsysteme (Schnecken- oder Bandtransporter) könnten adaptiert werden. Was die Verfahrensstufe Oxidation anbelangt, kann nur CEA und LASL auf Parallelen aus dem konventionellen Bereich zurückgreifen.
- m.) Rückgewinnung von Pu

Die Plutonium-Rezyklierung aus den Abfällen wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, u.a. z.B. durch die

thermische Behandlung der Oxide während der Verbrennung, die Acidität der Lösungen, Adsorption an der Apparatewandung.

Die Löslichkeit von Pu-Oxiden ist unter anderem stark von der Temperatur bei der sie kalziniert wurden, abhängig. So sind z.B. Pu-Oxide, oberhalb von 700°C erhitzt, totgebrannt und dementsprechend schwer löslich. Von den beschriebenen Verfahren sind von CEA, LASL und AI solche Qualitäten zu erwarten.

Beim RFP- und AI-Verfahren fällt das Plutoniumdioxid in einer Mischung mit Natriumcarbonat an. In wässriger Lösung reagiert diese alkalisch und kann somit zur Bildung von je nach Alter der Lösungen schwerlöslichen Plutonium-Polymeren führen^{29),30)}.

Plutoniumoxide neigen dazu, sich in die Poren feuerfester Materialien festzusetzen und dort zu kumulieren. Die Folge davon ist eine permanente Kontamination eines Teils der Anlage sowie Verluste an Plutonium. Um dies zu vermeiden, wurde z.B. die Innenwandung der Ofenanlage in Marcoule verglast und somit porenfrei gemacht. Neben der CEA-Anlage benötigten LASL, AI und BNWL eine feuerfeste Auskleidung in der Heizzone (Tabelle I). Allerdings wird bei LASL und BNWL in der ersten Phase keine Plutonium-Rezyklierung angestrebt.

Während bei der gewöhnlichen oxidativen Behandlung der Abfälle Plutoniumoxide gebildet werden, fällt das Plutonium bei der Naßverbrennung als ein in Schwefelsäure schwerlösliches Sulfat an, das zusammen mit den anderen Rückstandsbestandteilen von der Säure abgetrennt, mit verdünnter Salpetersäure relativ leicht und quantitativ in Lösung überführt werden kann.

3.4 Schlußbemerkung

Wie die Beurteilung der verschiedenen Verfahren in Tabelle III zeigt, erscheint die Naßverbrennung in heißer, konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure als Oxidationsmittel (HEDL-Verfahren) als das relativ beste Verfahren zur Behandlung plutoniumhaltiger, brennbarer Festabfälle. Diese Bewertung erfolgt insbesondere aufgrund folgender Punkte:

- durch die relativ tiefe Behandlungstemperatur ist das im Rückstand anfallende PuO_2 leicht in Lösung zu überführen,
- das PuO_2 läßt sich leicht vom Rückstand abtrennen,
- die Abgasreinigungs- und Trennverfahren zur Rezyklierung der Reaktionssäuren sind im Prinzip bekannt und müssen auf die speziellen Bedürfnisse dieses Verfahrens adaptiert werden,
- der apparative Aufwand ist relativ klein und die Apparate sind in ihrer Funktion nicht kompliziert und haben keine beweglichen Teile,
- das Verfahren ist geeignet für die Behandlung von Abfallmischungen mit sich stark ändernder Zusammensetzung,
- die Behandlungsschritte - die Verbrennung und die Auswaschung des kondensierbaren Abgasanteils - sind im kalten Dauerbetrieb in einer Technikumsanlage (Durchsatz bis zu 5 kg/h erprobt).

4. Literatur

- 1.) Bedingungen für die Lagerung von schwach radioaktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse
November 1975
Herausgeber: Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München
- 2.) H. Dyroff, F.K. Fleischmann et al
SRA 1, Anfall an radioaktiven Abfällen in der Bundesrepublik Deutschland, S. 22 (1976)
- 3.) Proceedings of the Seminar on the Management of Plutonium Contaminated Wastes, Marcoule, 1974, 1-250
- 4.) R.D. Walton et al
Compaction of radioactive solid waste
WASH-1167 (1970)
- 5.) I.M. Auchapt
Proceedings of the Seminar on the Management of Plutonium Contaminated Wastes, Marcoule, 1974
S. 155
- 6.) H. Soulier
ebenda S. 163
- 7.) LA-5451-PR, 1973
- 8.) LA-5512-PR, 1973
- 9.) LA-5614-PR, 1973
- 10.) LA-5762-PR, 1974
- 11.) BNWL-SA-4471, 1972
- 12.) BNWL-1825, 1974
- 13.) BNWL-1843, 1974
- 14.) BNWL-1861, 1974
- 15.) HEDL-TME 73-22, 1973

- 16.) HEDL-SA-703, 1974
- 17.) HEDL-TME 74-50, 1974
- 18.) HEDL-TME 75-5, 1975
- 19.) H. Krause, Private Mitteilung
- 20.) RFP-2016, 1974
- 21.) RFP-2216, 1974
- 22.) RFP-2271, 1974
- 23.) AJ-ERDA-13151, 1975
- 24.) Clark, W.E.; Ulrich, W.C.
Pressurified aqueous combustion of alpha-contaminated
waste. Final program status report.
ORNL-TM-4366 (1973), 1 - 40
- 25.) Bradley, N.C.
Trans. Amer. Nucl. Soc. 17 (Nov. 1973), 331
- 26.) Ramsey, R.W. et al.
Overview of management programs for plutonium-contaminated
solid waste in the USA;
Management of Plutonium-Contaminated Solid Wastes
(Proc. Seminar Marcoule, Oct 1974), OECD, Paris (1975)
62-79
- 27.) I. Larson
Treatment of Combustible, Solid Low-Level Radioactive Waste
at Risö, the Danish Atomic Energy Commission Research
Establishment,
Practices in the Treatment of Low- and Intermediate Level
Radioactive Wastes, pp. 763-771
Proceedings of a Symposium, Vienna, 1965, IAEA

- 28.) Private Mitteilung von H.Krause, GfK-ABRA
- 29.) D.W. Ockenden, G.A. Welch
J. Chem. Soc. 3358, (1956)
- 30.) R.E. Biggers et al
J. inorg. nucl. chem., 35, 623, (1973)

Tabelle I

Verfahrenstechnische Daten von Verfahren zur oxidativen Behandlung
brennbarer -haltiger Festabfälle

Verfahren	Betreiber	Arbeits- Temp. °C	Ofenmaterial	Durchsatz kg/h		Abgasmenge Ncbm/kg
				ist ¹⁾	soll ²⁾	
offene Verbrennung	CEA Marcoule	bis 1100	Beton, innen verglast	1	10	140
" "	LASL	" 1100	nicht festgelegt	-	45	-
Naßverbrennung H_2SO_4/HNO_3	HEDL	" 270	Glas, Teflon (Dichtungen)	3 ^x	8	5
Pyrolyse	BNWL	" 650	Inconel, Al_2O_3 -Auskleidung	-	12	-
Verbrennung im Na_2CO_3 -Granulat-Fließbett	RFP	" 550	Hostaloy	5 ^x	10	-
Verbrennung in Na_2CO_3 - Na_2SO_4 -Schmelze	AI	" 800	Stahl mit Kühlmantel mit Monofrax ausgekleidet	-	90	12

^xBehandlung ausschließlich mit nicht-aktivem Material

1) Versuchsanlage

2) technische Anlage im Endausbau

Tabelle II

Abfallzusammensetzungen in verschiedenen Forschungsstätten

(Gew.%)

	ORNL	RFP	BNWL	LASL	CEA Marcoule	AI [*]	HEDL		GfK/ABRA		
							A	B	A	B	C
Zellstoff, Baumwolle	55	28	30	70	6.7	60	29	40	15	60	-
PVC	-	44	20	20	50	30	31 (0)	35 (20)	35	15	40
Polyäthylen	35	28	10		--				25	15	-
Gummi Neopren	--	--	15	10	42	10			25	10	60
Latex	10	--	15		--	--	40 (20)	25 (20)	-	-	-
Tygon	--	--	10		--	--			-	-	-

^{*}Zusammensetzung entspricht ERDA-Direktiven

(--) Anteil an chlorierten Stoffen

maximaler Chlorgehalt im Abfall: 10-15 Gew.%

Tabelle III: Rangordnung der beurteilten Behandlungsverfahren für brennbare α -haltige Festabfälle

	Po- si- tion	Ge- wicht	C E A		H E D L		L A S L		B N W L		A J		R F P		
			Rang	Rang- nummer	Rang	Rang- nummer	Rang	Rang- nummer	Rang	Rang- nummer	Rang	Rang- nummer	Rang	Rang- nummer	
Sicherheit															
- konventionelle	a)	20	3	60	2.5	50	3	60	2	40	3	60	3	60	
- nukleare	b)	20	3	60	3	60	3	60	3	60	3	60	3	60	
Rangnummernsumme		40		120		110		120		100		120		120	
Ver- fah- rens- tech- nik	Verfahrenstyp	c)	4	3	12	3	12	3	12	4	16	4	16	4	16
	Empfindlichkeit ge- genüber Betr. und Feedparametern	d)	7	3	21	2	14	3	21	3	21	3	21	3	21
	Verbrauch von Hilfs- mitteln und Betriebs- stoffen	e)	3	2	6	3	9	2	6	2	6	3	9	3	9
	Erzeugung von Sekun- därabfall	f)	6	3	18	2	12	2	12	2	12	2	12	4	24
Rangnummernsumme		20		57		47		51		55		58		70	
Appa- rate- tech- nik	Apparatetyp	g)	8	2	16	2	16	2	16	4	32	3	24	3	24
	Wartung u. Reparatur	h)	10	2	20	2	20	2.5	25	3	30	2.5	25	3	30
	Werkstoffe	i)	7	2	14	4	28	3	21	3	21	3	21	2	14
Rangnummernsumme		25		50		64		62		83		70		68	
Stand der Tech- nik	Technische Reife	j)	3	2	6	2	6	4	12	3	9	3	9	2	6
	Betriebserfahrungen	k)	4	2	8	3	12	4	16	4	16	4	16	3	12
	Konventionelle Parallelen	l)	3	2	6	4	12	2	6	4	12	4	12	4	12
Rangnummernsumme		10		20		30		34		37		37		30	
Rückgewinnung von Pu	m)	5	3	15	1	5	4	20	4	20	3	15	2	10	
Endsumme der Rangnummern				262		256		287		295		300		298	