

Arbeitsbericht NAB 08-20

**Evaluation von Methoden zur
Mineralisierung organischer
radioaktiver Materialien wie
Ionenaustauscherharze**

Mai 2008

A. Matzner

Nationale Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Hardstrasse 73
CH-5430 Wettingen
Telefon 056-437 11 11

www.nagra.ch

Arbeitsbericht NAB 08-20

**Evaluation von Methoden zur
Mineralisierung organischer
radioaktiver Materialien wie
Ionenaustauscherharze**

Mai 2008

A. Matzner

KEYWORDS

Thermal Treatment, Organics, Ion-Exchange-Resins,
Incineration, Pyrolysis, Mineralisation

**Nationale Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle**

Hardstrasse 73
CH-5430 Wettingen
Telefon 056-437 11 11

www.nagra.ch

"Copyright © 2008 by Nagra, Wettingen (Schweiz) / Alle Rechte vorbehalten.

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung der Nagra unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen und Programmen, für Mikroverfilmungen, Vervielfältigungen usw."

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die weltweit existierenden und angewendeten Verfahren zur Mineralisierung organischer Stoffe in radioaktiven Abfällen. Es wird der heutige Stand der Technik dargestellt und eine Vorabklärung eventueller Behandlungsmöglichkeiten für Ionenaustauscherharze aus Schweizer Kernkraftwerken vorgenommen.

Die Motivation (Kap. 1) der vorliegenden Studie beruht auf dem Umstand, dass sich Organika zersetzen. Es wurde daher die Frage aufgeworfen, ob organische Abfälle vor der geologischen Tiefenlagerung mineralisiert werden sollen, um ein anorganisches Abfallprodukt zu erhalten.

Der relevante Abfallstrom „Ionenaustauscherharz“ wird in Kap. 2 chemisch und radiologisch beschrieben. Die Besonderheit besteht in der hohen Aktivitätsbeladung der Harze, welche unter anderem aus der Primärkühlmittelreinigung von Schweizer KKW stammen. Die gegenwärtige Entsorgungspraxis in der Schweiz stellt Kap. 3 dar.

Um Möglichkeiten der Mineralisierung für die Ionenaustauscherharze zu erörtern, werden in Kap. 4 zunächst weltweit existierende thermische, thermochemische, chemische, physikalische und biologische Technologien für die Behandlung organischer radioaktiver Materialien identifiziert. Sowohl erprobte als auch noch in der Entwicklung befindliche Verfahren werden vorgestellt und anhand von zuvor festgelegten Schlüsselkriterien beurteilt. Abschliessend werden die Technologien zur weiteren Untersuchung eingegrenzt: Es wird festgestellt, dass die thermischen Verfahren am meisten erforscht sind und die breiteste Anwendung finden. Sie bieten den Vorteil der im Vergleich mit anderen Behandlungsverfahren zuverlässigsten Mineralisierung organischer Bestandteile, weshalb sich das Augenmerk vor allem auf diese Prozesse richtet.

Besuche von Anlagen und bei Entwicklern von thermischen Behandlungsverfahren werden in Kap. 5 dokumentiert. Sie haben zum Ergebnis, dass

- das Plasma-Verfahren technisch zwar geeignet wäre, die stark kontaminierten Ionenaustauscherharze zu behandeln, die Ausführung des ZWILAG deren Behandlung aus strahlenschutz- und wartungstechnischer Sicht jedoch nicht zulässt,
- das Verbrennungsverfahren zwar am besten erforscht ist, aber für die hoch mit Aktivität beladenen Schweizer Harze ungeeignet ist (Gründe: grosse Abgasströme, welche infolge des Temperaturniveaus um 1000°C hoch mit flüchtigen Nukliden beladen sind, hoher Abgasreinigungsaufwand, Kontamination der Prozesskette, problematische Wartung) und
- die Pyrolyse grundsätzlich eine geeignete Methode darstellt, um höher radioaktive organische Materialien zu mineralisieren, da endotherm/indirekt beheizt (Reaktionsraum kompakter, höher automatisierbar und einfacher wartbar), anaerob (geringerer Abgasreinigungsaufwand) und geringeres Temperaturniveau (weniger flüchtige Nuklide, geringerer Instandhaltungsaufwand infolge Korrosion).

Die Betrachtungen zeigen, dass die Pyrolyse Ionenaustauscherharze zuverlässig mineralisieren kann, den Stand der Technik darstellt und daher das Verfahren der Wahl ist, vergl. Kap. 6.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Inhaltsverzeichnis.....	II
Tabellenverzeichnis.....	IV
Figurenverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Problem und Ziel.....	1
1.1 Vorgehen.....	1
2 Abfallstrom Ionenaustauscherharz.....	2
2.1 Radiologische Eigenschaften.....	2
2.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften.....	3
3 Gegenwärtige Situation in der Schweiz.....	4
3.1 Plasma-Anlage ZWILAG.....	4
4 Evaluation von Verfahren und Techniken zur Behandlung radioaktiver organischer Materialien.....	6
4.1 Identifizierung existierender Verfahren.....	6
4.2 Schlüsselkriterien für die Verfahrensbeurteilung.....	8
4.3 Behandlungsverfahren.....	9
4.3.1 Verbrennung.....	9
4.3.2 Pyrolyse.....	11
4.3.3 Plasma-Verfahren.....	13
4.3.4 Andere thermische Verfahren.....	14
4.3.4.1 Mikrowellenbehandlung.....	14
4.3.4.2 Verglasen/ Verbrennen in einer Glasschmelze.....	14
4.3.5 Thermochemische Verfahren.....	15
4.3.5.1 Barix-Verfahren.....	15
4.3.5.2 Thermochemische Behandlung.....	15
4.3.5.3 Oxidation in einer Salzsäure.....	16
4.3.6 Chemische Verfahren.....	16
4.3.6.1 Nasse Verbrennung/ Auflösen in heisser Säure.....	16
4.3.6.2 Nassoxidationsverfahren.....	17
4.3.6.3 Oxidation mit superkritischem Wasser.....	17

4.3.7	Physikalische Verfahren	18
4.3.8	Biologische Verfahren	18
4.4	Eingrenzung der Verfahren und weiteres Vorgehen.....	19
5	Untersuchung ausgewählter Anlagen und Prozesse	21
5.1	Verbrennungsanlage CENTRACO (Frankreich).....	21
5.2	Verbrennungsanlage ARC Seibersdorf (Österreich)	22
5.2.1	Behandlung italienischer Harze	23
5.3	Pyrolyseanlage THOR (USA)	25
5.3.1	Prozessschema	25
5.3.2	Abfallbehandlung in der Studsvik Processing Facility	27
5.3.3	Behandelbarkeit Schweizer Ionenaustauscherharze	29
5.4	NUKEM-Pyrolyseprozess (Deutschland).....	29
5.4.1	Prozessschema	30
5.4.2	Behandelbarkeit Schweizer Ionenaustauscherharze	32
5.5	Weitere Kontakte	32
6	Ergebnis	33
6.1	Empfehlung	34
6.2	Ausblick.....	35
Anhang A	36
Referenzverzeichnis		37

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Radiologische Eigenschaften Ionenaustauscherharz (Rohabfall), KKB (2005).....	2
Tab. 2:	Radiologische Annahmebedingungen Plasma-Anlage ZWILAG, KKB (2005).....	5
Tab. 3	Verfügbare Behandlungsmethoden und ihre Eignung für die Behandlung organischer Materialien/ Materialkombinationen (IAEA 2006 und IAEA 2004)	6
Tab. 4	Eigenschaften und Status ausgewählter Behandlungsverfahren (IAEA 2006 und IAEA 2004)	7
Tab. 5	Anlagen für die Verbrennung radioaktiver organischer Abfälle (IAEA 2006 und IAEA 2002, Nukem 2007a, Belgoprocess 2008)	10
Tab. 6	Anlagen für die Pyrolyse radioaktiver organischer Abfälle (IAEA 2006)	13
Tab. 7	Behandlungsverfahren vs. Schlüsselkriterien	19
Tab. 8	Radiologische Annahmebedingungen CENTRACO (Nagra 2008b)	21
Tab. 9	Radiologische Annahmebedingungen bzw. -richtlinien der THOR Anlage (THOR WAG-01).....	27
Tab. A.1	Vergleich der radiologischen Annahmebedingungen der einzelnen Abfallbehandlungsanlagen/ -verfahren mit den Eigenschaften der Ionenaustauscherharze aus Schweizer Kernkraftwerken, siehe KKB (2005) und Nagra (2008a).....	36

Figurenverzeichnis

Fig. 1	Prozessschema eines Verbrennungssystems.....	9
Fig. 2	Prozessschema eines Pyrolysesystems mit Dampfrefomierung	12
Fig. 3	THOR-Wirbelbettpyrolyse mit Dampfrefomierung, Nagra (2008d).....	25
Fig. 4	Zweistufiges THOR-Verfahren der Studsvik Processing Facility in Erwin, Tennessee, Nagra (2008d)	26
Fig. 5	Strahlenschutz der THOR-Anlage in Erwin, Tennessee (Nagra 2008d).....	28
Fig. 6	Prozessdiagramm der Nukem-Pyrolyse (Nukem 2007b)	30

Abkürzungsverzeichnis

AGNEB	Arbeitsgruppe des Bundes für die nukleare Entsorgung
AGR	Abgasreinigungsanlage
ARC	Austrian Research Centers
CENTRACO	Centre nucléaire de traitement et de conditionnement
CRR	Carbon Reduction Reformer
DL	Dosisleistung
DMR	Denitration and Mineralisation Reformer
FBSR	Fluidized Bed Steam Reformer
HEPA	High Efficiency Particulate Airfilter
HIC	High Integrity Container
HLW	High Level Waste
HSK	Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen
IAEA	International Atomic Energy Agency
ILW	Intermediate Level Waste
k.A.	keine Angabe
KKB	Kernkraftwerk Beznau
KKG	Kernkraftwerk Gösgen
KKL	Kernkraftwerk Leibstadt
KKM	Kernkraftwerk Mühleberg
KKW	Kernkraftwerk
KNS	Kommission für nukleare Sicherheit
KSA	Eidgenössische Kommission für die Sicherheit von Kernanlagen
LLW	Low Level Waste
NES	Nuclear Engineering Seibersdorf
NETEC	Nuclear Engineering and Technology Institute, Korea
PVC	Polyvinylchlorid
SOCODEI	Société pour le conditionnement des déchets et des effluents industriels
SPF	Studsvik Processing Facility, Erwin TN
THOR	Thermal organic reduction
V+S	Verbrennungs- und Schmelzanlage (Plasma Anlage) am ZWILAG
ZWILAG	Zentrales Zwischenlager Würenlingen

1 Problem und Ziel

Wenn sich organische Verbindungen zersetzen, entstehen verschiedene Abbauprodukte und Gase. Es wurde daher die Frage aufgeworfen, ob organische Abfälle vor der geologischen Tiefenlagerung mineralisiert werden sollen, um ein anorganisches Abfallprodukt zu erhalten.

Um Möglichkeiten der thermischen Behandlung radioaktiver Abfälle zu erörtern, wurde eine weltweite Studie durchgeführt, um Verfahren zu identifizieren und im Hinblick auf die Möglichkeit der Behandlung der Schweizer Abfallströme (insbesondere hochbeladene Ionenaustauscherharze aus der KKW-Primärkühlmittelreinigung) zu untersuchen und zu bewerten. Hierbei richtet sich das Augenmerk in erster Linie auf Prozesse, die sich bereits in grosstechnischer Anwendung befinden. Daneben werden aber auch Verfahren vorgestellt, die heute noch in der Entwicklungsphase sind.

Das Ziel dieser Studie ist es, herauszufinden,

- welche Technologien momentan weltweit existieren, um organische Inhaltsstoffe in radioaktiven Abfällen zuverlässig zu mineralisieren,
- wie der Status prinzipiell geeigneter Methoden ist (erforscht, erprobt, angewendet),
- welche Vorteile diese Prozesse bieten, welche Erfahrungen gemacht wurden, welche Limitierungen bestehen und
- ob diese Technologien – sowohl aus technischer als auch aus ökonomischer Sicht – auf spezielle Schweizer Abfallströme anwendbar wären.

1.1 Vorgehen

Die Studie erfolgte in mehreren Schritten, welche im vorliegenden Bericht dokumentiert sind:

- Schritt 1: Beschreibung des relevanten Abfallstroms „Ionenaustauscherharz“,
- Schritt 2: Erläuterung der gegenwärtigen Situation in der Schweiz,
- Schritt 3: Weltweite Evaluation von Technologien (Anlagen), Festlegung von Schlüsselkriterien und Eingrenzung näher zu untersuchender Verfahren,
- Schritt 4: Untersuchung ausgewählter Prozesse (in Verbindung mit Besuchen bei Anlagenbetreibern und Prozessentwicklern) und Abklärung von Behandlungsmöglichkeiten sowie
- Schritt 5: Auswertung des Stands der Technik, Empfehlung und Ausblick.

2 Abfallstrom Ionenaustauscherharz

Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen gebrauchte Ionenaustauscherharze aus Schweizer KKW¹, welche in der Plasma-Anlage des ZWILAG (siehe Kap. 3.1) aufgrund ihrer radiologischen Eigenschaften nicht behandelt werden können und an die nicht zuletzt aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften besondere Anforderungen zu stellen sind.

2.1 Radiologische Eigenschaften

Die hohe Aktivitätsbelastung der betreffenden Ionenaustauscherharze bedingt hohe sicherheits- und strahlenschutztechnische Anforderungen an eine Mineralisierung. Für die Evaluation der Behandlungsmöglichkeiten wurden verschiedenen Betreibern von Behandlungsanlagen und Entwicklern von Behandlungstechnologien Informationen über den Abfallstrom Ionenaustauscherharz in Form eines „Waste Dossiers“ zur Verfügung gestellt. Es charakterisiert die in den Schweizer KKW anfallenden gebrauchten Ionenaustauscherharze (Rohabfall) insbesondere aus radiologischer Sicht, nennt aber auch Eigenschaften bezüglich Konditionierung, Gebindehülle (Geometrie) und der bis zum Jahr 2050² anfallenden Abfallmengen (vergl. Nagra, 2007 und Tab. 1).

Tab. 1: Radiologische Eigenschaften Ionenaustauscherharz (Rohabfall), KKB (2005)

	Harze (Rohabfall)	mittlere Menge	α - Aktivität [Bq/kg]		β/γ - Aktivität [Bq/kg]		DL am kond. Gebinde [mSv/h]	
			Mittel	Max	Mittel	Max	Mittel	Max
KKB (DWR)	Kugelharz	3250 l/a	3.9E+04	5.3E+05	1.4E+09	9.7E+09	25	220 (1300)
KKG (DWR)	Kugelharz	1.3 m ³ (nass) = ca. 520 kg Trockensub.	1.0E+05	3.0E+05	1.0E+10	2.0E+10	270	530
KKL (SWR)	ca. 60% Feuchte	15000 kg/a	7.7E+04	2.4E+05	6.9E+08	2.1E+09	27	
		davon 1050 kg/a (Reaktorwasser)	1.3E+06	1.6E+06	1.0E+10	1.2E+10	490	
KKM (SWR)	ca. 63% Feuchte	14500 kg/a,	4.0E+03	6.0E+04	8.0E+08	3.0E+09	5 - 65	700
		davon 1000 kg/a (Reaktorwasser)	6.0E+05	2.0E+06	1.0E+10	4.0E+10	600-800	3700

Die Konditionierung der Kugelharze erfolgt derzeit mittels Bituminierung (KKG) bzw. Einbettung in Polystyrol (KKB). Pulverharze werden zementiert (KKM, KKL). Für die eventuelle thermische Behandlung der Abfälle wird im „Waste Dossier“ bewusst keine Vorgabe gemacht, ob die Behandlung des Abfalls in konditionierter Form oder als Rohabfall erfolgen soll.

¹ DWR z.B. Reinigung Primärkühlwasserkreislauf, Brennstofflagerbeckenwasser, Vorratstanks für Borsäurewässer und Borsäurerückgewinnung etc. SWR z.B. Reinigung Reaktor- und Brennelementwasserbecken, Turbinenkondensat und Abwasser

² Siehe NTB 08-06 (noch nicht veröffentlicht): Modellhaftes Inventar für radioaktive Materialien MIRAM. Das Jahr 2050 dient als Referenzzeitpunkt, da hier alle Abfälle aus dem Kernkraftwerksbetrieb angefallen sein werden (Szenario 50 Jahre Betrieb).

2.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften

Bei den Ionenaustauscherharzen aus der Primärkühlmittelreinigung in Schweizer KKW handelt es sich um Kugel- bzw. Pulverharze. Chemisch sind beide Arten von Ionenaustauscherharzen auf organische Polymere zurückzuführen.

Infolge ihres Verhaltens während einer thermischen Behandlung sind an Ionenaustauscherharze zusätzliche verfahrenstechnische Anforderungen zu stellen:

- Polymere haben die Tendenz, bei der Verbrennung grosse Cluster zu formen, was zum einen den Ausbrand minimiert und zum anderen die Ausmauerung des Verbrennungsraums beschädigen kann. Zudem reicht der spezifische Heizwert von 2 bis 6 MJ/kg (abhängig vom Wassergehalt) für eine selbsterhaltende Verbrennung nicht aus, zusätzliche Brennstoffe oder andere brennbare Abfälle müssen in der Regel zugemischt werden, um den Verbrennungsprozess aufrecht zu erhalten (IAEA 2002).
- Weiterhin ist (verfahrensabhängig) eine komplexe und effiziente Abgasreinigung erforderlich: Ionenaustauscherharze enthalten signifikante Mengen an Schwefel und Stickstoff, welche aus dem (sauren) Abgas in Form von SO_2 , SO_3 and NO_x abzuscheiden sind. Nicht zuletzt stellt die Abscheidung flüchtiger Nuklide (Cs, Ru, H, C) einen wichtigen Punkt dar.

IAEA 2002 dokumentiert weitere allgemeine Informationen zu verschiedenen Ionenaustauscherharzen.

3 Gegenwärtige Situation in der Schweiz

In der Schweiz werden Ionenaustauscherharze derzeit nicht thermisch behandelt sondern entsprechend der gesetzlichen Forderung nach einer Verfestigung in Zement (KKM und KKL), Bitumen (KKG) oder Polystyrol (KKB) konditioniert.

Eine Studie zur Behandelbarkeit von hochbeladenen Ionenaustauscherharzen aus dem Jahr 2005 hatte zum Ergebnis, dass die in der Schweiz zurzeit praktizierten Konditionierungsverfahren die Kriterien der Richtlinie HSK-R-14 erfüllen und die Endlagerfähigkeit bescheinigt ist (KKB 2005). Die HSK stellte damals fest, dass eine thermische Behandlung der Ionenaustauscherharze und die Überführung der Asche in eine chemisch stabile Form mit anschliessender Konditionierung ohne Verwendung von organischen Materialien zurzeit nicht möglich ist und sich weder hinsichtlich behördlicher Vorgaben noch der Endlagerung aufdrängt (HSK 2006).

Aktuell ist ein Projektantrag der Kommission für nukleare Sicherheit (KNS)³ zur thermischen Behandlung organischen radioaktiven Abfällen bewilligt worden (HSK 2007). Die Argumentation stützt sich ab auf dem Vergleich mit der Deponierung von konventionellen Abfallstoffen, bei der nur ein weitaus geringerer Organikanteil erlaubt ist. Diese vorliegende Studie dient daher der Evaluation des gegenwärtigen Standes der Technik und der Vorabklärung eventueller Behandlungsmöglichkeiten für Schweizer Abfälle.

3.1 Plasma-Anlage ZWILAG

In der Plasma-Anlage (früher Verbrennungs- und Schmelzanlage, V+S-Anlage) des ZWILAG, welche seit dem Jahr 2004 in Betrieb ist, können schwach- und mittelaktive organische Abfälle thermisch behandelt werden.⁴ Die Prototypanlage wurde geplant und ausgelegt für die Behandlung eines breiten Spektrums von festen und flüssigen, metallischen, mineralischen und organischen Abfällen (gemischte KKW-Betriebsabfälle, MIF-Abfälle etc.).

Die Plasma-Anlage erreicht Durchsätze von 200 kg/h (brennbare Abfälle) bzw. 300 kg/h (schmelzbare Abfälle). Derzeit werden zwei sechswöchige Kampagnen pro Jahr gefahren; dies hat keine technischen Gründe, sondern für weitere/ längere Kampagnen sind die in der Schweiz anfallenden Abfallmengen zu gering, IAEA (2006).

Für die Verbrennung weiterer KKW-Abfälle wären ausreichende Kapazitäten vorhanden; ZWILAG könnte rein mengenmäßig alle Harze aus Schweizer Kernkraftwerken in einer weiteren Kampagne pro Jahr behandeln, Nagra (2008a).

Um eine gleichmässige Fahrweise der Anlage zu ermöglichen und ein gleichmässiges Abfallprodukt zu erhalten, sind Annahmebedingungen für die ZWILAG Plasma-Anlage formuliert worden. Definiert werden neben Materialeigenschaften (z.B. Verunreinigungen, Festigkeit etc.) und geometrischen Eigenschaften (z.B. für Fernhantierung) insbesondere auch radiologische Annahmebedingungen, vergl. Tab. 2.

³ Nachfolgeorganisation der Eidgenössische Kommission für die Sicherheit von Kernanlagen (KSA)

⁴ technische Details zum Plasma Verfahren siehe Kap. 4.3.3

Tab. 2: Radiologische Annahmebedingungen Plasma-Anlage ZWILAG, KKB (2005)

Max. Menge Harz pro Fass (200-l-Gebinde)	Max. α - Aktivität		Max. β/γ - Aktivität		Max. DL (0 m)
	[kg]	[Bq/Fass]	[Bq/kg Harz]	[Bq/Fass]	
80	1E+08	1.30E+06	8.0E+10	1.0E+09	10 (20 in Ausnahmefällen)

Radiologisch ist die Plasma-Anlage des ZWILAG darauf ausgelegt, schwach- und mittel-radioaktive Abfälle zu behandeln. Auch wenn also mengenmässig theoretisch Kapazitäten für die thermische Behandlung von Ionenaustauscherharzen bestünden, würden die Aktivitäts- und DL-Grenzwerte bei der Behandlung der Ionenaustauscherharze zumindest erreicht oder sogar überschritten (mittlere β/γ -Aktivität immer höher, maximale α -Aktivität immer höher, DL immer höher, siehe Tab. 1 in Verbindung mit Tab. 2 bzw. Anhang A).

Die Anlagentechnik selbst würde es zwar erlauben, auch höher aktive Abfälle zu behandeln, aber (Nagra 2008a):

- es wäre für eine Aufstockung der Betriebsgenehmigung bzw. für eine neue Bewilligung ein hoher Investitionsaufwand für den Strahlenschutz zu tätigen (dies ist bautechnisch aus Platzgründen zum Teil nicht mehr möglich und erfordert noch mehr, eventuell reparaturanfällige, fernhantierte Komponenten) und
- während Instandhaltungsarbeiten bedingen die um den Faktor 10 bis 100 höheren (als in den Annahmebedingungen erlaubten) Dosisleistungen des Abfalls erhöhte Personendosen für das Betriebspersonal, maximal zulässige Werte werden schneller erreicht; dies kann nicht vermieden werden, da Instandhaltungsarbeiten bei der Plasma-Anlage nicht automatisierbar sind.

Weiterhin

- wären in der Abgasreinigung mehr flüchtige Nuklide (z.B. ^{137}Cs) zurückzuhalten, was mit einem höheren Filteraufwand (Stichwort Molekularsieb⁵) und entsprechenden Investitionskosten verbunden wäre,
- würden mehr Anlagenteile stärker aktiviert (wichtig für Stilllegung und Rückbau) und
- die Realisierung der Transporte der hoch mit Aktivität beladenen Harze ist in die Überlegungen mit einzubeziehen.

Fazit: Die Plasma-Anlage ist in ihrer heutigen Form nicht für die Behandlung von höher (als in den Annahmebedingungen formulierten) beladenen Harzen ausgelegt und eine entsprechende strahlenschutztechnische Nachrüstung ist nicht möglich (KKB 2005 und Nagra 2008a). Zudem widerspricht ein dauernder Betrieb an der oberen Auslegungsgrenze dem ALARA-Prinzip⁶, HSK (2006).

⁵ Molekularsiebe haben ein starkes Adsorptionsvermögen für Gase etc., durch eine geeignete Wahl des Molekularsiebes ist es möglich, Moleküle verschiedener Größen aus einem Abgasstrom abzutrennen.

⁶ As low as reasonable achievable: Grundlegende Leitlinie des Strahlenschutzes, welche fordert, beim Umgang mit ionisierenden Strahlen die Strahlenbelastung (auch unterhalb von Grenzwerten) so gering zu halten, wie dies mit vernünftigen Mitteln machbar ist.

4 Evaluation von Verfahren und Techniken zur Behandlung radioaktiver organischer Materialien

4.1 Identifizierung existierender Verfahren

In Tab. 3 wird eine Übersicht über existierende mechanische, thermische, chemische und biologische Behandlungsverfahren für radioaktive organische Materialien gegeben und eine Bewertung bezüglich ihrer Eignung für die Behandlung von verschiedenen Abfällen/ Abfallgemischen vorgenommen.

Tab. 3 Verfügbare Behandlungsmethoden und ihre Eignung für die Behandlung organischer Materialien/ Materialkombinationen (IAEA 2006 und IAEA 2004)

“+” geeignet, “-“ nicht geeignet, “leer” unbekannt

Verfahren	Eignung für		
	Organische Feststoffe	Vermischte an-/organische Feststoffe	Gebrauchte Ionenaustauscherharze
Absorption ¹⁾	-	-	-
Advanced Oxidation ²⁾	-	-	-
Alkalische Hydrolyse ³⁾	-	-	-
Barix Verfahren			+
Biologische Behandlung ⁴⁾			+
Kompaktion ¹⁾	+	+	+
Dekontamination ¹⁾	+	+	-
Direkte chemische Oxidation ³⁾	-	-	-
Direkte Immobilisation ¹⁾	+	+	+
Destillierung ¹⁾	-	-	-
Trocknen und Verdampfen ¹⁾	-	+	+
Elektrochemische Behandlung ^{2,3)}	-	-	-
Heissverpressung ⁵⁾	+	+	+
Hochtemperatur-/ Verbrennung ⁶⁾	+	+	+
Kalzinierung ⁷⁾	-	-	-
Schmelzen ⁷⁾	-	-	-
Mikrowellen Behandlung ⁸⁾			+
Verbrennung in Glasschmelze ⁵⁾	+	+	+
Salzschmelzen-Oxidation ⁹⁾	+	+/-	+
Physikalische Konditionierung ¹⁾		+	-
Plasma ^{6,10)}	+	+	+
Pyrolyse/ Dampfreformierung ¹¹⁾	+ ¹²⁾	+ ¹²⁾	+
Oxidation mit superkritischem Wasser	+	+	+
Synroc-Verfahren ⁵⁾	+	+	-
Thermochemische Behandlung ¹³⁾	+	+	+
Verglasung ^{5,14)}	+ ¹²⁾	+ ¹²⁾	+
Nasse Verbrennung/ Auflösen in heisser Säure ¹⁵⁾	+	+/-	+ ¹⁶⁾
Nasoxidationsverfahren ¹⁷⁾			+

¹⁾ Organika werden nicht zerstört (nur immobilisiert), ²⁾ andere Flüssigkeiten, ³⁾ organische Lösungsmittel, ⁴⁾ für niedrige Substratkonzentrationen in wässrigen Lösungen geeignet, ⁵⁾ Konditionierungsmethode, ⁶⁾ komplexes Verfahren mit hohen Kapital- und Betriebskosten, ⁷⁾ nur anorganische Feststoffe/ Flüssigkeiten, ⁸⁾ breite Anwendbarkeit, hoher Durchsatz, ⁹⁾ für Mischabfälle mit hoher Organika-Konzentration, Aktivität bleibt im Salz, ¹⁰⁾ kombiniertes Verbrennen und Schmelzen (einstufig), endlagerfähiges Abfallprodukt, ¹¹⁾ komplette Organika-Oxidation, ¹²⁾ Abfallinput nur granular oder staubförmig, ¹³⁾ Rückstände von Metallpulver im Abfallprodukt, ¹⁴⁾ Beladung der Glasschmelze abhängig von Löslichkeit, kann aber auch darüber hinaus beladen werden (fungiert dann als encapsulation system, ¹⁵⁾ Vorbehandlungsmethode, Säure stellt hohe Anforderungen an Material, ¹⁶⁾ nur organische Harze, ¹⁷⁾ geringe Kapitalkosten

Aus den weiteren Betrachtungen werden diejenigen Verfahren ausgeklammert, welche in Tab. 3 in der Spalte „gebrauchte Ionenaustauscherharze“ als nicht geeignet klassifiziert sind. Weiterhin sollen diejenigen Verfahren nicht näher betrachtet werden, welche das organische Abfallinventar nur immobilisieren statt es zu inertisieren. Es verbleiben die in Tab. 4 genannten Prozesse zur weiteren Untersuchung.

Tab. 4 Eigenschaften und Status ausgewählter Behandlungsverfahren (IAEA 2006 und IAEA 2004)

^{V)} Vorbehandlungsmethode, ^{B)} Behandlungsmethode, ^{K)} Konditionierungsmethode
^{T)} thermisches, ^{P)} physikalisches, ^{C)} chemisches, ^{BI)} biologisches Verfahren

Verfahren	Abfallprodukt	Konditionierung Abfallprodukt	Sekundärabfälle	Status
Nasse Verbrennung/ Auflösen in heisser Säure ^{V,C)}	Saurer Schlamm	z.B. zementieren	aus AGR (flüchtige Stoffe)	Verwendet im Eurowatt-Prozess (D), jetzt rückgebaut; Pilotanlage Savanna River Site (US)
Barix Verfahren ^{B,T)}	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Biologische Behandlung ^{B,BI)}	anorgan. Schlamm, Biomasse	z.B. verbrennen und zementieren	Biomasse, Wasser	Pilot-Testanlage Loviisa (FIN) für Abwasserbehandlung, EDF (F), RUS, US
Hochtemperatur-/ Verbrennung ^{B,T)}	Asche	z.B. zementieren	aus AGR (flüchtige Stoffe)	Altanlagen an KKW, Neuzulassung schwierig: ARC Seibersdorf (A), Belgoproces CILVA (B), OPG (CDN), Hinkley Point B (GB), Socodei Centraco (F); NUKEM/FZK (D) mit Anlagen an Ignalina NPP (LT), Leningrad, Balakovo und Kola NPP (RUS), Bohunice BSC (SK); INER (Taiwan), Chernobyl ,South Ukraine und Chmelnetzki NPP (UA); PSI (CH), Savannah River und Waste Exp. Red., Idaho (US)
Mikrowellen Behandlung ^{B,T)}	Feststoffe	z.B. zementieren	k.A.	demonstriert an mehreren Abfällen/ k.A.
Salzschmelzen- Oxidation ^{B,C,T)}	Salz- schlacke	z.B. keramifizieren	aus AGR (flüchtige Stoffe)	Pilotanlage Lawrence Livermore National Laboratories Oak Ridge (US), South Korea
Pyrolyse/ Dampf- reformierung ^{B,T)}	Asche/ Schlacke	z.B. zementieren	aus AGR (flüchtige Stoffe)	THOR/Studsvik Erwin (US), NUKEM (D): für TBP/ Nachweis für Harze erbracht, IRIS (F), Belgoproces (B)
Oxidation mit su- perkrit. Wasser ^{B,C)}	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Thermochemische Behandlung ^{B,T,C)}	Asche mit Feststoffen	z.B. zementieren	k.A.	demonstriert an mehreren Abfällen; Mobile Testanlage (CZ)
Nassoxidations- verfahren ^{B,C)}	anorgan. Schlamm	z.B. zementieren	aus AGR (flüchtige Stoffe)	Pilotanlage (GB/EC), Pilotanlage (US), Mobile Testanlage (US), BNFL Ontario Hydro (CND), JGC Corp. (J), Indien
Heissverpressung ^{K,P)}	Monolith	nicht erforderlich	k.A.	KKW Philippsburg (D)
Verbrennung in Glasschmelze ^{K,T)}	Monolith	nicht erforderlich	k.A.	k.A.
Plasma ^{K,T)}	Glas- monolith	nicht erforder- lich, Verglasung im Ofen	aus AGR (flüchtige Stoffe)	ZWILAG (CH), ähnliches System in J, KAERI (Korea), PLUTON Moskau (RUS)
Verglasen ^{K,C,T)}	Glas- monolith	nicht erforderlich	aus AGR (flüchtige Stoffe)	RADON und TORCH (RUS), WTP Hanford (US), Ulchin NPP (Korea), Saluggia (I), SK, F

AGR – Abgasreinigung, k.A. – keine Angabe

Die in Tab. 4 dargestellten Prozesse werden unterschieden in Vorbehandlungs-, Behandlungs- und Konditionierungsmethoden. Bei den Vorbehandlungs- und Behandlungsmethoden entstehen Abfallprodukte, die eine Weiterbehandlung bzw. nachgängige Konditionierung (z.B. Einbinden in eine Zementmatrix) erfordern. Bei Konditionierungsverfahren ist das Abfallprodukt ohne weitere Behandlung direkt endlagerfähig.

Sekundärabfälle entstehen – neben den Betriebsabfällen – im Allgemeinen aus der Abgasreinigung.

4.2 Schlüsselkriterien für die Verfahrensbeurteilung

Tab. 4 gibt einen Überblick über die Bandbreite der Verfahren, welche für die Behandlung radioaktiver Ionenaustauscherharze entwickelt worden sind. Einige der Verfahren befinden sich zwar noch in der Erprobung und werden noch nicht grosstechnisch angewendet, sind aber aufgrund ihres Potentials vielversprechend. Daher werden im nächsten Kapitel alle in Tab. 4 genannten Verfahren kurz vorgestellt und beurteilt im Hinblick auf technische und nicht-technische Faktoren, den Verfahrensstatus, allgemeine Vor- und Nachteile/ Limitierungen und folgende Schlüsselkriterien (vergl. IAEA 2006 und IAEA 2004):

- die Vielfalt der zugelassenen Abfälle (Behandelbarkeit von hoch mit Aktivität beladenen Ionenaustauscherharzen),
- die erforderlichen chemischen (Gehalt An-/Organika), physikalischen (fest, flüssig), maximalen radiologischen (Aktivitäten, Dosisleistungen) und minimalen thermischen Abfalleigenschaften (Heizwert, Schmelzpunkt) sowie das Erfordernis einer Abfallvorbehandlung (Sortieren, Trocknen, Zerkleinern),
- die Komplexität der Anlagen- und Verfahrenstechnik (Handhabbarkeit, Robustheit bzw. Anfälligkeiten, Temperaturen und Drücke/ Energieaufwand, Durchsatz, Kontamination der Prozesskette), Personalintensivität und Automatisierungsgrad, Wartbarkeit und Wartungsaufwand,
- die physikalischen/ chemischen/ radiologischen Eigenschaften des Abfallproduktes (Stabilität, spezifische Aktivität bzw. Dekontaminationsfaktor⁷, Volumenreduktionsfaktor und Inertisierungsgrad/ Ausbrand, Homogenität, Reduktion freier Oberflächen, Erfordernis einer Nachbehandlung und/ oder Konditionierung),
- der Abgasreinigungsaufwand (Abgasmenge und -volumen, Abgasinhalte wie NO_x, SO₂, Dioxine, Furane, HCl und flüchtige Nuklide),
- die Sekundärabfälle und eine eventuelle Sekundärabfallbehandlung,
- nicht technische, ökonomische und ökologische Kriterien (Kosten, Kapazitäten, Genehmigungen, Sicherheits- und Störfallbetrachtungen) sowie
- der aktuelle Status (erprobt, erforscht).

⁷ Für den Fall einer Aufkonzentrierung der Aktivität im Abfallprodukt ist bei der Volumenreduktion zu beachten, dass dies eine Neueinstufung des Abfallprodukts in eine höhere Abfallkategorie erfordern kann.

4.3 Behandlungsverfahren

Aus Tab. 4 wurde anhand der Anzahl der Referenzanlagen bereits deutlich, dass die klassische Verbrennung und die Pyrolyse die zentralen Verfahren für die (thermische) Behandlung von organischen radioaktiven Abfällen darstellen. Neben diesen beiden weit verbreiteten und anderen thermischen Verfahren existieren jedoch auch biologische, physikalische, chemische und kombinierte Behandlungsmethoden, welche hier ebenfalls kurz vorgestellt werden sollen, um die spätere Eingrenzung und Auswahl geeigneter Verfahren nachvollziehbar zu gestalten.

4.3.1 Verbrennung

Die Eigenschaft „Brennbarkeit“ organischer Materialien macht die Verbrennung⁸ zur idealen Methode, um Organika im einem Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1500°C zuverlässig zu zerstören, denn der Heizwert des Rohabfalls reicht für eine selbsterhaltende Reaktion in der Regel aus (sonst Zufeuerung möglich). Die wesentlichen Prozessgrößen der Verbrennung sind die Reaktionstemperatur, die Sauerstoffkonzentration der Verbrennungsluft und die Verweilzeit des Abfalls im Verbrennungsraum, IAEA (2006).

Verbrennungsanlagen zeichnen sich durch eine grosse Anlagenperipherie insbesondere im Bereich der Abgasreinigung aus, denn durch die Verbrennungs- und Nachverbrennungsführung können z.B. Schwefel- und Phosphorsäure, Chloride⁹ und radioaktive Emissionen nur bedingt unterdrückt werden.

Verbrennungsprozesse eignen sich für alle organischen Abfälle, gleichzeitig werden auch anorganische und Metallanteile toleriert, solange sie dem Prozess nicht zuviel Wärme entziehen. Die folgende Abbildung zeigt den vereinfachten Ablauf des klassischen Verbrennungsverfahrens.

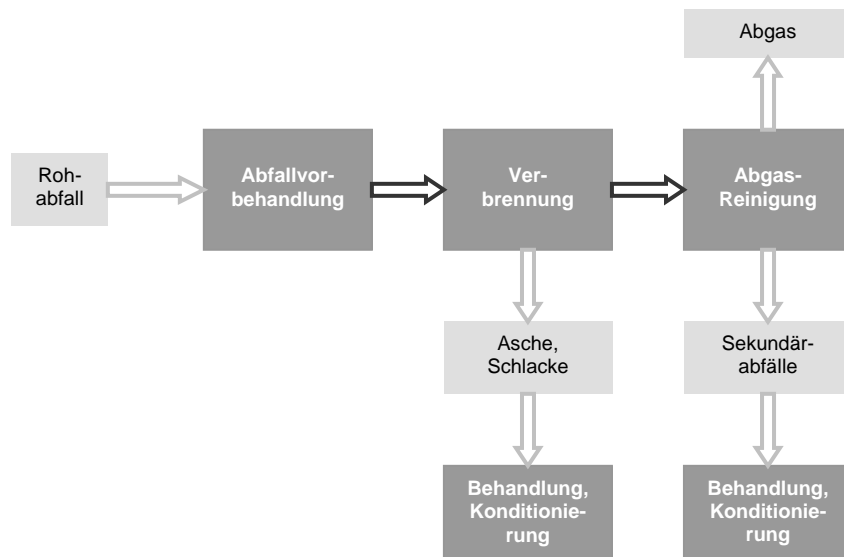


Fig. 1 Prozessschema eines Verbrennungssystems

⁸ Englisch: “incineration”, bzw. “high temperature incineration (HTI)” oder auch “combustion”

⁹ Aus PVC und anderen chlorierten Verbindungen

Tab. 5 Anlagen für die Verbrennung radioaktiver organischer Abfälle (IAEA 2006 und IAEA 2002, Nukem 2007a, Belgoprocess 2008)

Status: „i.B.“ in Betrieb, „n.n.“ noch nicht in Betrieb, „n.i.B.“ nicht mehr in Betrieb, „leer“ keine Angabe, „grau unterlegt“ = besucht

Anmerkungen Abfall: „LLW“ niedrigaktiv, „S“ solid/ fest „L“ liquid/ flüssig, „G“ gemischt

Anlage	Inbetriebnahme	Kapazität (kg/h)			Anmerkungen	Status
		fest	flüssig	total		
ARC Seibersdorf (A)	1983	40			Harze, andere LLW	i.B.
CILVA, Belgoprocess (B)	1995	80	50		Harze, andere LLW (S,L)	i.B.
Evence Coppee Incinerator, Belgoprocess (B)	1994				vorgetrockn. Harze (LLW), andere brennbare Stoffe	
PSI Würenlingen (CH)	1974			25		n.i.B.
OPG Western Waste Management Facility (CND)	2002	80 (2 t/d)	45 l/h		kontinuierlicher Betrieb, sauerstoffarme Atmosphäre	i.B.
NUKEM/ FZK (D)	1976-88	> 50	> 10			
NUKEM Siemens (D)	1994			150	B γ	i.B.
FZ Jülich (D)					Harze, Forschungsanlage	
ENRESA El Cabril (ES)	1992			50	LLW	i.B.
Socodei Centraco (F)	1999	230	125		LLW (S: 2000 t/a, L: 1100 t/a)	i.B.
IRIS, Valduc (F)	1996			7	S, α	
Cadarache (F)	1988			20		
Melox (F)	1994			20	S, α	
Grenoble (F)	90er			20		
Technical Research Center (FIN)					Harze, einstufige Pilotanlage (Wirbelbett)	
Hinkley Point B (GB)	70er				am KKW	i.B.
BARC, Kalpakkam (Indien)	90er	50	-	-	Organika (S), ohne Chlor und Schwefel	i.B.
Nanora NPP (Indien)					LLW (S)	
PNC, Tokai-Mura (J)	1991	50			Harze, katalytische Verbrennung	i.B.
NUKEM 20 facilities (J)						i.B.
NUKEM/ Ignalina NPP (LT)	2009	100	40		S, L (komb.), $\beta\gamma$	i.B.
RADON (RUS)	1982	100	20 l/h			i.B.
NUKEM/ Leningrad NPP (RUS)	2007	50	10		S, L, $\beta\gamma$	i.B.
NUKEM/ Balakovo NPP (RUS)	2002	60	10		S, L, $\beta\gamma$	i.B.
NUKEM/ Kola NPP (RUS)	1996	35			B γ	i.B.
Studsvik (S)	1977	150				i.B.
NUKEM/ Bohunice BSC (SK)	2000/01	50	10		LLW	i.B.
NUKEM/ INER (Taiwan)	1989			100	B γ	i.B.
Zaporizhzhhe NPP (UA)	1993	40	20 l/h			i.B.
NUKEM/ Chernobyl NPP (UA)	2008	50	10		S, L, $\beta\gamma$	n.n.
NUKEM/ South Ukraine NPP (UA)	1997	50	10		S, L, $\beta\gamma$	i.B.
NUKEM/ Chmelnetzki NPP (UA)	1996	50	10		S, L, $\beta\gamma$	i.B.
Consolidated Incineration Facility, Savannah River (US)	1997	400	450 l/h		LLW (G), Lösungsmittel	i.B.
Duratek Oak Ridge (US)	1989			800	2 Anlagen LLW (S, L)	i.B.
Waste Exp. Red. Facility incinerator, Oak Ridge (US)					LLW (G), Drehrohrofen	
TOSCA Incin., Oak Ridge (US)	1991			700		
Waste Experimental Reduction Facility incinerator, Idaho (US)					LLW (S)	
Rocky Flats plant (DOE), (US)					zweistufige Wirbelbetanlage	

Die Vorteile der Verbrennung (bei hohen Temperaturen) bestehen in der im Vergleich zu allen anderen Verfahren höchsten Volumenreduktion, der Verbrennungsrückstand (gesinterte Asche) ist chemisch und mechanisch stabil, der Durchsatz im kontinuierlichen Betrieb ist hoch, das Verfahren ist erprobt und wird verbreitet grosstechnisch angewendet, vergl. Tab. 5.

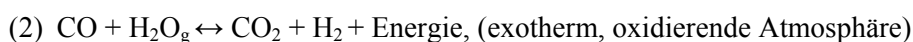
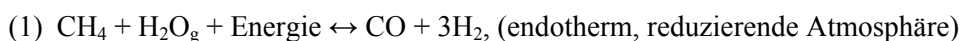
Vor der Verbrennung der Abfälle ist es jedoch erforderlich, die Abfallzusammensetzung genau zu kennen und gegebenenfalls entsprechend anzupassen, damit die Verbrennungsführung gleichmässig erfolgt und ein gleichmässiger Ausbrand gewährleistet werden kann. Nachteilig kann sich erweisen, dass die Aktivität des Rohabfalls entsprechend der Volumenreduktion im Abfallprodukt aufkonzentriert wird. Aus der Abgasreinigung entstehen Sekundärabfälle. Mit dem Abgas können flüchtige Nuklide (^3H , ^{14}C , ^{129}I) ausgetragen werden.

Tab. 5 gibt einen Überblick über die derzeit betriebenen Verbrennungsanlagen für radioaktive Abfälle. Auch einige stillgelegte und noch nicht in Betrieb genommene Anlagen sind mit aufgenommen.

Die Mehrheit der genannten Anlagen ist ausgewiesen für die Behandlung niedrigaktiver Abfälle (LLW). Die Behandlung höher aktiver Abfälle wird dadurch erschwert, dass durch die Anlagengrösse (Anlagenperipherie, Abgasreinigung) die Gefahr der Verschleppung von Kontamination entlang der Prozesskette entsprechend hoch ist. Sofern eine Verbrennung höher aktiver Materialien vorgesehen ist, erfolgt diese daher vorzugsweise vermisch mit einem niedriger aktiven Abfallstrom. Erfahrungen haben jedoch gezeigt, dass sich im Fall der Mitverbrennung von Ionenaustauscherharzen dies auf den Ausbrand enthaltener Harze negativ auswirkt, da die Mischabfälle der Verbrennungsluft schneller den Sauerstoff entziehen können als die Harze; zudem können Ascheschichten die Harze einkapseln und eine vollständige Mineralisierung verhindern (IAEA 2002).

4.3.2 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist eine endotherme Behandlungsmethode, bei der organische Materialien bei niedrigen Prozesstemperaturen um 700°C (indirekte Beheizung) unter Sauerstoffabschluss bzw. in einer sauerstoffarmen Atmosphäre thermisch gespalten werden (1. Stufe). Durch die anaeroben Verhältnisse wird die Oxidation verhindert, es entstehen kohlenstoffreiche Verbindungen (C_xH_y), welche anschliessend z.B. in einer Dampfreformierungsstufe (2. Stufe) entfernt bzw. in ein energiereiches Synthese-/ Pyrolysegas (H_2) überführt werden können:



Die Intention bei der Anwendung dieses Verfahrens auf radioaktive Abfälle besteht darin, dass angenommen werden kann, dass Organika meistens selbst nicht radioaktiv sind, sondern durch anorganische Radionuklide verunreinigt sind. Die Pyrolyse (1. Stufe) ist in der Lage, die organischen Abfallanteile zu verflüchtigen und sie so von den anorganischen Abfallanteilen abzutrennen. Die Aktivität verbleibt hauptsächlich im anorganischen (Kohlenstoff-) Rückstand¹⁰. Die Realisierung der Pyrolyse als Fließbett- oder Wirbelbettreaktor ermöglicht eine gleichmässige Temperaturverteilung und erhöht den Durchmischungsgrad und damit die Effizienz des Verfahrens, IAEA (2006), Nukem (2007b) und Belgoprocess (2008).

¹⁰ Elementarer Kohlenstoff (z.B. Graphit, kristalline Struktur) ist eine inerte Substanz, die im Wasser, in verdünnten Säuren und Basen sowie in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Fig. 2 zeigt ein Prozessschema der Pyrolyse mit Dampfreformierung, wie es in der amerikanischen THOR-Anlage von Studsvik in Erwin, Tennessee angewandt wird.

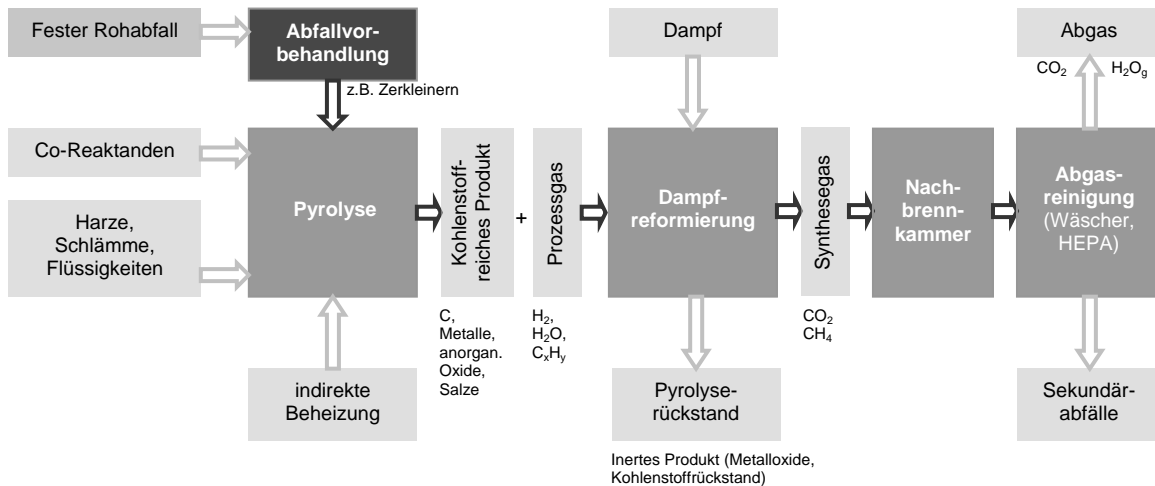


Fig. 2 Prozessschema eines Pyrolysesystems mit Dampfreformierung

Das Verfahren eignet sich für die thermische Behandlung von schwach- und mittelaktiven, festen und flüssigen Abfällen mit hohem Wasser- und Organikanteil (beispielsweise Öle, Lösungsmittel, Schlämme, Kunststoffe, Gummi, Zellulose, Filtermaterialien oder Harze). Für die Behandlung von mittelaktiven Abfällen stellt die Pyrolyse die bevorzugte Behandlungsmethode dar, da diese Anlagen insbesondere durch den abgeschlossenen Verbrennungsraum (indirekte Beheizung) und die im Gegensatz zur konventionellen Abgasreinigung kleinere Anlagenperipherie (geringe Abgasmengen durch fehlende Verbrennungsluft), höhere Aktivitäten und Dosisleitungen vertragen können¹¹.

Weitere Vorteile bestehen in der ebenfalls hohen Volumenreduktion, in der hohen Aktivitätsrückhaltung (> 99%) im Pyrolyserückstand, in den geringen Abgasmengen, im geringen Gehalt des Abgases an flüchtigen Nukliden (durch geringeres Temperaturniveau wird Ru zurückgehalten), NO_x etc. und der entsprechend kleiner wie bei der konventionellen Verbrennung zu dimensionierenden Abgasreinigungsanlagen. Zudem sind hohe Durchsätze möglich, das Verfahren ist erprobt und wird grosstechnisch angewendet (z.B. THOR Studsvik, USA).

Vor der Verbrennung der Abfälle ist es jedoch erforderlich, die Abfälle auf eine Mindestkorngrösse < 5 cm¹² zu zerkleinern um die Wärmeübertragung zu verbessern und somit einen gleichmässigen Ausbrand zu gewährleisten. Nachteilig kann sich erweisen, dass die Aktivität des Rohabfalls entsprechend der Volumenreduktion im Abfallprodukt aufkonzentriert wird. Zudem entstehen Sekundärabfälle aus der Abgasreinigung, hier sind auch die flüchtigen Nuklide ³H, ¹³C und ¹²⁹I abzuscheiden.

Tab. 6 nennt einige Pyrolyseanlagen zur Behandlung radioaktiver organischer Abfälle.

¹¹ z.B. THOR (USA): 2E+12 Bq/m³ total, >1 Sv/h

¹² Vergl. IAEA 2006, S. 34

Tab. 6 Anlagen für die Pyrolyse radioaktiver organischer Abfälle (IAEA 2006)

Status: „i.B.“ in Betrieb, „n.n.“ noch nicht in Betrieb, „leer“ unbekannt,
 „grau unterlegt“ = besucht

Anlage	Inbetriebnahme	Kapazität (kg/h)			Anmerkungen	Status
		fest	flüss.	total		
THOR Studsvik (US)	1999	Ja	Ja	ca. 100 ^{*)}	Mit Dampfreformierung max. $\alpha\beta\gamma = 2E12 \text{ Bq/m}^3$ max. DL (0m) > 1 Sv/h	i.B.
Studsvik (S)	geplant				Fass-Pyrolyse	n.n.
IRIS, Valduc (F)	1996	7	-	7	Drehrohrofen, 2 Stufen max. $\beta\gamma = 4E10 \text{ Bq/m}^3$ max. $\alpha = 4E07 \text{ Bq/m}^3$	k.A.
Belgoprocess (B)	1999	k.A.	k.A.	k.A.	Drehrohrofen, Wirbelbett max. $\alpha = 1E09 \text{ Bq/m}^3$ (ILW)	k.A.
Nukem (D), geliefert nach Mol (B), NGK (J), SGN La Hague (F)	1998 - 1999	Ja	Ja	15 - 50	max. $\alpha\beta\gamma = 4E12 \text{ Bq/m}^3$	k.A.

^{*)} Berechnet aus $1000 \text{ m}^3/\text{a}$ und Zugrundelegung einer Dichte (nass) von ca. 1 kg/dm^3

4.3.3 Plasma-Verfahren

Mit dem Plasma-Verfahren können (feste, flüssige, organische, mineralische und metallische) Abfälle in einem Prozessschritt verbrannt und geschmolzen werden. Eine Abfallvorbehandlung ist nicht erforderlich. Es entsteht ein festes, volumenreduziertes, schlackeartiges, chemisch resistentes und auslaugsicheres sowie über lange Zeiten beständiges Abfallprodukt.

Das Verfahren nutzt die Energie eines elektrischen Lichtbogens. Als Arbeitsmedium dient ein Gasmisch aus inerten Gasen (N_2 , Ar, He), einem Oxidationsmittel (O_2 , Luft) und einem Reduktionsmittel (H_2). Der Gasstrom am Plasmabrenner (100 kW bis einige MW) erreicht Temperaturen von 5000°C und mehr. Das Verfahren ist sehr effizient, da die Energie sehr konzentriert in ein kleines Abfallvolumen eingebracht wird (Abfalltemperaturen im Bereich von 1200°C bis 1500°C).

An die Abgasreinigung sind hohe Anforderungen zu stellen, da die Konzentrationen von Radionukliden und NO_x im Abgasstrom durch das hohe Temperaturniveau erhöht sind. Es fallen Sekundärabfälle an.

Das Verfahren ist nicht zuletzt aufgrund des hohen Energieaufwandes kostenintensiv. Die Ausmauerung des Ofens muss den sehr hohen Temperaturen und aggressiven chemischen Verbindungen (z.B. Chlor) standhalten, IAEA (2002) und IAEA (2006).

Die Erfahrungen mit dem Plasma-Verfahren sind noch immer begrenzt. Das ZWILAG betreibt seit 2004 eine Prototypanlage (vergl. Kap. 3.1). Zentraler Bestandteil der weitestgehend automatisierten und im Batchbetrieb betriebenen Anlage ist ein sich um seine vertikale Achse drehender Drehherd, welche die Abfälle unter einem pendelnden Brenner hindurchführt. Die erschmolzene Schlacke wird durch Reduzierung der Drehzahl über eine mittige Bodenöffnung abgossen. Organische Materialien werden verflüchtigt und in der Nachbrennkammer verbrannt, das Abgas durchläuft eine komplexe Abgasreinigung.

4.3.4 Andere thermische Verfahren

4.3.4.1 Mikrowellenbehandlung

Das Behandlungsverfahren nutzt die Energie von Mikrowellen, um organische Verbindungen in Abfällen (z.B. Kunststoffe, Harze oder Schlämme) zu zerstören. Die elektromagnetischen Wellen regen im Abfall enthaltene dipolare Wassermoleküle an, diese erwärmen sich und übertragen die Wärme auf benachbarte Bereiche, welche sich nicht direkt durch Mikrowellen anregen lassen. Es werden hohe Temperaturen erreicht, bei denen sich Organika zersetzen; zurück bleibt ein anorganischer fester Rückstand, IAEA (2004).

Die Erhöhung der Abfallfeuchte durch Zugabe von Dampf und die vorgängige Zerkleinerung des Abfalls zur Verbesserung der Wärmeübertragung erhöhen den Wirkungsgrad des Verfahrens.

Die Mikrowellenbehandlung ist ein einfaches, mobil oder ortsfest, kontinuierlich oder im Batchbetrieb realisierbares Verfahren, mit dem hohe Durchsätze erreicht werden können. Das Abfallprodukt erfordert jedoch eine nachgängige Konditionierung und die entstehenden Abgase sind zu behandeln. Auf radioaktive Abfälle wurde das Verfahren noch nicht angewendet.

4.3.4.2 Verglasen/ Verbrennen in einer Glasschmelze

Beim Verglasen werden (getrocknete, aufgemahlene und homogen vermischte oder flüssige) Abfälle bei ca. 1100 bis 3000°C durch Überführung in eine glasartige Form immobilisiert. Diese Art der Konditionierung ist zum einen möglich durch die direkte Einbindung löslicher Elemente in die Glasmatrix (Si, B, P) und kann andererseits – für in Glas unlösliche Verbindungen – durch Einkapselung erfolgen (Sulfate, Chloride, Edelmetalle, Oxide), IAEA (2006).

Das Verfahren wurde ursprünglich für hochaktive Abfälle entwickelt, wird heute aber auch auf schwach- und mittelaktive Abfälle angewendet. Es wurde in vielen Ländern intensiv erforscht und kommt für die Verglasung von Harzen z.B. in Frankreich (Framatome¹³) zum Einsatz.

Die Abfälle werden zusammen mit glasbildenden Materialien kalziniert und geschmolzen, dabei kann der Prozess einstufig (Kalzinieren und Schmelzen gemeinsam) oder zweistufig (Kalzinieren und Schmelzen in getrennten Stufen) realisiert werden. In der Abgasreinigung werden Radionuklide und chemische Verunreinigungen abgetrennt; es entstehen Sekundärabfälle.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen in der kompletten Zerstörung der organischen Abfallinhalte, in einer hohen Volumenreduktion (5/1 und grösser), in einem hohen möglichen Durchsatz und in der grossen Bandbreite von Abfällen, auf die es angewendet werden kann. Als Nachteil erweisen sich in jedem Fall die für die komplexe Technologie hohen Investitionskosten und die durch den hohen Energieaufwand hohen Betriebskosten.

Das Verbrennen von Abfällen in einer Glasschmelze (englisch: Molten Glass Incineration) ist mit dem Konditionierungsverfahren „Verglasen“ verwandt. Hierbei wird zerkleinerter, niedrigaktiver Abfall in geschmolzenes Glas gegeben. Das organische Material verbrennt und lässt einen anorganischen Rückstand zurück, welcher in der Glasschmelze eingekapselt wird. Das Abfallprodukt ist aber weniger homogen als das Produkt aus der Verglasung, IAEA (2006).

¹³ Pilotanlage in Bellone (F), 1000°C bis 1100°C, 90% Cs-Rückhaltung, max. Durchsatz 25 kg/h, war 7 Jahre in Betrieb (Zeitraum unbekannt)

4.3.5 Thermochemische Verfahren

Die thermochemischen Verfahren zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie wie die rein thermischen Verfahren den Einfluss erhöhter Prozesstemperaturen auf Organika nutzen und zusätzlich wie die rein chemischen Verfahren Zusatzstoffe verwenden, die z.B. Reaktionen katalysieren oder gewünschte Reaktionsgleichgewichte begünstigen.

4.3.5.1 Barix-Verfahren

Das Barix-Verfahren wurde speziell für die Behandlung von organischen Ionenaustauscherharzen entwickelt. Es führt zur Bildung von einer wässrigen und einer organischen Fraktion sowie eines festen Rückstands. Die Aktivität des Rohabfalls wird im festen Rückstand aufkonzentriert.

Der Prozess erfolgt in zwei Stufen: Zunächst wird als Katalysator für die Depolymerisation der organischen Verbindungen Bariumhydroxid (BaOH) zugegeben. BaOH reagiert auch mit dem im Abfall enthaltenen Schwefel zu Bariumsulfat (BaSO₄), dieses wiederum ist in der Lage Radionuklide an sich zu binden. In einer inerten (sauerstofffreien) Atmosphäre wird der Abfall anschliessend auf 135°C aufgeheizt, das im Abfall enthaltene Wasser verdampft.

In der zweiten Stufe wird die Temperatur auf 400°C erhöht, die Polymerbindungen der Harze werden aufgebrochen, die organischen Verbindungen verflüchtigen sich und werden in einer Kondensationsstufe aufgefangen. BaOH bildet mit Metallen Hydroxide und reagiert mit ¹⁴C zu Bariumcarbonat (BaCO₃); sowohl die Metallhydroxide als auch die Carbonate sind praktisch unlöslich und verbleiben im festen Rückstand. ³H findet sich in der wässrigen Phase, IAEA (2002).

Über den Status des Verfahrens ist nichts Genaues bekannt, es kann daher davon ausgegangen werden, dass es bis heute noch nicht zur grosstechnischen Anwendung gekommen ist.

4.3.5.2 Thermochemische Behandlung

Bei der in Russland entwickelten thermochemische Behandlung (englisch: Advanced Thermochemical Treatment) handelt es sich um einen Desorptionsprozess, bei dem die Oxidationsreaktionen durch Metallpulver katalysiert werden.

Der Abfall (vermischte Harze, Kunststoffe, Metalle, Beton und andere anorganische und insbesondere problematische Abfälle) wird z.B. mit Aluminium- oder Magnesiumpulver vermischt: Das Metallpulver reagiert mit dem im Abfall enthaltenen Wasser unter Produktion von Wasserstoffgas, welches seinerseits mit Luftsauerstoff exotherm reagiert. Die hierbei entstehende Wärme (1200°C bis 1900°C) ermöglicht wiederum, dass parallel der Verbrennungsprozess der organischen Materialien selbstständig abläuft (kein weiterer Energieeintrag von aussen erforderlich). Überschüssiges Metallpulver unterdrückt die Bildung korrosiver Gase, IAEA (2004).

Das Abfallprodukt ist eine Asche oder Schlacke, in welche mehr als 90% der Radionuklide ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co und ¹³⁷Cs eingebunden sind, IAEA (2002).

Der Vorteil dieses relativ einfachen Verfahrens besteht darin, das Organika vollständig zerstört werden. Andererseits bedingt die Wasserstoffgasproduktion besondere sicherheitstechnische Anforderungen. Zudem wurde das Verfahren noch nicht grosstechnisch angewendet.

4.3.5.3 Oxidation in einer Salzschnmelze

Bei dieser Behandlungsmethode (englisch: Molten Salt Oxidation) handelt es sich ebenfalls um einen chemothermischen Desorptionsprozess. Der Abfall wird dabei in ein Salzbad eingebracht; in einem Temperaturbereich zwischen 500°C und 950°C werden die organischen Abfallbestandteile oxidiert. Das Abfallprodukt ist ein Salzurückstand, in den die anorganischen Reaktionsprodukte und die Radionuklide eingebunden sind (IAEA 2006, IAEA 2004 und IAEA 2002).

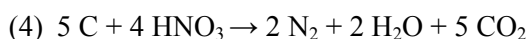
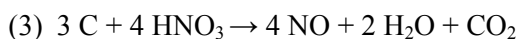
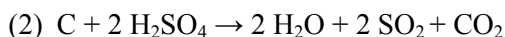
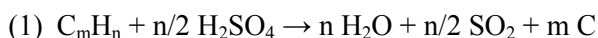
Vorteilhaft sind zudem die vollständige Zerstörung organischer Materialien, die geringen Prozesstemperaturen und die niedrigaktiven gasförmigen Emissionen. Noch befindet sich diese Technologie aber in der Erforschung (z.B. Oak Ridge National Laboratory, USA).

4.3.6 Chemische Verfahren

4.3.6.1 Nasse Verbrennung/ Auflösen in heisser Säure

Das auch unter dem Begriff „Acid digestion“ bekannte Abfallvorbehandlungsverfahren wurde entwickelt und erprobt durch das Amerikanische Department of Energy in Savannah River.¹⁴ Starke mineralische Säuren wie Schwefelsäure (H₂SO₄), Salpetersäure (HNO₃) oder Phosphorsäure H₃PO₄ werden benutzt, um chemotoxische und radioaktive organische Verbindungen (wie zum Beispiel Ionentauscherharze) bei 250 – 300°C durch Oxidieren zu zerstören. Dabei entstehen Gase und ein wässriger anorganischer Schlamm (vergleiche IAEA 2006, IAEA 2004 und US DOE 1999).

Im ersten Reaktionsschritt findet eine Verkohlung der organischen Bestandteile statt. Die Reaktionsprodukte werden anschliessend im Schritt (2) langsam und in Schritt (3,4) schnell oxidiert.



Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen in seiner Einfachheit, der grossen Bandbreite behandelbarer Abfälle, einer hohen möglichen Volumenreduktion (99/1) und einem hohen möglichen Dekontaminationsfaktor für α -Abfälle (105), niedrigen Prozesstemperaturen- und Prozessdrücken, einem festen Rückstand und der Recyclingfähigkeit der eingesetzten Säuren sowie einem geringen Abgasvolumen, welches wenig flüchtige Nuklide enthält.

¹⁴ Savannah River Site: Pilotanlage (40 Liter) von Westinghouse, 1997, es wurden diverse Organika behandelt, wie z.B. Pu-kontaminierte Zellulose, Latex, Neopren, PVC, Ionentauscherharze, Filtermaterialien, Plastik, etc.

Als nachteilig erweist sich, dass das Verfahren sehr langsam ist und der Abfall zuvor zerkleinert und sortiert werden muss. Zudem stellen die starken Säuren hohe Anforderungen an das Behältermaterial. Säuren, die nicht mehr rezykliert werden können, müssen aufwändig neutralisiert und immobilisiert werden (Sekundärabfälle).

Das Verfahren ist noch nicht grosstechnisch erprobt worden. In Kalpakkam, Indien steht eine weitere Versuchsanlage.

4.3.6.2 Nassoxidationsverfahren

Das Nassoxidationsverfahren (englisch: Wet Oxidation) wurde erstmals in einem englischen Forschungsprogramm demonstriert. Zum Einsatz kommen als Katalysator redoxempfindliche lösliche Eisen- oder Schwermetallsalze und als Oxidationsmittel H_2O_2 oder O_2 bzw. Luft, welche – einmal zusammengebracht – hochoxidative Hydroxylradikale bilden. Diese greifen organische Materialien an. Das Nassoxidationsverfahren läuft wie folgt ab:

- Die Abfälle (wässrige Abfallsuspensionen, z.B. Schlämme oder Harze) werden mit dem Katalysator vermischt, in Chargen von 15 - 30 kg in den Reaktor gegeben und auf ca. 100°C vorerwärmt.
- Das Oxidationsmittel wird zugegeben, es reagiert mit dem Katalysator unter Bildung von hochoxidativen Hydroxylradikalen.
- Die Hydroxylradikale initiieren eine exotherme Kettenreaktion, wenn sie mit den organischen Verbindungen in den Abfällen unter Erzeugung neuer organischer Radikale reagieren; diese organischen Radikale greifen ihrerseits organischen Verbindungen an usw.
- Dieser Prozess läuft solange selbständig weiter, bis alle Organika zu CO_2 , H_2O und anorganischen Salzen umgesetzt sind und/ oder sich die letzten Radikale rekombinieren.

Die Kontrolle des Umsetzungsgrades der Organika erfolgt über die Messung der CO_2 -Konzentration im Abgas: Enthält das Abgas < 5% CO_2 und ist die CO_2 Produktionsrate < 5 l/min, sind die Organika ausreichend umgesetzt und die Behandlung kann beendet werden.

Das Behandlungsverfahren kann bei niedrigen Temperaturen und Drücken (bei Verwendung des Oxidationsmittels H_2O_2) bzw. bei höheren Temperaturen und Drücken (sofern Sauerstoff oder Luft als Oxidationsmittel verwendet werden) durchgeführt werden.

Mit dem (anlagentechnisch einfachen) Nassoxidationsverfahren wird eine Volumenreduktion von rund 40% erreicht. Organika werden zwar nahezu vollständig zerstört, es ist aber möglich, dass organische Alkoholverbindungen zurück bleiben. Zudem ist der Prozess abhängig von den die Reaktion katalysierenden (Schwer-) Metallsalzen. Wird der Prozess bei hohen Temperaturen durchgeführt, ist das Behältermaterial besonders korrosionsbeständig auszuführen, IAEA (2004) und IAEA (2002).

4.3.6.3 Oxidation mit superkritischem Wasser

Die Abfallbehandlung mit superkritischem Wasser (englisch: Supercritical Water Oxidation) stellt eine fortgeschrittene Version des Nassoxidationsverfahrens (Kap. 4.3.6.2) dar. Das Verfahren wurde für radioaktive Abfälle in Japan und den USA erforscht.

„Superkritisches Wasser“ wird bei hohen Temperaturen und Drücken ($> 374^{\circ}\text{C}$ und $> 22\text{ MPa}$) erzeugt, es verhält sich wie eine unpolare Flüssigkeit und ist daher in der Lage, organische Stoffe zu lösen. Wird Sauerstoff hinzugegeben und die Temperatur und der Druck weiter erhöht (400°C und 25 MPa), zersetzen sich alle organischen Abfallbestandteile zu CO_2 , H_2O und unlöslichen anorganischen Verbindungen, welche aus der Lösung ausgefällt werden.

Behandelt werden können niedrigaktive, alphakontaminierte Abfälle wie Filtermaterialien, Harze, Lösungsmittel und andere chemische oder explosive Abfälle. Schwermetalle und Spaltprodukte können mit diesem Verfahren zuverlässig aus dem Abfallstrom abgetrennt werden. Schwefel- und Stickoxide werden nicht produziert. Nachteilig sind die hohen Prozess-temperaturen und -drücke, es können mineralischen Säuren gebildet werden und es fallen Sekundärabfälle an, IAEA (2004) und IAEA (2002).

4.3.7 Physikalische Verfahren

Beim Heissverpressen handelt es sich um eine kombinierte Behandlungs- und Konditionierungsmethode, für die sich eine Reihe von Abfällen eignet. Ionenaustauscherharze werden zunächst bis auf 12 – 50% Restfeuchte getrocknet, mit anderen Abfällen vermischt und erhitzt. Das Abfallgemisch wird in Metallbehälter abgefüllt und unter Hochdruck zu Pellets kompaktiert. Eine Volumenreduktion um den Faktor sechs ist erreichbar. Im Kernkraftwerk Philippsburg (D) wurde diese Konditionierungstechnik angewendet, IAEA (2002). Das Verfahren ist aber nicht kompatibel mit der Richtlinie HSK-B05 und kommt daher für Schweizer Ionenaustauscherharze nicht in Frage.

4.3.8 Biologische Verfahren

Biologische Behandlungsverfahren nutzen die Fähigkeit von Bakterien, organische Stoffe zu metabolisieren. Es gibt sowohl Bakterien, die unter aeroben bzw. sauerstoffreichen Bedingungen leben (Abbauprodukte CO_2 und Wasser), als auch Bakterien, die unter anaeroben bzw. sauerstoffarmen Bedingungen leben (Abbauprodukte CO_2 und CH_4). Zusätzlich entsteht ein organischer Schlamm aus abgestorbener Biomasse (Sekundärabfall).

Die biologischen Behandlungsverfahren werden dadurch verkompliziert, dass Bakterien zumeist substratspezifisch wirken (d.h. nur einzelne Stoffe abbauen können), bestimmte Prozessbedingungen für den optimalen Substratumsatz benötigen (pH-Wert, Temperatur, Konzentration toxischer Stoffe etc.) sowie nur niedrig konzentrierte wässrige Substratlösungen tolerieren (sonst Substratüberschusshemmung). Zu den in dieser Form behandelbaren Abfällen gehören neben Lösungsmitteln auch Ionenaustauscherharze, IAEA (2004).

Es wird festgestellt, dass sich biologische Behandlungsverfahren vorzugsweise für kleine Abfallvolumina und kontinuierliche Prozessführungen mit gleichbleibendem Abfallinput eignen. Bei der Behandlung eines neuen Abfallstroms benötigt es zunächst Zeit, bis sich der Bakterienstamm auf das neue Substrat eingestellt hat. Für Mischabfälle ist das Verfahren aufgrund der Substratspezifität der Bakterien nicht geeignet. Der Sekundärabfall aus Biomasse erfordert eine nachgängige Behandlung.

4.4 Eingrenzung der Verfahren und weiteres Vorgehen

In Kap. 4.3 wurde eine Reihe von thermischen, thermochemischen, chemischen, physikalischen und biologischen Behandlungsverfahren vorgestellt, welche in der Lage sind, organische radioaktive Abfälle bzw. die organischen Bestandteile in diesen Abfällen zu mineralisieren. Bei der Beschreibung der Verfahren wurde im Wesentlichen auf die in Kap. 4.2 genannten Schlüsselkriterien eingegangen.

Tab. 7 Behandlungsverfahren vs. Schlüsselkriterien

“+” ja, “-“ nein, “o” bedingt, “leer” unbekannt

Schlüsselkriterien	Verfahren													
	Hochtemperatur-/Verbrennung	Pyrolyse/ Dampf-reformierung	Plasma	Mikrowellen Behandlung	Verglasen	Verbrennung in Glasschmelze	Barix Verfahren	Thermochemische Behandlung	Salzschmelzen-Oxidation	Nasse Verbrennung	Nassoxidationsverfahren	Oxidation mit superkrit. Wasser	Heissverpressung	Biologische Behandlung
1. Es können feste und flüssige Abfälle behandelt werden.	+	+	+	+	+	+	o	o		+	+	+	-	-
2. Keine bestimmte chem. Zusammensetzung (An-/Organika) erforderlich	+	+	o	+	o		+	o		+	o	+	o	-
3. Abfallvorbehandlung nicht erforderlich (Sortieren, Trocknen, Zerkleinern)	o	o	o	o	-	-	+	-			o		-	-
4. Hohe DL und Aktivitäten können verarbeitet werden.	o	+	o/-		+	o/+			o	o		-		-
5. Ein min. Heizwert/ Schmelzpunkt ist nicht einzuhalten.	o	+	o	+			+			+		+		
6. Die Anlagentechnik ist einfach und robust, an Materialien sind keine besonderen Anforderungen zu stellen.	o	o	-	o	-	-	o	o/-	o	o	o/-	-	o	o
7. Die Verfahrenstechnik ist unaufwändig (niedriger p,T/ Energieaufwand, pH).	-	o	-	o	-	-		o/-	o	o		-	o	o
8. Der Prozess ist hoch automatisierbar und erfordert wenig Personalaufwand.	o	+	-				o				o		o	o
9. Die Prozesskette wird nicht bis wenig kontaminiert (Wartbarkeit gut).	o/-	o/+	-		o									
10. Ein hoher Durchsatz ist möglich.	+	+	o									-	o	-
11. Das Abfallprodukt ist anorganisch und chem. stabil.	+	+	+	+	+	+		+	o/+	o	o		+	o
12. Das Abfallprodukt homogen, phys. Stabil und erfordert keine Nachbehandlung und Konditionierung.	o	o	+	-	+	+		-	-	-	-		+	-
13. Volumenreduktionsfaktor und Inertisierungsgrad sind hoch	+	+	+	-	o/+			o/+	o/+	+	o	+	+	-
14. Die Anreicherung von Aktivität ist handhabbar.	o	o/-	o											
15. Es fallen wenig Sekundärabfälle an, die Sekundärabfallbehandlung ist nicht aufwändig.	-	o	o		o				o	o	-	o	o	-
16. Die Abgasmengen sind gering.	-	+	-	o					o	+		+	+	
17. Abgasinhalte NO _x , SO ₂ , Dioxine, Furane, HCl, Nuklide können unterdrückt/ abgeschieden werden	o	+	o	o					o	o		o		
18. Mit dem Abgas werden wenig flüchtige Nuklide freigesetzt	-	o	-		-				-	-	-			+
19. Status: Das Verfahren ist erprobt.	+	+	o/+	o/-	o/+			-	o	o/-	o		o	o/-

Tab. 7 nimmt hinsichtlich der Schlüsselkriterien (Bezug nehmend auf die Prozessbeschreibungen, Kap. 4.3) einen qualitativen Vergleich vor.

Zunächst wird deutlich, dass die thermischen Verfahren am meisten erforscht sind und weltweit die breiteste Anwendung finden, da sie im Gegensatz zu den physikalischen Prozessen die Organika nicht nur immobilisieren, sondern tatsächlich inertisieren, und da sie im Gegensatz zu den chemischen und thermochemischen Verfahren den zuverlässigsten Mineralisierungsgrad vorweisen. Bei der weiteren Untersuchung (Kap. 5) richtet sich das Augenmerk daher schwerpunktmässig auf die thermischen Prozesse Verbrennung und Pyrolyse.

Der weitergehende Vergleich der einzelnen thermischen Verfahren (Verbrennung und Pyrolyse) in Tab. 7 zeigt aber bereits jetzt, dass insbesondere hinsichtlich des zentralen Punktes der Verarbeitbarkeit von hohen Dosisleistungen und Aktivitäten die Pyrolyse das Verfahren der Wahl sein wird. Der Verbrennungsprozess soll trotzdem näher betrachtet werden um die Hintergründe für die Behandlungs-Limiten zu untersuchen und zu verstehen.

Da eine Plasma-Anlage in der Schweiz bereits realisiert ist und die Behandlungsmöglichkeiten für hoch mit Aktivität beladene Ionenaustauscherharze aus der Primärkühlmittelreinigung von Schweizer KKW abgeklärt sind (siehe Kap. 3.1 und Kap. 4.3.3), wird dieses Verfahren in die weiteren Untersuchungen nicht näher einbezogen.

5 Untersuchung ausgewählter Anlagen und Prozesse

5.1 Verbrennungsanlage CENTRACO (Frankreich)

SOCODEI (Société pour le conditionnement des déchets et des effluents industriels) plante, baute und betreibt heute Europas grösste Verbrennungsanlage für niedrigaktive radioaktive Abfälle: CENTRACO (Centre nucléaire de traitement et de conditionnement) in Marcoule – in Betrieb seit 1999 – behandelt Abfälle aus Betrieb, Instandhaltung und Rückbau von kerntechnischen Anlagen sowie die Abfälle weiterer Abfallproduzenten aus Medizin und Forschung:

- feste Abfälle: technische Abfälle wie Ionenaustauscherharze (sind bei CENTRACO entwässert anzuliefern, stellen 5% des insgesamt behandelten Abfallvolumens), Kleidung, Handschuhe, Gummi, Holz, etc. und
- flüssige/ wässrige Abfälle: chemische Reinigungslösungen, Verdampferkonzentrate, Öle, Lösungsmittel, etc.

Auf dem Betriebsgelände befinden sich weiterhin eine Schmelz- (für metallische Abfälle) und eine Konditionierungsanlage.

Die angelieferten Abfälle werden einer Röntgenprüfung unterzogen, eventuell enthaltene metallische Bestandteile werden aussortiert und die Abfälle zum Teil rekonditioniert (in brennbare PE-Fässer). Die Verbrennung findet in drei Stufen statt: Verbrennungskammer (850°C bis 1050°C), Nachbrennkammer (1100°C bis 1200°C) und Abgasbehandlung (Quenche, Rauchgaswäsche und Filtration).

Pro Jahr können in der Verbrennungsanlage in Marcoule insgesamt 5000 t (3500 t feste und 1500 t flüssige) Abfälle behandelt werden, pro Stunde (während einer Kampagne) entspräche dies Durchsätzen von bis zu 1 t (620 kg feste und 300 kg flüssige) Abfällen. Diese Kapazitäten sind in der Vergangenheit jedoch noch nicht erreicht worden, da nicht genügend Abfallinput zur Verfügung steht.

Es stünden zwar genug Kapazitäten für eine thermische Behandlung von Schweizer Abfällen zur Verfügung, die radiologischen Annahmebedingungen erlauben die Behandlung der Schweizer Ionenaustauscherharze jedoch nicht (siehe Tab. 7 in Verbindung mit Tab. 1 bzw. Anhang A)

Tab. 8 Radiologische Annahmebedingungen CENTRACO (Nagra 2008b)

Abfall	Max. α - Aktivität		Max. β/γ - Aktivität		Max. DL (0 m) [mSv/h]
	[Bq/Fass]	[Bq/kg]	[Bq/Fass]	[Bq/kg Harz]	
fest		3.7E+05		2E+07	2
flüssig		5E+04			

Zusätzlich werden Bedingungen für chemische Abfallinhaltsstoffe formuliert, welche aufgrund ihrer Aggressivität Anlagenteile beschädigen können (z.B. Halogene, Chloride, Schwefel, Schwermetalle).

Im Abfallprodukt Asche (Volumenreduktionsfaktor 1/20) wird die Radioaktivität des Abfallinputs aufkonzentriert. Sie wird mit Zement vermischt und in 400-l-Fässern konditioniert. Die Abfälle verschiedener französischer Produzenten dürfen gemeinsam verbrannt werden, das Abfallprodukt wird für die Übernahme der Kosten auf die Produzenten

entsprechend einem Volumen-/Aktivitätsschlüssel zurück verteilt. Um die Querkontamination mit Abfällen ausländischer Abfallproduzenten zu vermeiden, werden diese in getrennten Kampagnen behandelt.

Im Gegensatz zur Schweiz hat Frankreich keine Möglichkeit, Abfälle frei zu messen, es entstehen wesentlich grössere Abfallmengen im Low-Level-Bereich. Der Druck ist daher gross, das Abfallvolumen so weit wie möglich zu reduzieren, um wertvollen Lagerplatz einzusparen. Das Thema der Mineralisierung von organischen Abfallinhaltsstoffen stellt einen positiven Nebeneffekt der thermischen Behandlung dar, ist aber nicht das explizite Ziel der Verbrennung. (Hoch mit Aktivität beladene Harze werden in Frankreich sogar in einer organischen Epoxy-Matrix konditioniert.)

Fazit: CENTRACO behandelt lediglich niedrigaktive Abfälle:

- Störfallbegründung – Feuer in Verbrennungsanlagen wird grundsätzlich als Gefahrenquelle betrachtet,
- Instandhaltungsbegründung: Es gibt Prozesse, die nicht automatisiert werden können und den Einsatz von Personal in strahlenexponierten Bereichen erfordern.

Die Schweizer Ionenaustauscherharze erfüllen die Annahmebedingungen nicht und können in der Anlage in Marcoule daher nicht behandelt werden (Nagra 2008b).

5.2 Verbrennungsanlage ARC Seibersdorf (Österreich)

Österreich hat sich bereits im Jahr 1978 politisch aus der Kernenergie verabschiedet. Trotzdem fallen – auch wenn Österreich keine eigenen Reaktoren mehr hat – in Medizin und Forschung jährlich ca. 20 t radioaktive Abfälle an, welche zu bewirtschaften sind. Die Nuclear Engineering Seibersdorf NES (Tochterunternehmen der Austrian Research Centers ARC) betreibt am Standort Seibersdorf eine Verbrennungsanlage für radioaktive Abfälle. Hier wurden auch wichtige Erfahrungen mit der Verbrennung von Ionenaustauscherharzen gesammelt.

Bei der Verbrennungsanlage in Seibersdorf handelt es sich um einen “Schachtofen”, gebaut in den Achtziger Jahren (Gesamthöhe 10 m, Ofendurchmesser 1,9 m, Innendurchmesser 1 m, Verbrennungstemperatur 900°C bis 1000°C, Unterdruck im Ofen bis 20 mbar, Durchsatz ca. 40 kg/h). Die Anlage kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben werden:

- Diskontinuierlicher Batchbetrieb: Stückgut, Beschickung von oben, schlechter Ausbrand möglich, gute Abgasqualität durch hohe Verweilzeit.
- Kontinuierlicher Betrieb: Staubfeuerung, Abfallvorbereitung erforderlich, Beschickung seitlich im unteren Bereich über ein verriegeltes Schleusensystem (in Chargen), guter Ausbrand, schlechte Abgasqualität durch geringe Verweilzeit.

In der Verbrennungsanlage angenommen werden niedrigaktive, sowohl flüssige als auch feste Abfälle österreichischer Herkunft mit einem Heizwert zwischen 600 kcal – 10.000 kcal/kg (mittlerer Heizwert 5.000 kcal/h), wie zum Beispiel Filtermaterialien, Rauchmelder, andere radioaktive Quellen, etc. Das Abfallprodukt ist eine volumenreduzierte Asche (Faktor 13), welche in Zement konditioniert wird.

5.2.1 Behandlung italienischer Harze

Das italienische Kernkraftwerk Caorso (stillgelegt 1982) war weniger als zwei Jahre in Betrieb. Anschliessend wurde es über einen langen Zeitraum „betriebsbereit“ gehalten; hierbei fielen grosse Mengen sehr gering beladener (einige Bq/kg) Ionenaustauscherharze an. Im Zeitraum 1991 bis 1996 wurden ca. 1000 t (rund 6000 Stück 200-l-Fässer) Harze aus dem KKW Caorso in der Verbrennungsanlage in Seibersdorf thermisch behandelt.

Während der einzelnen Prozessschritte Abfallvorbereitung, Ofenbeschickung, Abgasreinigung und Konditionierung traten verschiedene Probleme auf, die grundsätzliche Erkenntnisse für die Behandlung von hoch mit Aktivität beladenen Ionenaustauscherharzen haben (vergl. Nagra 2008c) und deshalb an dieser Stelle detailliert beschrieben werden sollen.

- **Abfallvorbereitung:** Die Harze wurden zum Teil in verfestigter Form angeliefert und mussten für die weitere Behandlung aus den Fässern ausgebohrt, zerkleinert und getrocknet werden. Die komplett manuelle Arbeitsweise in Verbindung mit einer starken Staubentwicklung macht die Vorbehandlung höher aktiver Harze nicht durchführbar. Die Strahlenexposition könnte theoretisch zwar durch eine Automatisierung dieses Prozessschrittes herabgesetzt werden, dies erfordert praktisch allerdings eine Qualitätskontrolle der angelieferten Abfälle um einen definierten Abfallinput zu haben sowie einen Komplettumbau der Prozessstufe.
- **Ofenbeschickung:** Mittels Schnecken wurden die getrockneten Harze in den Ofen gefördert. Die Förderbarkeit der Harze erfordert eine genaue Einstellung der Feuchte: Ist der Feuchtigkeitsgehalt zu hoch können Verklebungen und Verklumpungen entstehen, welche die Fördergeräte verstopfen, bei zu geringem Wassergehalt kommt es zur Staubentwicklung. Zudem neigen Harze auch bei optimalem Feuchtigkeitsgehalt zur „Brückenbildung“, der Leerung des Vorlagebehälters war entsprechend häufig manuell nachzuhelfen, weshalb hier die höchsten Personendosen gemessen wurden. Manuell ist dieser Arbeitsschritt für die Schweizer Harze nicht denkbar.
- **Verbrennung:** Die Staubfeuerung ermöglicht zwar einen guten Ausbrand (3-5 kg Asche pro 100 kg Harz mit 2-3% Glühverlust), es ist aber zu beachten, dass die Aktivität der Asche entsprechend aufkonzentriert wird. Nachteil der Staubfeuerung ist die mit 2-3 Sek. sehr kurze Verweilzeit im Verbrennungsraum: Hohe Strömungsgeschwindigkeiten bewirken, dass viel staubförmige Asche mit dem Abgas aus dem Verbrennungsraum ausgetragen wird, was zum einen eine stark abrasive Wirkung auf Ausmauerung und Rohrsysteme hat und zum anderen Kontamination verschleppt. Korrosionsschäden infolge der chemisch aggressiven Abgase traten an Dichtungen auf. (Nicht automatisierbare) Instandhaltungs- und Dekontaminationsmassnahmen waren entsprechend häufig durchzuführen, bzw. waren aufgrund Nichtzugänglichkeit teilweise nicht möglich. Die Schweizer Harze sind aus strahlenschutztechnischen Gründen in Seibersdorf somit nicht behandelbar. (Die diskontinuierliche Verbrennung der Harze als Stückgut ist nicht möglich, da sie bei dieser Verfahrensvariante zusammenbacken und aussen eine feste Kohleschicht bilden → hoher Organikanteil in der Asche.)
- **Abgasreinigung:** Ionenaustauscherharze (eingebunden in Formaldehyd) enthalten viel Schwefel und Stickstoff. Diese werden bei der Verbrennung in H₂S, SO₂ und NO_x umgewandelt werden und bilden aggressive Säuren, welche die Filtermaterialien stark angreifen. (Filterstandzeiten zum Teil im Stundenbereich → Sekundärabfall). Durch die kurze Verweilzeit im Verbrennungsraum und hohe Strömungsgeschwindigkeiten wird zudem viel Staub in das Abgasreinigungssystem eingetragen. In der Nasswaschstufe entsteht Abwasser. Die Abscheidung radioaktiver Teilchen stellt dagegen kein Problem dar, die HEPA-Filter sind in der Lage, noch 0.5 µm grosse Teilchen zu 99,99 % abzuscheiden.

- Konditionierung: Manuell nicht denkbar für hochbeladene Harze, da die die Aktivität in der zu zementierenden Asche aufkonzentriert ist.

Fazit: Ungeachtet der österreichischen Abfallannahmebedingungen, welche die Annahme ausländischer Abfälle verbieten, wäre es aufgrund der manuellen Betriebsweise in der Seibersdorfer Verbrennungsanlage nicht möglich, Harze mit höherer Aktivität (als in der italienischen Kampagne) zu behandeln, denn

- die Strahlenexposition für das Personal wäre nicht vertretbar,
- eine Automatisierung des Prozesses ist heute nicht mehr möglich, bzw. wäre mit einem kompletten Um-/Neubau der Anlage verbunden und würde eine umfangreiche Qualitätskontrolle des Abfallinputs mit sich bringen,
- zusätzliche Abschirmungen haben keinen Effekt, solange der Mensch aktiv in den Prozess eingreifen muss,
- Revisionsarbeiten sind generell nicht automatisierbar,
- ein erhöhter Automatisierungsgrad ist wiederum mit einem erhöhten Wartungsaufwand verbunden.

Die chemischen Eigenschaften und das physikalische Verhalten der Ionenaustauscherharze sind unabhängig von der Aktivität. Die Seibersdorfer Erfahrungen ermöglichen die Beurteilung der grundsätzlichen Eignung des konventionellen Verfahrens „Verbrennung“ für den Abfallstrom Ionenaustauscherharz. Es wird festgestellt, dass

- die kontinuierliche Staubfeuerung einen guten Ausbrand ermöglicht,
- die Staubfeuerung die Herstellung eines Abfallinputs mit definierten Eigenschaften erfordert (Feuchtigkeitsgehalt etc.) -> Qualitätssicherung,
- eine hohe Volumenreduktion erreicht wird,
- die entstehenden aggressiven Rauchgase in Verbindung mit dem enthaltenen abrasiv wirkenden Staub hohe Anforderungen an die Materialien (wie z.B. Ausmauerung, Dichtungen etc.) stellen und häufige Revisionsarbeiten erfordern,
- Kontaminationsverschleppungen durch den Staubaustrag zu erwarten sind,
- die Rauchgasreinigung nicht die Aktivität im Abfallinput beschränkende Kriterium ist.

5.3 Pyrolyseanlage THOR (USA)

Beim THOR¹⁵-Prozess handelt es sich um eine Pyrolyse¹⁶ mit Dampfreformierung¹⁷. In Erwin TN kommt ein FBSR (Fluidized bed steam reformer) zum Einsatz. Gesetzlich wird die thermische Behandlung zur Mineralisierung von Organika in den USA nicht gefordert, sie stellt lediglich eine Möglichkeit dar, durch die Volumenreduktion Entsorgungskosten zu sparen, Nagra (2008d).

5.3.1 Prozessschema

Ein Ablaufschema der amerikanischen Pyrolyse mit Dampfreformierung ist bereits in Fig. 2 dargestellt worden. Heisser Dampf durchströmt hierbei von unten ein Wirbelbett (sandartiges Material, Aluminosilikate $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) und hält es in einer gleichmässigen Fließbewegung. Der (flüssige oder zerkleinerte feste) Abfall wird gut durchmischt, die Wärmeübertragung erfolgt schnell und gleichmässig. Die in den Abfällen enthaltenen Organika werden in der stark reduzierenden Atmosphäre pyrolysiert, verflüchtigt und das entstandene Prozessgas wird mit heissem Dampf reformiert, $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ werden gebildet (Temperatur $\sim 700^\circ\text{C}$), siehe Fig. 3.

Es entsteht ein staubförmiges, mineralisches, einfach zu konditionierendes Abfallprodukt, welches mit dem Abgasstrom ausgeblasen wird und auf nachgeschalteten Siliciumcarbid (SiC)-Heissgasfiltern zurückgehalten wird; die Filter werden periodisch rückgeblasen, das Abfallprodukt wird aufgefangen. Das Synthesegas ($\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$) wird in einer thermischen Oxidationsstufe nachverbrannt. Es entstehen keine flüssigen Sekundärabfälle.

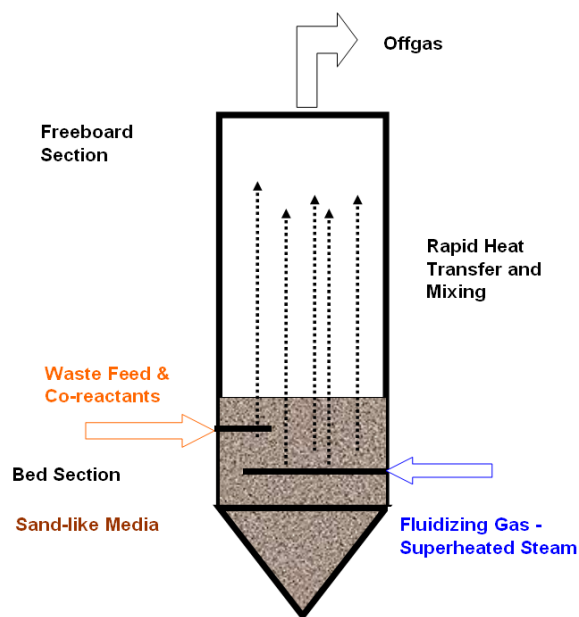
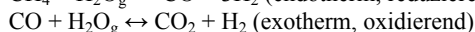
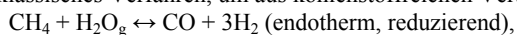


Fig. 3 THOR-Wirbelbettpyrolyse mit Dampfreformierung, Nagra (2008d)

¹⁵ thermal organic reduction (patentiert von Studsvik, entwickelt für die Behandlung von Ionenaustauscherharzen)

¹⁶ thermische Spaltung grosser org. Moleküle unter Sauerstoffabschluss (anaerob), die Verbrennung (Oxidation) wird unterdrückt, Temperaturbereich um 700°C

¹⁷ klassisches Verfahren, um aus kohlenstoffreichen Verbindungen ein Synthesegas herzustellen:



Co-Reaktanden können in das Wirbelbett gegeben werden:

- C oder Fe sind stark reduzierend, sie katalysieren die Denitrifizierung¹⁸ von Nitriten, Nitraten und Salpetersäure sowie die Reduktion von Schwermetallen¹⁹, auch NO_x wird minimiert (< 300ppm).
- Kalk (CaCO₃) bewirkt Umsetzung von Verbindungen, welche sonst mineralische Säuren bilden, wie Halogenverbindungen, Schwefel- und Phosphorverbindungen, in unschädliche, zum Teil schwerlösliche Salze.²⁰
- Aluminosilikate (Al₂O₃-SiO₂) bewirken eine feste Einbindung von Alkalimetallen (Na, Ka, Al, etc.), Schwermetallen und nicht flüchtigen Radionukliden (nur ³H, ¹⁴C, ¹³¹I im Abgas; ¹³⁷Cs wird bei den geringen Prozesstemperaturen nicht verflüchtigt, Rückhaltung im Abfallprodukt >99,99%).

In der SPF (Studsvik Processing Facility) wurde ein Zweistufensystem realisiert, vergl. Fig. 4.

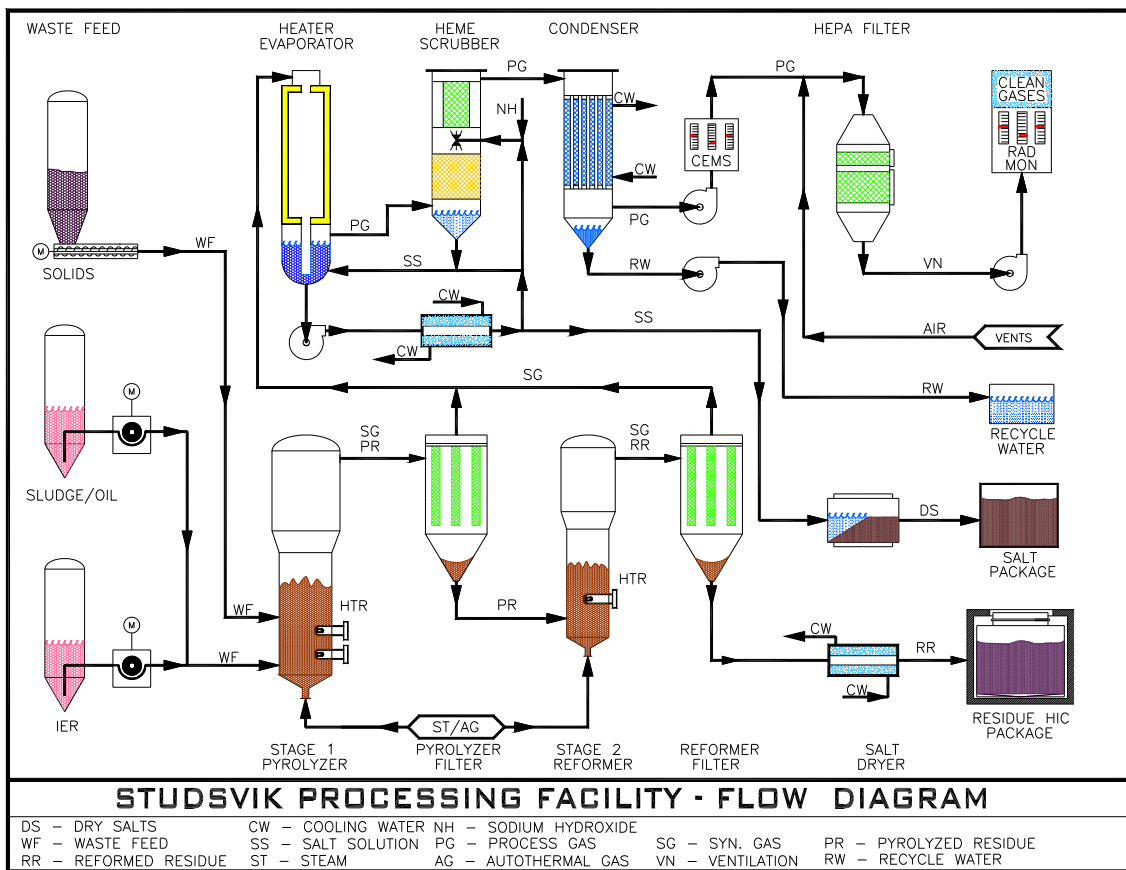


Fig. 4 Zweistufiges THOR-Verfahren der Studsvik Processing Facility in Erwin, Tennessee, Nagra (2008d)

¹⁸ [NO₂], [NO₃], HNO₃ → N₂

¹⁹ CrVI → CrIII

²⁰ qualitativ: Cl²⁻ + CaCO₃ → CaCl₂, F²⁻ + CaCO₃ → CaF₂, H₂SO₄ + CaCO₃ → CaSO₄, H₃PO₄ + CaCO₃ → Ca₃(PO₄)₂

In der ersten DMR-Stufe (Denitration and Mineralisation Reformer) herrscht – bei 650 - 750°C und Unterdruck – eine stark reduzierende Atmosphäre. Das reformierte Gas verlässt die erste Stufe und gelangt in die zweite CRR-Stufe (Carbon Reduction Reformer). Hier herrscht im unteren Bereich eine reduzierende Atmosphäre und im oberen Bereich – bei 900 - 1100°C eine oxidierende Atmosphäre. Das DMR-Gas wird in den unteren reduzierenden Bereich eingeleitet, NO_x wird reduziert. Das Wirbelbettmaterial aus CaCO₃ absorbiert saure Gase (HCl, HF, H₃PO₄, H₂SO₃) unter Bildung von Salzen (CaCl₂, CaF, CaPO₄, CaSO₃); übriges C/ CO wird vollständig zu CO₂ und H₂O_g oxidiert.

Abgasreinigung: Das CRR-Abgas wird gekühlt und durchläuft dann nacheinander Prozessfilter (Partikelfilter), Nasswaschstufe (Abscheidung Chloride und Schwefel), Aktivkohlefilter (Abscheidung flüchtigen Quecksilbers) und HEPA-Filter (Abscheidung von Salzen und Aerosolen). Am Kamin erfolgt ein radiologisches Monitoring, Nagra (2008d).

5.3.2 Abfallbehandlung in der Studsvik Processing Facility

Seit 1999 wurde in der Studsvik Processing Facility (SPF) eine grosse Bandbreite an festen und flüssigen Abfällen verarbeitet. Die Anlage ist sehr stark abgeschirmt und kann daher hohe Dosisleistungen (bis zu 5 Sv/h) verarbeiten. Bezüglich der maximalen Aktivitäten sind die Annahmebedingungen der Anlage bewusst als „Guidelines“ ausgelegt und auch so zu verstehen²¹. Pro Jahr werden im kontinuierlichen Betrieb (24 Std./Tag, 7 Tage/Woche) etwa 1000 m³ hoch mit Aktivität beladene Harze aus etwa 100 amerikanischen KKW verarbeitet. Die Anlagenverfügbarkeit liegt bei über 85%.

Abfalllogistik: Die amerikanischen Kernkraftwerke verfügen über grosse Tankkapazitäten um ihre gebrauchten Harze zwischenspeichern. Für die anschliessende Sammlung und den Transport²² werden spezielle 3 bzw. 5 m³HIC (high integrity container) verwendet, die mit US-einheitlichen Pumpanschlüssen versehen sind. Durch ein speziell entwickeltes „pump-down-system“, welches mit Druck arbeitet, ist kein zusätzliches Harztransportwasser erforderlich. Durch die Vermischung der Abfallströme und entsprechend dimensionierte Transportbehälter (36 t, ähnlich Mosaik) wird erreicht, dass die maximale Oberflächendosisleistung von 2 mSv/h nicht überschritten wird. Diese Transporte sind von der Öffentlichkeit akzeptiert.

Zur Abfallannahme verfügt die SPF über drei grosse Vorlagetanks (je 28 m³), hier werden die verschiedenen Abfallströme miteinander vermischt, Aktivitätsspitzen werden so ausgeglichen. Pro Woche werden etwa 5 HIC (à 5 m³) angeliefert; Output etwa 1 HIC (à 3 m³).

Tab. 9 Radiologische Annahmebedingungen bzw. -richtlinien der THOR Anlage (THOR WAG-01)

Abfall	Max. αβγ- Aktivität		Max. DL	
	[Bq/Fass]	[Bq/kg]	[mR/h]	[mSv/h]
Harze	3.92E+11	7.84E+09	1.00E+05	1000
andere	3.92E+11	7.84E+09	1.00E+04	100

²¹ fließende Aktivitätsgrenzen zwischen den zwei US-Abfallkategorien LLW und HLW (kein ILW)

²² Es gibt in den USA zwei Transportklassen;

„Type A – shipment“: LLW, Container mit einfacher Abschirmung,

„Type B – shipment“: doppelt abgeschirmte Container, spezielle Sicherheitsanforderungen (Feuer-Test etc.)

Abfallbehandlung: Bis auf die Zerkleinerung von grobstückigen Abfällen ist keine Vorbehandlung (z.B. Trocknen) erforderlich.

Abfallprodukt: Als Endprodukt entsteht ein mineralisches trockenes Material, welches hauptsächlich aus Metalloxiden besteht. Für die geologische Tiefenlagerung kann es mit Zement verfestigt werden. Der Volumenreduktionsfaktor für Ionenaustauscherharze liegt im Bereich 8 bis 10. Bei den geringen Prozesstemperaturen wird ^{137}Cs nicht verflüchtigt, sondern zu >99,99% im Abfallprodukt zurück gehalten. Natrium und Lithium werden im Abfallprodukt als Aluminate festgelegt, Borate können mit anderen Additiven fixiert werden. Es wird eine Denitrifizierung der im Abfall enthaltenen Stickstoffverbindungen zu $\text{N}_2\uparrow$ erreicht.

Sekundärabfälle fallen nur wenig an, die meisten Betriebsabfälle (Kleidung, Filter etc.) in der THOR-Anlage direkt behandelt werden.

Es entstehen keinerlei Abwässer, alle flüssigen Abfälle werden verdampft und das Wasser wird gasförmig über den Schornstein abgegeben (abwasserrechtliche Gründe). Die Salzlösungen aus der Nasswaschstufe werden sprühgetrocknet und das Salz als niedrigaktiver Abfall (wenn Nasswaschstufe vor HEPA-Filter) bzw. als nichtradioaktiver Abfall (wenn Nasswaschstufe nach HEPA-Filter) entsorgt. Das Fliessbett wird einmal jährlich komplett ersetzt, kleinere Verluste werden wöchentlich ausgeglichen.

Instandhaltung, Sicherheit und Strahlenschutz: Die Anlage ist hochautomatisiert und erfordert bis auf die Abfallannahme keinen menschlichen Eingriff.

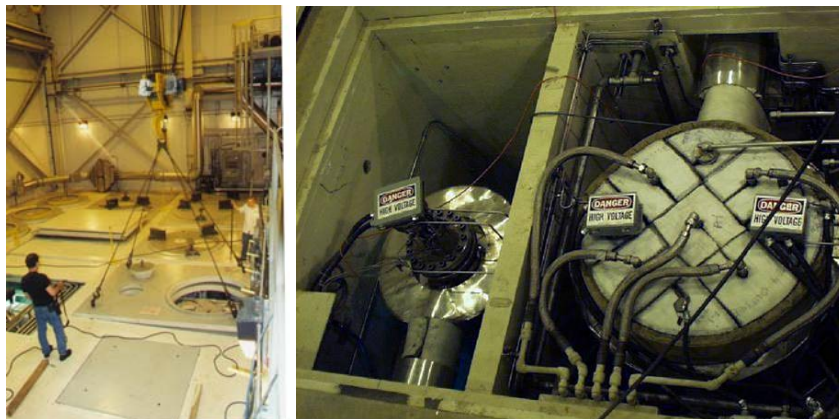


Fig. 5 Strahlenschutz der THOR-Anlage in Erwin, Tennessee (Nagra 2008d)

Die Anlagenteile sind in einzelnen Bunkern stark abgeschirmt (Aussenwände der Anlage 0.6 m Beton) und für Revisionszwecke von oben einzeln zugänglich (Stahlplatten 15 - 25 cm, siehe Foto links).

Die Anlage wird einmal jährlich gewartet. Zu den primären Instandhaltungsmassnahmen zählen der periodische Ersatz der HEPA-Filter (zwei Mal pro Jahr), der SiC-Heissgasfilter (alle 1 - 1½ Jahre), der Waste-Feed-Lanzen (alle 2 Jahre), Pumpen und Instrumentierungen sowie der Ausmauerung der Nachbrennkammer.

Hervorzuheben ist, dass das sandartige Fliessbett dafür sorgt, dass der Reaktionsraum selbstständig reinigt; es werden keine Ablagerungen gebildet und entsprechend auch keine Aktivität angereichert. Problematische Abfallinhaltsstoffe (Chloride, Schwefel) greifen die Anlagen-

bauteile durch die geringen Prozesstemperaturen kaum an. Es wird erwartet, dass der in Erwin verbaute Edelstahlkessel mehr als 20 Jahre hält, obwohl er nur für 10 Jahre ausgelegt wurde.

Es wird keine Kontamination entlang des Prozesses verschleppt. Im Betrieb kann die Anlage betreten werden. Die Personendosis für das Betriebspersonal ist < 1 mSv/yr, erlaubt wären in den USA 50 mSv/yr²³.

Ein „quick shut down“ der Anlage ist jederzeit und innerhalb von Sekunden möglich, indem die Zufuhr des Abfalls gestoppt wird. Der Restabfall reagiert in kurzer Zeit mit der Restwärme (Wasserdampf), das Abfallprodukt wird ausgeblasen. Wiederangefahren wird die Anlage mit heissem Stickstoff, das Wirbelbett verklebt nicht, Nagra (2008d).

5.3.3 Behandelbarkeit Schweizer Ionenaustauscherharze

Die Schweizer Ionenaustauscherharze (Rohabfälle) können aus technischer Sicht mit der Pyrolyse/ Steam Reforming-Technologie, wie sie in den USA angewandt wird, behandelt werden. Es ist zudem möglich, auch bereits konditionierte Abfälle (z.B. bituminierte oder in Polystyrol eingebundene Harze) zu behandeln. Auch zementierte Harze könnten nach einer vorgeschalteten Zerkleinerung behandelt werden. Das Verfahren ist auch auf weitere organische Abfälle anwendbar.

Die Wirtschaftlichkeit ist noch zu überprüfen: In der Schweiz fallen pro Jahr nur 20 bis 30 m³ stark kontaminierte Harze an und die Investitionskosten verhalten sich nicht proportional zum Durchsatz, Nagra (2008d).

Alternativ bietet sich die auf der gleichen Technologie basierende „In-drum-Pyrolyse“ an, vergl. Tab. 6, die Pyrolyse findet dabei direkt im Abfallfass statt. Die Technologie befindet sich zwar noch in der Entwicklung, der Bau einer Anlage in Schweden zur Behandlung europäischer Abfälle ist jedoch geplant, vergl. THOR (2008). Weitere Abklärungen hierzu werden derzeit vorgenommen.

5.4 NUKEM-Pyrolyseprozess (Deutschland)

Das NUKEM-Pyrolyseverfahren wurde ursprünglich entwickelt für die Behandlung von TBP²⁴/ Kerosin-Rückständen aus der Wiederaufarbeitung von gebrauchten Brennelementen. Ein Funktionsnachweis für die Behandlung von mittelaktiven Ionenaustauscherharzen wurde von NUKEM erbracht, das Verfahren wurde für Ionenaustauscherharze jedoch noch nicht grosstechnisch angewendet. Die Behandlung weiterer fester/ flüssiger organischer Abfälle ist möglich.

Die NUKEM Technologies GmbH hat ihren Pyrolyseprozess als Kugelrührbettverfahren realisiert, bei dem keramische Kugeln (TBP-Behandlung) bzw. Stahlkugeln mit einer CaOH-Korrosionsschutzschicht (Harzbehandlung) mit einem Durchmesser von 25 mm zum Einsatz kommen. Ein Rührer hält das Bett in einer gleichmässigen Bewegung.

²³ Maximale Personendosis Instandhaltung: 10 mSv/yr; maximale bis heute gemessene Personendosis: 25 mSv/yr

²⁴ Tributylphosphat

5.4.1 Prozessschema

Ein Prozessschema ist im folgenden Bild dargestellt. Die folgende Erläuterung erfolgt für den Fall einer Behandlung von Ionenaustauscherharzen.

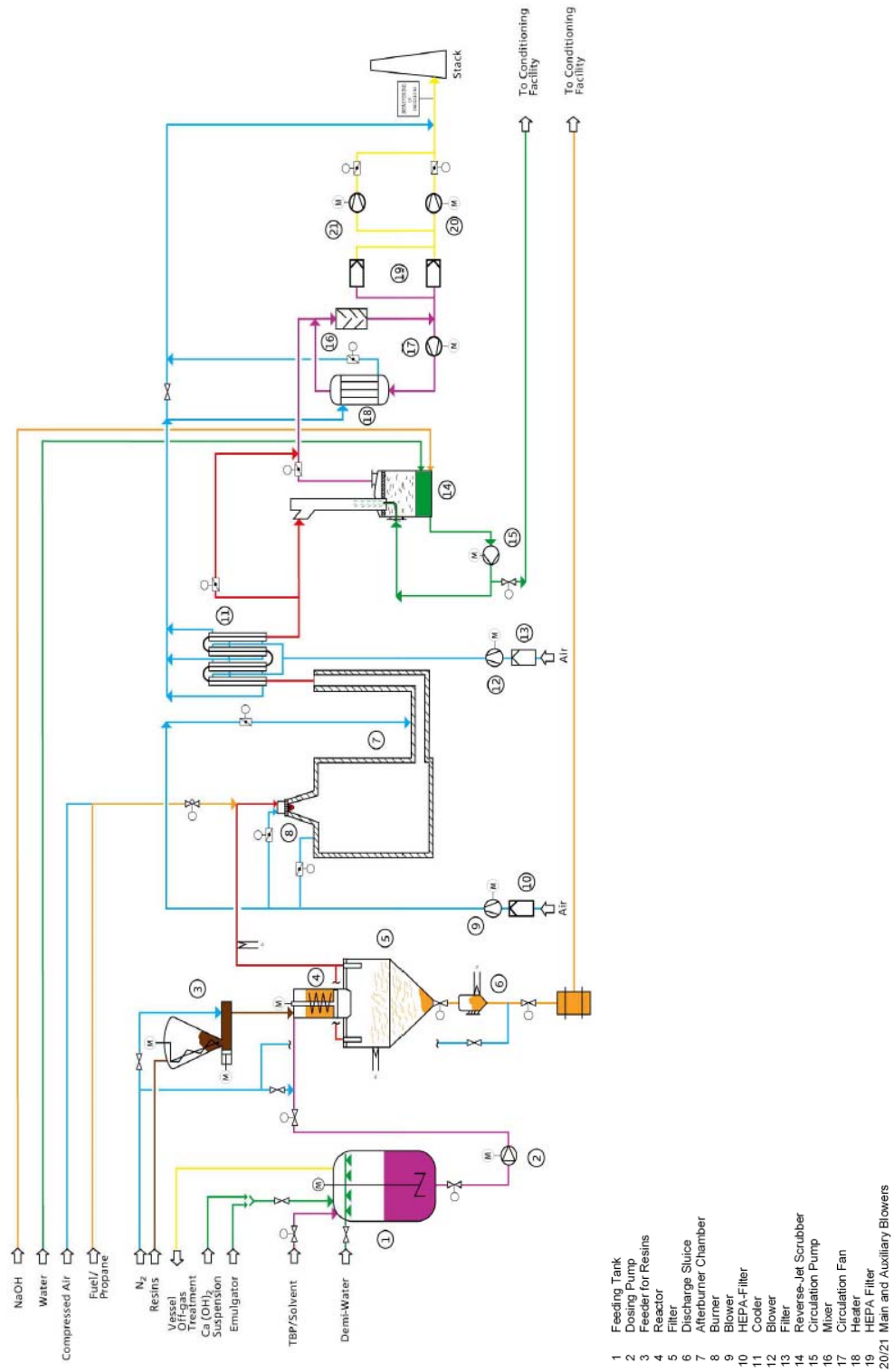


Fig. 6 Prozessdiagramm der Nukem-Pyrolyse (Nukem 2007b)

Die angelieferten Harze (vorgetrocknet, 50-60% Feuchte) werden in einen Vorlagetank (3) gegeben. Im von aussen beheizten Vorlagebehälter wird weiteres anhaftendes (freies) Wasser entfernt, ein Schneckenrührer homogenisiert den Inhalt des Vorlagebehälters. Die Harze gelangen mit einer Feuchte von etwa 30-40% in den Behandlungsprozess.

Die Beschickung (4) des Reaktors mit den vorbehandelten Harzen erfolgt mit Hilfe von Lanzen gleichmässig über die gesamte Oberfläche des Kugelbettes. Die anschliessende thermische Behandlung im (vorgeheizten) Reaktor (5) erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 450°C. Die langsame Umwälzung des Kugelbettes gewährleistet die Durchmischung des Abfallinputs; ein Mineralisierungsgrad von 99% wird erreicht.

Der Produktabzug erfolgt unten am Reaktor. Das Abfallprodukt fällt in den so genannten Filterbehälter (6), hier wird das feste Abfallprodukt von den Pyrolysegasen getrennt. Das Produkt ist trocken und ascheartig (Kugelharze behalten ihre Struktur bei; jedoch geschrumpft) und eignet sich für die Konditionierung in einer Zementmatrix (Aktivität um Faktor 6 bis 10 erhöht).

Die Weiterbehandlung der Pyrolysegase erfolgt konventionell: Verbrennung in der Nachbrennkammer (7) bei 900 bis 1100°C, Quenche, saure/ alkalische Wäsche (14), HEPA-Filter (19), Ventilator, Kamin und Monitoring. Aufgrund der niedrigen Temperaturführung sind im Abgas nur wenige flüchtige Nuklide enthalten.

Sekundärabfälle entstehen bei der Abgaswäsche: Bei einem Durchsatz von 15 kg/h ist mit einem Salzanfall (Sulfate, Nitrate) von etwa 3 kg zu rechnen.

Technische Daten (für Behandlung vorgetrockneter Kugel- bzw. Pulverharze):

- Abfallinput: etwa 50% Feuchte, maximale Aktivität $3.7E12 \text{ Bq/m}^3$ (chemisch bestehen keine Beschränkungen z.B. bezüglich Teflon/HF; die Nachbrennkammer kann entsprechend, z.B. gummiert, ausgelegt werden),
- Durchsatz im Bereich 15 bis 50 kg/h,
- Kontinuierlicher Betrieb (24 h/d, 5 d/w),
- Volumenreduktion etwa 70% (es fallen pro kg behandelten Abfalls etwa 0.3 kg Asche an),
- Dekontaminationsfaktor 106 (für nicht flüchtige Radionuklide),
- Raumbedarf im Bereich 10 m x 20 m x 10 m und
- Personalaufwand im Betrieb: 2 Personen.

Lebensdauer, Wartung, Verschleisssteile:

- Der Kessel (Inconel-600) ist ausgelegt auf eine Betriebsdauer von 30 Jahren.
- Die Kugelschüttung weist praktisch keinen Verschleiss auf, die CaOH-Hülle der Stahlkugeln schützt zuverlässig vor Korrosion und weist kaum einen Abrieb auf.
- In Abständen sind verschiedene Verschleisssteile zu ersetzen: Rührer (1-2 a), Feed-Nozzles (5'000 h), Metallfilter (5'000 h), Ausmauerung Abgasreinigung (7 a), HEPA-Filter (500 – 700 h), Ventiltoren (10'000 h), etc.

Referenzen: Weltweit sind mehrere NUKEM-Pyrolyseanlagen für die Behandlung von TBP-Rückständen in Betrieb:

- Mol, Belgoprocess, Belgium (Inbetriebnahme 1999),
- NGK Insulators LTD., Japan (Inbetriebnahme 1999) und
- La Hague, SGN, France (Inbetriebnahme 1989 und 1998).

Japan plant die Behandlung von Ionenaustauscherharzen in seiner bestehenden Anlage.

5.4.2 Behandelbarkeit Schweizer Ionenaustauscherharze

Für die Behandlung der in den Schweizer KKW anfallenden Rohabfälle wird der NUKEM-Pyrolyseprozess als geeignet angesehen.

Die Schweizer Harze liegen zum Teil in bereits konditionierter Form vor und wären entsprechend aufzubereiten. Aus Sicht von NUKEM bestehen folgende Möglichkeiten der Vorbehandlung für die einzelnen Abfallströme:

- Bituminierte Harze: Auflösen in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Diesel) und anschließende thermische Behandlung der Lösung mit dem NUKEM-Pyrolyseprozess.
- Harze in Polystyrol könnten mit einer Kryogenbehandlung aufgeschlossen werden. Dabei werden die Abfälle mit Hilfe von flüssigem Stickstoff tiefgefroren und können in dieser Form gut zerkleinert werden. Der zerkleinerte, stückige Abfall kann anschliessend pyrolysiert werden.
- Zementierte Harze: Pyrolyse nach einer Zerkleinerungsstufe mit geringem Volumenreduktionsfaktor.

Kosten: Durch NUKEM wird derzeit eine konzeptionelle Abschätzung vorgenommen, wie eine Anlage zur Behandlung von Schweizer Ionenaustauscherharzen aussehen könnte und welche Kosten hiermit verbunden wären.

5.5 Weitere Kontakte

Es wurden weitere Kontakte aufgenommen mit KAERI (Betreiber einer Plasma-Anlage in Korea), ENRESA (Betreiber einer Verbrennungsanlage in Spanien) und dem FZK (Forschungszentrum Karlsruhe, betrieb eine Nukem-Verbrennungsanlage).

Korea hat seine Ionenaustauscherharze früher zementiert, in der Zwischenzeit wurde auf die Verpackung entwässerter Harze in HIC-Container umgestellt; derzeit wird in Zusammenarbeit mit NETEC²⁵ die Verglasung von Ionenaustauscherharzen getestet.

Die weiteren Rückmeldungen waren bisher ohne wesentliche Ergebnisse.

²⁵ Nuclear Engineering and Technology Institute, Korea

6 Ergebnis

Die Fragestellung nach Technologien und Anlagen für die Mineralisierung von organischen radioaktiven Abfällen hat in erster Linie zum Ziel, die Möglichkeiten der Behandlung von Ionenaustauscherharzen aus Schweizer KKW abzuklären. Diese weisen radiologische und chemische Eigenschaften auf, welche besondere Anforderungen an die potentiellen Verfahren stellen.

Es wurden verschiedene (sowohl erprobte als auch noch in der Entwicklung befindliche) thermische, thermochemische, chemische, physikalische und biologische Technologien evaluiert, die rein technisch betrachtet in der Lage sind, radioaktive organische Materialien zu mineralisieren, vergl. Kap. 4.1. Eine vergleichende Betrachtung der einzelnen Verfahren erfolgt für wichtige Schlüsselkriterien, wie die Anforderungen an den Abfallinput, die Komplexität der Anlagen- und Verfahrenstechnik (Automatisierungsgrad, Wartbarkeit), die physikalischen, chemischen und radiologischen Eigenschaften des Abfallproduktes, den Abgasreinigungsaufwand, die Sekundärabfälle, die Kosten und Wirtschaftlichkeit sowie den für den aktuellen Status (erprobt, erforscht), siehe Kap. 4.2 und Kap. 4.4. Der Vergleich zeigt, dass

- die thermischen Verfahren (Verbrennung, Pyrolyse, Plasma etc.) generell zu bevorzugen sind, da sie organische Stoffe am zuverlässigsten mineralisieren können. Sie sind zudem am besten erforscht und finden weltweit die breiteste Anwendung (insbesondere trifft dies auf den Verbrennungsprozess zu).
- auch die chemischen und die thermochemischen Prozesse in der Lage sind, organische Materialien in zum Teil eleganter Weise zuverlässig zu mineralisieren, dabei aber auf den Einsatz von Chemikalien (z.B. starken Säuren) und/ oder Katalysatoren (z.B. Schwermetallsalze) angewiesen sind. Die thermochemischen Prozesse erfordern zusätzlich höhere Prozesstemperaturen und Drücke. Einerseits ergeben sich daraus besondere Anforderungen an die Behältermaterialien und andererseits besteht die Möglichkeit, dass sich möglicherweise Rückstände der Katalysatoren im Abfallprodukt wiederfinden. Insgesamt sind die chemischen und die thermochemischen Prozesse daher als „weniger geeignet“ einzustufen.
- die physikalischen Verfahren zu geringe Prozesstemperaturen erreichen, um die organischen Abfallinhalte vollständig zu zerstören. Organika werden in der Abfallmatrix in erster Linie immobilisiert, weshalb dieses Verfahren als mögliche Behandlungsmethode ausscheidet.
- der Erfolg der biologischen Prozesse primär davon abhängig ist, ob sich Mikroorganismen auf das Substrat Ionenaustauscherharz einstellen können und ob für den Metabolismus die optimalen Prozessbedingungen gefunden werden. Als ausschliessende Kriterien sind die geringe Prozessgeschwindigkeit und der Sekundärabfall (Schlamm aus Biomasse) zu nennen, welcher eine nachgängige Behandlung erfordert.

Die weitergehende Untersuchung beschränkt sich – entsprechend obigem Vergleich – auf die thermischen Verfahren Verbrennung, Pyrolyse und Plasma. Sie haben gemeinsam, dass sie eine einen sehr hohen Inertisierungsgrad (>99%) erreichen und ein konditioniertes (Plasma) bzw. einfach konditionierbares trockenes, volumenreduziertes Abfallprodukt entsteht. Sekundärabfälle entstehen bei allen Verfahren im Rahmen der Abgasreinigung (Salze aus Abgaswäsche).

Die Ergebnisse wurden zum einen aus der Literatur und zum anderen im Rahmen von Besuchen von Anlagen bzw. bei Entwicklern von thermischen Behandlungsverfahren (siehe Kap. 5) zusammengetragen:

- Das Plasma-Verfahren ist aus rein technischer Sicht geeignet, Ionenaustauscherharze aus Schweizer KKW zu mineralisieren. Am ZWILAG wurde eine Plasma-Anlage installiert, diese ist jedoch strahlenschutz- und wartungstechnisch nicht darauf ausgelegt, Abfälle mit einer Gesamtaktivität $> 1E09$ Bq/kg und einer Oberflächendosisleistung > 10 mSv/h am Abfallgebände zu behandeln.
- Die klassische exotherme Verbrennung ist zwar mit am besten erforscht, ist aber nur für niedrigaktive Abfälle geeignet. Der Grund dafür liegt vor allem in der grossen erforderlichen Anlagenperipherie im Bereich der Abgasreinigung. Die Abgasströme sind gross und infolge des Temperaturniveaus der Verbrennungsstufe (rund 1000°C) entsprechend hoch mit flüchtigen Nukliden beladen. Deren Abscheidung stellt dabei nicht das ausschliessende Kriterium dar²⁶, sondern die Kontamination der vergleichsweise langen Prozesskette: Würden höher aktive Abfälle verbrannt, wären die Personendosen besonders während (generell schwer automatisierbarer) Instandhaltungsmassnahmen infolge der Kontamination der Prozesskette nicht mehr vertretbar und die Anlage somit nicht mehr wartbar.
- Die endotherme, anaerobe Pyrolyse stellt grundsätzlich eine geeignete Methode dar, um die Schweizer Ionenaustauscherharze zu mineralisieren, denn sie kann – im Vergleich zur klassischen Verbrennung – höhere Aktivitäten und Dosisleistungen als die Verbrennung verarbeiten, da
 1. der Reaktionsraum kompakter ist und quasi abgeschlossen betrieben werden kann (dies bringt deutliche Vorteile in den Bereichen Automatisierbarkeit, Wartbarkeit und Strahlenschutz),
 2. der Prozess anaerob ist (der volumenmässige Abgas-Reinigungsaufwand fällt durch die fehlende Verbrennungsluft wesentlich kleiner aus) und
 3. das Temperaturniveau mit etwa 700°C geringer ist (Chloride und Schwefelverbindungen greifen die Anlagenteile weitaus weniger stark, der Instandhaltungsaufwand wird geringer; es werden weniger Nuklide verflüchtigt, der Abgas-Reinigungsaufwand wird zusätzlich minimiert).

Die Pyrolyse ist unter anderem bereits realisiert worden in Form eines Wirbelbettverfahrens mit anschliessender Dampfreformierung (THOR, USA), in Form eines Kugelrührbettverfahrens (NUKEM, Deutschland) und in Form eines Drehrohrens (IRIS, Frankreich). Im Auge zu behalten ist, dass Studsvik zurzeit den Bau einer Fass-Pyrolyse-Anlage in Schweden abklärt. Abklärungen bezüglich des Faktors Wirtschaftlichkeit (Investitions- und Betriebskosten) werden derzeit vorgenommen

6.1 Empfehlung

Die Betrachtungen zeigen, dass das Pyrolyseverfahren bei der Frage nach einer Technologie, welche hoch mit Aktivität beladene Ionenaustauscherharze aus Schweizer KKW zuverlässig mineralisieren kann, das Verfahren der Wahl ist.

²⁶ Die Filtertechnik ist entsprechend fortgeschritten, Stichwort „Molekularsiebe“

6.2 Ausblick

Insbesondere das Fachgespräch mit NUKEM (Nagra 2008e) hatte mögliche Alternativen bezüglich Vermeidung und Recycling der organischen Ionenaustauscherharze zum Ergebnis: Es besteht die Möglichkeit, den Abfallstrom Ionenaustauscherharz durch

- a) die Umstellung auf anorganische Ionenaustauscherharze ganz zu vermeiden, bzw.
- b) einen Rückspülprozess der organischen Ionenaustauscherharze mit Umlagerung der Aktivität auf anorganische Ionenaustauscherharze zu minimieren.

Diese Verfahrensansätze sollten aufgrund ihres Potentials unbedingt im Auge behalten werden.

Anhang A

Tab. A.1 Vergleich der radiologischen Annahmebedingungen der einzelnen Abfallbehandlungsanlagen/ -verfahren mit den Eigenschaften der Ionenaustauscherharze aus Schweizer Kernkraftwerken, siehe KKB (2005) und Nagra (2008a)

Es wird deutlich, dass nicht nur die Aktivitäten der zu behandelnden Harze, sondern auch die maximal möglichen Dosisleistungen die begrenzenden Grössen darstellen.

Die für THOR angegebenen Aktivitäten werden zwar überschritten, die Auslegung als Richtlinien ermöglicht es aber, auch diese Abfälle anzunehmen. Für die weitere Behandlung erfolgt eine Vermischung der Abfallströme, wodurch die Aktivität für die weitere Behandlung herabgesetzt wird.

Die ausführliche Darstellung der Abfalleigenschaften erfolgte in Tab. 1 und die ausführliche Darstellung der Annahmebedingungen der vorgestellten Anlagen und Verfahren in Tab. 2 (ZWILAG), Tab. 8 (Socodex CENTRACO) und Tab. 10 (THOR).

Abfalleigenschaften	α Max	β/γ Max	$\alpha\beta\gamma$ Max	DL Max
	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[mSv/h]
KKB	5.30E+05	9.70E+09	9.70E+09	220 1300
KKG	3.00E+05	2.00E+10	2.00E+10	530
KKL (1)	2.40E+05	2.10E+09	2.10E+09	27
KKL (2)	1.60E+06	1.20E+10	1.20E+10	490
KKM (1)	6.00E+04	3.00E+09	3.00E+09	700
KKM (2)	2.00E+06	4.00E+10	4.00E+10	3700
MAX	2.00E+06	4.00E+10	4.00E+10	3700

Annahmebedingungen	α Max	β/γ Max	$\alpha\beta\gamma$ Max	DL Max (0m)
	[Bq/kg Harz]	[Bq/kg Harz]	[Bq/kg]	[mSv/h]
ZWILAG	1.3E+06	1.00E+09	1.00E+09	10 (20)
CENTRACO (fest)	3.70E+05	2.00E+07	2.04E+07	2
CENTRACO (flüssig)	5.00E+04	2.00E+07	2.01E+07	2
Seibersdorf	LLW	LLW	LLW	LLW
THOR Pyrolyse			7.84E+09	1000 5000
NUKEM Pyrolyse			3.70E+09	4000

Referenzverzeichnis

Belgoprocess 2008: www.belgoprocess.be

KKB 2005: Bericht über die Realisierbarkeit einer thermischen Behandlung von radioaktiven Ionenaustauscherharzen, Technische Mitteilung TM-021-UR05004, Nordostschweizerische Kraftwerke AG/ Kernkraftwerk Beznau, Dezember 2005

IAEA 2002: Application of Ion Exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, Technical Report Series No. 408, Vienna, 2002

IAEA 2004: Predisposal Management of organic radioactive Waste, International Atomic Energy Agency, Technical Report Series No. 427, Vienna, 2004

IAEA 2006: Application of thermal technologies for processing of radioactive waste, International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-1527, Wien, 2006

HSK 2006: Beurteilung der HSK zum „Bericht über die Realisierbarkeit einer thermischen Behandlung von radioaktiven Ionenaustauscherharzen“ des KKB, HSK-Bericht 14/914, Februar 2006

HSK 2007: Abfallbewirtschaftung im Vergleich – Projektantrag der KSA zuhanden des BFE, Würenlingen, Juli 2007

Nagra 2007: Conceptualization – Identification and Evaluation of Treatment Technologies for Swiss Organic Radioactive Wastes, Nagra Aktennotiz AN 07-498, November 2007

Nagra 2008a: Gesprächsnotiz ZWILAG, Nagra Aktennotiz AN 08-041 (nicht öffentlich), Februar 2008

Nagra 2008b: Gesprächsnotiz SOCODEI vom 20.2.2008, Nagra Aktennotiz AN 08-072, März 2008

Nagra 2008c: Gesprächsnotiz – Besichtigung Verbrennungsanlage SEIBERSDORF vom 10.03.2008, Nagra Aktennotiz AN 08-101, März 2008

Nagra 2008d: Gesprächsnotiz – Besuchsbericht THOR/Stusvik-Anlage, Erwin TN und weitere Unterlagen, Nagra Aktennotiz AN 08-185, Mai 2008

Nagra 2008e: Gesprächsnotiz Nukem, Nagra Aktennotiz AN 08-208, Mai 2008

Nukem 2007a: Incineration of radioactive waste, NUKEM Technologies GmbH, 2007, http://www.nukemgroup.com/fileadmin/pdf/Brochure_Incineration_April_2007.pdf

Nukem 2007b: Pyrolysis of radioactive organic waste, NUKEM Technologies GmbH, 2007, http://www.nukemgroup.com/fileadmin/pdf/Brochure_Pyrolyse_April_2007.pdf

Nukem 2008: www.nukem.de

Socodei 2008: www.socodei.fr

THOR WAG-01: Stusvik Processing Facility Erwin LLC., Waste acceptance Guideluines, Rev. 9 (Jahr unbekannt)

THOR 2008: www.thortt.com

US DOE 1999: Acid Digestion of Organic Waste, Innovative technology summary report prepared for U.S. Department of Energy, June 1999

ZWILAG 2007: Zwischenlager Würenlingen AG – Abfallanahmebedingungen für die Behandlungsanlagen, Technische Spezifikation ZWI 4440/D0003, Rev. 6, Juli 2007

ZWILAG 2008 : www.zwilag.ch