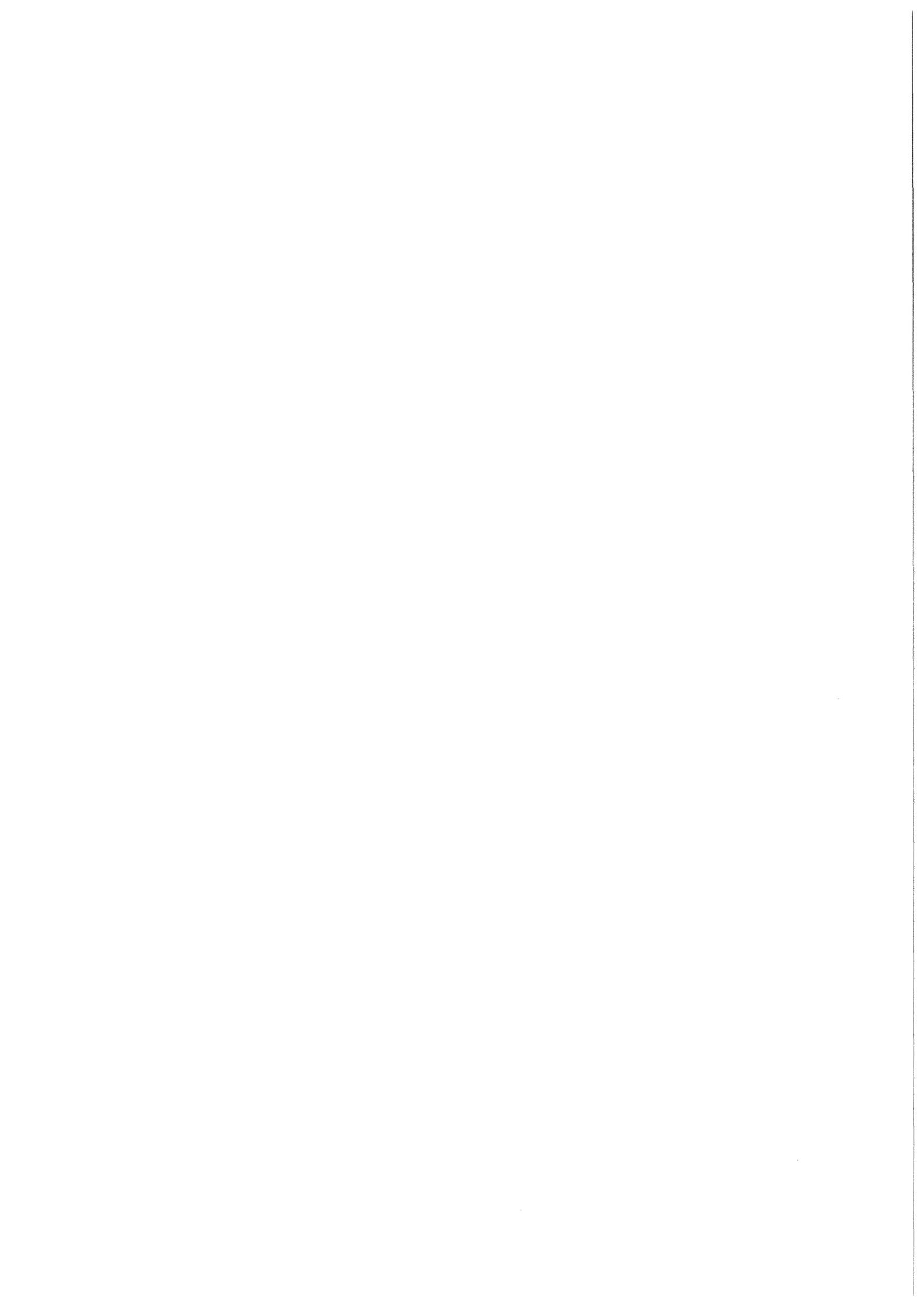


KfK 4901
Dezember 1991

**Produktentwicklungen zur
Verfestigung radioaktiver Abfälle
aus der Wiederaufarbeitung und
Fertigung von Kernbrennstoffen
in einer aluminiumsilikatischen
keramischen Matrix**

A. Loida, H. Krause
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4901

**Produktentwicklungen zur Verfestigung radioaktiver Abfälle aus der
Wiederaufarbeitung und Fertigung von Kernbrennstoffen in einer
aluminiumsilikatischen keramischen Matrix**

A. Loida und H. Krause

Diese Arbeiten wurden von der Kommission der
Europäischen Gemeinschaften gefördert

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Aluminiumsilikatische Keramiken eignen sich in besonderem Maße als Matrix zur Einbindung von TRU-Abfällen. Zu den Vorteilen dieser Abfallform zählt (i) ihre relative Unempfindlichkeit gegenüber Veränderungen der Abfallzusammensetzung, (ii) der Ausschluß der Bildung von Radiolysewasserstoff, (iii) ihre Resistenz gegenüber wässrigen (Salz)lösungen, Wärme- und Strahlungseinwirkung. Hierdurch sind Abfallbeladungen von mindestens 20 Gew.%, in einigen Fällen bis zu 60 Gew.% möglich.

Als Original TRU-Abfälle für diese Experimente wurden verwendet: (1) Auflöserückstände aus der Wiederaufarbeitung von LWR- und SBR-Kernbrennstoff, (2) Aschen aus der trockenen Verbrennung von TRU-Abfällen, (3) Schlämme, ausgefällt aus verschiedenen TRU-Abfallösungen. Abfallgemische aus 1 - 3, gemeinsam mit denitrierten hochaktiven Spaltproduktlösungen wurden in Form inaktiver Simulate eingesetzt. - Als Keramikbildner wurde ein Gemisch aus 34 Gew.% Tonmineralen (Kaolin und Bentonit) und 66 Gew.% reaktivem Korund verwendet.

Die Hauptverfahrensschritte sind (1) die Vorbehandlung der flüssigen Abfälle (Aufkonzentrierung, Denitrierung, Neutralisierung, fest/flüssig-Trennung), (2) das Vermischen mit Keramikbildnern, Homogenisieren und Formgeben und (3) die Wärmebehandlung (Trocknen und Sintern mit $T_{\max.} = 1300^{\circ}\text{C}$ für $t = 15'$). Das Keramikprodukt wird anschließend mit einer Verbindungsmatrix (z.B. Glas, Metall) und einem geeigneten Behälter (z.B. Edelstahl, Keramik) zu monolithischen Blöcken zusammengefaßt.

An den resultierenden Keramiken wurden Dichten von $2,03 - 3,90 \text{ g/cm}^3$, Druckfestigkeiten von $70 - 450 \text{ N/mm}^2$ und offene Porositäten von $2 - 10 \text{ Vol}\%$ bestimmt. Ihre spezifische Alpha-Aktivität betrug zwischen $6 \text{ E } 7$ und $2,2 \text{ E } 9 \text{ Bq/g}$.

Die Immobilisierung der Radionuklide erfolgt sowohl durch Einschluß in das Gefüge inerte aluminiumsilikatischer und oxidischer Matrixphasen, aber auch durch isomorphen Einbau in die Kristallstruktur von geeigneten Wirtsphasen, entsprechend dem Stoffangebot aus Abfall und Matrix. Durch Gefügeuntersuchungen konnte die feste Einbindung der Radionuklidphasen, hauptsächlich TRU-Oxide und Edelmetalle und -oxide, in Form von Einschlüssen in die feinkörnige Matrix (Korngröße $< 10 \mu\text{m}$) nachgewiesen werden.

Auslaugtests an diesen TRU-Abfall-Keramiken in MgCl_2 -reichen Salzlauge (Q-Lauge) bei Raumtemperatur über ein Jahr haben TRU-Auslaugraten (Gesamt-Alphaaktivität) von $5 \text{ E } -3$ bis $1 \text{ E } -4 \text{ g/m}^2\text{d}$ ergeben.

Untersuchungen zur Beständigkeit der Keramik gegenüber der internen α -Strahlung zeigten, daß auch nach Erreichen einer über 3 Jahre akkumulierten α -Dosis von $8,3 \text{ E } 9 \text{ Gy}$, hervorgerufen durch eine Dotierung mit 20 Gew.% $^{238}\text{PuO}_2$, keine Veränderung im Gefüge und im Auslaugverhalten feststellbar waren. Ein Keramikprodukt mit 20 Gew.% LWR-FKS nimmt als maximal mögliche akkumulierte α -Dosis "lediglich" $2,0 \text{ E } 9 \text{ Gy}$ nach ca. 100 000 Jahren auf.

Durch Anwendung der Keramisierung radioaktiver Abfälle kann daher ein deutlicher Beitrag zur Sicherheit des Endlagers geleistet werden, verbunden mit einer erheblichen Verringerung des endzulagernden Abfallvolumens.

Evaluation of aluminumsilicate ceramics as a matrix for the solidification of radioactive wastes from the reprocessing and fabrication of nuclear fuels

Abstract

The immobilization of nuclear waste by embedding into an aluminum-silicate based ceramic matrix has been studied by using real TRU-wastes, as well as simulated high-level and TRU-waste mixtures from the nuclear fuel cycle. The aluminumsilicate ceramic matrix is less sensitive to the chemical composition of the waste, than other waste forms such as glass or Synroc. Therefore, a wide spectrum of waste streams with loadings of > 20 wt.% can be immobilized. Mixtures of 34 wt.% clay minerals (kaolinite, bentonite) and 66 wt.% reactive corundum were selected as raw materials. Waste streams investigated were: 1. dissolver residues, 2. ashes from the dry incineration of burnable TRU-wastes, 3. TRU-slurries, precipitated from different TRU-bearing waste solutions, 5. slurries, precipitated from medium level waste solutions, dissolver residues, dry incinerator ashes and denitrated high-level waste.

The ceramic raw materials are homogenized together with the conditioned (pH-adjusted, concentrated, etc.) waste at the desired ratio, formed into cylindrical pellets, and heated up to 1300°C for 15 minutes. Finally, the ceramic pellets are fixed in a container by a glass or metallic matrix material in order to obtain a monolithic block. Densities of the fired materials ranged from $2,05 - 3,90 \text{ g/cm}^3$, compressive strengths from $70 - 450 \text{ N/mm}^2$ (Synroc 555 N/mm^2) and open porosities from $2 - 10 \text{ vol.}\%$.

Fixation of radionuclides is achieved either by inclusion into the microstructure of the aluminumsilicate or oxide matrix phases or by incorporation into the crystal structure of host phases, depending each on the chemical composition of the waste and the matrix raw materials.

Leach tests were performed with TRU-waste ceramics, according to the IAEA-test, by using a MgCl_2 -rich salt brine. Leach rates were found to range between $5 \text{ E-}3$ and $1 \text{ E-}4 \text{ g/m}^2\text{d}$ at room temperature after a duration of about one year of total leaching time.

The stability of the ceramics against α -irradiation was studied by doping it with 20 wt.% of $\text{Pu}(238)\text{O}_2$. After three years an accumulated α -dose of $8,33 \text{ E } 9 \text{ Gy}$ ($1 \text{ E } 19 \alpha$ -decays/g ceramic) was reached, which exceeds the maximum accumulated α -dose of the ceramics under investigation after 100 000 years. The lattice constants of the matrix phases mullite and corundum were found to be only slightly enlarged ($< 2\%$). There were no signs of metamictization and no changes in the microstructure. The amount of stored energy was 11 J/g .

The ceramization of nuclear wastes may contribute to improve the security of the final disposal and to reduce significantly the final waste products volumes as well.

Summary

The immobilization of nuclear waste by embedding into an aluminum-silicate based ceramic matrix has been studied on real TRU-wastes as well as on simulated high-level and TRU-waste mixtures from reprocessing and fuel element fabrication. The aluminosilicate ceramic matrix is less sensitive to the chemical composition of the waste than other waste forms such as glass or SYNROC are. Therefore, a wide spectrum of waste streams with loadings of > 20 wt.% can be immobilized. Mixtures of clay minerals (kaolinite, bentonite) and reactive corundum have been selected as raw materials. The following wastes were added: (1) dissolver residues, (2) ashes from the dry incineration of burnable TRU-wastes, (3) TRU-slurries, precipitated from different TRU-bearing waste solutions, (4) mixtures of 1-3; (5) simulated high- and alphaactive waste mixtures, composed of different slurries, as arising in reprocessing and fuel element fabrication.

The ceramic raw materials are made homogenous together with the conditioned (pH-adjusted, concentrated, etc.) waste at the desired ratio, formed to cylindrical pellets by means of a mixer-extruder and heated up to 1300°C for 15 minutes. The densities of the fired materials ranged from 2.05 - 3.90 g/cm³, the compressive strengths from 70 - 450 N/mm² (Synroc 555 N/mm²) and the open porosities from 2 - 10 vol.%. The phase composition of the ceramic depends on the chemical composition of the waste. The main matrix phases are corundum and mullite, if the waste is poor in alkaline and alkaline earth oxides. Otherwise, alkaline and alkaline earth aluminum silicate phases (i.e. nepheline, anorthite) or aluminates (i.e. β -alumina, hibonite) are present. If compounds like MgO, ZnO or NiO are present, as in the TRU-ashes, they react with the matrix compounds by forming a spinel phase. (Pu,U)O₂, RuO₂ and CaMoO₄ constitute the main waste relevant phases, depending on composition of waste.

Fixation of radionuclides is achieved either by inclusion into the microstructure, i.e. at the grain boundaries of the matrix phases, or by forming solid solutions. Immobilization of radiophases by inclusion into the microstructure is observed in those ceramics containing TRU-wastes, because the matrix phases corundum and mullite cannot accommodate these radionuclides. In the case of ceramics containing simulated waste mixtures, as under (5), radiophases are included in the microstructure, accompanied by an incorporation of radionuclides into host phases which was detected by means of XRD and TEM/EDX.

Leach tests were performed with TRU-waste ceramics in conform with the IAEA-test [12], in which an MgCl_2 -rich salt brine was used. The actinide leach rates were found to range between $5 \text{ E-}3$ and $1 \text{ E-}4 \text{ g/m}^2\text{d}$ at room temperature after a total leaching time of about one year.

The resistance of the ceramics to α -irradiation was studied by doping it with 20 wt.% $\text{Pu}(238)\text{O}_2$. After three years an accumulated α -dose of $8.33 \text{ E } 9 \text{ Gy}$ ($1 \text{ E } 19 \alpha$ -decays/g ceramic) was attained, which exceeds the maximum α -dose accumulated after 100 000 years by the ceramics investigated. The lattice constants of the matrix phases mullite and corundum were found to be only slightly increased ($<2\%$). There were no signs of metamictization and no changes in the microstructure. The amount of stored energy was $< 11 \text{ J/g}$.

It was demonstrated in other experiments, that these ceramics can be fabricated on a semi-technical scale by using a twin-screw-extruder [20].

Despite the good quality, achieved so far with this aluminumsilicate ceramic waste form, this approach in waste solidification still offers a high potential of significantly improving the properties of the waste bearing ceramic canister destined for final disposal.

Modifications of the ceramic raw material such as increasing the Al_2O_3 -content or adding oxides such as TiO_2 , MgO , ZnO , NiO , were found to result in the formation of additional, desired crystalline phases (spinel- and titanate phases). The optimum amount of such additives has not yet been determined. By modifications of process steps compact waste bearing ceramic blocks can be produced which are embedded in a ceramic canister (i.e. cold pressed corundum), contained in a steel canister. The entire block obtained in this way can be heat treated by hot isostatic pressing which was demonstrated in preliminary experiments. This procedure results in an almost non-porous waste ceramic and ensures additional protection against corrosion by the corundum container and an increased mechanical stability provided by the steel canister.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Grundlagen der Keramisierung	2
3.	Versuche zur Matrixauswahl	4
4.	Keramisierungsversuche mit radioaktiven Abfällen	7
4.1	Keramisierung von Auflöserrückständen	8
4.2	Keramisierung von TRU-Aschen	10
4.3	Keramisierung von simulierten Mischabfällen	12
4.4	Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit der keramischen Matrix	17
5.	Versuche zur Ermittlung von verfahrenstechnischen Parametern	18
5.1	Untersuchungen zur Formgebung durch Extrudieren	19
5.2	Untersuchungen zur Wärmebehandlung der keramischen Grünlinge	19
5.3	Untersuchungen zur Monolithbildung	20
5.4	Entwicklungspotential zur weiteren Verbesserung der Produktqualität	21
6.	Zusammenfassung	22
7.	Anhang	25
7.1	Zusammenstellung und Spezifizierung der keramischen Abfallprodukte	25
A	Keramiken mit Auflöserrückständen	25
B	Keramiken mit TRU-Asche	26
C	Keramiken mit Fällschlämmen aus MAW-Lösungen NVR-Lösungen Filtraten aus der MOX- Brennelementfertigung	27
D	Keramiken mit einem TRU-Abfallgemisch	29
E	Keramiken mit einem simulierten Mischabfall	29
F	Keramiken mit einem simulierten HAWC-Kalzinat	30
7.2	Zusammenstellung der angewendeten Untersuchungsmethoden	31
A	Untersuchungsmethoden für aktive Keramiken	31
1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	
2	Mikroskopie(Licht-,Rasterelektronen-)	
3	Differentialthermoanalyse (DTA)	
B	Untersuchungsmethoden für inaktive Keramiken	31
1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	
2	Mikroskopie(Licht-,Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM))	
3	Differentialthermoanalyse (DTA)	
8.	Literaturverzeichnis	33

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

BE	Brennelement
DIN	Deutsche Industrienorm
DTA	Differentialthermoanalyse
DWK	Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
FBF	Filtrate aus der (U,Pu)O ₂ -Mischoxid-Brennelementfertigung
FKS	Feedklärschlamm (= Auflöserrückstand)
FS	Fällschlamm
HAWC	high active waste concentrate (= hochaktives Abfallkonzentrat)
HM	Schwermetall
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP	Inductive coupled plasma
KNK	Kompakte natriumgekühlte Kernreaktoranlage
KWO	Kernkraftwerk Obrigheim
LWR	Leichtwasserreaktor
MAWC	medium active waste concentrate (= mittelaktives Abfallkonzentrat)
MOX-BE	Mischoxid-Brennelement
NVR	Naßveraschungsrückstände (Sekundärabfälle aus der Naßveraschung)
PWA	Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung des KfK
Q-Lauge	Quinäre MgCl ₂ -reiche Salzlauge
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
SBR	Schneller Brutreaktor
SE-	Seltenerd-
TA	trockene Aschen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TRU-	Transuran-
WA	Wiederaufarbeitung
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
XRD	Röntgendiffraktometrie

1. Einleitung und Problemstellung

Zur sicheren Endlagerung müssen radioaktive Abfälle verfestigt und in einem stabilen Produkt eingebunden werden, das den Einschluß der Radionuklide unter Endlagerbedingungen über lange Zeiträume gewährleistet. Für die Verfestigung von radioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe und der Fertigung von (U,Pu)O₂-Mischoxid-Brennelementen waren nach dem Konzept der DWK Zement als Matrix für schwach- und mittelaktive und Borosilikatglas für hochaktive Abfälle vorgesehen.

Die begrenzte Temperatur- und Strahlenbeständigkeit von Zementprodukten führt jedoch in einigen Fällen zu einer starken Begrenzung des Abfallgehalts. Ein besonders markantes Beispiel ist die Fixierung von Auflöserrückständen in einer Zementmatrix. Hier müßte der Abfallgehalt zur Vermeidung von Radiolysegas- und Wärmeproblemen auf 0,5 - 1 Gew.% begrenzt werden. Aber auch die Einbindung einiger anderer transuranelement-haltiger Abfälle in Zement ist nicht optimal.

Das zur Verfestigung von hochaktivem Abfall verwendete Borosilikatglas hat zwar eine ausreichende Temperatur- und Strahlenbeständigkeit, aber seine Aufnahmefähigkeit für eine Anzahl von Elementen ist aus chemischen Gründen begrenzt. So kann z.B. ein Molybdängehalt $> 1,5$ Gew.% die Bildung eines homogenen Glasprodukts durch Ausscheidung von leicht löslichen Alkalimolybdaten aus der Schmelze verhindern. Höhere Anteile an Eisen- und Chromoxid sind in der Glasmatrix nicht löslich. Größere Mengen an Edelmetallen können durch Sedimentation und Anreicherung im Glasschmelzer zu Problemen führen. Die genannten Auflöserrückstände enthalten sowohl Molybdän als auch die Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium in erheblicher Konzentration [1,2].

Aus diesen Gründen wurde im INE seit etwa 1980 an einem Konzept zur Einbindung radioaktiver Konzentrate in eine keramische Matrix gearbeitet. Von dieser konnte erwartet werden, daß sie eine hohe Beständigkeit gegenüber Strahlung, Temperatur, und wässrigen (Salz)lösungen aufweist. Eine wichtige Forderung war die Unempfindlichkeit gegenüber der chemischen Zusammensetzung des Abfalls. Damit sollten nicht nur hohe Abfallbeladungen ermöglicht, sondern auch ein qualitativ hochwertiges Produkt hergestellt werden, das eine gute Fixierung der langlebigen Transuran-Elemente gewährleistet.

Mitte der 80er Jahre wurde im INE mit den Arbeiten zur Entwicklung eines neuen Konzepts zur Behandlung der radioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung und MOX-Brennelementfertigung begonnen. Diesem liegt der Gedanke zugrunde, aus einer Vielzahl von flüssigen Abfallströmen die Radionuklide durch chemische Fällung abzutrennen und die Fällschlämme zusammen mit den Pu-haltigen Aschen aus der Verbrennung sowie den Auflöserrückständen mit den hochaktiven Spaltproduktlösungen zu vermischen. Dieses hochaktive Konzentrat enthält dann (zusammen mit den Hülzen) 99,9 % der Aktivität aller betrachteten Abfallströme. Sein Volumen beträgt dagegen nur ca.5% des Gesamtabfalls [3].

Im Hinblick auf ihre gute Qualität sollte untersucht werden, ob sich die im INE zur Verfestigung von Aktinidenkonzentraten entwickelte Keramik auch zur Einbindung dieses hochaktiven Mischabfallkonzentrats eignet. Damit erfuhr die ursprüngliche Aufgabenstellung eine erhebliche Erweiterung. Es kam nunmehr darauf an, neben der bisherigen Einbettung der unlöslichen TRU-Oxide sowie einiger oxidischer und metallischer Verbindungen in den Poren und zwischen den Korngrenzen der keramischen Matrix auch leicht lösliche Spaltprodukte wie Cäsium und Strontium in der Matrix selbst (isomorph) zu fixieren.

Nachfolgend werden die Untersuchungen zur Entwicklung einer solchen Keramik sowie die Arbeiten zur Festlegung der für die Verfahrensentwicklung erforderlichen Daten beschrieben.

2. Grundlagen der Keramisierung

Allgemein werden unter der Bezeichnung "Keramik" nichtmetallische anorganische, in Wasser schwer lösliche Werkstoffe verstanden, die zu mindestens 30% kristallin sind und die ihre Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung über 800°C erhalten [4].

Als Rohstoffe für die Keramikherstellung werden je nach dem vorgesehenen Einsatzgebiet überwiegend silikatische, aluminiumsilikatische oder andere oxidische Mischungen, mit einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche und Homogenität verwendet. Durch die Temperaturbehandlung nach der Formgebung kann der Endzustand des Produkts eintreten durch Verwachsen der einzelnen Körner (Sintern), oder durch chemische Reaktion der Komponenten untereinander, in Gegenwart oder Abwesenheit einer flüssigen Phase. Die erforderlichen Maximaltemperaturen der Wärmebehandlung liegen unter Atmosphärendruck bei ca.

80% der Schmelztemperatur für die reine Komponente. Bei Beteiligung von mehr als einer Komponente können sich die erforderlichen Maximaltemperaturen erheblich erniedrigen, wobei allerdings hohe Anteile von Alkalioxiden zu deutlichen Einbußen der Produktqualität führen.

Im Falle der Einbindung von radioaktiven Abfällen in eine keramische Matrix ist die Anzahl der beteiligten Komponenten so hoch, daß je nach Art und Höhe der Beladung die für das jeweilige Grundsystem der Keramikbildner bekannten Eigenschaften nur in eingeschränktem Umfang zutreffen (z.B. Phasenbestand, Sinter-temperatur).

Die meisten der bisher zur Fixierung radioaktiver Abfälle entwickelten Keramiken basieren auf dem Prinzip des isomorphen Einbaus der Radionuklide in die Kristallstruktur definierter Matrixphasen. Bekannte Beispiele hierfür sind die SYNROC- und Monazitkeramiken [5,6]. Die Immobilisierung von Radionukliden in der SYNROC-Keramik basiert darauf, daß zu der kalzinierten HAW-Lösung im definierten Verhältnis die Zuschlagstoffe TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und BaO hinzugefügt und mit diesen homogenisiert werden, gefolgt von einer Hochdruck-Wärmebehandlung bei $T_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$ und 20 MPa. Es bildet sich eine Keramik, die aus den Titanaten Hollandit, Perowskit und Zirkonolit besteht.

Grundidee der Monazitkeramik ist, die HAW-Oxide zunächst in Phosphate zu überführen, nach Homogenisierung mit CePO_4 -Pulver, einer Druckbehandlung bei 28 MPa und anschließender Sinterung bei 1000°C zu einem Keramikprodukt reagieren zu lassen. Dessen Hauptphase besteht aus der SE/TRU-Wirtphase Monazit (CePO_4). Beide Abfallformen zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Stabilität aus. Nachteilig kann sich in beiden Fällen auswirken, daß die Stöchiometrie von Keramikbildnern und Abfall sehr genau aufeinander abgestimmt werden muß und daß hohe Anteile an Alkalioxiden, besonders Na_2O , wie sie in manchen Abfällen vorkommen, die Bildung der jeweils gewünschten Phasen verhindern können.

Sofern der Abfall im Wesentlichen nur Substanzen enthält, die nicht mit den keramischen Grundkomponenten reagieren und dessen Radionuklidverbindungen schwer löslich sind, wie die TRU-Oxide und die metallischen Phasen im Auflöserrückstand, kann auch ein Matrixtyp angewendet werden, bei dem die Fixierung der Radionuklide durch Einschluß in das Gefüge der Matrix, d.h. zwischen den Korngrenzen und in geschlossenen Poren stattfindet.

3. Matrixauswahl

Für die ersten Versuche zur Fixierung von TRU-elementhaltigen Abfällen wurden Matrixmischungen ähnlich dem Rohmaterial für die Porzellanherstellung verwendet (z.B. 50 Gew.% Kaolin, 25 Gew.% Feldspat, 25 Gew.% Quarz). Das Grundprinzip der Herstellung basiert darauf, daß die Abfälle in Form von Pulvern oder Suspensionen den Keramikbildnern zugegeben werden, gefolgt von einem Homogenisierungs-, Formgebungs- und Wärmebehandlungsschritt bei maximal 1250 - 1330°C. Das vereinfachte Fließbild ist in Abbildung 3-1 gegeben. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser ersten Versuchsserien wird von Riege et.al. [7] gegeben.

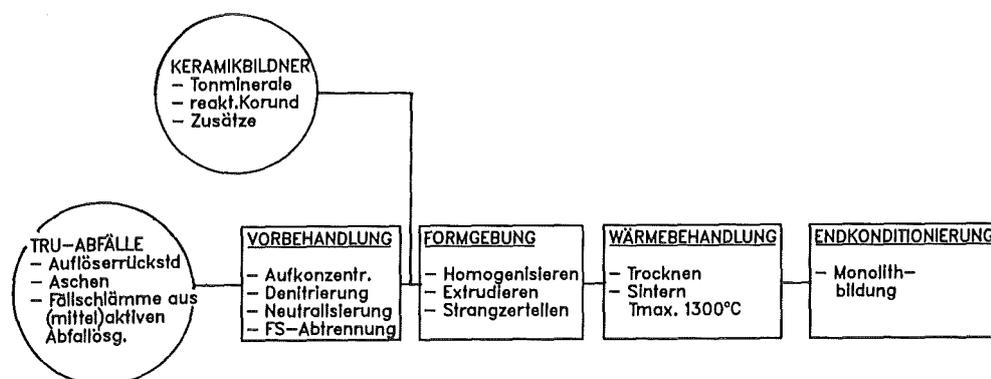


Abbildung 3-1: Vereinfachtes Fließbild zur Keramisierung radioaktiver Abfälle

Im Rahmen der Produktcharakterisierung hat sich gezeigt, daß auf Grund des hohen SiO_2 -Anteils von über 80 Gew.% in diesem porzellanähnlichen Produkt sowohl Quarz, bzw. Cristobalit als auch eine Glasphase in erheblichen Anteilen (jeweils um 30 Vol.%) auftreten. Das Aluminiumsilikat Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) kann zu etwa 20 Vol.% vertreten sein, wenn über den Abfall keine Alkali- oder Erdalkalioxi- de eingebracht werden.

Systematische Untersuchungen zur Matrixauswahl haben später gezeigt, daß das Matrixrohmaterial mehr als 50 Gew.% Al_2O_3 enthalten sollte, bezogen auf das System Al_2O_3 - SiO_2 . Ein Al_2O_3 -Anteil von ca. 78 Gew.% und ein SiO_2 -Anteil von ca. 22 Gew.% bedeutet den günstigsten Kompromiß, bei dem die Sintertemperatur um 1300°C liegt und die Produktqualität durch überhöhte Glasanteile nicht merklich beeinträchtigt wird. Aus dem in Abb.3-2 dargestellten System Al_2O_3 - SiO_2 nach [8] ist ersichtlich, daß bei der genannten Matrixzusammensetzung in diesem Temperaturbereich Korund (Al_2O_3) und Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) als kristalline Phasen

auftreten. Die hohe Resistenz beider Phasen gegenüber wässrigen Salzlösungen ist von Fullham [9] experimentell nachgewiesen worden.

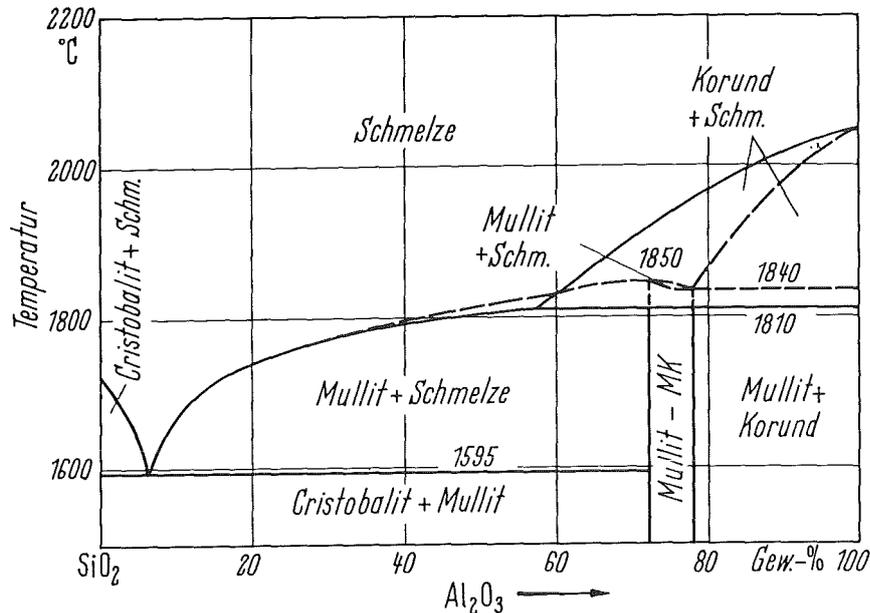


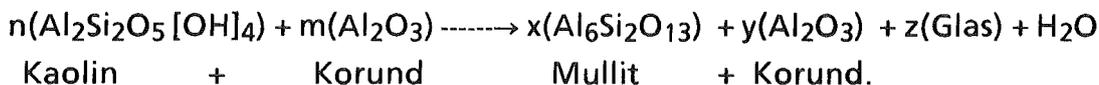
Abbildung 3-2: Zweistoffsystem Al₂O₃ - SiO₂ aus [8]

Im Falle der Keramisierung von TRU-Abfällen wurde vorzugsweise eine Keramikbildnermischung eingesetzt, die zu 66 Gew.% aus reaktivem Korund, 17 Gew.% Kaolin und 17 Gew.% Bentonit bestand und intern mit KAB 78 bezeichnet wurde (K = Kaolin, A = reaktiver Korund, B = Bentonit, 78 = Anteil von Al₂O₃ in der Matrix in Gew.%). Ihre chemische und mineralogische Zusammensetzung ist in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3 - 1: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Matrixmischung "KAB 78" in Gew.%.

Chemische Zusammensetzung		Keramikkbildner		Mineralogische Zusammensetzung
Al ₂ O ₃	76,2	reakt.Korund	66	(Kaolinit 74, Illit 12, Feldspat 10, Quarz 3, Sonstige 1)
SiO ₂	18,1	Kaolin	17	
TiO ₂	0,1	Bentonit	17	
Fe ₂ O ₃	0,9			(Montmorill.73,Illit 19, Quarz 6, Sonstige 2)
CaO	0,3			
MgO	0,6			
K ₂ O	0,6			
Glühverlust	3,1			
Total	100,0			

Vereinfacht lassen sich die im Keramikprodukt in Abhängigkeit von der Temperatur ablaufenden komplexen Mineralneubildungsreaktionen nach folgender Beziehung beschreiben:



Detailliert sind diese Reaktionen bei Okada et al.[10] und Anseau et al.[11] beschrieben. Der Phasenbestand der gesinterten Matrix verändert sich nicht wesentlich, wenn sich der einzubindende Abfall überwiegend aus TRU- und (Edel)metalloxiden zusammensetzt. In die kristallinen Matrixphasen Korund und Mullit kann kein isomorpher Einbau von Radionukliden in deren Kristallgitter erfolgen, vergleichbar dem SYNROC-Konzept nach Ringwood [5], da die Ionenradien der Radionuklide um bis zu Faktor 2 größer sind im Vergleich zu den vorhandenen Gitterplätzen für Al und Si. Die Einbindung der Abfalloxide und -metalle erfolgt durch Einschluß in die Poren der Matrix und innerhalb der Korngrenzen der Matrixphasen.

Enthält der Abfall dagegen größere Mengen an Alkali- und Erdalkalioxiden, so können diese zusammen mit dem Al_2O_3 und SiO_2 der Keramikbildner Alkali- und Erdalkalialuminiumsilikate (Feldspäte und Feldspatvertreter) oder Alkali- und Erdalkalialuminate (Magnetoplumbite) bilden.

Abbildung 3 - 3 verdeutlicht den Grundaufbau des Gefüges einer aluminiumsilikatischen Keramik mit TRU-Abfall im Vergleich zu den Abfallformen Glas und

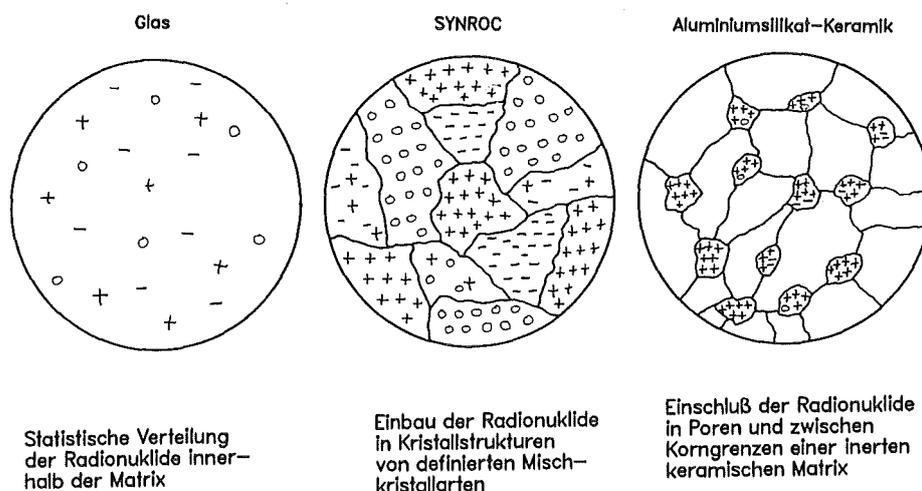


Abbildung 3-3: Gefügemerkmale verschiedener Abfallformen zur Einbindung radioaktiver Abfälle

SYNROC: Die Radionuklide sind in den Zwischenräumen und im Korngrenzenbereich der Matrixphasen eingebunden und werden von diesen umhüllt. Im Gegensatz hierzu werden in der idealen SYNROC-Keramik die Radionuklide entsprechend ihrem Ionenradius und ihrer Wertigkeit in die hierfür jeweils vorgesehene kristalline Phase auf den entsprechenden Platz in der Kristallstruktur eingebaut. Im idealen Glasprodukt liegt eine gleichmäßige Verteilung der Radionuklide vor.

4. Keramisierungsversuche mit radioaktiven Abfällen

Ziel dieser Arbeiten war der experimentelle Nachweis der Möglichkeit einer Einbindung von radioaktiven Abfällen in eine aluminiumsilikatische keramische Matrix im Labormaßstab und die Ermittlung von Eingangsdaten für das zugehörige Verfahren. Hierzu war es erforderlich, zunächst die jeweilige Abfallart inaktiv zu simulieren und bei der Überführung in ein Keramikprodukt gemäß dem in Abschnitt 3 beschriebenen Verfahren erste Vorgaben für die Wärmebehandlung (Aufheizgeschwindigkeit, Haltepunkte, maximale Temperatur, Verweilzeit) zu erhalten. Darauf folgte die Keramisierung der gleichen simulierten Abfälle, die mit definierten Mengen an TRU-Oxiden in Form von $(U,Pu)O_2$ oder Pu-Nitrat dotiert waren. Daran anschließend wurden die Keramisierungsversuche mit echten TRU-Abfällen durchgeführt.

An echten TRU-Abfällen wurden für diese Versuche verwendet:

- Auflöserrückstände (FKS = Feedklärschlamm) aus der Wiederaufarbeitung von LWR- und SBR-Brennstoff mit unterschiedlichen Abbränden und Kühlzeiten,
- Trockenaschen (TA) aus der Verbrennung von TRU-Abfällen,
- Fällschlämme (FS), ausgefällt aus
 - MAW-Lösungen,
 - Prozeßlösungen aus der Naßveraschung brennbarer TRU-Abfälle,
 - Abfallösungen aus der Fertigung von MOX-Brennelementen.

Die **Abfallgemische**, wie sie bei einem fortgeschrittenen Behandlungskonzept anfallen (s. Abschn. 1) wurden bisher nur in Form von Simulaten eingesetzt.

Die Arbeiten zur Charakterisierung waren schwerpunktmäßig auf die Erfassung von Phasenbestand und Gefüge der Keramiken und auf die Auswirkung von Ab-

fallart und -beladung auf die Produkteigenschaften ausgerichtet. Daneben wurden im Rahmen der Möglichkeiten Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Einzelheiten zu den hergestellten Abfallkeramiken, den angewendeten Untersuchungsmethoden und detaillierte Ergebnisse sind im Anhang 7 aufgeführt.

4.1 Keramisierung von Auflöserrückständen.

Die untersuchten Auflöserrückstände wurden von der MILLI-Anlage im Institut für Heiße Chemie des KfK bezogen und lagen im trockenen, pulverförmigen Zustand vor. Sie wurden zur Keramisierung dem Keramikrohmaterial KAB 78 zugesetzt und danach homogenisiert, geformt und gesintert (Aufheizrate $10^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$ bis $T_{\text{max}} = 1325^{\circ}\text{C}$ mit 15 Minuten Haltezeit, an Luftatmosphäre).

Bei den Keramiken KAB 78 mit Auflöserrückständen wurden Beladungen von 20 bis zu 50 Gew.% realisiert, wobei der Anteil der TRU-Oxide zwischen 10,5 und 36 Gew.%, der Spaltprodukte zwischen 10,5 und 4,5 Gew.% liegt, je nach Abfallcharge. Bei diesen Keramiken sind die Abfallbestandteile TRU-Oxide, RuO_2 , Ru und ZrO_2 in den Poren und zwischen den Korngrenzen der Matrix, die sich hauptsächlich aus Korund und Mullit zusammensetzt, eingebunden. Aus MoO_3 und dem Zuschlagstoff CaO wird CaMoO_4 (Powellit) gebildet.

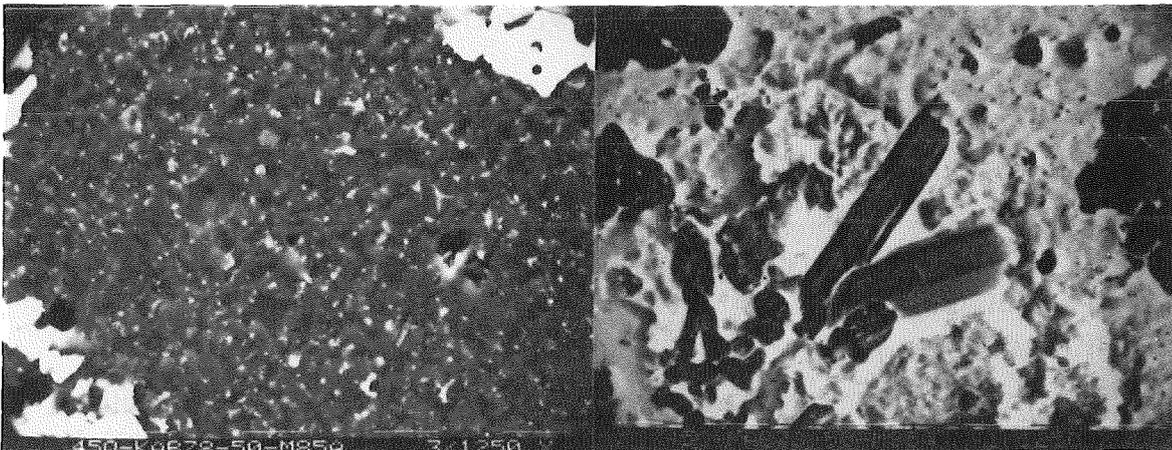


Abbildung 4-1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Keramik KAB 78 mit 50 Gew.% Auflöserrückstand aus der Aufarbeitung von SBR-BE (1250x, Sekundärelektronen- (links), Probenstrombild (rechts))

Gefügeuntersuchungen haben gezeigt, daß die keramische Matrix und die Abfallbestandteile fest miteinander verbunden sind. Die hell erscheinenden

(Pu,U)O₂-Brennstoffpartikel mit Korndurchmessern von < 1 µm bis maximal 700 µm sind selbst teilweise von einem Kluft- und Rißsystem durchsetzt. Innerhalb der grau erscheinenden Matrix erkennt man deutlich die tafelig ausgebildeten längsgestreckten Korundkristalle mit Querdurchmessern im 0,1 - 1 µm und Längsdurchmessern im 5 - 8 µm Bereich. Die Korundkristalle sind ihrerseits in eine Grundmasse eingebettet. Diese kann aber wegen des Auflösungsvermögens des vorhandenen Rasterelektronenmikroskops nicht weiter definiert werden. Sie könnte aus einem Glas- und einem Mullitanteil bestehen. Abbildung 4-1 zeigt die Gefügemerkmale anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen von einer Keramik KAB 78 mit 50 Gew.% Auflöserrückstand aus der Aufarbeitung von SBR-BE.

Die in der Abbildung 4-2 gezeigten REM-Aufnahmen geben Aufschluß über die Verteilung der Matrixelemente Aluminium und Silizium sowie der abfallspezifischen Elemente Plutonium, Ruthenium und Palladium. Die Elemente

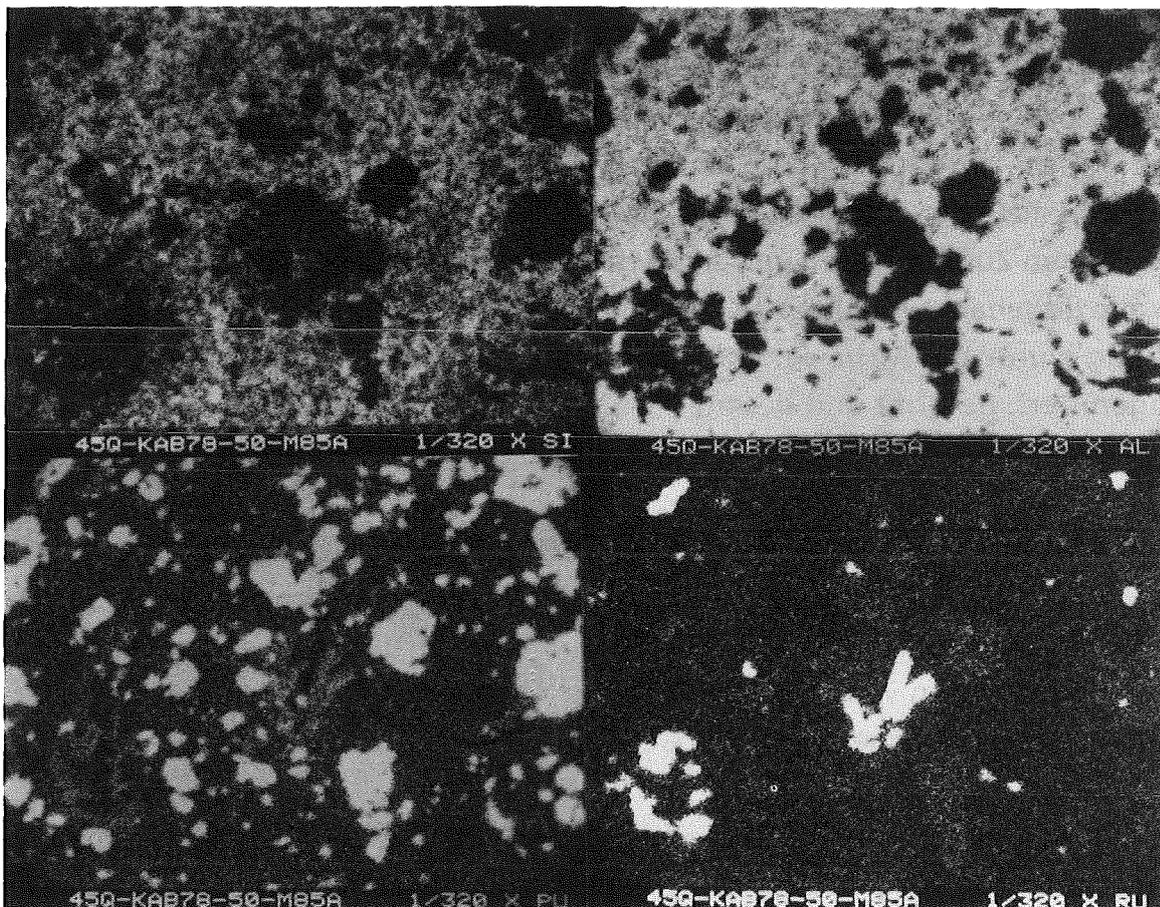


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen, Elementverteilung von Al,Si,Pu und Ru(320x) in einer Keramik KAB 78 mit 50 Gew.% Auflöserrückstand (aus der Aufarbeitung von SBR-BE;1250x)

Aluminium und Silizium sind, wie zu erwarten, gemeinsam anzutreffen, wobei die Bereiche ihrer Maximalanreicherung nicht immer identisch sind. Aluminium ist in den Phasen Korund, Mullit und Glas enthalten, während Silizium nur in den beiden letztgenannten auftritt. Ruthenium, Rhodium und Palladium werden teilweise in Kristallen mit hexagonaler Symmetrie und prismatischer Form beobachtet. In den Brennstoffpartikeln läßt sich außer Plutonium und Uran auch noch Tellur nachweisen.

Auslaugtests nach dem IAEA-Vorschlag [12] mit $MgCl_2$ -reicher Salzlauge (Q-Lauge) über einen Gesamtzeitraum von 354 Tagen bei Raumtemperatur ergaben Auslaugraten um $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2\text{d}$, bezogen auf die TRU-Elemente, ohne eindeutige Abhängigkeit von der Beladung.

4.2 Keramiken mit TRU-Aschen

Die hier untersuchten Aschen stammen aus Verbrennungskampagnen von TRU-Abfall aus der EUROCHEMIC/Mol, die beim CEA-Marcoule durchgeführt wurden. Ausführliche Informationen über die Abfälle, die Verbrennungsbedingungen und Merkmale der einzelnen Aschechargen findet man bei Swennen [13]. In ihrer chemischen Zusammensetzung sind erhebliche Unterschiede im Hinblick auf ihre Alkalioxidgehalte und ihre $Al_2O_3 + SiO_2$ -Anteile festgestellt worden. Zur Keramisierung wurde die Asche dem Keramikrohmaterial KAB 78 zugesetzt, danach homogenisiert, geformt und gesintert (Aufheizrate $10^\circ\text{C}/\text{Minute}$ bis T_{max} zwischen 1250 und 1300°C mit 15 Minuten Haltezeit, an Luftatmosphäre).

Die Beladung konnte bei Einsatz einer $(Al_2O_3 + SiO_2)$ -reichen, aber $(Na_2O + K_2O)$ -armen ($< 2 \text{ Gew.}\%$) Aschecharge bis auf $60 \text{ Gew.}\%$ angehoben werden. Bei Aschen mit Alkalioxidgehalten $> 50 \text{ Gew.}\%$ konnten Beladungen von $20 \text{ Gew.}\%$ nicht überschritten werden. Der Anteil an Aktinidenoxiden in den Keramikprodukten variiert zwischen 2 und $6,5 \text{ Gew.}\%$.

Bei der Keramisierung von Aschen finden im Gegensatz zu den FKS-Keramiken in erheblichem Umfang Reaktionen zwischen den Komponenten der Matrix und den inaktiven Bestandteilen der Asche, z.B. $(Na,K)_2O$, CaO , MgO , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 statt. Dies hat für den Phasenbestand der Aschekeramiken zur Folge, daß an Stelle des Mullits Phasen wie Nephelin ($NaAlSi_3O_8$) oder Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) auftreten. Mit dem verbleibenden Korund reagieren Komponenten wie MgO ,

ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ unter Bildung von Spinell ([Mg,Zn][Al,Fe,Cr]₂O₄), aber auch die Bildung von Hibonit (CaAl₁₂O₁₉)- und β-Alumina (NaAl₁₁O₁₈) ist möglich. Korund ist nur noch in den alkali- und erdalkaliarmen Aschekeramiken mit Beladungen unter 40 Gew.% als Matrixphase vorhanden. TRU-Oxide sind als Hauptphase vertreten und nur in Ausnahmefällen an Reaktionen beteiligt.

Das Gefüge der Keramiken mit TRU-Asche besteht aus den bis zu 250 µm großen TRU-Oxidpartikeln und der einschließenden Matrix, deren individuelle Phasen Korndurchmesser < 3 µm aufweisen. Der Porenanteil liegt zwischen 5 und 15 Vol%. Untersuchungen zur Elementverteilung haben gezeigt, daß das Plutonium außer in Form von separaten TRU-Oxideinschlüssen auch gemeinsam mit Calcium und Ti anzutreffen ist, angereichert am Rand von Einschlüssen, wie in Abbildung 4 - 3 gezeigt. Möglicherweise könnte sich dort ein "Plutonium-Zirkonolit" der Zusammensetzung CaPuTi₂O₇ gebildet haben, der auch eine Hauptphase im SYN-ROC darstellt [5]. Das Matrixelement Aluminium ist relativ gleichmäßig verteilt, während Silicium deutlich unterschiedliche Stufen der Anreicherung erkennen läßt. Eindeutig identifizierbar sind Bereiche, in denen Calcium, Aluminium und Silizium gemeinsame Anreicherungen haben, die dem auch röntgenographisch identifizierten Anorthit (CaAl₂Si₂O₈) entsprechen müssen. Die Anordnung von oktaedrisch ausgebildeten Spinell- und tafelig längsgestreckten Korundkristallen auf der Bruchfläche einer Keramik mit TRU-Asche ist in Abbildung 4-3 ebenfalls erkennbar.

Auslaugtests unter identischen Bedingungen wie für Keramiken mit Auflöserückstand ergaben relativ eng beieinander liegende α-Auslaugraten zwischen 2 E-4 und 7 E -4 g/m²d für die Proben mit 30, 40 und 50 Gew.% TA. Deutlich darüber mit Werten um 1 E -3 g/m²d liegen die TRU-Auslaugraten für Keramiken mit 20 Gew.% Asche, während für das Keramikprodukt mit 60 Gew.% Aschebeladung die niedrigsten TRU-Auslaugraten mit Werten um 7 E -5 g/m²d bestimmt wurden. Ursache hierfür könnte der mit steigendem Aschegehalt ebenfalls erheblich ansteigende Anteil an hydrolytisch stabilem Spinell sein.

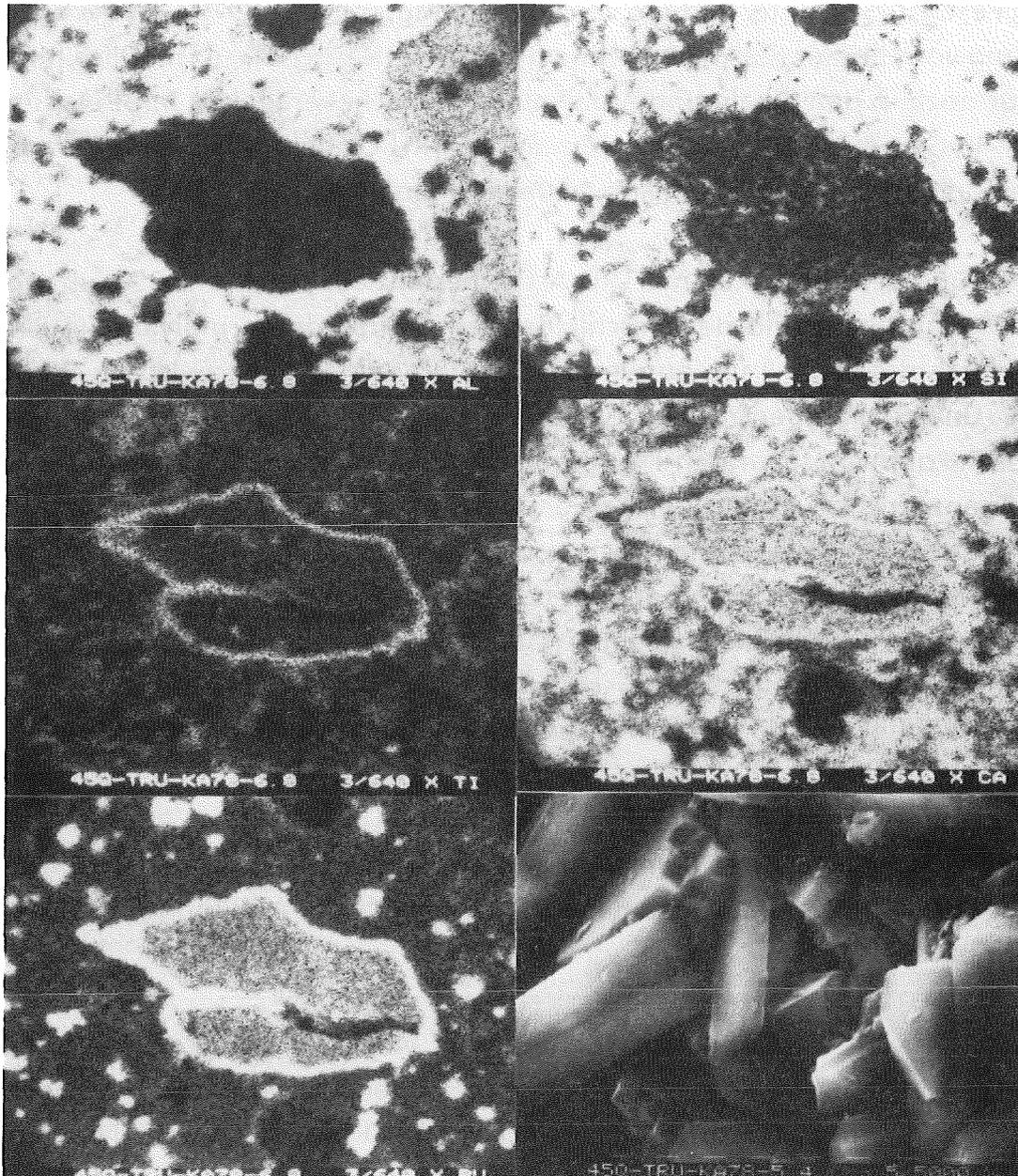


Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen, Elementverteilung für Al,Si,Ti,Ca und Pu(320x) und Bruchfläche(5000x) einer Keramik KAB 78 mit TRU-Asche

4.3 Keramisierung von simulierten Mischabfallkonzentraten.

Eine größere Zahl von Abfalloxiden muß in die keramische Matrix integriert werden, wenn hoch- und α -aktive Konzentrate in Form eines Abfallgemischs gemäß dem im INE entwickelten fortgeschrittenen Behandlungskonzept für Abfälle aus der Wiederaufarbeitung und der Mischoxid-Brennelementfertigung immobilisiert werden müssen. Bei diesem Konzept wird der Hauptanteil der Radionuklide

aus bisher sieben Abfallströmen in einem einzigen konzentriert [3]. Bei den im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Arbeiten wurde die Keramisierung der als besonders problematisch eingestuften WA- und BEF-Abfälle aus dem Schnellbrüter-Brennstoffkreislauf untersucht. Eine Übersicht über die Herkunft der Abfälle und ihre vereinfachte chemische Zusammensetzung ist in Abb. 4-4 gegeben.

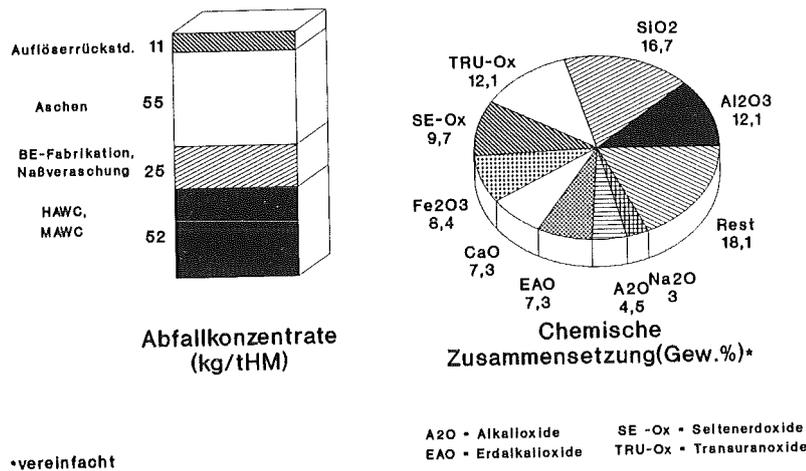


Abbildung 4-4: Art und chemische Zusammensetzung der Abfallkonzentrate des Mischabfalls aus Wiederaufarbeitung und Fertigung von SBR-Brennelementen

Von erheblicher Bedeutung für den Phasenbestand der Mischabfallkeramik ist der in der Keramik verbleibende Anteil an Fällungs- und Neutralisationschemikalien, wie Na₂O und CaO, die mit den Komponenten der Matrix inaktive "Ballast"-phasen bilden, z.B. Na-, Ca- aluminiumsilikate und -aluminat. Hierdurch wird das Volumen der Abfallendprodukte entsprechend erhöht. Die Produktqualität kann durch Na₂O-Anteile von > 15 Gew.% beeinträchtigt werden, weil dann Nephelin (NaAlSi₃O₈), dessen Auslaugresistenz kaum über derjenigen von Glas liegt, eine Hauptphase wird.

Als Keramikrohmaterial wurden neben der KAB 78 Grundmischung modifizierte KAB 78 Mischungen eingesetzt, bei denen je eine der Komponenten MgO, ZnO, NiO und Ni mit Anteilen um 17 Gew.% zugegeben waren. Hierdurch wird die Bildung von besonders stabilen Spinellphasen ermöglicht. Darüberhinaus zugesetztes TiO₂ führt zur Bildung von Titanatphasen, von denen einige als Wirtsphasen für Radionuklide dienen können. Aus Tabelle 4-1 ist die chemische Zusammensetzung dieser Rohmischungen ersichtlich.

Tabelle 4 - 1: Zusammensetzung des modifizierten Matrixrohmaterials zur Keramisierung von hoch- und alphaaktivem Mischabfall in Gew. %

Komponente	KAB 78 -	KAB 78 + MgO	KAB 78 + MgO + TiO ₂
Al ₂ O ₃	76,1	63,5	44,3
SiO ₂	18,1	15,1	18,1
TiO ₂	0,1	0,1	25,5
Fe ₂ O ₃	0,9	0,9	0,9
CaO	0,3	0,3	0,3
MgO	0,5	16,7	7,0
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1
K ₂ O	0,7	0,7	0,6
Glühverlust	3,1	2,6	3,2
Total	100,0	100,0	100,0

Die Abfallbeladung war zunächst empirisch auf 50 Gew.% festgelegt worden. Wegen hoher Anteile der Matrixbildner Al₂O₃ und SiO₂ in den Abfallströmen "trockene Asche" und "Fällschlämme aus Naßveraschungs-Lösungen" kann der Grenzwert für die Beladung auch deutlich darüber liegen.

Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen (730x) der Abbildung 4 - 5 ist die durch die hohe Anzahl an Komponenten aus Abfall und Matrixbildnern entstandene Phasenvielfalt und der Grundaufbau des Gefüges ersichtlich. Auf Grund der kleinen Korngrößen lassen sich nur die Phasen mit Korndurchmessern > 5 µm bei der größtmöglichen Vergrößerung (50x Objektiv) erkennen. Die Phasen der Keramik sind unregelmäßig angeordnet, teilweise clusterähnlich gehäuft, teilweise aber auch gleichmäßig verstreut über die Probe verteilt. Im Gegensatz zu den Keramiken mit Auflöserrückstand, bzw. Aschen, bei denen die Immobilisierung der Radionuklide durch Einschluß in das Gefüge der inerten Matrix erreicht wird, findet in diesem Fall auch ein Einbau von Radionukliden in kristalline Wirtsphasen statt, vergleichbar dem SYNROC. Das Grundprinzip eines derartigen Gefüges ist in Abbildung 4 - 6 gezeigt.

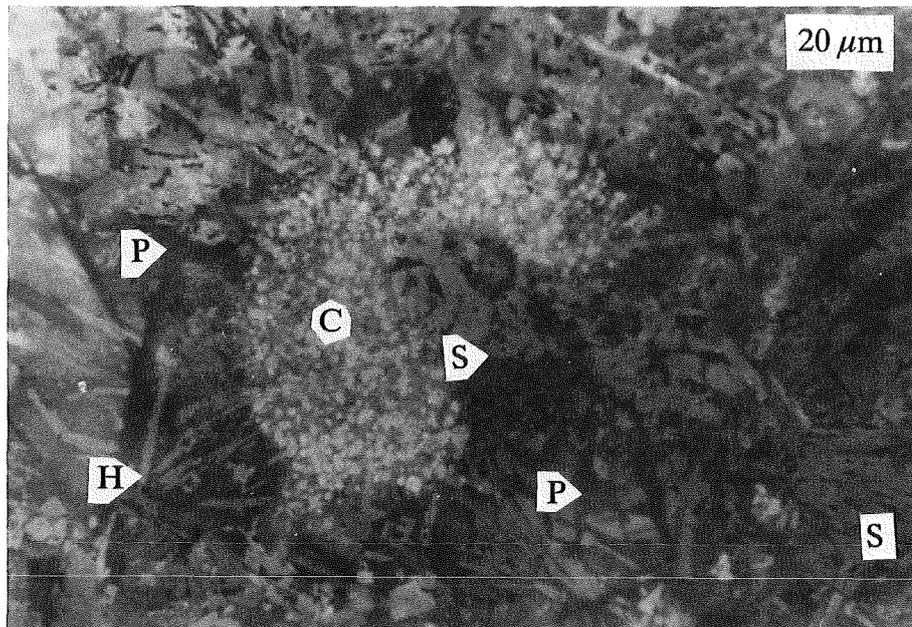
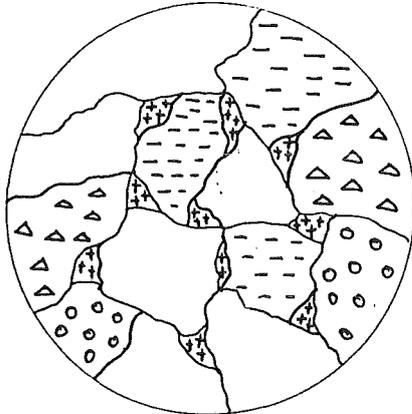


Abbildung 4-5: Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Keramik KAB 78 (+ MgO + TiO₂) mit 50 Gew.% simuliertem Mischabfall aus WA und BEF. Identifizierte Phasen C = Cerianit, H = Hibonit, P = Plagioklas, S = Spinell



Die Radionuklide sind in Poren und zwischen Korngrenzen einer inerten keramischen Matrix eingeschlossen und in kristalline Wirtsphasen isomorph eingebaut

Abbildung 4-6: Gefügemerkmale einer aluminumsilikatischen Mischabfallkeramik

Einen Überblick über die identifizierten Phasen der Mischabfallkeramik und die darin jeweils aufgenommenen simulierten Radionuklide gibt, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, Tabelle 4-2. Korund tritt in diesen Proben nur noch als "Nebenphase" auf, weil ein erheblicher Anteil des Al₂O₃ für die Bildung anderer, nachfolgend aufgelisteter Phasen benötigt wird.

Tabelle 4-2: Phasen im Keramikprodukt KAB 78 (+ MgO + TiO₂) mit 50 Gew.% Mischabfallsimulat, bestimmt mit Röntgendiffraktometrie und TEM/EDX

Phase	chemische Grundformel	Einbindung von
Korund	Al ₂ O ₃	Al
Spinell	MgAl ₂ O ₄	Mg,Fe,Al,Cr
Cerianit	CeO ₂	Ce,Zr
Rutil	TiO ₂	Ti
Hibonit	CaAl ₁₂ O ₁₉	Al,Fe,Ti,Ca,Mg,Ce,Nd
Chevkininit	Ca ₄ Mg ₂ TiFe ₃ Si ₄ O ₂₂	Ca,Ce,Mg,Fe,Ti,Si
Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ca,Al,Si
Sodalith	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (SO ₄) ₆	Ca,Ce,Nd,Y,Mg,Si,Al,Fe,Mo
Pseudobrookit	Fe ₂ TiO ₅	Al,Ti,Fe,Ce,Ca,Mg,Nd,Cr,Mo
Zirkonolith	CaZrTi ₂ O ₇	Ca,Zr,Ti,Ce,Nd
Glas	-	Si,Al,Mo,Mg,Ca,Fe,Ti,Ce,Nd

Eine Rolle von besonderer Bedeutung kann die Sodalithphase spielen. Sie hat die Fähigkeit, bei entsprechendem Stoffbestand anstelle der SO₄-Gruppe MoO₄-Gruppen und anstatt Na SE-Elemente in ihre Kristallstruktur einzubauen. So kann die Bildung leicht wasserlöslicher Molybdate wirksam unterdrückt werden. Untersuchungen zur Keramisierung von HAWC-Kalzinat haben zur Entdeckung dieser bisher nicht bekannten Phase geführt [14,15].

In einer Soxhlett-Apparatur wurden über 14 Tage orientierende Untersuchungen zum Auslaugverhalten der KAB 78 Keramiken, beladen mit 50 Gew.% Mischabfallkonzentrat durchgeführt. Auf Grund der Massendifferenz und scheinbaren Oberfläche der Keramikprobe haben sich Auslaugraten zwischen 0,1 und 0,9 g/m²d ergeben. Für identische Bedingungen werden von Kahl et al. [16] für HAW-Gläser Werte zwischen 2,0 und 1,0 g/m²d und für reinen Korund von Fullham [9] Werte um 0,01 g/m²d angegeben.

4.4 Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit der keramischen Matrix

Ziel der Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit der keramischen Matrix war es, die möglichen Auswirkungen der akkumulierten α -Dosis auf die Matrix innerhalb eines "Kurzzeitraums" zu erfassen. Zu den möglichen Auswirkungen können Beeinträchtigungen der Integrität des Gefüges in Form von Vergrößerungen des Kristallgitters der Matrixphasen bis hin zur Metamiktisierung sowie Riß- und Porenbildungen und die Speicherung von Energie gehören.

Zur Untersuchung solcher durch die α -Dosis verursachter Effekte wurden KAB 78 Keramiken mit 20 Gew.% $\text{Pu}(238)\text{O}_2$ dotiert und über einen Zeitraum von drei Jahren mit röntgendiffraktometrischen, licht- und elektronenmikroskopischen sowie thermoanalytischen Methoden untersucht. In dieser Zeit war die akkumulierte α -Dosis auf $8,33 \cdot 10^9$ Gy angestiegen, als Folge von ca. $1 \cdot 10^{19}$ α -Zerfällen/g Keramikprodukt. Ein Keramikprodukt mit 25 Gew.% FKS aus der SBR-WA würde diese Dosis nach einer Zeit von 10 000 Jahren erreichen. Ein Keramikprodukt mit 25 Gew.% FKS aus der LWR-WA würde nach einer Zeit von ca. 100 000 Jahren "nur" eine maximale akkumulierte α -Dosis von $2,0 \cdot 10^9$ Gy erhalten. Dieser Wert war in der Keramik KAB 78 mit 20 Gew.% $\text{Pu}(238)\text{O}_2$ schon nach acht Monaten überschritten. Dies ist aus Abbildung 4-7 ersichtlich. Dort sind die akkumulierten α -Dosen von Keramikprodukten, beladen mit SBR- und LWR-FKS sowie mit $\text{Pu}(238)\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zusätzlich sind die Zeitpunkte der unterschiedlichen periodisch wiederholten Untersuchungen markiert.

In der $\text{Pu}(238)$ -dotierten Keramik sind als Phasen Korund, Mullit und F_{55} -Phase (PuO_2) röntgenographisch und mikroskopisch identifizierbar. Bei den röntgenographischen Untersuchungen konnten keine konkreten Anzeichen für eine beginnende Metamiktisierung der Matrixphasen nachgewiesen werden. Diese wäre über eine kontinuierliche Vergrößerung der Netzebenenabstände (d -Werte), der Halbwertsbreiten der Röntgenlinien, verbunden mit einer Intensitätsverringerung erkennbar. Mit elektronenmikroskopischen Methoden wurde festgestellt, daß im Kontaktbereich zwischen der Matrix und den PuO_2 -Partikeln keine Gefügeänderungen stattgefunden haben. Die DTA-Untersuchungen an den $\text{Pu}(238)$ -Keramiken ergaben keine meßbare gespeicherte Energie. Glasprodukte mit hochaktivem Abfall speichern bei vergleichbaren Dosen bis zu 250 J/g [17]. Auslaugtests bei Raumtemperatur in Q-Lauge nach dem IAEA-Vorschlag [12] über einen Zeitraum von einem Jahr haben Auslaugraten zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und

1 E-4 g/m²d für Plutonium ergeben und weichen damit nicht signifikant von denen der FKS-Keramiken ab.

Ausführliche Informationen zu diesen Arbeiten sind in [18] gegeben.

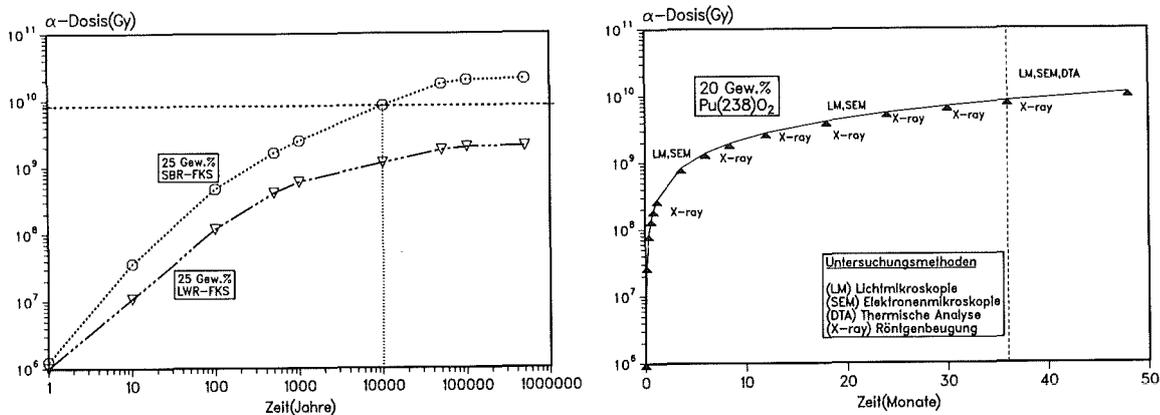


Abbildung 4-7: Akkumulierte α -Dosen von KAB 78 Keramiken mit 25Gew.% Auflöserrückstand (WA von LWR- und SBR-Brennstoff) und 20 Gew.% Pu(238)O₂ mit Zeitpunkten der Untersuchungen

5. Versuche zur Ermittlung verfahrenstechnischer Parametern

Obwohl die Produktion von aluminiumsilikatischen Keramiken in der konventionellen Keramikindustrie kaum größere verfahrenstechnische Probleme bereitet, war es dennoch notwendig für die Verfahrensentwicklung zur Keramisierung radioaktiver Abfälle zahlreiche prozeßspezifische Untersuchungen durchzuführen. Eine zentrale Bedeutung innerhalb dieses Verfahrens hat die Homogenisierung der Keramikbildner mit den Abfallbestandteilen; diese ist ihrerseits mit der Grünlings-Formgebung, z.B. durch Strangpressen oder uniaxialem Kaltpressen des homogenisierten Keramikpulvers unmittelbar verknüpft. Der für die Keramisierung ausgewählte Doppelwellenextruder bietet die Möglichkeit, beide Schritte in einer Anlagenkomponente durchzuführen. Nachdem der Schritt Homogenisierung in [19,20] gesondert behandelt wird, waren die Schwerpunkte dieser Untersuchungen gesetzt bei den Verfahrensschritten "Formgebung", "Wärmebehandlung" und "Monolithbildung" zur Ermittlung der jeweils günstigsten Eingangsdaten für das Verfahren. Zur Vereinfachung war angenommen worden, daß

- der Durchmesser des extrudierten Stranges und die Höhe der Keramikpellets gleiche Abmessungen besitzen und zwischen 10 und 20 mm liegen ,

- die in Abschnitt 3 beschriebene Keramikbildnermischung KAB 78 eingesetzt wird und Beladungen von 25 Gew.% Abfall (z.B. FKS-, Fällschlammsimulate) eingestellt werden .

5.1 Untersuchungen zur Formgebung durch Extrudieren.

Im Rahmen dieser Untersuchungen hat sich ergeben, daß die stranggepreßte Grünlingsmasse die günstigsten rheologischen Eigenschaften besitzt, wenn ihr Wassergehalt zwischen 18 und 23 Gew.% eingestellt ist und wenn mittelhohe Extrudierdrücke im Bereich von 3 - 4 GPa angewendet werden.

Die Homogenität der Keramik wurde kontrolliert durch die Bestimmung der Verteilung von zugesetzten, mikroskopisch leicht identifizierbaren Indikatoren im Gefüge (z.B. Co-Oxid) anhand bildanalytischer Methoden.

5.2 Untersuchungen zur Wärmebehandlung der keramischen Grünlinge

Die Teilgebiete "Trocknen", "Sintern" und "Abkühlen" wurden untersucht mit dem Ziel eine Vorgabe über den Zeitaufwand zu machen, der für die gesamte Wärmebehandlung ($T_{\text{Raum}} - T_{\text{max.}} - T_{\text{Raum}}$) des Grünlingsmaterials erforderlich ist. Für das direkte Einbringen dieser Art Grünlinge in den aufgeheizten Trocknungs-ofen liegt die Grenztemperatur bei 200°C. Nach der für die Entfernung des adsorbierten Wassers benötigten Verweilzeit von 30 - 60 Minuten treten dabei noch keine makroskopisch erkennbare Risse auf. DTA/TG-Messungen an Grünlingsmaterial in Verbindung mit Gefügeuntersuchungen an Keramikprodukten haben ergeben, daß Maximaltemperaturen zwischen 1250 und 1330°C bei einer Verweilzeit von 10 - 20 Minuten erforderlich sind, um den gewünschten Endzustand des Produkts zu erreichen.

Detaillierte Untersuchungen zur Ermittlung der zulässigen Aufheizgeschwindigkeit wurden mit keramischen Grünlingen, beladen mit 25 Gew.% FKS-Simulat durchgeführt. Auf Grund von DTA/TG-Messungen sowie Untersuchungen zur Entwicklung von Phasenbestands und Gefüge als Funktion der Temperatur und Verweilzeit wurde ein Zeitbedarf von mindestens 125 Minuten für das Durchlaufen des Temperaturbereichs von 200 - 1300°C, einschließlich je 15 Minuten Haltezeit bei 500, 800 und 1300°C, ermittelt. Einzelheiten hierzu sind in [21] gegeben. Untersuchungen haben ergeben, daß eine Abkühlung der Pellets an Raumluft ohne langwierige Temperprogramme möglich ist . Die Gefüge von FKS-Keramiken, die von 1300°C auf Raumtemperatur über zwei Tage gezielt abgekühlt und die im

Luftstrom innerhalb von 15 Minuten "abgeschreckt" worden sind haben lediglich geringfügige Unterschiede in den Korndurchmessern erkennen lassen, während die Riß- und Porenhäufigkeit keine erkennbaren Unterschiede zeigte.

Untersuchungen zur Flüchtigkeit von Ruthenium während des Sinterns keramischer Grünlinge mit simuliertem Auflöserrückstand haben ergeben, daß nach einer Sinterung in Luftatmosphäre bei 1300°C über 1,5 Stunden 2 Gew.% des eingesetzten Rutheniums flüchtig waren. Für die Flüchtigkeit von Molybdän wurde unter identischen Bedingungen ein Wert von 20 Gew.% gefunden, der sich aber bei überstöchiometrischer Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ problemlos auf Werte $< 1,5$ Gew.% reduzieren läßt (Bildung von Powellit [CaMoO_4]). Da in der Praxis die erforderlichen Verweilzeiten bei der Maximaltemperatur kaum 15 Minuten überschreitet, werden an die Abgasstrecke keine unerfüllbaren Anforderungen gestellt. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in [22] gegeben. Quantitative Angaben über die Flüchtigkeit von Cäsium während des Sinterns liegen bisher nicht vor. Die Rückhaltung von Cäsium in KAB 78 Keramiken mit simuliertem HAWC wird jedoch prinzipiell durch das Auftreten von Pollucit ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) als eine der Hauptphasen bewiesen [23].

5.3 Monolithbildung

Ziel dieser Arbeiten war die experimentelle Prüfung der Möglichkeit, die zunächst als loses Schüttgut vorliegenden keramischen Pellets zu einem kompakten Block zusammenzufassen, mit dem Ziel Hantierung, Transport und Lagerung zu vereinfachen und sicherer zu machen. Hierzu waren sowohl Keramik-, als auch Edelstahlbehälter mit 1 - 2 Litern Volumen mit Keramikpellets und Borosilikatglasfritte befüllt worden. Nach einer Temperaturbehandlung bei 1250°C für 2 Stunden und einer Abkühlungsrate von 0,6°C/Minute resultierte ein monolithischer Block, bei dem eine feste Verbindung der Keramikpellets mit der Glasmatrix und nur ein geringer Anteil an Rissen und Poren zu erkennen ist. An Stelle von Glas ist ein Matrixmaterial aus Keramik oder auch Metall möglich. In Abbildung 5-1 ist ein solcher Block mit einer Glasmatrix gezeigt.

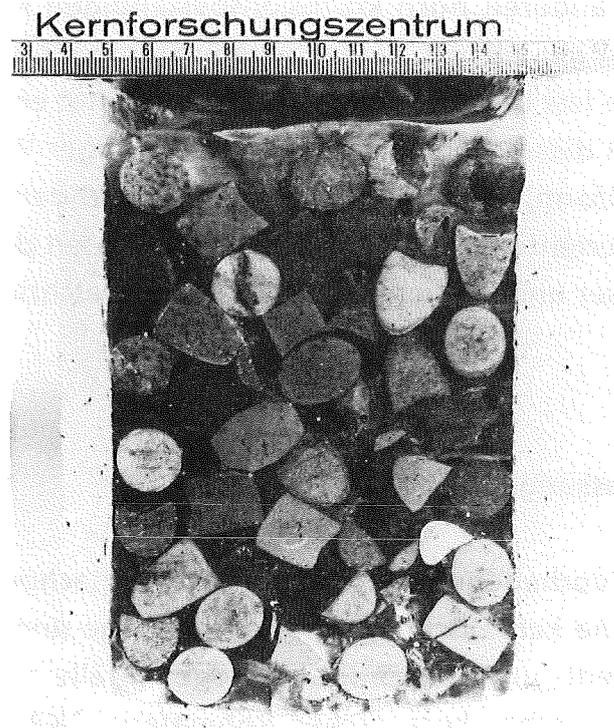


Abbildung 5-1: Monolithischer Block aus einem Keramikbehälter(1,2 l) mit Keramikpellets in Borosilikatglasmatrix

5.4 Entwicklungspotential zur weiteren Verbesserung der Produktqualität

Möglichkeiten zur weiteren Steigerung der Qualität dieser aluminiumsilikatischen Abfallprodukte liegen sowohl in stofflichen als auch in verfahrenstechnischen Modifikationen. Die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Modifikationen der Keramikbildner durch Zugabe von TiO_2 oder der "Spinellbildner" MgO , ZnO , NiO sind von Art und Menge her noch nicht auf die wirklich optimalen Werte abgestimmt. Ebenso ist von einer Steigerung des Al_2O_3 - Gehalts im Matrixrohmaterial eine Verbesserung der Produkteigenschaften zu erwarten. Jedoch können in diesem Fall entweder höhere Sintertemperaturen oder die Anwendung von Heißpreßtechnik erforderlich sein.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß sich durch isostatisches Heißpressen des Grünlingsmaterials nahezu porenfreie "hochdichte" Keramiken erzeugen lassen. Die Sintertemperatur konnte bei Anwendung eines Drucks zwischen 20 und 30 MPa von 1300°C auf $1020 - 1100^\circ\text{C}$ reduziert werden. Ein optimaler Schutz vor Auslaugung und Korrosion ist erreichbar durch Umgeben der an sich schon sehr beständigen keramischen Abfallform mit einem keramischen Behälter, wie Ko-

rund, Steatit oder anderen hoch korrosionsbeständigen Materialien. Wird der keramische Behälter gar z.B. von einem billigen Stahlgußbehälter umgeben, läßt sich auch noch eine fast beliebige mechanische Stabilität erreichen. Durch isostatisches Heißpressen dieses Gebindes läßt sich ein inniger Verbund zwischen der keramischen Abfallform, dem "inneren" Keramik- und dem "äußeren" Stahlbehälter erzielen. In orientierenden Vorversuchen konnten derartige Gebinde mit 150 mm Durchmesser und 250 mm Höhe, wie oben beschrieben hergestellt werden.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Vorhabens konnte experimentell nachgewiesen werden, daß aluminiumsilikatische keramische Matrices in der Lage sind, völlig unterschiedliche transuranelement- und spaltproduktthaltige Abfälle zu immobilisieren. Aus dem aluminiumsilikatischen keramischen Rohmaterial "KAB 78" und verschiedenen aktinidenhaltigen Abfällen sowie simulierten Mischabfällen sind im Labormaßstab Keramikprodukte mit Beladungen von 20 bis zu 60 Gew.% hergestellt und charakterisiert worden. Untersuchte Transuran-Abfälle waren Auflöserrückstände aus der Wiederaufarbeitung von LWR- und SBR-Brennstoffen, Aschen aus der Verbrennung von Transuran-Abfällen und Fällschlämme aus verschiedenen alphaaktiven Abfallösungen. Zusätzlich wurden Keramisierungsversuche mit inaktiven Simulaten hochaktiver Abfälle sowie alpha- und hochaktiven Mischabfällen aus der Wiederaufarbeitung und Brennelementfertigung durchgeführt. Es resultierten stets formstabile, makroskopisch rißfreie Keramiken nach den Verfahrensschritten "Abfallvorbehandlung", "Homogenisieren und Formgeben" und "Sintern" bei 1250 - 1320°C und 15 Minuten Haltezeit. An den Keramiken wurden Dichten von 2,05 - 3,90 g/cm³, Druckfestigkeiten von 60 - 370 N/mm² und offene Porositäten von 2 - 10 Vol.% bestimmt.

Der Phasenbestand ist in erheblichem Ausmaß von der chemischen Zusammensetzung des Abfalls und von der Beladung abhängig. So stellen Korund und Mullit die Hauptmatrixphasen dar, wenn der Abfall keine oder nur geringe Anteile an Alkali- und Erdalkalioxiden aufweist, wie z.B. die Auflöserrückstände. Andernfalls bilden sich Alkali-, bzw. Erdalkalialuminiumsilikate (z.B. Nephelin und/oder Anorthit) oder -aluminate (z.B. β -Alumina und/oder Hibonit). Werden MgO, ZnO, NiO oder MnO gezielt oder über trockene Aschen oder Fällschlämme eingebracht, reagieren sie mit dem Al₂O₃ (aus der Matrix), aber auch mit Fe₂O₃ und

Cr_2O_3 (aus dem Abfall) unter Bildung der entsprechenden hydrolytisch besonders stabilen Spinellphasen. Als abfallspezifische Phasen treten Transuran-Oxide, Spaltprodukttoxide, Molybdate und Titanate auf, entsprechend der aktuellen Abfallzusammensetzung. Die Fixierung der Radionuklide kann sowohl durch Einschluß im Porenraum und auf den Korngrenzen von inerten Matrixphasen, als auch durch isomorphen Einbau von Radionukliden in entsprechende kristalline Wirtsphasen stattfinden. Durch Gefügeuntersuchungen mit licht- und hoch auflösenden elektronenmikroskopischen Methoden konnte die feste Verbindung der Abfallphasen mit Korngrößen von maximal mehreren hundert μm bis zu $< 1 \mu\text{m}$ mit den Matrixphasen nachgewiesen werden.

Die besondere Eignung dieser keramischen Abfallform für die Fixierung von Auflöserrückständen konnte experimentell belegt werden. Der Vorteil gegenüber der Einbindung in Zement liegt neben der besseren Auslaugresistenz vor allem in dem um mehr als Faktor 10 geringeren Volumen des Gebindes. Weiterhin sind bei der Keramisierung von Auflöserrückständen Probleme, verursacht durch Sedimentation von Edelmetallen, sowie eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für Molybdän, wie sie in Glasschmelzen auftreten, unbekannt.

Auslaugtests nach dem IAEA-Vorschlag [12] an Transuran-Keramiken mit Q-Lauge ergaben nach einer Gesamtauslaugzeit von einem Jahr Auslaugraten zwischen 5 E^{-3} und $1 \text{ E}^{-4} \text{ g/m}^2\text{d}$ bezogen auf die Transuran-Elemente. Die Auslaugraten der Mischabfallkeramiken nach der Soxhlett-Methode lagen zwischen 0,1 und 0,9 $\text{g/m}^2\text{d}$ nach einer Testdauer von 14 Tagen.

Ein direkter Vergleich der Produkteigenschaften der untersuchten Keramikprodukte mit den Abfallformen Glas, Zement o.a. ist nicht möglich, da Referenzproben mit den gleichen Abfällen und denselben hohen Beladungen und spezifischen Aktivitäten bisher noch nicht hergestellt worden sind.

Für eine exakte Bewertung der aluminiumsilikatischen keramischen Abfallform sind außerdem mehr detaillierte Kenntnisse über ihr Auslaug- und Korrosionsverhalten erforderlich als derzeit vorhanden. Dennoch lassen die bisherigen Resultate der Auslaugversuche auf eine deutlich höhere hydrolytische Beständigkeit im Vergleich zu Glas- oder Zementprodukten schließen.

Anlagen zur Herstellung von inaktiven aluminiumsilikatischen Keramiken im technischen Maßstab zum Einsatz in der konventionellen Keramikindustrie sind Stand der Technik und ausgereift. Ihre Anpassung an Alphaboxen- und Fernbe-

dienungstechnik wurde im Prinzip bereits vorgenommen, wobei aber noch viel Entwicklungsarbeit sowie eine längere Demonstration im aktiven Betrieb erforderlich sind. Daher kann der für die Keramisierung erforderliche verfahrenstechnische Aufwand noch nicht endgültig quantifiziert werden [20].

Bereits beim jetzigen frühen Entwicklungsstand führt die Keramisierung hochaktiver und langlebiger Abfälle zu qualitativ hochwertigen Abfallformen und hat das Potential, insbesondere auch in Kombination mit geeigneten Behältern zu einer weiteren erheblichen Qualitätssteigerung. Damit kann die Anwendung dieser Art von keramischer Abfallform einen wichtigen Beitrag zur langfristigen Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle leisten.

7. Anhang

7.1 Zusammenstellung und Spezifizierung von aluminiumsilikatischen keramischen Abfallprodukten

7.1 A Keramiken mit Auflöserrückständen aus der MILLI (Inst.f.Heiße Chemie,KfK)

7.1 A 1 Herkunft des Brennstoffs: KKW-Obrigheim (LWR/ UO_2 -BE, Abbrand 31.000 MWd/tHM,Kühlzeit 3,5a)

Zusammensetzung des Rückstands in Gew.%,
lt.RFA,Inst.f.Radiochemie,KfK:

UO_2	26,0	<u>spez. α-Aktivität</u> 3,9 E 9 Bq/g
PuO_2	26,2	
AmO_2	0,5	
RuO_2	22,3	
MoO_3	19,4	
ZrO_2	6,7	

Keramikprodukte

Beladung	$T_{max./t}$	Dichte ¹	offene Poros. ²	Druckf. ³
-Gew. %-	-°C/min-	-g/cm ³ -	- Vol. %-	-N/mm ² -
20	1280/30	2,7-2,9	3,5 - 4,5	75 - 85

7.1 A 2 Herkunft des Brennstoffs: KNKII-KfK (SBR-BE NY202-IA, Abbr.33.800 MWd/tHM, Kühlz 2,0a)

Zusammensetzung des Rückstands in Gew.%,
lt.RFA,Inst.f.Radiochemie,KfK:

UO_2	26,4	MoO_3	3,4	<u>spez. α-Aktivität</u> 4,8 E 9 Bq/g
PuO_2	54,5	Tc-Ox	5,7	
AmO_2	0,8	Pd	0,1	
RuO_2	1,7	Ag	1,9	
RhO_2	4,8	ZrO_2	0,7	

Keramikprodukte

Beladung	$T_{max./t}$	Dichte ¹	offene Poros. ²	Druckf. ³
-Gew. %-	-°C/min-	-g/cm ³ -	- Vol. %-	-N/mm ² -
20	1300/15	3,1 - 3,3	2,0 - 3,0	50 - 60

Bestimmt nach DIN 51 065 (1), 52 105 (2), 52 056 (3) [24,25,26]

7.1 A 3 Herkunft des Brennstoffs: KNKII-KfK(SBR-BE NY203, Abbrand 76 000 MWd/tHM, Kühlzeit 2,0a)

Zusammensetzung des Rückstands in Gew. %
lt. RFA, Inst. f. Radiochemie, KfK:

UO ₂	28,1	ZrO ₂	1,2	Se ₂ O ₃	0,1
PuO ₂	42,5	Nd ₂ O ₃	0,9	PbO	0,1
AmO ₂	1,3	CeO ₂	0,7	Fe ₂ O ₃	4,7
NpO ₂	0,1	BaO	0,4	Cr ₂ O ₃	1,4
Ru	5,5	SrO	0,1	NiO	1,1
Rh	1,6	Cs ₂ O	0,4		
Mo	5,1	Nb	0,3		
Tc	1,2	SnO ₂	0,2		
Pd	1,6	Te	0,2		
Ag	0,3	Sb ₂ O ₃	0,2		

spez. α-Aktivität 4,6 E 9 Bq/g

Keramikprodukte

Beladung -Gew. %-	T _{max.} /t -°C /min-	Dichte1 -g/cm ³ -	offene Poros.2 - Vol. %-	Druckf.3 -N/mm ² -
20	1300/10	3,1 - 3,3	2,0 - 3,0	45 - 55
30	1300/10	3,2 - 3,4	2,0 - 3,0	45 - 55
40	1300/10	3,5 - 3,6	2,0 - 3,0	45 - 55
50	1300/10	3,8 - 4,0	2,0 - 3,0	45 - 55

7.1 B Keramiken mit Aschen aus der trockenen Verbrennung brennbarer TRU-Abfälle.

Herkunft der Aschen: EUROCHEMIC/Mol, Spezifikationen bei Swennen [13]

Zusammensetzung in Gew. %,
lt. RFA, ICP, Inst. f. Radiochemie, KfK:

	EUR 1/1	EUR 3/1		EUR 1/1	EUR 3/1
PuO ₂	8,3	14,8	Na ₂ O	3,7	43,0
AmO ₂	0,4	< 0,1	K ₂ O	0,1	14,0
Al ₂ O ₃	14,2	1,0	ZnO	2,3	< 0,1
SiO ₂	27,8	1,0	MgO	1,8	< 0,1
CaO	10,3	23,0	MoO ₃ , BaO, NiO	2,0	3,0
Fe ₂ O ₃	6,6	< 0,1	Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , C, Cl-	22,7	< 0,1

spez. α-Aktivität 7,8 E 8 Bq/g 1,5 E 9 Bq/g

Keramikprodukte mit Charge EUR 3/1

Beladung -Gew.%-	T _{max.} /t -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol.%-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1280/30	2,7-2,9	3,6 - 4,0	160-170

Keramikprodukte mit Charge EUR 1/1

Beladung -Gew.%-	T _{max.} /t -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol.%-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1280/15	2,5-2,7	1,0 - 2,0	290-420
30	1280/15	2,6-2,7	3,0 - 4,0	300-410
40	1260/15	2,5-2,6	3,5 - 4,4	250-350
50	1260/15	2,2-2,4	7,5 - 9,5	75-120
60	1240/15	1,9-2,2	9,0 - 14,0	51- 90

7.1 C Keramiken mit Fällschlamm(en)(FS), ausgefällt aus TRU-elementhaltigen Abfallösungen(MAW-Naßveraschungsprozeßlösungen [NVR-], Filtrate aus der MOX-BE-Fertigung [FBF])

Die Keramisierung von Fällschlamm(en) mit TRU-Elemente-Konzentraten erfordert eine entsprechende Vorbehandlung der Ausgangslösungen. Hierbei wird diese aufkonzentriert, falls nötig denitriert und anschließend mit festem NaOH auf ph > 10 gebracht. Wichtig ist, daß der so gebildete Fällschlamm nach der Abtrennung ausgewaschen wird, um das NaNO₃ möglichst vollständig (99%) zu entfernen. Zur Herstellung von Keramiken wurden die getrockneten Fällschlamm(e) mit den Keramikbildnern homogenisiert, mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur und einem Preßdruck von 13 MPa zu zylindrischen Grünlingen geformt, anschließend getrocknet und gesintert.

7.1 C 1 Fällschlamm(e) aus MAW-Lösungen:

Herkunft der MAW-Lösungen: WAK aus der WA von UO₂-BE(KWO), Beschreibung, Zusammensetzung s. Gompper et al.[27].

Keramikprodukte mit Fällschlamm(en) aus MAW-Lösungen

Beladung Gew.%-	T _{max.} /t -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol.%-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1350/15	2,6-2,8	2,9 - 3,1	65 - 85

Phasenbestand: Korund(Al₂O₃), Spinell[(Ni,Zn,Co)(Al,Fe)₂O₄], Nephelin(NaAlSiO₄), F_{SS}-Phase(Pu,U)O₂

TRU-Auslaugrate: 1 E - 5 g/m²d in Q-Lauge, bei RT, über 6 Monate nach IAEA-Vorschlag [12]

7.1 C 2 Fällschlämme aus NVR-Lösungen

Herkunft der NVR-Lösungen: ALONA-Anlage bei EUROCHEMIC/Mol, Beschreibung, Zusammensetzung bei Swennen et al.[28]

Keramiken mit FS aus NVR-Lösungen

Beladung -Gew. %-	T _{max} /t -°C /min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol. %-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1330/15	2,8-2,9	1,1 - 4,4	253 - 273
30	1320/15	2,8-2,9	1,1 - 4,4	180 - 200
40	1310/15	2,8-2,9	1,1 - 4,4	180 - 200
50	1290/15	2,8-2,9	9,8 - 12,0	113 - 133

Phasenbestand: Korund (Al₂O₃), Spinell [(Zn)(Al,Fe)₂O₄], Glassphase

TRU-Auslaugrate: 5 E - 3 g/m²d in Q-Lauge, bei RT, über 6 Monate nach IAEA-Vorschlag [12]

7.1 C 3 Fällschlämme aus FBF-Lösungen:

Herkunft der FBF-Lösungen: Nach Alkem-Angaben simuliert, aber mit Pu-Nitratlösung dotiert

Keramikprodukte mit Fällschlämmen aus FBF-Lösungen

Beladung -Gew. %-	T _{max} ./t -°C /min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol. %-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1300/15	3,0-3,2	3,5 - 3,9	510 - 550
30	1300/15	3,2-3,3	1,9 - 2,2	370 - 405
40	1290/15	3,3-3,4	5,7 - 6,1	325 - 380
50	1290/15	3,4-3,5	9,8 - 10,5	200 - 240
60	1290/15	3,7-3,8	9,8 - 10,5	165 - 205

Phasenbestand: Korund (Al₂O₃), Mullit(Al₆Si₂O₁₃), nicht näher identifizierte Fe-haltige Phase, F₅₅-Phase (PuO₂)

TRU-Auslaugrate: 5 E - 3 g/m²d in Q-Lauge, bei RT, über 6 Monate nach IAEA-Vorschlag [12]

7.1 D Keramiken mit TRU-Abfallgemisch(FKS,Asche,FS aus NVR-,FS aus FBF - Lösungen):

Herkunft des TRU-Abfallgemischs: Mischung der unter 7.1. A - C beschriebenen Abfälle im Verhältnis 1:1:1:1

Keramikprodukte mit TRU-Abfallgemisch

Beladung -Gew. %-	T _{max.} /t -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol. %-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1300/15	2,4-2,6	2,0 - 3,0	77 - 95
40	1290/15	2,5-2,6	3,5 - 4,4	83 - 100
60	1290/15	2,5-2,6	3,5 - 4,4	60 - 70

Phasenbestand: Korund(Al₂O₃), Plagioklas(Ca,Na-AlSilikat), F₅₅-Phase(Pu,U)O₂, Chevkinitt(SE,Ca,Na,Fe,Ni,Cr,Ti-Silikat), RuO₂, Spinell([Zn,Ni,Mg][Al,Fe,Cr]₂O₄,

TRU-Auslaugrate: 1 E-3 g/m²d in Q-Lauge, bei RT, über 6 Monate nach IAEA-Vorschlag [12]

7.1 E Keramiken mit simuliertem hoch- und alphaaktivem Mischabfall aus WA und BEF von SBR-BE.

Abfallströme im Mischabfall: Aufkommen/tSM

* Asche aus der trockenen Verbrennung (HDB-Charge 1-7-88)	55,0 kg
FS,ausgewaschen, aus FBF.- und NVR-Lösungen(Oxide)	24,6 kg
* FS,ausgewaschen, aus MAW-Lösungen(Oxide)	2,0 kg
* Auflöserrückstand (inkl.CaO)	13,3 kg
* HAWC-Oxide nach Denitrieren	50,1 kg

nach Gompper et al.[3]

Berechnete chemische Zusammensetzung des Mischabfalls nach Angaben von Gompper et al.[3].

Komponente	Gew. %	Komponente	Gew. %
TRU-Oxide	12,1	Fe ₂ O ₃	8,4
SE-Oxide	9,7		
Na ₂ O	3,0	Al ₂ O ₃	12,1
Alkalioxide	4,5	SiO ₂	16,7
CaO	7,3		
Erdalkali-Oxide	7,3	Rest	18,1

In der Praxis können diese Werte erheblichen Schwankungen unterworfen sein, weil die Zusammensetzung der einzelnen Abfallströme über eine weite Bandbreite variieren kann; in besonderem Maße trifft dies für die Aschen zu, die im Mischabfall die stärkste Komponente stellen.

Keramikprodukte mit simuliertem Mischabfall

Beladung -Gew. %-	$T_{max.}/t$ -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol. %-	Druckf. ³ -N/mm ² -
50	1250/10	2,6 - 2,8	5,0 - 7,0	60 - 100

Phasenbestand: Korund (Al₂O₃), Spinell ([Zn,Ni,Mg][Al,Fe,Cr]₂O₄), Plagioklas (Ca,Na-AlSilikat), Hibonit (Ca-Aluminat), Chevkinitt (SE,Ca,Na,Fe,Ni,Cr,Ti-Silikat), RuO₂, Sodalith (Na/SE-AlSilikat mit SO₄/MoO₄), Rutil (TiO₂), Pseudobrookit (Fe₂TiO₅), Zirkonolith (CaZrTi₂O₇), Cerianit (CeO₂), Glasphase

Auslaug-, Korrosionsrate: 0,1-0,9 g/m²d in dest.H₂O bei T = 100°C (Soxhlett-Test, 14 Tage)

7.1 F Keramiken mit simuliertem HAWC-Kalzinat

Um experimentell belegte Aussagen über die prinzipielle Möglichkeit der Keramisierung von HAW zu erhalten wurde an Hand einer Versuchsreihe mit simuliertem HAWC-Kalzinat und dem Matrixmaterial KAB 78 Keramiken hergestellt und charakterisiert.

Herkunft der HAWC-Kalzinats: Nach PWA-Angaben simuliert

Keramikprodukte mit simuliertem HAWC-Kalzinat

Beladung -Gew. %-	$T_{max.}/t$ -°C/min-	Dichte ¹ -g/cm ³ -	offene Poros. ² - Vol. %-	Druckf. ³ -N/mm ² -
20	1320/10	2,6 - 2,8	5,0 - 7,0	60 - 100
40	1290/10	2,5 - 2,9	6,3 - 7,8	60 - 100

Phasenbestand: Korund (Al₂O₃), Hibonit ([Ca,Sr]Al₁₂O₁₉), Sodalith (SE₂Al₄Si₂O₁₂MoO₄), Cerianit (CeO₂), Nephelin (NaAlSiO₄), Pollucit (CsAlSi₂O₆)

Auslaug-, Korrosionsrate: 0,9 g/m²d in dest.H₂O bei T = 100°C (Soxhlett-Test, 14 Tage)

7.2 Zusammenstellung der angewendeten Untersuchungsmethoden

7.2 A Untersuchungsmethoden für aktive Keramiken

7.2 A 1 Röntgendiffraktometrie(XRD)

XRD-Untersuchungen wurden an allen aktiven Keramiken durchgeführt mit dem Ziel, den Phasenbestand und den kristallinen Zustand der Keramiken zu bestimmen. Dies erfolgte mit Hilfe des abgeschirmten Röntgendiffraktometers Siemens "Kristalloflex" bei der Hauptabteilung Versuchstechnik/Heiße Zellen des KfK an pulverisierten, in Araldit eingebetteten, anpolierten Proben. Bei allen Aufnahmen wurde $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei einer Generatorleistung von 1200 W verwendet in Verbindung mit einer Detektorspannung von 880 V und einer Goniometergeschwindigkeit von $0,5^\circ/\text{Minute}$.

Für XRD-Untersuchungen an den bestrahlten Pu(238)-Keramiken wurde eine Präparationstechnik angewendet, die es erlaubte das sonst nur für inaktive Proben bestimmte, aber höher empfindliche und höher auflösende Diffraktometer SIEMENS D 500 einzusetzen. Hierzu wurde von der Probe eine planparallele Scheibe ($D = 10 \text{ mm}$, $h = 0,5 \text{ mm}$) geschnitten, überpoliert, mit Vaseline im Probenhalter fixiert, mit einer Klarsichtfolie abgedeckt und nach Bestätigung der Kontaminationsfreiheit auf der Außenseite in das Röntgengerät eingesetzt und mit $0,1^\circ/\text{Minute}$, wie unter 7.2 B 1 beschrieben, aufgenommen. Diese Messungen wurden im Abstand von jeweils sechs Monaten wiederholt über einen Zeitraum von drei Jahren (s. Abschnitt 4.4).

Mikroskopie(Licht-,Rasterelektronen-)

Für licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden in Araldit eingebettete, anpolierte Schnittflächen der Keramikproben verwendet. Als Lichtmikroskop stand das für Fernbedienung umgerüstete abgeschirmte Auflichtmikroskop Typ MM 5 RT (LEITZ) zur Verfügung. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit dem abgeschirmten Elektronenmikroskop 500X (PHILIPS) mit angeschlossenem EDX-Mikroanalysenteil ausgeführt.

Differentialthermoanalyse(DTA)

Ein in eine Handschuhbox eingebautes DTA-Gerät Typ 404 (NETZSCH) wurde verwendet für thermoanalytische Untersuchungen (z.B Gasfreisetzung während der Aufheizphase oder Energiespeicherung) an TRU-Keramiken. Jeweils 100 mg Probenmaterial wurden gegen 100 mg Korund als Referenzmaterial gemessen. Mit einer SiO_2 -Probe wurde jeweils die Temperatureichung (Übergang Tief-Hochquarz bei $T = 573^\circ\text{C}$) überprüft

7.2 B Untersuchungsmethoden für inaktive Keramiken

Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD-Untersuchungen an inaktiven Keramiken, beladen mit simuliertem Mischabfallkonzentrat oder HAWC-Kalzinat wurden mit dem Röntgendiffraktometer Siemens D 500 an pulverisierten Proben durchgeführt. Bei allen Aufnahmen wurde CuK α -Strahlung mit einer Generatorleistung von 1600 W verwendet in Verbindung mit einer Goniometergeschwindigkeit von 0,5°/Minute und einer Detektorspannung von 1,2 kV und dem Auswertungsprogramm Diffrac 500 (Siemens). Die Phasenidentifizierung gestaltet sich deshalb schwierig, weil in jedem Diffraktogramm 35 bis zu 55 Linien auftreten, denen das Phasenidentifizierungsprogramm bis zu 60 verschiedene, größtenteils unrealistische Phasen zuordnet. Durch zusätzliche Anwendung von licht- und elektronenmikroskopischen Methoden war eine hinreichend sichere Bestimmung des Phasenbestands möglich.

Mikroskopie(Licht-,Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)).

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an eingebetteten (Araldit) anpolierten Keramiken durchgeführt. Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurde ein Lichtmikroskop Orthoplan (LEITZ) mit angeschlossener halbautomatischer Bildanalyse Typ ASM 68 (LEITZ) eingesetzt. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Gerät Typ SEM 505, (PHILIPS) mit angeschlossenen EDX-Analysenteil (EDAX) ausgeführt.

Die TEM-Untersuchungen an den Mischabfall-Keramiken wurden im Rahmen eines Auftrags im Institut für Mineralogie der TH-Darmstadt durchgeführt. Hierzu wurden von den Proben Dünnschliffe von etwa 30 μ m Dicke angefertigt und ein Anteil von 2-3 mm Abmessung herausgeschnitten, in einer Ionenätzenanlage durch Bombardement mit Ar-Ionen, die mit etwa 6 kV beschleunigt wurden über ca. 30 Stunden gedünnt. Die TEM-Untersuchungen wurden mit der TEM-Apparatur CM 12, Fa. Philips mit 120 kV Beschleunigungsspannung, mit einem Goniometer mit Kippwinkel bis 60° und einem Auflösungsvermögen von 0.34 nm ausgeführt. Für die EDX-Analysen wurde der Analysenzusatz EDAX 9900 verwendet und das Auswertungsprogramm "Superquant" für dünne Proben. Alle Angaben bei den Analysen sind in Atom% gemacht. Sauerstoff kann nicht gemessen werden. TEM-Präparations- und Untersuchungsmethoden sind ausführlich bei Fieger [29] beschrieben.

Differentialthermoanalyse (DTA)

Für thermoanalytische Untersuchungen (z.B Gasfreisetzung während der Aufheizphase) an Keramiken wurde ein DTA-Gerät Typ 304 (NETZSCH) verwendet, welches auch simultan über die Massenänderung der Probe informiert. Jeweils 10 mg Probenmaterial wurden gegen 10 mg Korund als Referenzmaterial gemessen. Mit einer SiO₂-Probe wurde jeweils die Temperatureichung (Übergang Tief-Hochquarz bei T = 573°C) überprüft.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Pentinghaus, H.
Process Chemistry of HLLW-Vitrification in a Liquid Fed Ceramic Melter, Proceedings of the American Nuclear Society International Meeting, Niagara Falls, NY, USA Sept. 14-18, 1986 edited by J.M.Pope et al., p. 1166-1173
- [2] Kelm, M., Pentinghaus H., Oser, B.
Chemische Vorgänge bei der Verglasung von HAWC, 7. Statusbericht des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung des Kernforschungszentrums Karlsruhe, 1988, p. 367-391 KfK 4476
- [3] Gompper, K. et al.
Ein fortgeschrittenes Behandlungskonzept für Abfälle aus den Brennstoffkreisläufen von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brütern KfK 4900, 1991
- [4] Hennike, H.W.,
Zum Begriff Keramik und zur Einteilung von keramischen Werkstoffen, Ber. Dtsche. Keram. Ges. 44, (1967), 209-211
- [5] Ringwood, A.E. et al.,
SYNROC, in Radioactive Waste Forms for the Future, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Berlin 10-13 October 1988 Ed. Lutze, W., Ewing R., North Holland, 1988, 235 - 328,
- [6] Boatner, L.A. and Sales, B.C.,
Monazite, in Radioactive Waste Forms for the Future, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Berlin 10-13 October 1988 Ed. Lutze, W., Ewing R., North Holland, 1988, 495 - 564
- [7] Riege, U. et al.,
Evaluation of Ceramic Materials as a Matrix for Solidification of TRU-Wastes, International Symposium on the Management of Alpha-Contaminated Wastes, Vienna 2-6 June 1981, IAEA-SM-246/21
- [8] Salmang, H. und Scholze, H.,
Keramik, Teil 1, Allgemeine Grundlagen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, 201-205
- [9] Fullham, H.T.,
Use of Ceramic Materials in Waste-Package Systems PNL-report 3447, 1980
- [10] Okada, K. et al.
Characterization of the Spinell Phase, formed in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence, J. Am. Ceram. Soc., 69, C-251 - C-253, 1986

- [11] Anseau, M.R. et al.
The Separation of the Sintering Mechanisms for Clay Based Ceramics, Trans.J.Br.Ceram.Soc.,80,142-146, 1981
- [12] Hesse, E.D.,
Leach testing of immobilized radioactive waste solids.
A proposal for a standard method, At.Energy Rev.9,195,1971
- [13] Swennen, R.,
Verification of measured quantities of plutonium in solid wastes, IAEA-report No ETR 291, 1976
- [14] Loida, A.,
Einbindung von hoch-, mittel- und alphaaktiven Abfällen in eine keramische Matrix, Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1988, KfK 4533, 1989, 9-11
- [15] Roth, G. et al.,
Eine neue Variante in der Sodalith-Strukturfamilie:
 $Dy_2Al_4Si_2O_{12}MoO_4$ mit dreiwertigen großen Kationen,
Zeitschrift für Kristallographie 186, 251-252, 1989,
- [16] Kahl, L. et al.,
Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Boro-silikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen, KfK 3251, 1981
- [17] Lutze, W.,
Silicate glasses; in Radioactive Wastes for the Future,
North Holland, Amsterdam, 1988,
- [18] Loida, A.,
Long-term behaviour of TRU-waste bearing ceramics,
CEC-Abschlußbericht, Brüssel, Luxemburg, 1991, EUR 13602 EN
- [19] Loida, A., Schubert, G.,
Verfestigung alphahaltiger Abfälle in keramischer Matrix,
CEC-Abschlußbericht, 1988, Brüssel, Luxemburg, EUR 11030 DE
- [20] Schubert, G. et al.,
Verfahrensentwicklung zur Verfestigung radioaktiver Abfälle in keramischer Matrix, KfK Nr.4902, 1991
- [21] Loida, A.,
Untersuchungen zur Wärmebehandlung von keramischen Grünlingen, Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1986, KfK Nr.4228, 1987, 20-22
- [22] Loida, A., Schubert, G.,
Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung alphahaltiger Abfälle in einer keramischen Matrix, CEC-Abschlußbericht, 1985, Brüssel, Luxemburg, EUR 9452DE
- [23] Loida, A. und Kahl, L.
Einbindung von hoch-, mittel und alphaaktiven Abfällen in eine keramische Matrix, Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1988, KfK Nr.4533, 1989, 9-11

- [24] DIN 51 056 Bestimmung der Rohdichte
- [25] DIN 51 065 Bestimmung des offenen Porenraums
- [26] DIN 52 105 Bestimmung der Druckfestigkeit
- [27] Gompper et al.
Abtrennung von Transuranelementen und Spaltprodukten aus mittelaktiven Abfallösungen, CEC-Abschlußbericht, 1986, Brüssel, Luxemburg, EUR 10 893,
- [28] Swennen,R. et al.
The treatment of combustible alpha waste at Eurochemic using acid digestion and a plutonium recovery process, Proceedings of the ANS-Meeting, fuel reprocessing and waste management, August 1984, Jackson, Wyoming, USA, 549-563
- [29] Fieger,U.,
Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Phasen- und Gefügeentwicklung in einer aluminiumsilikatischen Keramik zur Fixierung transuranelementhaltiger Abfälle, Dissertation TH Darmstadt, 1989, KfK 4628