(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 071 927**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **30.01.85**

(51) Int. Cl.⁴ : **G 21 F 9/16**

(21) Anmeldenummer : **82106944.0**

(22) Anmeldetag : **31.07.82**

(54) **Verfahren zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen.**

(30) Priorität : **07.08.81 DE 3131276**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **16.02.83 Patentblatt 83/07**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **30.01.85 Patentblatt 85/05**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **DE FR GB**

(56) Entgegenhaltungen :
GB-A- 2 048 555
US-A- 3 213 031
US-A- 3 249 551
US-A- 4 312 774

(73) Patentinhaber : **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Postfach 1913
D-5170 Jülich (DE)

(72) Erfinder : **Thiele, Dietrich, Dr.**
Zum Rott 3
D-5162 Niederzier-Hambach (DE)

EP 0 071 927 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen in einer Glasmatrix, bei dem eine mit dem aktiven Material angereicherte Glasschmelze unter Abkühlung zum Erstarren gebracht wird.

Glas gilt als chemisch und thermisch weitgehend resistentes Material und die Verfahren zur Verglasung hochradioaktiver Abfälle aus Wiederaufbereitungsanlagen (für Kernbrennstoff) weisen weltweit einen hohen Entwicklungsstand auf. Die Spaltproduktlösungen werden aufkonzentriert, mit Glasbildnern oder Glasfritte vermengt, getrocknet, calciniert und chargenweise oder in kontinuierlichem Betrieb in Öfen zu Glas verschmolzen und in Endlagerbehälter abgefüllt. Diese werden zur Vermeidung von Rissen und Spannungen im Glas langsam abgekühlt und schließlich zur Endlagerstelle gebracht.

Bei der Wahl der Glaszusammensetzung ist man gezwungen, einen gewissen Kompromiß einzugehen, da hochresistente Gläser, die bis zu 80 % SiO_2 enthalten, Temperaturen von 1 300 bis 1 600 °C zum Erschmelzen erfordern. Bei diesen hohen Temperaturen würden erhebliche Anteile des radioaktiven Materials verflüchtigt werden. Die tatsächlich eingesetzten Gläser enthalten daher einen geringeren SiO_2 Anteil neben Oxiden von Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, B, Ti und dergleichen aus der Glastechnik bekannten Zusätzen. Solche Gläser erweisen sich nun als nicht absolut auslaugungsbeständig, insbesondere wenn man sie den derzeit für Auslaugungsprüfungen vorgesehenen Bedingungen unterwirft. So zeigt spalt — produkthaltiges Borsilikatglas nach einer 500-stündigen Einwirkung von Carnallitlauge bei 200 °C und 100 at bereits dicke gelartige Krusten aus korrodiertem Glas.

Als auslaugungsbeständigere Einschlußmassen wurden daher bereits aluminiumoxidhaltige Gläser oder keramische Massen untersucht, wie sie in dem zusammenfassenden Bericht von G. Sachse und H. Rosenberger in « Kernenergie » 10 (1967) Seiten 205-210 angegeben werden. Dabei werden als besonders auslaugungsbeständige Glassysteme u. a. Glasurschmelzen auf der Basis von Al_2O_3, CaO, Na_2O, B_2O_3 und SiO_2 genannt. Solche aluminiumhaltigen Borsilikatgläser benötigen zum Erschmelzen Temperaturen um oder über 1 500 °C, die für die Spaltproduktverfestigung unerwünscht hoch sind.

Ferner besteht bei Gläsern eine erhebliche Tendenz zu spontanen Kristallisationen, die physikalische und chemische Veränderungen hervorrufen, die sich erheblich auf die mechanische Zerstörbarkeit, Auslaugungsresistenz und Wärmeleitfähigkeit sowie andere Eigenschaften auswirken können. Man hat daher bereits versucht, solche Gläser durch gesteuerte Kristallisationen in Glaskeramiken mit noch verbesserten Eigenschaften umzuwandeln (A. Dé u. a. in « Atomwirtschaft » 1975, Seiten 359-360). Für eine solche Glaskeramikbildung muß die bereits bei hoher Temperatur erschmolzene Glasmasse einer bis zu 24stündigen kontrollierten Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes ausgesetzt werden. Im größeren Maßstabe haben sich solche Techniken als nur schwierig durchführbar und wenig befriedigend erwiesen.

Aus diesem Grunde wurde in Schweden das sogenannte Asea-Verfahren zur Spaltproduktverfestigung entwickelt, nach dem calcinierte Spaltprodukte mit Aluminiumoxid vermengt und unter einem Preßdruck von mehreren 1 000 atm bei etwa 800-900 °C zu einem Monolithen verfestigt werden, der in Carnallitlauge beständig sein soll. Eine solche Monolithbildung unter außerordentlich hohen Drucken scheint kaum als Standardverfahren für die Verfestigung von radioaktiven Abfällen geeignet zu sein.

Das heißt, zur Erzielung einer möglichst guten Auslaugbeständigkeit von glass- oder keramikartigen spaltprodukthaltigen Massen werden entweder sehr aufwendige oder nicht völlig erprobte Techniken benötigt oder relativ hohe Schmelztemperaturen angewandt, so daß Aktivitätsverluste zu befürchten sind. Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines neuen Verfahrens zur Verfestigung radioaktiver Abfälle, das sich weitgehend bereits erprobter Techniken bedient und ohne übermäßigen Aufwand durchführbar ist, starke Verdampfungsverluste vermeidet und zu einer Verfestigungsform mit verbesserten Eigenschaften führt.

Das zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art ist dadurch gekennzeichnet, daß die maximal 1 200 °C heiße Glasschmelze mit dem aktiven Abfall innerhalb des Endlagerbehälters vor ihrer Abkühlung zumindest längs ihrer Oberfläche mit festem viskositätssteigernden Oxid bis zu einer wenigstens teilweisen Auflösung desselben in Kontakt gebracht wird.

Zu geeigneten Oxiden gehören Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid, wobei ungesintertes Aluminiumoxid bevorzugt wird.

Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Aluminiumoxid von spaltprodukthaltiger Glasschmelze in gewisser Menge resorbiert werden kann, die dabei zähflüssiger wird und bei Abkühlung unter Bildung eines resistenten Materials erstarrt. Verwendet man zweckmäßigerweise ungesintertes Aluminiumoxid, so ergeben sich brauchbare Lösungsgeschwindigkeiten des Oxids in der Glasschmelze.

Geht man dagegen zur Erzeugung ähnlicher aluminium-oxidhaltiger Massen von einer Mischung der Bestandteile aus, die dann erhitzt und zum Schmelzen gebracht wird, so werden erheblich höhere Temperaturen benötigt, die zu beträchtlichen Verdampfungsverlusten und zu starker Ofenkorrosion führen würden. Ferner ist das Schäumen solcher Schmelzen nur schwer zu

beherrschen und führt zu blasendurchsetzten festen Massen, deren Auslaugungsbeständigkeit vermindert sein dürfte.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren läßt man vorzugsweise die mit bis zu 30 % Spaltprodukten angereicherte Schmelze in den Endlagerbehälter einlaufen, der zur Erzeugung einer einheitlichen, insbesondere Al_2O_3-gesättigten Masse mit kugeligem, faserförmigen oder schwammartigem ungesinterten Aluminiumoxid gefüllt ist. Die (durch entsprechende Auswahl von Temperatur oder Zusammensetzung) ausreichend dünnflüssige Schmelze füllt rasch die angebotenen Hohlräume, bevor der Auflösungsprozeß unter Viskositätsanstieg einsetzt. Je nach Temperatur und Lösevermögen des jeweiligen Glases und gewünschter Qualitätsverbesserung wird das Aluminiumoxid mehr oder minder angelöst oder auch ganz aufgelöst.

Ausgehend davon, daß die Glasblöcke während des Lagerns intakt bleiben, kann statt des homogenen Schutzes auch nur ein Außenschutz vorgesehen werden, indem der Endlagerbehälter mit einer Aluminiumoxidwand (z. B. kompakt oder in Form einer Fasermatte aus Aluminiumoxid) oder einer Beschichtung durch Auftragen oder Flammspritzen versehen wird, durch deren Auflösung der Glasblock eine korrosionsbeständige Außenhaut erhält.

Die Glasschmelze kann z. B. (ohne Spaltprodukte gerechnet) etwa 50-70 % SiO_2 und etwa 10 bis 30 % B_2O_3 sowie 6-12 % Na_2O und 1-6 % Li_2O und gegebenenfalls Zusätze wie CaO, CuO, TiO_2, ZnO und/oder BaO enthalten (wobei die angegebenen Prozente Gewichtsprozente bedeuten). Über Beispiele für spezielle Zusammensetzungen wurde anlässlich des GDCh-Seminars « Über Chemie und Verfahrenstechnik bei der Verfestigung flüssiger hochradioaktiver Abfälle » in Jülich vom 1. bis 5. Juni 1981 berichtet.

Besonders zweckmäßig ist eine Zusammensetzung der Glasschmelze aus 40-60 % SiO_2, 15-25 % B_2O_3, 10-18 % CaO, 6-15 % Na_2O und 0-5 % Li_2O.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die bislang angewandte Glasschmelztechnologie unverändert beibehalten werden kann und Produkte gebildet werden, die neben einer hohen Auslaugresistenz eine bessere Wärmeleitfähigkeit besitzen, wobei außerdem eine Entmischung der Glaskomponenten oder Seigerung durch die höhere Viskosität und Anwesenheit von Aluminiumoxidpartikeln stark eingeschränkt ist.

Gemäß einer Abwandlung der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise kann man auch Oxidpartikeln, Glasfritte und Waste gemeinsam in den heißen Endlagerbehälter dosiert einbringen oder gemeinsam in diesem erhitzen.

Zweckmäßig ist eine vollständige Auflösung des Oxids in der Schmelze, insbesondere in einer zur Al_2O_3 — Sättigung des Glases führenden Menge, sofern die dafür erforderlichen Temperaturen und Zeiten angemessen sind.

Für die Herstellung homogener Massen eignen sich besonders relativ lockere poröse Kugeln mit mindestens 2 mm Durchmesser, die von entsprechend dünnflüssiger heißer Schmelze getränkt werden, die so rasch die Gesamtmasse der Kugelschüttung durchdringen muß, daß keine vorzeitige Viskositätssteigerung auftritt. Die Zähigkeit der Schmelze und die Hohlraumgröße sowie die Kontakttemperatur müssen daher im Hinblick auf die Erzielung eines möglichst einheitlichen Körpers bei möglichst niedriger Temperatur (zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten) aufeinander abgestimmt werden. Zweckmäßigerweise können schmelzfördernde Mittel wie insbesondere bis zu 5 % Lithiumoxid in der Glasmasse enthalten sein.

Man kann in die Glasschmelze auch dünne Al_2O_3 — Stäbe und/oder — Rohre in entsprechender Verteilung einbringen.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Beispielen erläutert :

Beispiel 1

Eine 20 mm hohe Schüttung von Aluminiumoxidkügelchen von etwa 2 mm Ø (19 ml) wurde bei 1 100-1 200 °C mit 25 ml einer 20 % Waste (gerechnet als Oxid) enthaltenden Glasschmelze aus ungefähr 47 % SiO_2, 25 % B_2O_3, 6,3 % Na_2O, 1,3 % Li_2O und 19 % CaO der gleichen Temperatur überschüttet, die sich rasch und gleichmäßig in der Kugelschüttung verteilte. Nach 24-stündigem Aufenthalt dieser Masse bei 1 100-1 200 °C wurde die Masse langsam abgekühlt.

Als Ergebnis wurde ein kompakter Block aus verfärbtem Glas mit teilweise darin gelösten Kügelchen erhalten.

Dieser Block wurde 500 Stunden lang der Einwirkung von Carnallitlauge bei 200 °C und 100 at ausgesetzt. Der aus der Carnallitlauge entnommene Block zeigte danach lediglich eine matte Oberfläche, aber keinerlei Krustenbildung.

Beispiel 2

Mit einer 20 % Waste enthaltenden Glasschmelze der Zusammensetzung : 50 % SiO_2, 22,5 % B_2O_3, 10 % Na_2O, 2,5 % Li_2O und 15 % CaO wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ein aluminiumoxidhaltiger kompakter Block erhalten, der ein analoges Verhalten in Carnallitlauge zeigte.

Ansprüche

1. Verfahren zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen in einer Glasmatrix, bei dem eine mit dem aktiven Material angereicherte Glasschmelze unter Abkühlung zum Erstarren gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die maximal 1 200 °C heiße dünnflüssige Glasschmelze mit dem aktiven Abfall innerhalb des Endlagerbehälters vor ihrer Abkühlung zumindest längs ihrer Oberfläche mit festem viskositätssteigernden Oxid bis zu einer wenigstens

teilweisen Auflösung desselben in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxid Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere ungesintertes Aluminiumoxid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid längs der Behälterwand vorgesehen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in kugeliges, faserförmiges oder schwammartiges ungesintertes Aluminiumoxid eingebracht wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kugelige, faserförmige oder schwammartige Aluminiumoxid wenigstens in einer der Sättigung entsprechenden den Konzentration verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Hohlräume zwischen den Aluminiumoxidteilchen, deren Dichte, die Zähigkeit der heißen, dünnflüssigen Schmelze und die Kontakttemperatur im Hinblick auf die Erzielung eines einheitlichen Körpers bei möglichst niedriger Temperatur aufeinander abgestimmt werden.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Glasmasse ein schmelzfördernder Zusatz, insbesondere Lithiumoxid, hinzugefügt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4-7, dadurch gekennzeichnet, daß ein homogener Glasblock gebildet wird.

Claims

1. Process for solidifying radioactive wastes in a glass matrix, wherein a glass melt enriched with the active material is brought to solidification while cooling, characterised in that the highly liquid glass melt with the active waste, having a maximum temperature of 1 200 °C, is, before it is cooled, brought into contact within the final storage container at least along the surface of said melt with solid viscosity-increasing oxide to the point of an at least partial dissolution of said oxide.

2. Process according to claim 1, characterised in that as the oxide there is used aluminium oxide or zirconium oxide, especially non-sintered aluminium oxide.

3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that the oxide is arranged along the wall of the container.

4. Process according to claim 2, characterised in that the melt is introduced into spherical, fibrous or spongy non-sintered aluminium oxide.

5. Process according to claims 3 and 4, characterised in that the spherical, fibrous or spongy aluminium oxide is used at least in a concentration corresponding to saturation.

6. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the size of the spaces between the aluminium oxide particles, the density thereof, the viscosity of the hot thinly liquid melt and the contact temperature are adjusted to one another with a view to obtaining a uniform body at as low a temperature as possible.

7. Process according to one of the preceding claims, characterised in that a melting-promoting additive, especially lithium oxide, is added to the glass material.

8. Process according to claim 1 or claims 4-7, characterised in that a homogeneous glass block is formed.

Revendications

1. Procédé de solidification de déchets radioactifs dans une matrice vitreuse, dans lequel on fait solidifier par refroidissement une masse vitreuse fondue enrichie en le matériau actif, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre la masse vitreuse fondue très fluide, avec le déchet radioactif, et chauffée au maximum à 1 200 °C dans le récipient de stockage définitif, avant son refroidissement, en contact au moins le long de sa surface, avec des oxydes solides augmentant la viscosité, jusqu'à dissolution au moins partielle de ceux-ci.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme oxyde de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de zirconium, notamment de l'oxyde d'aluminium qui n'est pas fritté.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à prévoir l'oxyde le long de la paroi du récipient.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire la masse fondue dans de l'oxyde d'aluminium non fritté en billes, sous forme de fibres ou spongieux.

5. Procédé suivant les revendications 3 et 4, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser l'oxyde d'aluminium en billes, sous forme de fibres ou spongieux, en une concentration correspondant au moins à la saturation.

6. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à accorder la dimension des vides entre les particules d'oxyde d'aiuminium, leur densité, la viscosité de la masse fondue chaude très fluide, et la température de contact en vue d'obtenir un corps uniforme à une température aussi basse que possible.

7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la masse vitreuse un additif favorisant la fusion, notamment de l'oxyde de lithium.

8. Procédé suivant la revendication 1 ou les revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à former un bloc vitreux homogène.