

EXPERIMENTEEL PLAN:  
ONDERZOEK NAAR IMMOBILISATIE VAN  
NUCLEAIR AFVAL DOOR MIDDEL VAN  
HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)

Rapport over de masterproef van

Geert BICLER

kandidaat voor de graad van Academische Master  
Industriële Wetenschappen, Chemie

Promotoren:  
ir. J. Braet  
dr. sc. R. De Waele

Academiejaar 2007 – 2008  
Referentie: E08/CE/03

## Woord vooraf

Het realiseren van deze masterproef zou niet mogelijk geweest zijn zonder de hulp van vele mensen. Daarom maak ik graag van deze gelegenheid gebruik om iedereen te bedanken die mij tijdens deze stageperioden ondersteund en geholpen heeft.

In de eerste plaats wil ik mijn promotor van het SCK•CEN ir. Johan Braet bedanken voor mij de mogelijkheid te bieden om onder zijn deskundige begeleiding stage te lopen op het SCK•CEN.

Ook wil ik mijn hogeschoolpromotor dr. sc. Rita De Waele bedanken voor de begeleiding van mijn eindwerk.

Verder wil ik John Seghers bedanken om gedurende de stageperiode steeds tijd vrij te maken om mij advies te geven, vragen te beantwoorden en teksten te verbeteren. Zijn ervaring en inzicht hebben een grote invloed gehad op de realisatie van mijn eindwerk.

Daarnaast wil ik Sven Vanderbiesen, Kris Dylst, Lorenzo Ortiz Amaya en mijn medestagiairs bedanken voor de aangename werksfeer.

Als laatste wil ik mijn ouders bedanken voor de mogelijkheid die ze mij geboden hebben om verder te studeren.

# Inhoudstafel

<b>WOORD VOORAF .....</b>	<b>2</b>
<b>FIGUREN EN TABELLEN .....</b>	<b>5</b>
<b>VERKLARENDE WOORDENLIJST .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>8</b>
<b>1 INLEIDING .....</b>	<b>9</b>
1.1 SCK•CEN <sup>□</sup> .....	9
1.2 DOEL VAN HET EINDWERK .....	12
<b>2 BERGING VAN NUCLEAIR AFVAL .....</b>	<b>14</b>
2.1 CLASSIFICATIE VAN NUCLEAIR AFVAL .....	14
2.2 OPPERVLAKTE BERGING .....	16
2.3 GEOLOGISCHE OF DIEPE BERGING .....	17
<b>3 MOGELIJKE MATRICES .....</b>	<b>21</b>
3.1 CEMENT .....	21
3.2 BITUMEN .....	23
3.3 BOROSILICAATGLAS .....	24
3.3.1 <i>Chemische samenstelling</i> .....	25
3.3.2 <i>Eigenschappen van borosilicaatglas</i> .....	26
3.4 SYNROC .....	27
3.4.1 <i>Samenstelling van Synroc</i> .....	27
3.4.2 <i>Toepassingen van Synroc</i> .....	27
3.5 ALUMINOSILICAATGLAS (ANSTO) .....	28
3.6 IJZER-FOSFAATGLAS .....	28
3.6.1 <i>Karakteristieken van ijzer-fosfaatglas</i> .....	29
3.6.2 <i>Optimalisatie van ijzer-fosfaatglas</i> .....	29
<b>4 IMMOBILISATIEPROCÉDÉS .....</b>	<b>31</b>
4.1 BOROSILICAATGLAS PRODUCTIEPROCES .....	31
4.1.1 <i>Opwerking van nucleair afval</i> .....	31
4.1.2 <i>Nabehandeling van de containers</i> .....	33
4.1.3 <i>Voor- en nadelen borosilicaatglas productieproces</i> .....	34
4.2 HOT ISOSTATIC PRESS (HIP) .....	35
4.2.1 <i>Het HIP-proces</i> .....	35
4.2.2 <i>De HIP-cyclus</i> .....	36
4.2.3 <i>Sintering</i> .....	37
4.2.4 <i>Voor- en nadelen van HIP</i> .....	38
4.3 VERGELIJKING HIP MET CONVENTIONELE METHODE .....	39

<b>5</b>	<b>EXPERIMENTEEL PLAN .....</b>	<b>40</b>
5.1	HERKOMST VAN NATRIUMHOUDEND AFVAL .....	40
5.2	VERWERKING VAN NATRIUMHOUDEND AFVAL .....	41
5.2.1	<i>Het SANDS proces</i> .....	42
5.2.2	<i>Het SimSan proces</i> .....	42
5.3	VOORGAANDE ONDERZOEKEN .....	45
5.3.1	<i>SCK•CEN - ANSTO onderzoek 2006</i> .....	45
5.3.2	<i>SCK•CEN onderzoek 2007-2008</i> .....	47
5.4	EXPERIMENTEEL PLAN SCK•CEN – ANSTO ONDERZOEK 2008-2009 .....	51
5.4.1	<i>Mogelijke samenstellingen voor natriumhoudend afval</i> .....	51
5.5	OVERZICHT MOGELIJKE SAMENSTELLINGEN .....	54
<b>6</b>	<b>ANDERE AFVALVORMEN .....</b>	<b>55</b>
6.1	KWIKHOUDEND AFVAL .....	55
6.1.1	<i>Afval afkomstig van porositeitsmetingen</i> .....	56
6.1.2	<i>Afval afkomstig van MYRRHA (theoretisch)</i> .....	56
6.2	POLONIUMHOUDEND AFVAL (THEORETISCH) .....	56
6.3	GRAFIETHOUDEND AFVAL .....	58
<b>7</b>	<b>ALGEMEEN BESLUIT.....</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>REFERENTIES.....</b>	<b>60</b>

## Figuren en tabellen

### Figuren

<b>Figuur 1:</b>	<b>Organigram SCK•CEN</b>	<b>11</b>
<b>Figuur 2:</b>	<b>Verschillende categorieën van nucleair afval</b>	<b>15</b>
<b>Figuur 3:</b>	<b>Nucleaire afvalverwerking door Belgoprocess</b>	<b>16</b>
<b>Figuur 4:</b>	<b>Ontwerp oppervlakteberging</b>	<b>17</b>
<b>Figuur 5:</b>	<b>Ontwerp van een supercontainer</b>	<b>18</b>
<b>Figuur 6:</b>	<b>Diepe berging in België</b>	<b>19</b>
<b>Figuur 7:</b>	<b>ESV Euridice</b>	<b>20</b>
<b>Figuur 8:</b>	<b>Vast nucleair afval in een cement matrix</b>	<b>22</b>
<b>Figuur 9:</b>	<b>Moleculaire structuur van borosilicaatglas</b>	<b>25</b>
<b>Figuur 10:</b>	<b>Moleculaire structuur van borosilicaatglas met radionucliden (RN)</b>	<b>26</b>
<b>Figuur 11:</b>	<b>Uitloogtest van borosilicaatglas en ijzer-fosfaatglas +PbO</b>	<b>30</b>
<b>Figuur 12:</b>	<b>Uitloogsnelheid van borosilicaatglas en ijzer-fosfaatglas +PbO in functie van de pH</b>	<b>30</b>
<b>Figuur 13:</b>	<b>Gieten van gesmolten glas</b>	<b>33</b>
<b>Figuur 14:</b>	<b>Productieproces van borosilicaatglas bij AREVA NC (Frankrijk)</b>	<b>34</b>
<b>Figuur 15:</b>	<b>Schematische voorstelling van een HIP</b>	<b>35</b>
<b>Figuur 16:</b>	<b>HIP-cyclus</b>	<b>36</b>
<b>Figuur 17:</b>	<b>Sintering</b>	<b>37</b>
<b>Figuur 18:</b>	<b>Schematische voorstelling van ploughshare reactor</b>	<b>42</b>
<b>Figuur 19:</b>	<b>Ploegschaarroerder gemaakt op het SCK.CEN</b>	<b>43</b>
<b>Figuur 20:</b>	<b>Nummering van de stalen</b>	<b>48</b>
<b>Figuur 21:</b>	<b>Resultaten uitloogtest</b>	<b>50</b>

Tabellen

<b>Tabel 1:</b>	<b>Componenten in Portland cement</b>	<b>21</b>
<b>Tabel 2:</b>	<b>Portland cementtypes</b>	<b>22</b>
<b>Tabel 3:</b>	<b>Samenstelling verschillende cementtypes</b>	<b>22</b>
<b>Tabel 4:</b>	<b>SCK•CEN borosilicaat referentieglas samenstelling</b>	<b>25</b>
<b>Tabel 5:</b>	<b>Samenstelling en vergelijking van ANSTO aluminosilicaatglas - borosilicaatglas</b>	<b>28</b>
<b>Tabel 6:</b>	<b>Totaal verglaasd nucleair afval productie tot 2000</b>	<b>31</b>
<b>Tabel 7:</b>	<b>Vergelijking HIP met conventionele methode</b>	<b>39</b>
<b>Tabel 8:</b>	<b>Aanwezige isotopen in SCK•CEN natriumhoudend afval</b>	<b>40</b>
<b>Tabel 9:</b>	<b>Soorten dragermateriaal voor natrium</b>	<b>44</b>
<b>Tabel 10:</b>	<b>Samenstelling afvalvormen 2006</b>	<b>46</b>
<b>Tabel 11:</b>	<b>Aluminosilicaatglas samenstellingen 2007-2008</b>	<b>47</b>
<b>Tabel 12:</b>	<b>Ijzer-fosfaatglas samenstellingen 2007-2008</b>	<b>47</b>
<b>Tabel 13:</b>	<b>Resultaten uitloogtesten</b>	<b>49</b>
<b>Tabel 14:</b>	<b>Samenstelling ijzer-fosfaatglas afvalvorm</b>	<b>51</b>
<b>Tabel 15:</b>	<b>Samenstelling van ijzer-fosfaatglas + PbO afvalvorm</b>	<b>52</b>
<b>Tabel 16:</b>	<b>Samenstelling ijzer-fosfaatglas + CaF<sub>2</sub></b>	<b>53</b>
<b>Tabel 17:</b>	<b>Samenstelling borosilicaatglas</b>	<b>53</b>
<b>Tabel 18:</b>	<b>Samenvatting afvalvormen</b>	<b>54</b>

## Verklarende woordenlijst

AAR:	Alkali Aggregaat Reactie
ADS:	Accelerator Driven Subcritical System
ALARA:	As Low As Reasonably Achievable
ANSTO:	Australian Nuclear Science and Technology Organisation
Bq:	Becquerel
CEA:	Commissariat à l'Énergie Atomique
EPSI:	Engineered Pressure Systems International
ESV:	Economische SamenswerkingsVerband
Euridice:	European Underground Research Infrastructure for Disposal of nuclear waste In Clay Environment
Gew%:	Gewichtsprocent
HADES:	High-Activity Disposal Experimental Site
HIP:	Hot Isostatic Press
ITER:	International Thermonuclear Experimental Reactor
JET:	Joint European Torus
kW:	kilowatt
LHMA:	Laboratorium voor Hoge- en Middelmatige Activiteit
MOX:	Mixed OXide (brandstof)
MYRRHA:	Multipurpose Accelerator Driven System for research and development
NIRAS:	Nationale Instelling voor Radioactief Afval en verrijkte Splijtstoffen
NZP:	Natrium-zirkonium fosfaat
PRACLAY:	Preliminary Demonstration Test for Clay Disposal
O&O:	Onderzoek en Ontwikkeling
SANDS:	SAfe Na Destruction System
SCK•CEN:	StudieCentrum voor Kernenergie - Centre d'étude de l'Énergie Nucleaire
SimSan:	Simple Sands
URL:	Underground Research Laboratory
VENUS:	Vulcain Experimental Nuclear Study
WAMIBOX:	Waste Minimisation by Oxidation
WPR:	Waste Processing Research

## Abstract

Hot Isostatic Pressing is een veelbelovende nieuwe en moderne immobilisatietechnieken voor nucleair afval. Deze masterproef heeft als doel een experimenteel plan op te stellen voor het onderzoek dat in 2008-2009 door het SCK•CEN in samenwerking met ANSTO in Australië uitgevoerd wordt. Indien dit werkbezoek in 2008 gunstige resultaten oplevert, kan onderzoek naar Hot Isostatic Pressing van nucleair afval verder geoptimaliseerd worden met het oog op de introductie van deze techniek in België.

Het SCK•CEN in Mol onderzoekt in samenwerking met ANSTO alternatieve methodes om nucleair afval te immobiliseren. Borosilicaatglas geproduceerd via conventionele weg wordt momenteel aanzien als eerste keuze voor de conditionering van hoogradioactief afval. Een dergelijke traditionele verglazingsmethode bezit echter een beperkte flexibiliteit naar kleine en gespecialiseerde afvalstromen toe. Mogelijk bieden nieuwe, vereenvoudigde immobilisatietechnieken zoals bijvoorbeeld Hot Isostatic Pressing (HIP) een oplossing. In dit onderzoek staan de evaluatie van het HIP-proces en de ontwikkeling van nieuwe en/of de verbetering van bestaande afvalvormen centraal.

De informatie uit literatuur en studies uitgevoerd op het SCK•CEN en bij fabrikanten zijn de basis van het experimenteel plan voor het werkbezoek aan ANSTO. Een uitgebreide rondvraag op het SCK•CEN maakt het mogelijk om verschillende afvalvormen te definiëren die het toepassingsgebied voor het HIP-proces zouden kunnen verruimen



# 1 Inleiding

## 1.1 SCK•CEN <sup>[1]</sup>

Het Belgisch Studiecentrum voor Kernenergie (SCK•CEN) is een Stichting van Openbaar Nut (SON), met een privaatrechtelijk statuut, onder voogdij van de federale minister van Energie.

Het SCK werd opgericht in 1952 met als doelstelling de Belgische academische en industriële wereld toegang te verschaffen tot de wereldwijde ontwikkeling van kernenergie. Het SCK•CEN draagt in een perspectief van duurzame ontwikkeling door onderzoek en ontwikkeling, opleiding, communicatie en diensten bij tot nucleaire veiligheid en stralingsbescherming, medische en industriële toepassingen van de stralingen en het einde van de splijtstofcyclus.

Sinds 1991 geeft de statutaire opdracht voorrang aan onderzoek over onderwerpen met maatschappelijke relevantie zoals:

- Veiligheid van kerninstallaties
- Stralingsbescherming
- Veilige behandeling en berging van radioactief afval
- Strijd tegen ongecontroleerde proliferatie van splijtbaar materiaal
- Strijd tegen terrorisme

De beschikbare kennis en infrastructuur worden ook gebruikt voor dienstverlening aan de industrie en voor opleidingen.

### **De belangrijkste installaties zijn:**

- **BR1**

BR1 is een luchtgekoelde en grafietgemodereerde reactor met een vermogen van 4000 kW. Hij wordt veelvuldig gebruikt als neutronenbron voor activeringsanalyses, dosimetrische ijking, neutronenradiografie en referentie reactorexperimenten.

- **BR2**

BR2 is één van de krachtigste onderzoeksreactoren ter wereld. Hij wordt gebruikt voor splijtstof- en materiaaltesten voor diverse reactortypes en voor het Europese fusieprogramma. Hij is ook het belangrijkste onderdeel in de productie van radio-isotopen voor medische en industriële toepassingen en voor siliciumdopering bestemd voor de elektronica-industrie.

- **BR3**

BR3 was een prototype van drukwaterreactoren (PWR's). Hij werd uitgekozen als Europees pilootproject voor de optimalisering van ontmantelings- en decontaminatietechnieken en -procédés, voor een realistische kostenraming en om nieuwe volumereductietechnieken voor secundair afval en minimalisering van stralingsdosissen voor het personeel te ontwikkelen

- **VENUS**

De nulenergie-installatie VENUS maakt een gedetailleerde analyse van kernconfiguraties mogelijk, inclusief MOX en splijtstoffen met hoge versplijtingsgraad. Hij wordt intensief gebruikt voor de validatie van de kernconfiguratie van reactoren en kritische codes.

- **ESV Euridice**

Het HADES-laboratorium bevindt zich 225 m onder de grond en dient voor de studie van kleilagen als potentiële geologische opslagplaats voor langlevend hoogradioactief afval. Dit ondergronds laboratorium werd nog maar pas uitgebreid om op grote schaal testen uit te voeren over de haalbaarheid en de veiligheid van de berging van warmteontwikkeld kernafval.

- **LHMA**

Het Laboratorium voor Hoge en Middelmattige Activiteit evalueert de gevolgen van bestraling op materialen die gebruikt worden in de huidige en toekomstige nucleaire installaties. Een brede waaier van mechanische, physico-chemische en microstructuur onderzoeksinstrumenten zijn aanwezig binnen en buiten de afstandsbediende warme cellen <sup>a</sup>. Het laboratorium is betrokken bij toegepast onderzoek en basisonderzoek met ondersteuning van wiskundige modellen voor het verifiëren en voorspellen van het gedrag van de nucleaire materialen tijdens hun bedrijfsduur.

- **Nucleaire analyse en chemische laboratoria**

Het SCK•CEN meet en evalueert de interne contaminatie van werknemers en bedieners van nucleaire installaties en de contaminatie van de bodem en de voedselketen. De laboratoria ondersteunen ook de onderzoeksreactoren en andere labo's voor destructief en niet-destructief onderzoek van hoogradioactief materiaal. Deze laboratoria ondersteunen ook het nucleaire noodplan waartoe het SCK•CEN een belangrijke bijdrage levert voor het Belgische en Europese beleid.

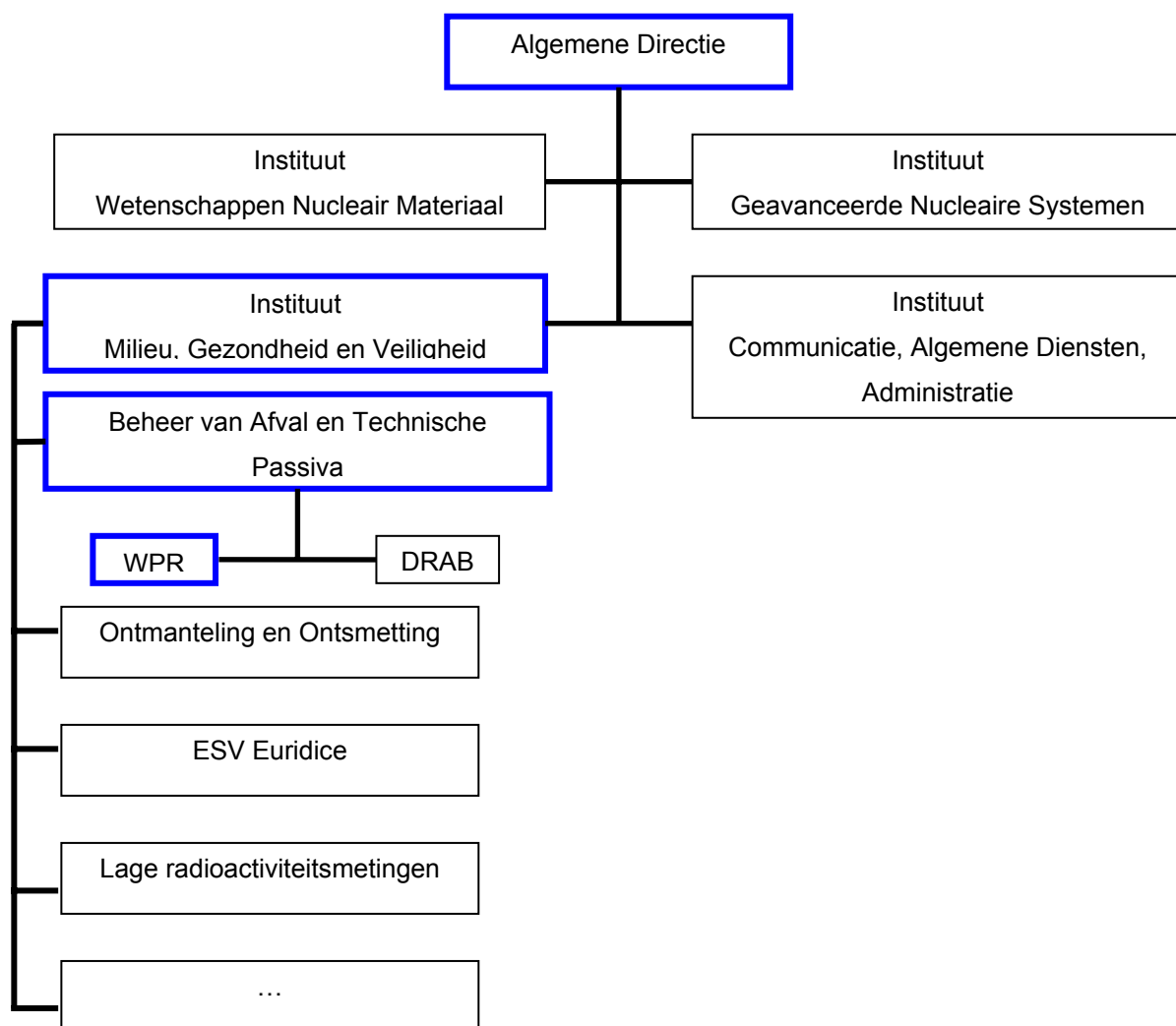
---

<sup>a</sup> Warme cel: een kamer/ruimte die voorzien is van de nodige beveiligingen om met nucleair materiaal te werken door middel van op afstand bestuurbare robotarmen.

- **MYRRHA** (momenteel: ontwerpstudie)

MYRRHA is een Accelerator Driven Subcritical System (ADS). Het bestaat uit een protonversneller met een protonenbundel van 350 MeV\*5 mA naar een vloeibaar Pb-Bi afsplitsingsdoel in een Pb-Bi gekoelde subkritische snelle kern. MYRRHA zal als basis dienen voor het Europese experimentele ADS. Het zal protonen en neutronen leveren voor diverse O&O-toepassingen zoals bijvoorbeeld transmutatiestudies.

Dit eindwerk situeert zich in de eenheid Waste Processing Research (WPR) dat een onderdeel uitmaakt van de expertisegroep: Beheer van Afval en Technische Passiva (Figuur 1).



**Figuur 1:** Organigram SCK•CEN <sup>[2]</sup>

**De voornaamste opdrachten van deze eenheid zijn:**

- **Fusie:** onderzoek en optimalisatie van detritatie technieken toegepast op experimentele (JET) en toekomstige (ITER) gebruikte materialen (beton, olie, metalen, beryllium, moleculaire zeef materialen, etc...) en onderzoek naar geschikte katalysatoren voor waterzuivering.
- **Ontmanteling & Decontaminatie:** ondersteuning bij de ontwikkeling van chemische processen in het kader van afval minimalisatie en (pre)conditionering, o.a. bij ontmanteling en decontaminatie.
- **Afval:** behandeling van alkalimetalen via het SimSan proces en het onderzoek naar opslagvormen voor behandeld natriumafval.

Dit eindwerk situeert zich in het domein afval als onderdeel van de eenheid WPR. Het onderzoek beschrijft een experimenteel plan waarin een alternatieve methode besproken wordt om (kleine) afvalstromen, waaronder natriumhoudend nucleair afval, op efficiënte manier te immobiliseren in een glas. Verglazen van nucleair afval wordt algemeen aanvaard als een veilige en doeltreffende manier om nucleair afval te immobiliseren <sup>[3]</sup>. Verschillende nadelen aan verglazing maken deze techniek voor verwerking van kleine en gespecialiseerde afvalstromen ongeschikt waardoor er nood is aan een alternatief.

## 1.2 Doel van het eindwerk

Het eindwerk wordt verdeeld in 3 delen.

**Deel 1:**

Als eerste wordt een vergelijkende studie tussen de conventionele verglazingsinstallaties en het HIP-proces opgesteld. De voor- en nadelen van de verschillende methodes worden besproken om zo een globaal beeld te vormen van de verschillende technieken en welke techniek het meest geschikt is onder bepaalde gegeven omstandigheden.

**Deel 2:**

In het tweede deel wordt een experimenteel plan voor het Hot Isostatic Pressen van natrium houdend afval in het kader van een derde onderzoeksproject voor de ontwikkeling van nieuwe en/of de verbetering van bestaande formulaties opgesteld.

De immobilisatie capaciteit van borosilicaat glas voor natrium is eerder beperkt en de flexibiliteit van het verglazingsproces van borosilicaatglas naar kleinere variërende afvalfluxen is laag. Daarom wordt een matrix ontwikkeld die een hogere uitloogweerstand heeft en een hogere immobilisatie capaciteit bezit. In 2 eerdere uitgevoerde onderzoeksprojecten, in samenwerking met ANSTO, werden er een aantal nieuwe afvalvorm formules gedefinieerd die een beduidend hogere uitloogweerstand bezitten en een tot 2 maal toe hogere afval belading kunnen vastzetten.

In het derde project zal er getracht worden de immobilisatie capaciteit nog verder op te voeren, zowel naar belading als naar uitloogweerstand toe. Het uiteindelijke doel is een afvalvorm ontwikkelen die niet alleen het natrium en de andere aanwezige isotopen afdoende immobiliseert maar ook een beduidende volume en kosten vermindering genereert.

### **Deel 3:**

Het is duidelijk dat Hot Isostatic Pressing een veelbelovende techniek is. Om de eventuele introductie van deze techniek in België te verantwoorden en niet te beperken tot het immobiliseren van alkali metalen, dus om een zo breed mogelijk draagvlak voor deze nieuwe techniek te creëren, werd er een rondvraag gedaan op het SCK•CEN naar andere mogelijke afvalstromen en toepassingen. Een aantal kleinere speciale afvalstromen werden naar voor geschoven als mogelijke kandidaten voor verwerking in het HIP-proces.

- Pb-Bi afval (Po-210, Hg-194) (Myrrha)
- Hg afval afkomstig van porositeitsmetingen
- Grafiet (Grafiet gemodereerde reactoren)

Andere mogelijke toepassingen buiten het immobiliseren van afval zijn:

- ontwikkelen van nieuwe brandstoffen voor GEN III en GEN IV reactoren;
- produceren van transmutatie targets (Myrrha).

## 2 Berging van nucleair afval <sup>[4]</sup>

### 2.1 Classificatie van nucleair afval <sup>[5]</sup>

Radioactief afval wordt in diverse industrietakken geproduceerd. De grootste bronnen van radioactief afval door menselijke activiteit zijn de kerncentrales die gebruikt worden voor de elektriciteitsproductie, de geneeskundige sector en de ontmanteling van stilgelegde nucleaire installaties. Het radioactief afval moet op een veilige manier worden geborgen om radioactieve besmetting van mens en milieu te minimaliseren.

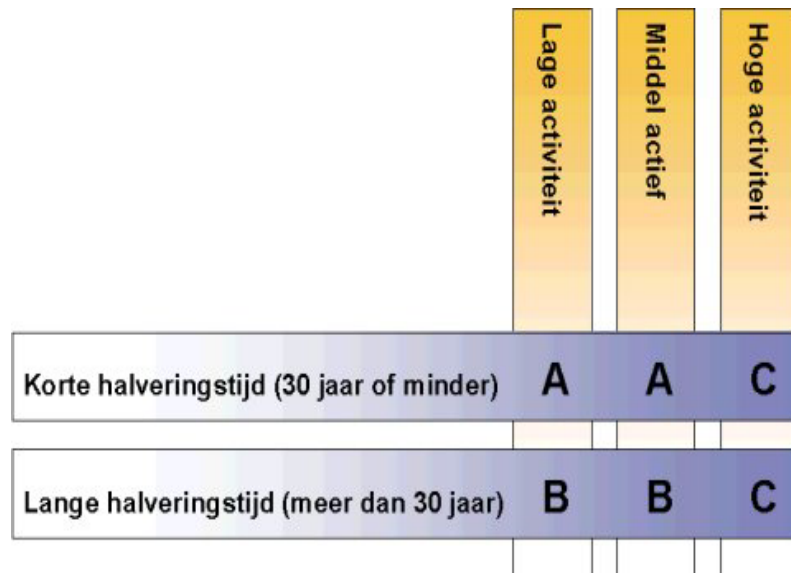
Alvorens radioactief afval kan geborgen worden, dient het voorbehandeld of ‘geconditioneerd’ te worden, waarbij getracht wordt het volume zo veel mogelijk te reduceren:

- vloeibaar afval krijgt een chemische of thermische behandeling.
- vast brandbaar afval wordt bij een temperatuur van 900 °C verbrand en tot as verwerkt.
- niet brandbaar afval wordt voor zover het persbaar is onder zeer hoge druk (2000 bar) geperst.
- niet persbaar afval wordt versneden, zodat het in standaard vaten kan worden verzameld.

Het resultaat van de verwerking wordt in cement, bitumen of glas vastgezet en in vaten ingesloten om verspreiding te voorkomen.

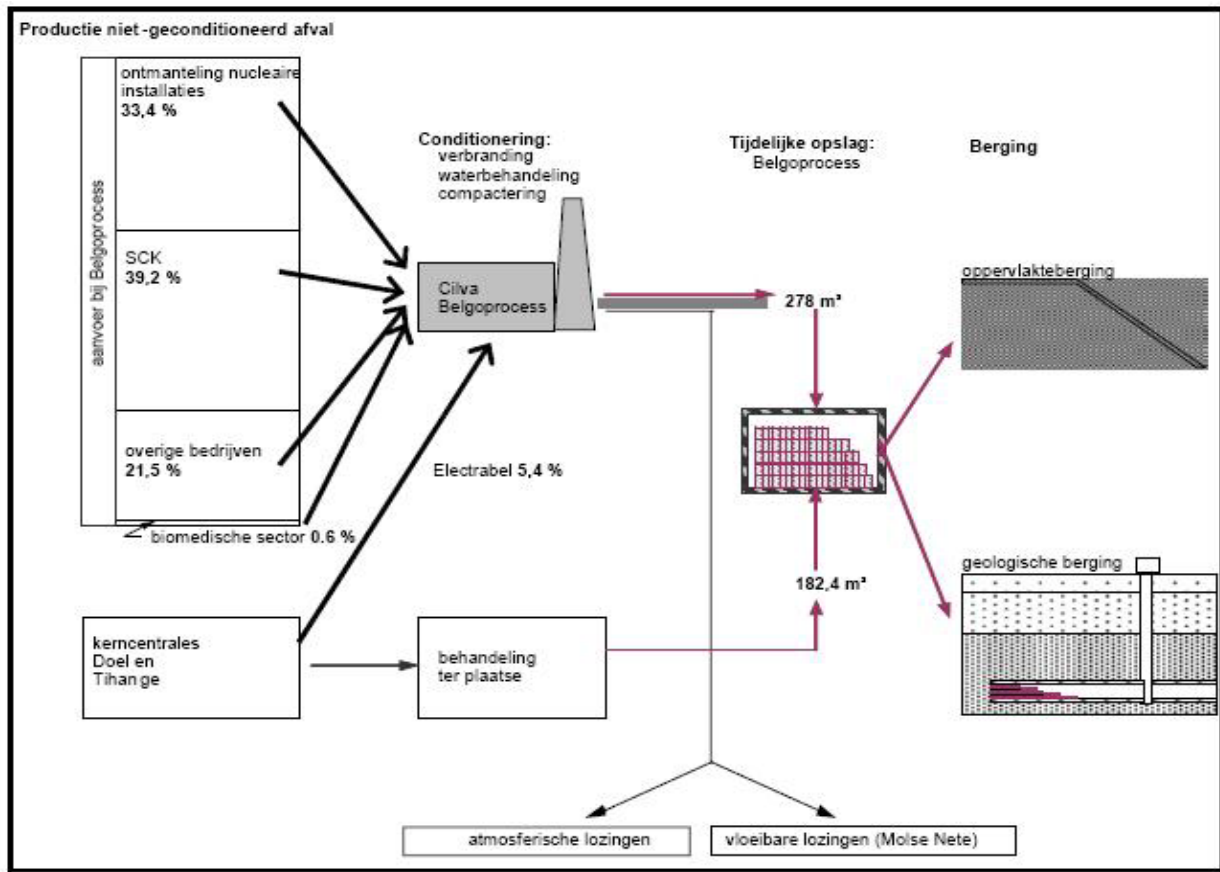
Het geconditioneerd radioactief afval wordt in drie categorieën ingedeeld (Figuur 2):

- Categorie A: laag- of middel actief afval met korte halveringstijd: dit is afval met hoofdzakelijk bèta- en gammastralers met een korte halveringstijd (< 30 jaar) en een niet al te hoge stralingsintensiteit.
- Categorie B: langlevend afval: afval dat besmet is met alfastralers met lange halveringstijd in concentraties die te groot zijn om in categorie A ingedeeld te worden, maar geeft niettemin te weinig warmte af om deel uit te maken van categorie C. Het bevat ook wisselende hoeveelheden bèta- en gammastralers.
- Categorie C: hoog actief afval: afval met zeer grote concentraties aan radionucliden waardoor het warmte afgeeft. Het bestaat hoofdzakelijk uit bestraalde kernbrandstof en uit opwerkingsafval dat ontstaat bij de verwerking van bestraalde kernbrandstof met recyclage van uranium en plutonium.



**Figuur 2: Verschillende categorieën van nucleair afval**

Figuur 3 geeft schematisch de aanvoer en verwerking van nucleair afval door Belgoprocess, de industriële dochtermaatschappij van de Nationale Instelling voor Radioactief Afval en Verrijkte Spleitstoffen (NIRAS), met de hoeveelheden vermeld voor het jaar 2004. In 2004 was het grootste volume niet-geconditioneerd afval (39,2 %) afkomstig van het nucleair onderzoek bij het Studiecentrum voor Kernenergie. Het betreft hoofdzakelijk vloeibare afvalstoffen die, Belgoprocess sinds de overname van de 'waste-afdeling' van het SCK.CEN, in 1989, verwerkt. De ontmanteling van oude nucleaire installaties in Mol-Dessel vertegenwoordigde 33,4 %, Electrabel 5,4 % en de overige bedrijven 21,5 %. Ziekenhuizen en biomedische laboratoria voerden in 2004 slechts 0,6 % van het afval bij Belgoprocess aan. Na verwerking werd 278 m<sup>3</sup> laagactief en middelactief geconditioneerd afval bekomen (categorie A en B afval). De kerncentrales van Doel en Tihange verwerken een groot deel van hun afval ter plaatse en droegen in 2004 182,4 m<sup>3</sup> geconditioneerd afval aan NIRAS over.



**Figuur 3: Nucleaire afvalverwerking door Belgoproces**

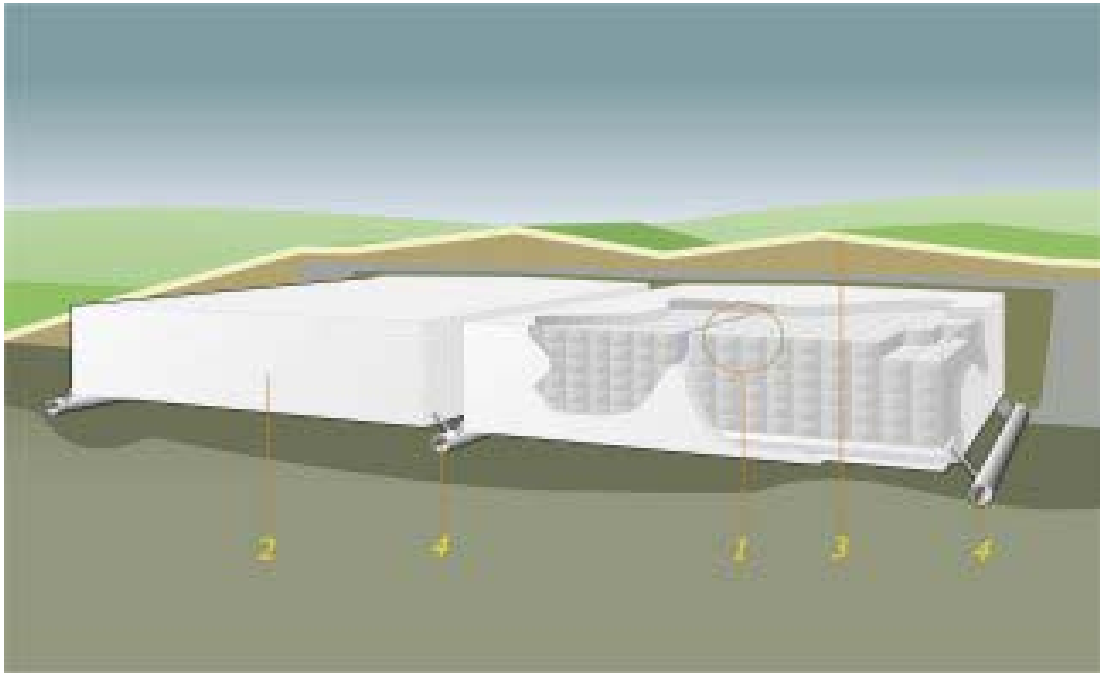
In Figuur 3 wordt een onderscheid gemaakt tussen de oppervlakteberging en geologische berging. Het verschil tussen deze bergingsvormen wordt verder besproken in resp. punten 2.2 en 2.3

## 2.2 Oppervlakte berging <sup>[6]</sup>

Oppervlakteberging is enkel geschikt voor laag actief en/of kortlevend afval. Voor deze categorie afval moet de berging gecontroleerd worden gedurende een periode van 200 tot 300 jaar. Na deze periode is de radioactiviteit in het afval vervallen tot een niveau dat het mogelijk maakt de site in alle veiligheid te hergebruiken.

Bij oppervlakteberging berust de veiligheid van de installatie op de opeenvolging van verschillende barrières, natuurlijke of kunstmatige, die elk een specifieke rol spelen in het kader van de lange termijn veiligheid. Deze barrières dragen er elk op hun eigen manier toe bij dat het afval geïsoleerd blijft van mens en milieu. Figuur 4 geeft een voorstel van een ontwerp afkomstig van NIRAS en het SCK•CEN voor oppervlakte berging van nucleair afval.





**Figuur 4: Ontwerp oppervlakteberging**

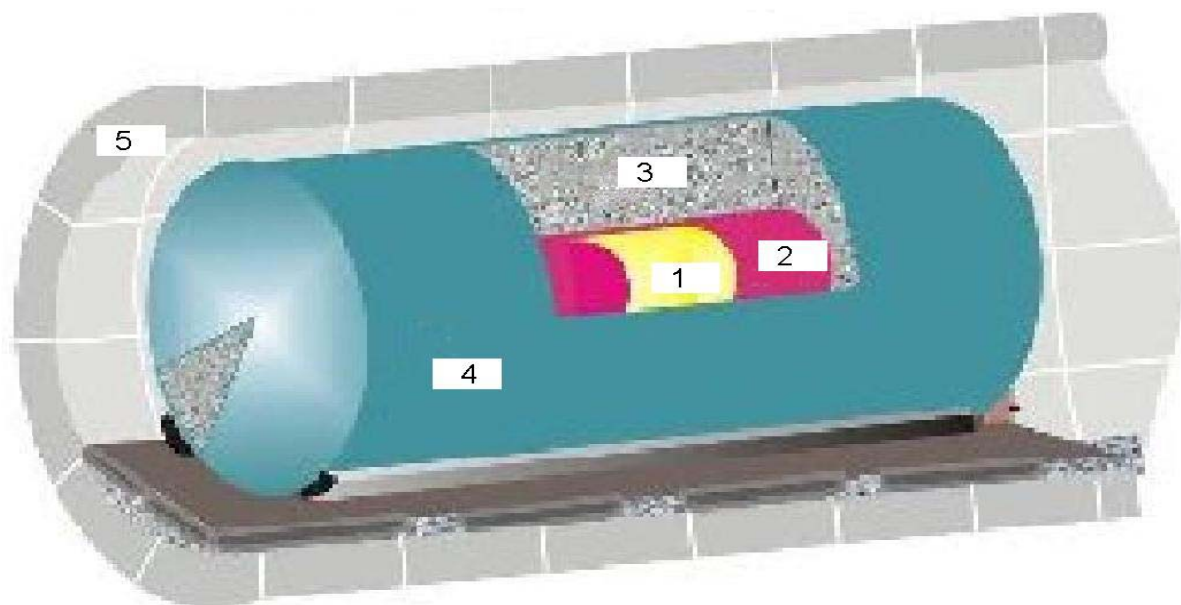
Eerst worden de vaten met geconditioneerd afval per vier in een betonnen caisson (betonnen container) geplaatst. In de caisson wordt cementmortel gegoten om de ruimtes tussen de vaten op te vullen. Hierdoor wordt een monoliet gevormd die het vervoer van het afval tot in de bergingsinstallatie en de eventuele recuperatie ervan vergemakkelijkt. Deze monoliet vormt tevens een eerste barrière tussen het afval en de biosfeer (1). De tweede barrière wordt gevormd door de betonnen modules waarin de monolieten worden gestapeld. Als de modules gevuld zijn, worden ze afgedicht met een betonnen plaat (2). De derde barrière bestaat uit verschillende lagen die op de betonnen modules worden gelegd. De gebruikte materialen zijn ofwel natuurlijk ofwel kunstmatig. Een vegetatielaag verleent de site een natuurlijk uitzicht (3). De bergingsinstallatie bevat controle galerijen, waardoor de goede werking ervan permanent kan worden geverifieerd en indien nodig bijgestuurd (4).

### 2.3 Geologische of diepe berging

Op internationaal vlak zijn de wetenschappers het eens dat berging in een stabiele geologische laag een geschikte oplossing is voor het lange termijn beheer van radioactief afval. De gastformaties die meestal beschouwd worden, zijn zout (lagen of koepels), kristallijne gesteenten (graniet) en klei. Steeds meer landen opteren voor klei (Zwitserland, Frankrijk, ...). De veiligheid van de bergingsinstallatie berust op verschillende opeenvolgende, natuurlijke of kunstmatige,

barrières die elk hun eigen functie hebben in het kader van de lange termijn veiligheid van de berging. Hoewel de algemene bergingsarchitectuur identiek is voor alle afvaltypes, verschillen sommige barrières volgens het type afval dat geborgen moet worden.

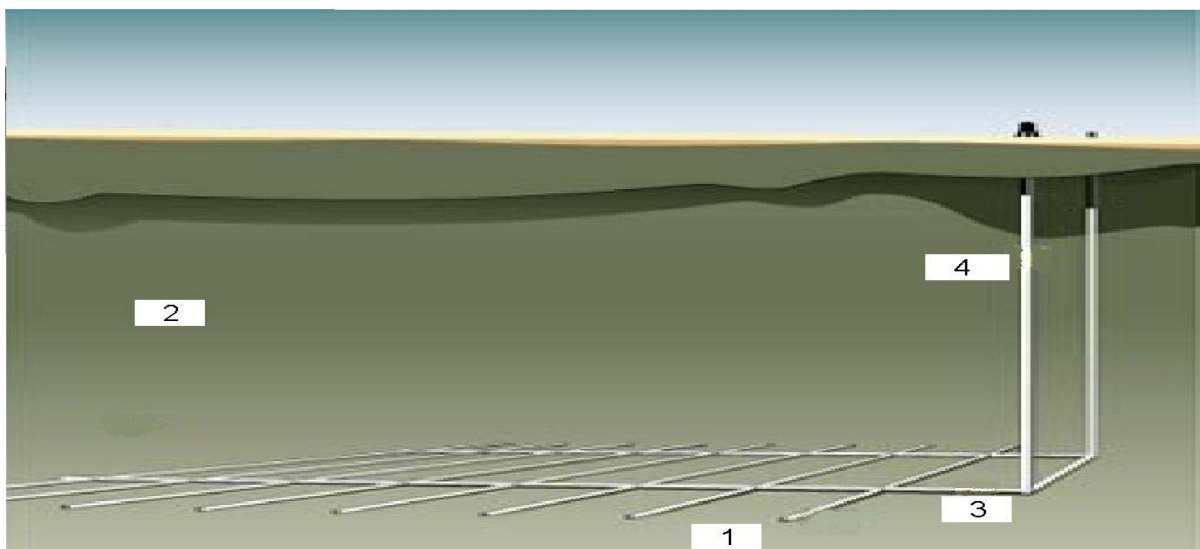
Het concept voor verglaasd hoogactief en langlevend afval (categorie B en C) wordt weergegeven in Figuur 5. De eerste barrière is de stabiele en duurzame matrix (glas, Synroc, ...) waarin het nucleair afval wordt geïmmobiliseerd en die de radionucliden insluit (1). De tweede barrière waarop de veiligheid van de bergingsinstallatie berust, is een zogenaamde "supercontainer" waarin roestvrije vaten met verglaasd afval per twee worden geplaatst. Deze supercontainer bestaat in de eerste plaats uit een koolstofstalen verpakking (2) die als veiligheidsfunctie heeft de radionucliden in te sluiten tijdens de thermische fase, dit wil zeggen zolang het afval grote hoeveelheden warmte uitzendt (enkele honderden jaren); de verpakking is omgeven door een betonnen matrix (3) die in een cilindrische roestvrij stalen cilinder opgesloten is (4). De supercontainer en zijn componenten zorgen voor een permanente afscherming tegen straling. Bovendien wordt hij aan de oppervlakte gebouwd om de ondergrondse manipulaties zoveel mogelijk te beperken en aldus een optimale bescherming voor de operatoren te waarborgen. De bergingsinfrastructuur bestaat uit een netwerk van ondergrondse betonnen bergingsgalerijen (5) waarin de supercontainers worden geborgen. Als alle galerijen gevuld zijn, wordt de installatie volledig afgedicht met een opvullingsmateriaal. Daarmee is de bergingsinfrastructuur volledig geïsoleerd van de buitenwereld.



**Figuur 5: Ontwerp van een supercontainer**

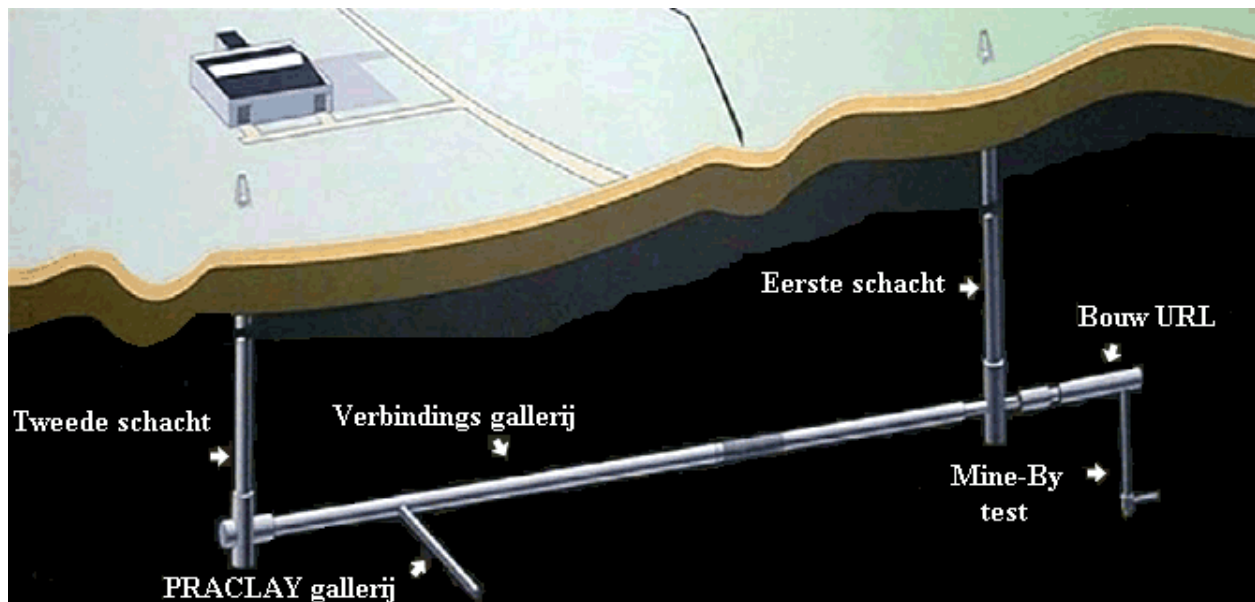
De belangrijkste barrière waarop de veiligheid van de bergingsinstallatie berust, is de geologische laag waarin de installatie zou worden gebouwd, dit wil zeggen een weinig verharde kleilaag. Deze barrière is de belangrijkste omdat hij de migratie van de radionucliden naar de biosfeer zolang mogelijk zal moeten vertragen wanneer de kunstmatige barrières niet langer efficiënt zijn. De duurzaamheid van de kunstmatige barrières kan niet gegarandeerd worden gedurende de extreme periodes die moeten worden beschouwd (enkele tientallen tot honderdduizenden jaren).

Het algemene concept van diepe berging dat in België wordt bestudeerd (Figuur 6), bestaat uit een netwerk van ondergrondse betonnen bergingsgalerijen (1) die in een weinig verharde kleilaag (2) worden uitgegraven en waarin het afval zou worden geborgen. Deze galerijen zouden verbonden worden met één of meer centrale galerijen (3) die toegankelijk zijn via putten (4).



**Figuur 6: Diepe berging in België**

Op het SCK•CEN wordt in het ESV Euridice <sup>[7]</sup> (Figuur 7) onderzoek gedaan naar de eigenschappen van Boomse klei als natuurlijke barrière tegen doorsijpelend grondwater. ESV Euridice is een ondergronds laboratorium voor experimenteel onderzoek naar de mogelijkheid tot geologische berging van radioactief afval.



Figuur 7: ESV Euridice

In 1974 startte het SCK•CEN met het onderzoek naar de mogelijkheid om radioactief afval in Boomse klei te bergen. Het ondergronds laboratorium werd begin jaren tachtig gebouwd op een diepte van 225 meter in de Boomse klei. De voorbije decennia werden in ESV Euridice verschillende aspecten onderzocht die een invloed hebben op de veiligheid op lange termijn van geologische berging. Tijdens de in situ experimenten in het onderzoekslaboratorium zal onderzocht worden hoe de Boomse klei zich zal gedragen onder een thermische belasting en zal de werking van het bergingssysteem en de backfill verder worden onderzocht. Het experiment wordt gedurende 10 jaar uitgevoerd bij omstandigheden die overeenkomen met deze van de berging van verglaasd radioactief afval. Dit maakt het experiment representatief voor de langdurige opslag van radioactief afval in Boomse klei.

### 3 Mogelijke matrices <sup>[8]</sup>

Door de stijgende vraag naar zuivere energievormen en de strenger wordende eisen in verband met kernafval is men steeds opzoek naar nieuwe manieren om kernafval op een betere en veiligere manier te verwerken. Een goede matrix is essentieel om het kernafval op een efficiënte manier te immobiliseren. Cement en bitumen zijn 2 verschillende matrices die al vele jaren gebruikt worden voor de immobilisatie van laag en middel actief nucleair afval. Borosilicaatglas wordt momenteel aanzien als eerste keuze voor de conditionering van hoogradioactief afval en de definitieve ondergrondse berging. Momenteel wordt er onderzoek verricht naar alternatieve matrices die het uitloggen van de radioactieve isotopen naar het milieu kunnen beperken. Enkele alternatieve matrices zijn Synroc, aluminosilicaatglas en ijzer-fosfaatglas.

#### 3.1 Cement <sup>[9], [10]</sup>

Cement is een anorganisch materiaal dat reageert met water (onder normale omstandigheden) tot een hard en waterbestendig product. De meest voorkomende cementen zijn gebaseerd op calciumsilicaten, zoals bijvoorbeeld Portland cement. Tabel 1 geeft de typische componenten in Portland cement weer.

**Tabel 1: Componenten in Portland cement**

component	Afkorting
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Afhankelijk van de toepassing van de afvalvorm en het soort nucleair afval dat in het cement geïmmobiliseerd moet worden, zijn er verschillende Portland cementtypes ontwikkeld (Tabel 2). Tabel 3 geeft de typische samenstellingen van de verschillende types Portland cement.

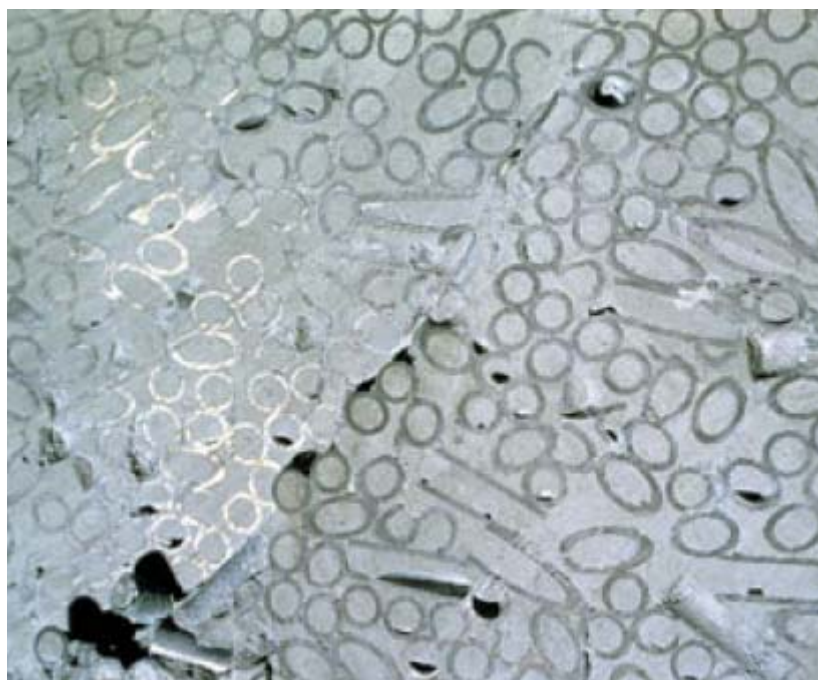
**Tabel 2: Portland cementtypes**

Cement type	Gebruik
I	Cement voor algemeen gebruik
II	Cement dat bestand is tegen een gematigde concentratie sulfaten
III	Cement dat een hoge beginsterkte moet hebben
IV	Cement met een geringe warmte productie tijdens het hydrateren
V	Cement dat bestand is tegen een grote concentratie sulfaten

**Tabel 3: Samenstelling verschillende cementtypes**

Cementtype	C <sub>3</sub> S (gew%)	C <sub>2</sub> S (gew%)	C <sub>3</sub> A (gew%)	C <sub>4</sub> AF (gew%)	Andere (gew%)
I	50	24	11	8	7
II	42	33	5	13	7
III	60	13	9	8	10
IV	26	50	5	12	7
V	40	40	4	7	9

Het immobiliseren van nucleair afval in cement begon al in de beginjaren van de nucleaire industrie omdat cement een goedkoop en gemakkelijk beschikbaar materiaal is en omdat het mogelijk is ook waterige afvalstoffen in cement te immobiliseren. Figuur 8 toont vast nucleair afval dat geïmmobiliseerd is in een cementmatrix <sup>[11]</sup>.

**Figuur 8: Vast nucleair afval in een cement matrix**

Het gebruik van een cementmatrix voor de immobilisatie van nucleair afval heeft verschillende voordelen:

- Goede thermische, chemische en fysische stabiliteit van de afvalvorm;
- Gemakkelijk van op afstand te produceren;
- Flexibel, mogelijk om de samenstelling aan te passen in functie van de afvalvorm;
- Geschikt voor de verwerking van vochtige/natte en droge radioactieve afvalstoffen;
- Niet ontvlambare afvalvorm.

Het gebruiken van cement als matrix heeft echter ook nadelen. Zo is cement niet geschikt voor de immobilisatie van hoog radioactief nucleair afval omdat het geen stabiele matrix is op lange termijn (200.000 jaar). Ook is cement een poreuze matrix, dit betekent dat de uitloogsnelheid van isotopen naar het milieu redelijk hoog is ( $10^{-1} - 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>/dag).

Een ander probleem bij het gebruik van cement is de Alkali Aggregaat Reactie (AAR). AAR is een chemische reactie van alkalimetalen of alkali reactieve mineralen en het cement die een hygroscopische gel produceert. Indien er vocht aanwezig is zal de gel het water absorberen en uitzetten. De expansie van de gel heeft als gevolg dat er scheuren in het cement ontstaan. Hierdoor is cement absoluut niet geschikt is voor de immobilisatie van natriumhoudend afval. Uit onderzoek blijkt dat de totale concentratie aan alkalimetalen in cement niet hoger mag zijn dan 3 kg/m<sup>3</sup> cement. <sup>[12]</sup>

### 3.2 Bitumen <sup>[13]</sup>

Radioactief afval immobiliseren in bitumen is een techniek die gebruikt wordt sinds 1960. Ondertussen is het volume aan nucleair afval dat verwerkt is in bitumen groter dan 20.000 m<sup>3</sup>. Bitumen is een algemene term die geldt voor een grote verscheidenheid aan koolwaterstoffen met een hoog moleculaire massa.

Voor de immobilisatie van nucleair afval zijn er vier types bitumen die commercieel beschikbaar zijn <sup>[9]</sup>:

1. Direct gedestilleerd bitumen: residuen van petroleum destillatie;
2. Geoxideerd bitumen: residuen van petroleum destillatie die behandeld zijn met zuurstof;
3. Gekraakte bitumen: afkomstig van kraakreacties van zware oliefracties;
4. Bitumen emulsies: bitumen geproduceerd door directe injectie en emulgering van bitumen in water.

Het gebruik van bitumen heeft verschillende voordelen:

- Onoplosbaar in water;
- Chemisch inert;
- Plastisch en goede rheologische eigenschappen;
- Gemakkelijk beschikbaar en lage kost;
- Hoog gew% aan nucleair afval dat geïmmobiliseerd kan worden (25 – 50 gew%).

Bitumen is echter een organisch materiaal, dit betekent dat er een aantal nadelen verbonden zijn aan het gebruik ervan:

- Beperkte thermische stabiliteit (brandbaar);
- Lage stabiliteit ten opzichte van straling (radiolyse);
- Mogelijke reactie met oxiderende materialen.

Bitumen werd vroeger gebruikt voor de immobilisatie van laag en middelmatig actief nucleair afval.

### 3.3 Borosilicaatglas <sup>[14]</sup>

Borosilicaatglas is op dit moment in Europa de primaire keuze voor het immobiliseren van langlevend nucleair afval. Al meer dan 50 jaar worden er onderzoeken uitgevoerd op borosilicaat glasvormen waardoor er een uitgebreide samenstelling van literatuur voor handen is die de technische mogelijkheden en materiaal eigenschappen documenteren. Borosilicaatglas bezit over het algemeen een grote mechanische weerstand, is bestand tegen straling en chemisch resistent.



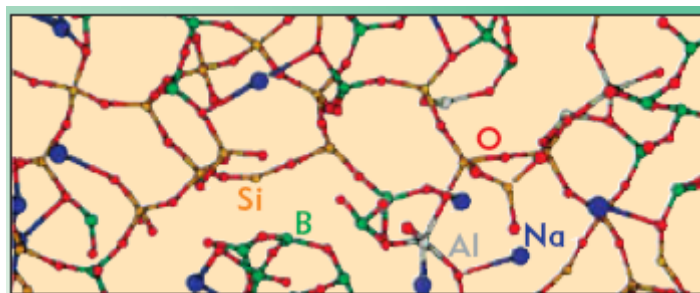
### 3.3.1 Chemische samenstelling

De chemische samenstelling <sup>[11]</sup> van borosilicaatglas is sterk afhankelijk van de plaats waar het glas geproduceerd wordt en het proces waarmee het glas wordt bereid. Tabel 4 geeft de algemene samenstelling van SCK•CEN borosilicaat referentieglass voor het immobiliseren van natriumhoudend nucleair afval. De samenstelling is vergelijkbaar met die van SON68 glas en simuleert R7T7 referentie glas. <sup>[15]</sup>

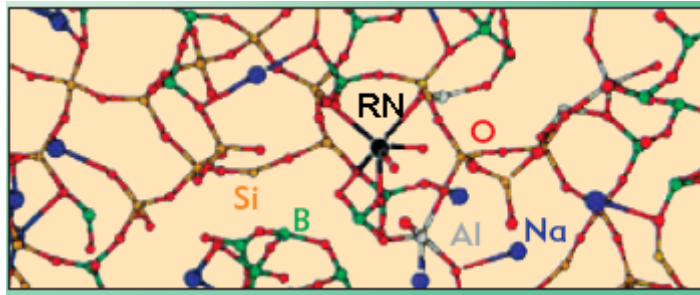
**Tabel 4: SCK•CEN borosilicaat referentieglass samenstelling**

Component	Gew%
SiO <sub>2</sub>	46,84
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,01
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25,92
ZrO <sub>2</sub>	2,67

Er lopen voortdurend onderzoeken naar mogelijke variaties op de samenstelling van borosilicaatglas om zo de chemische resistentie van het uiteindelijke glasproduct te verhogen en om de hoeveelheid afval dat geïmmobiliseerd kan worden te doen toenemen. Borosilicaatglas werd aangewezen als standaard opslagvorm voor het immobiliseren van nucleair afval omwille van zijn mogelijkheid om verschillende soorten afval te immobiliseren. Figuur 9 geeft de structuur van borosilicaatglas en Figuur 10 geeft de structuur van borosilicaatglas waarin radioactief afval in geïmmobiliseerd is.



**Figuur 9: Moleculaire structuur van borosilicaatglas**



**Figuur 10: Moleculaire structuur van borosilicaatglas met radionucliden (RN)**

Borosilicaatglas wordt meestal gegoten in roestvaste containers van 30 tot 60 cm in diameter en 1 tot 3 m in hoogte. Door de relatief grote afmetingen is het te verwachten dat het glas imperfecties en tekenen van thermische stress bevat. Tijdens het afkoelen kunnen deze fouten in het glas leiden tot breuken en scheuren. Dit brengt een vergroting van het oppervlak met een factor van 5 tot 15 met zich mee, waardoor er meer aantasting door de omgeving kan gebeuren. Het is belangrijk dit effect tegen te gaan om het uitlogen van isotopen naar het milieu te beperken.

### 3.3.2 Eigenschappen van borosilicaatglas

De chemische resistentie van borosilicaat glas wordt bepaald door verschillende factoren. De pH van de omgeving, samenstelling van het glas en afvalvorm, temperatuur, etc. zijn de belangrijkste parameters die uitgebreid in de literatuur beschreven zijn <sup>[16], [17], [18]</sup>. Uit experimenten beschreven in de literatuur kunnen volgende conclusies getrokken worden in verband met borosilicaatglas <sup>[19]</sup>

1. Verschillende glassamenstellingen hebben verschillende uitloogsnelheden.
2. De uitloogsnelheid daalt in functie van de tijd in een gesloten systeem.
3. De uitloogsnelheid blijft relatief constant in bewegend water.

Omdat in het glas nucleair afval wordt verwerkt is de weerstand van het glas tegen radioactieve straling van groot belang. In het geval van borosilicaat is het effect van de straling beperkt tot kleine veranderingen van de chemische en fysische eigenschappen. Hoewel de kristallijne fasen in het glas kunnen aangetast worden door de straling heeft dit bijna geen effect op de chemische weerstand van de bulk.

### 3.4 Synroc<sup>[20], [21], [22]</sup>

Synroc of “Synthetic Rock” werd uitgevonden in 1978 aan de Australian National University, verder onderzoek rond deze materie werd uitgevoerd in samenwerking met ANSTO. Het idee achter Synroc ontstond uit de natuur. Voor miljarden jaren wordt uranium en thorium geïmmobiliseerd in keramische chemisch stabiele natuurlijke titanaat mineralen. Deze mineralen kunnen vrijwel alle hoog radioactieve elementen in hun kristalstructuur incorporeren om de elementen te immobiliseren.

#### 3.4.1 Samenstelling van Synroc

De belangrijkste mineralen in Synroc zijn hollandiet ( $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ ), zirkonoliet ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) en perovskiet ( $\text{CaTiO}_3$ ). Zirkonoliet en perovskiet worden voornamelijk gebruikt voor het immobiliseren van lang levende actinides zoals plutonium. Voor de immobilisatie van cesium, kalium, barium of rubidium wordt hollandiet gebruikt.

Synroc kan verschillende samenstellingen hebben afhankelijk van het gebruik. Een Synroc structuur kan hiervoor op maat gemaakt worden om een optimale immobilisatie van het afval te garanderen. Zo werd er onderzoek gedaan naar een geschikte Synroc samenstelling voor de immobilisatie van militair nucleair afval, waaronder zich een grote hoeveelheid plutonium bevindt.<sup>[23]</sup>

De chemische samenstelling van het nucleair afval is van essentieel belang bij het immobiliseren ervan in Synroc. De samenstelling bepaalt naast de hoeveelheid aan afval dat geïmmobiliseerd kan worden ook de chemische resistentie van de opslagvorm. Dit kan een invloed hebben op het uitloggen van isotopen naar het milieu. Om het gebruik van Synroc maximaal te laten renderen, worden Synroc opslagvormen op maat van het nucleair afval ontwikkeld.

#### 3.4.2 Toepassingen van Synroc

De originele Synroc vorm, Synroc-C, werd initieel ontwikkeld voor het immobiliseren van vloeibaar hoog radioactief afval. Uiteindelijk werd toch gekozen voor borosilicaatglas voor deze toepassing omdat dit een industrieel bewezen techniek is. Andere toepassingen van Synroc situeren zich in het transmuteren van afval. Hier wordt het afval eerst gescheiden in verschillende componenten. Sommige van deze componenten kunnen getransmuteerd worden naar minder radioactieve elementen of elementen met een kortere halveringstijd. De

componenten die niet in aanmerking komen voor transmutatie kunnen vervolgens in Synroc worden geïmmobiliseerd.

### 3.5 Aluminosilicaatglas (ANSTO)

Aluminosilicaatglas is niet veel verschillend van borosilicaatglas. De samenstelling van ANSTO aluminosilicaatglas wordt samen met deze van borosilicaatglas gegeven in Tabel 5. Het grootste verschilpunt is de hogere concentratie aan siliciumoxide, de lagere verhouding aluminiumoxide/booroxide en de afwezigheid van  $ZrO_2$  in aluminosilicaatglas. Deze verschilpunten genereren een betere weerstand tegen het uitlogen van natrium naar het milieu.

**Tabel 5: Samenstelling en vergelijking van ANSTO aluminosilicaatglas - borosilicaatglas**

Component	aluminosilicaatglas		Borosilicaatglas	
	Gew%		Gew%	
$SiO_2$	63,40		46,84	
$B_2O_3$	10,40		14,56	
$Al_2O_3$	5,10		10,01	
$Na_2CO_3$	21,10		25,92	
$ZrO_2$			2,67	

Tijdens het productieproces van aluminosilicaatglas bij ANSTO kan naast een hoeveelheid natrium ook een keramische fase, bv. zirkonoliet, in de glasmatrix opgenomen worden. Deze toevoeging resulteert in de vorming van ANSTO glaskeramiek. De keramische fase in het glas zorgt voor een hoge immobilisatiepotentiaal voor actiniden. De hoeveelheid natriumcarbonaat dat toegevoegd werd is vergelijkbaar met deze in het SCK•CEN referentieglass.

### 3.6 Ijzer-fosfaatglas <sup>[24], [25], [26], [27]</sup>

Hoewel borosilicaatglas momenteel de standaard matrix is voor de conditionering van hoog radioactief afval zijn er toch afvalstromen die er moeilijk in kunnen verwerkt worden. Dit zijn vooral afvalstromen met een grote concentratie aan fosfaten en sulfaten. Om dit afval te immobiliseren in borosilicaatglas zullen er voorbehandelingen en/of verdunningen van het afval

nodig zijn. Deze extra handelingen brengen een enorme kostenvergroting met zich mee, ijzer-fosfaatglas gebruiken in plaats van borosilicaat kan hier een oplossing bieden.

### 3.6.1 Karakteristieken van ijzer-fosfaatglas

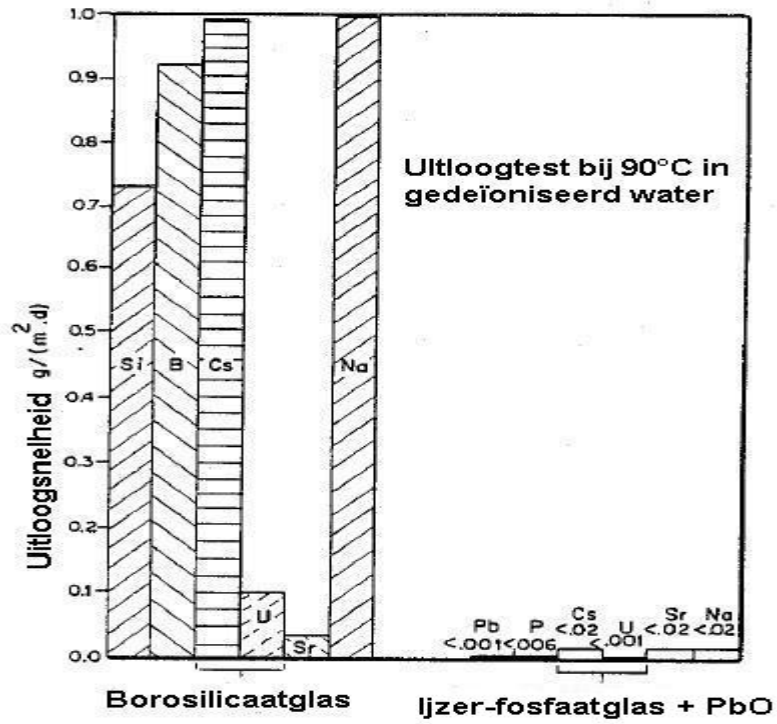
De eigenschappen van ijzer-fosfaatglas verschillen sterk van andere soorten fosfaatglas, het gedraagt zich meer als een silicaatglas. Er zijn verschillende redenen waarom ijzer-fosfaatglas interessant is voor de verwerking van nucleair afval:

- 1) ijzer-fosfaatglas bezit een goede chemische resistentie zelfs wanneer er grote hoeveelheden alkali oxides aanwezig zijn in het afval;
- 2) ijzer-fosfaatglas kan afval immobiliseren dat zware metalen (bv. Bi, Cr, Zr, Mo, en Ag), fosfaten, halides en sulfaten bevat. Dit soort afval is minder geschikt voor borosilicaatglas.

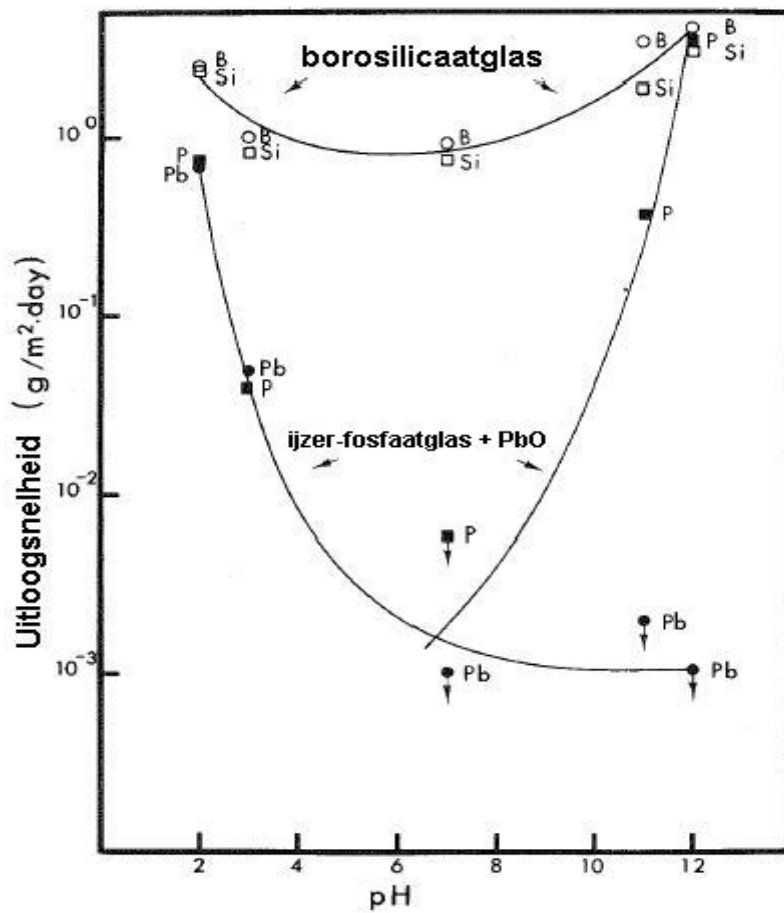
Een ander voordeel van ijzer-fosfaatglas als opslagvorm is de mogelijkheid om er grotere hoeveelheden afval in op te slaan. Zo kan er tot meer dan 40 gew% afval in ijzer-fosfaatglas geïmmobiliseerd worden. Het glas wordt geproduceerd in een tijd van 1 tot 3 uur bij een temperatuur die rond 950 tot 1100 °C ligt, wat een stuk lager is dan de temperatuur waarbij borosilicaatglas geproduceerd wordt.

### 3.6.2 Optimalisatie van ijzer-fosfaatglas

Door het toevoegen van additieven zoals  $\text{CaF}_2$  ( $\pm 7$  gew%) of  $\text{PbO}$  ( $\pm 10$  gew%) kunnen de eigenschappen van het ijzer-fosfaatglas nog verbeteren. Het toevoegen van  $\text{CaF}_2$  zorgt ervoor dat de verwerkingstemperatuur daalt met 100 °C maar de belangrijkste verbetering is de stijging van de chemische resistentie. Toevoegen van  $\text{PbO}$  aan het ijzer-fosfaatglas verlaagt de verwerkingstemperatuur en verhoogt de chemische resistentie en de totaal immobiliseerbare hoeveelheid afval <sup>[28]</sup>. Door  $\text{PbO}$  toe te voegen aan het ijzer-fosfaatglas wordt er een afvalvorm bekomen die tijdens uitloogtesten 100 tot 1000 keer betere resultaten geeft dan borosilicaatglas (Figuur 11). Figuur 12 geeft de uitloogsnelheid in functie van de pH van loodhoudend ijzer-fosfaatglas en borosilicaatglas. Er is duidelijk te zien dat het ijzer-fosfaatglas waar lood aan toegevoegd werd betere resultaten geeft dan borosilicaatglas. Bij de pH extremen komen de resultaten voor de twee soorten glas wel bij elkaar in de buurt.



Figuur 11: Uitloogtest van borosilicaatglas en ijzer-fosfaatglas +PbO



Figuur 12: Uitloogsnelheid van borosilicaatglas en ijzer-fosfaatglas +PbO in functie van de pH

## 4 Immobilisatieprocédés

### 4.1 Borosilicaatglas productieproces <sup>[29]</sup>

Radioactief afval immobiliseren in borosilicaatglas wordt internationaal erkend als het meest geschikte en meest stabiele verwerkingsproces voor opgewerkt (hoog) radioactief nucleair afval. Vele landen waaronder Verenigde Staten, Frankrijk, Verenigd Koninkrijk, enz... passen dit verwerkingsproces toe (Tabel 6). <sup>[30]</sup>

Het verglazen van nucleair afval zorgt ervoor dat de splijtingsproducten worden ingekapseld in de moleculaire structuur van het daartoe speciaal ontwikkeld borosilicaatglas. Door gebruik te maken van deze methode worden de afvalstoffen ingebed in een stevig, compact, op lange termijn chemisch stabiel materiaal.

**Tabel 6: Totaal verglaasd nucleair afval productie tot 2000**

Bedrijf	Locatie	Geproduceerd glas (ton)	Aantal containers	Radioactiviteit (Tbq <sup>*</sup> )
DWPF, Savannah River Site	South Carolina, USA	3600	2000	-
West Valley	New York, USA	-	300	-
BNFL	Sellafield, UK	900	2280	1E+7
AREVA NC	La Hague, Frankrijk	4000	10000	1,5E+8
Tokai Vitrification Facility	Japan	-	62	-

\*1 Tera-Becquerel (TBq) = 10<sup>12</sup> desintegraties per seconde

#### 4.1.1 Opwerking van nucleair afval

Nucleair afval ondergaat in het verwerkingsproces twee belangrijke fasen <sup>[14]</sup>. De opwerking, de eerste fase in het recyclageproces, maakt het mogelijk om via een chemisch procédé herbruikbare materialen te scheiden van de radioactieve afvalstoffen. Verbruikte brandstofstaven worden in deze eerste fase vermalen tot een poeder en vervolgens in salpeterzuur opgelost. Het resultaat hiervan is een radioactieve oplossing die:

- 97% recycleerbare brandstof (96% uranium en 1% plutonium) en
- 3% hoogactief afval (de zogenaamde splijtingsproducten) bevat.

De onbruikbare splijttingsproducten en minor actinides<sup>b</sup> bevatten 98 tot 99 % van de aanwezige radioactiviteit. De recycleerbare producten worden vervolgens gescheiden van het onbruikbare afval. De recycleerbare brandstof kan in andere bedrijven gebruikt worden om er nieuwe kernbrandstof van te maken (MOX-fuel).

Het opgeloste hoog actieve afval wordt in een tweede fase van het recyclageproces geïmmobiliseerd in borosilicaatglas. Deze fase gebeurt in 2 stappen:

1. calcineren van de nucleair afvaloplossing;
2. verglazen van het gecalcineerde afval.

Tijdens het verglazingsprocédé bij AREVA NC (La Hague, Frankrijk) wordt de radioactieve oplossing met een debiet van 60 L/h in het proces gebracht<sup>[11], [31]</sup>. Na calcineren is het solvent verdampt en blijft er ongeveer 4 kg poeder over. Dit poeder wordt gemengd met glasgranulaat in de smeltoven en gedurende 8 uur op een temperatuur van 1250 °C gehouden. Nadien wordt het glas in voorverwarmde stalen containers gegoten (zie Figuur 13). De containers worden voorverwarmd om het temperatuurverschil tussen container en smelt te verkleinen om het barsten van het glas door temperatuurschokken te voorkomen. Na het gieten worden de stalen containers afgesloten en gecontroleerd op lekkages. Bij AREVA NC worden stalen containers van 1,34 m hoog en 43 cm doorsnede (buitenafmetingen) met een inhoud van 150 liter gebruikt. De container worden in twee stappen gevuld en zal uiteindelijk 400 kg glas bevatten met ± 16 % splijttingsproducten<sup>[11]</sup>.

Momenteel is er een moratorium in België voor de opwerking van nucleaire brandstof. Dit betekent dat de verbruikte brandstof afkomstig van de Belgische kerncentrales niet meer naar AREVA NC in Frankrijk wordt gestuurd maar tot nader orde gestockeerd wordt bij de kerncentrales.

---

<sup>b</sup> Minor actinides: dit zijn de actiniden, buiten uranium en plutonium, die gebruikt worden in nucleaire brandstof.





**Figuur 13: Gieten van gesmolten glas**

Bij een temperatuur van 1250 °C reageert het glas met de wanden van de smeltoven waardoor deze periodiek vervangen moet worden. De gemiddelde levensduur van de smeltoven bedraagt 5000 uren. De levensduur van de ovens is systematisch gestegen de afgelopen jaren door het ontwikkelen van een:

1. betere nikkellegeringen, waaruit de oven gemaakt wordt;
2. beter management van de warmteverspreiding van het glas tijdens het proces.

#### 4.1.2 Nabehandeling van de containers

De containers met verglaasd afval bezitten na het gieten nog veel warmte afkomstig van het smeltprocédé enerzijds en van de radionucliden anderzijds. Het afkoelen van de containers gebeurt in twee stappen.

Nadat het glas in de containers is gegoten, worden deze eerst in een tijdelijke bufferopslagplaats ondergebracht. De containers zullen in deze opslagplaats langzaam kunnen afkoelen tot een temperatuur van  $\pm 400$  °C. Dit proces heet annealing en zorgt ervoor dat inwendig spanningen in het glas weggenomen worden.

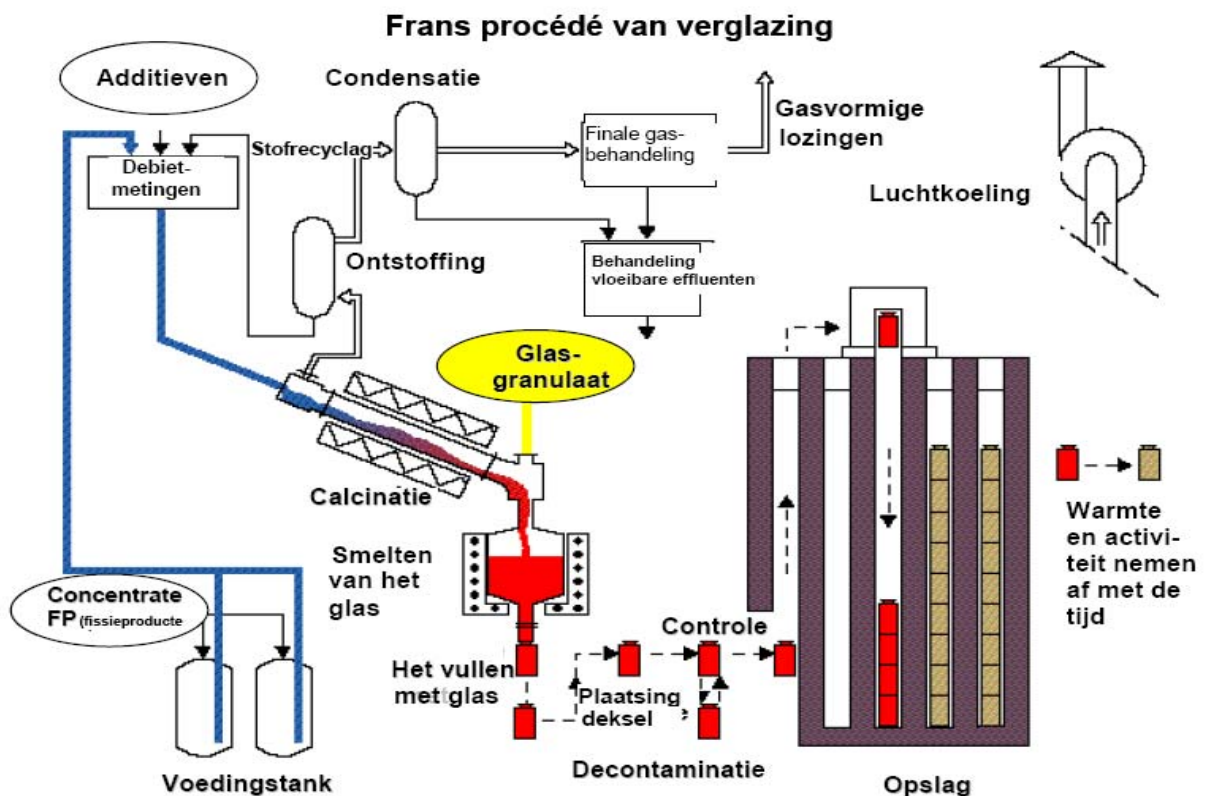
Vervolgens worden de containers verplaatst naar een tweede opslagruimte waar ze gedurende 50 jaar worden opgeslagen. Tijdens deze periode zal de temperatuur van de containers dalen tot ongeveer 90 °C als gevolg van verminderde warmteproductie afkomstig van de radionucliden. Deze afkoeling is nodig om een optimale berging van het afval op lange termijn te garanderen (zie deel 2.3).

### 4.1.3 Voor- en nadelen borosilicaatglas productieproces

Verglazing van nucleair afval gebeurt in grote dure industriële installaties. Dit beperkt de flexibiliteit van de techniek in het geval er kleinere afvalstromen verwerkt moeten worden. Het zou een te grote kost met zich mee brengen om de installaties en glasformulatie steeds te moeten aanpassen en optimaliseren wanneer een kleine afvalstroom behandeld moet worden.

Het is tevens noodzakelijk een uitgebreid en duur afgassysteem te installeren om gassen die vrijkomen tijdens de productie te kunnen verwijderen. Het afgassysteem bestaat uit een deeltjesscheider, een condensor en verschillende scrubbers. Vluchtige componenten en stofdeeltjes die schadelijk kunnen zijn voor het milieu worden met dit systeem verwijderd.

Het verglazingsprocédé van nucleair afval staat industrieel al vele jaren op punt en maakt het mogelijk om optimaal om te gaan met de gekende grote afvalstromen. België verwerkt haar opwerkingsafval niet zelf. Deze operaties worden toevertrouwd aan AREVA NC in La Hague die over alle noodzakelijke kennis en ervaring beschikken. Figuur 14 geeft de schematische voorstelling van het verglazingsprocédé dat toegepast wordt bij AREVA NC. <sup>[14]</sup>



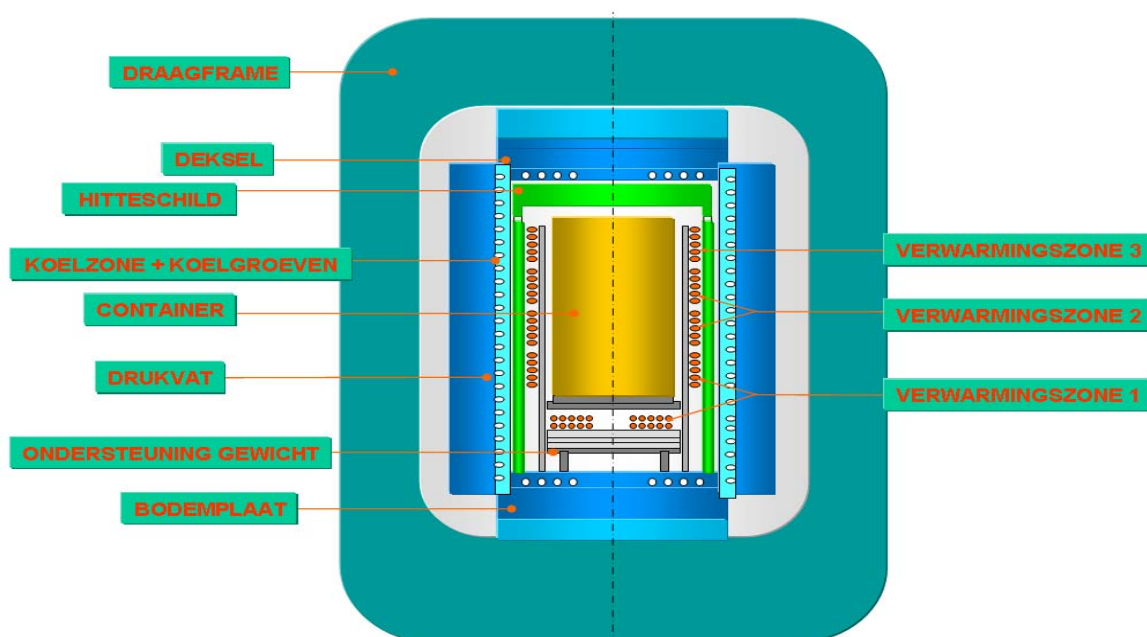
Figuur 14: Productieproces van borosilicaatglas bij AREVA NC (Frankrijk)

## 4.2 Hot Isostatic Press (HIP)

De HIP-technologie werd ontwikkeld in begin jaren '50 door onderzoekers van het Battelle Memorial Institute (VS) en wordt sinds 1960 toegepast in de nucleaire industrie. Hot Isostatic Pressing is een productietechniek die door het aanleggen van een hoge druk en temperatuur de porositeit van een poedermengsel reduceert. Het toepassen van deze techniek verbetert naast de mechanische en thermische eigenschappen ook de chemische resistentie van het materiaal.

### 4.2.1 Het HIP-proces

De opbouw van een HIP wordt voorgesteld in Figuur 15. Een container (meestal uit staal gemaakt) wordt gevuld met een poedermengsel en geplaatst in een elektrische oven waar een temperatuur tot 2000 °C bereikt kan worden, de meest gebruikte temperaturen liggen echter in de buurt van 1200 °C. Alvorens de druk en temperatuur te verhogen, wordt eerst de lucht en eventueel vocht uit de container gepompt. De container wordt vervolgens afgesloten waarna via de gasinlaat van het drukvat een inert gas (meestal argon) wordt ingebracht tot er een druk heerst van 300 tot 1500 bar. Het argongas wordt voor gebruik eerst ontdaan van alle zuurstof. Omdat dit een zeer duur proces is, wordt het behandelde argongas gerecupereerd (zie Figuur 16: backpumping). Het drukvat van de HIP wordt langs de buitenkant gekoeld met water zodat een optimaal temperatuurverloop bekomen wordt. Druk- en temperatuurprofiel kunnen met gesofisticeerde computers en software gestuurd worden zodat het volledige verloop van het HIP-proces onder gecontroleerde en optimale omstandigheden kan gebeuren.



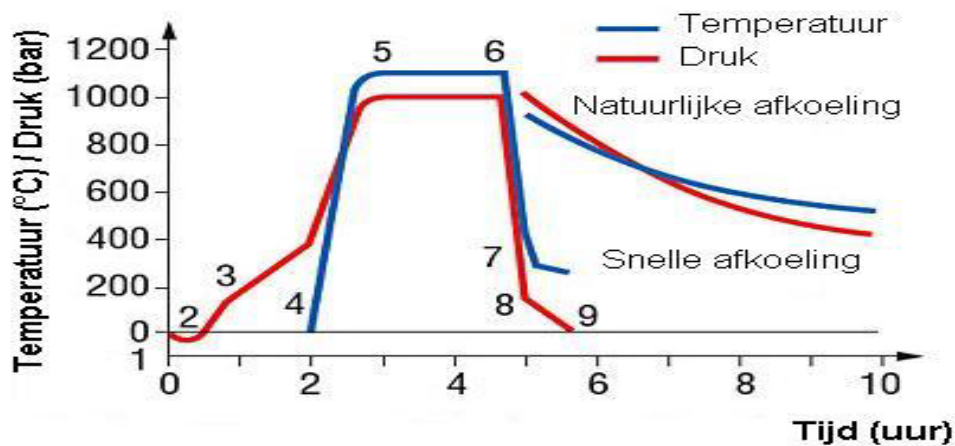
Figuur 15: Schematische voorstelling van een HIP

Het is mogelijk in plaats van alleen argon, een argon-zuurstof gasmengsel te gebruiken voor de drukopbouw om de productiekosten te drukken. Het is in dit geval wel noodzakelijk het systeem aan te passen. Zo zal de standaard molybdeen oven, die gebruikt wordt bij inerte atmosfeer, vervangen moeten worden door een oven die goed bestendig is tegen oxiderende omstandigheden. Een mogelijkheid zou het gebruiken van een oven op basis van een ferrochroom-aluminium legering zijn. De verschillende soorten ovens zijn zodanig ontworpen dat ze gemakkelijk en snel verwisseld kunnen worden. [32]

Tijdens het HIP-proces blijft het nucleair afval in de container, waardoor er geen direct contact bestaat tussen het afval en de HIP. Dit voorkomt het produceren van een secundaire afvalstroom en de container kan gebruikt worden als eerste barrière bij een definitieve opslag. Het vrijkomen van vluchtige componenten wordt op deze manier ook sterk gereduceerd omdat de productie van de opslagvorm gebeurt in de afgesloten container.

#### 4.2.2 De HIP-cyclus

Figuur 16 stelt een typische HIP-cyclus voor. De duur van iedere stap is sterk afhankelijk van de aard en de toepassing van het materiaal. De HIP-cyclus kan onderverdeeld worden in 9 stappen en neemt gemiddeld 8 tot 12 uur in beslag. De duur van iedere stap is niet alleen afhankelijk van het soort materiaal dat verwerkt moet worden maar ook van de doeleinden van het uiteindelijke product. [33]

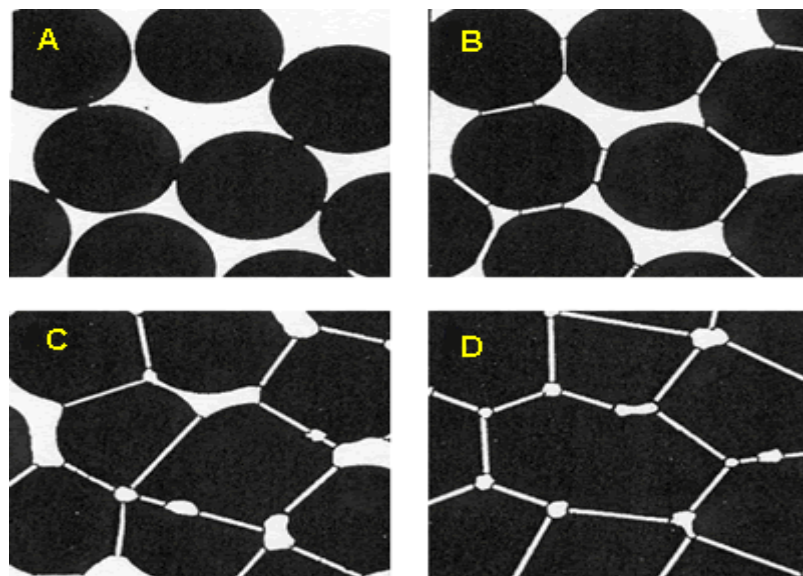


Figuur 16: HIP-cyclus

- |                                     |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Vacuüm trekken van de container  | 6. Starten van de afkoeling |
| 2. Stabilisatie                     | 7. Stabilisatie             |
| 3. Inbrengen van inert gas          | 8. Backpumping              |
| 4. Starten van de opwarming         | 9. Openen van de HIP        |
| 5. Behouden van druk en temperatuur |                             |

### 4.2.3 Sintering

Tijdens het HIP-proces oefent het ingebrachte gas druk uit op de container in alle richtingen. Door de hoge druk en temperatuur zullen interne holtes verdwijnen en ontstaat er een homogene structuur met een dichtheid van nagenoeg 100%. In de container zijn er kreukelzones voorzien zodat het samendrukken van de container tijdens het aanleggen van de hoge druk op een gecontroleerde manier gebeurt. Het is mogelijk de kreukelzones zo te kiezen zodat een specifieke vorm bekomen wordt na het HIP-proces wat verdere stockage van het eindproduct kan vergemakkelijken. Tijdens het HIP-proces treedt er sintering op van het poedermengsel, dit gebeurt in 4 stappen (Figuur 17).<sup>[34]</sup>



**Figuur 17: Sintering**

Stap A stelt het poeder voor voordat er sintering is opgetreden. Wanneer de temperatuur en de druk worden verhoogd, gaan de korrels in het poeder tegen elkaar gedrukt worden waardoor er verbindingen ontstaan (stap B en C). Het verkleinen van de porie grootte is bij stap C al duidelijk waarneembaar. De poriën verkleinen verder tot dat de korrels zo goed als volledig aan elkaar aansluiten, een dichtheid van ongeveer 100% wordt bekomen (stap D). Deze dichtheidsvergroting gaat gepaard met een volume verkleining van de afvalvorm.

#### 4.2.4 Voor- en nadelen van HIP

Hot Isostatic Pressing is omwille van zijn flexibiliteit geschikt voor het conditioneren van kleine afvalstromen. Wanneer er verschillende afvalstromen worden verwerkt met HIP is het niet noodzakelijk aanpassingen aan het systeem door te voeren. Veranderingen van druk en temperatuur kunnen indien nodig gemakkelijk doorgevoerd worden door middel van computergestuurde regelaars.

Bij het verwerken van nucleair afval kan de HIP in een warme cel geplaatst worden en van op afstand bediend worden. Het koelsysteem, op basis van water, kan in een volledig gesloten systeem met de nodige warmtewisselaars ontwikkeld worden. Ook kan het ingebrachte argongas gerecycleerd worden. Deze maatregelen zorgen ervoor dat de productie en het vrijkomen van bijkomend radioactief afval beperkt blijft.

Een nadeel van HIP is dat het geen continu proces is. Het HIP-proces moet iedere maal een cyclus doorlopen die meerdere uren duurt. Het is nodig het gebruik van HIP goed te plannen wanneer het zou gebruikt worden om op industriële schaal nucleair afval te immobiliseren. Wanneer een bedrijf te maken heeft met een grote continue afvalstroom is het misschien nodig een tweede HIP in te schakelen om opstapeling van het afval te vermijden als de andere HIP in gebruik is. Dit brengt natuurlijk een grotere kost met zich mee.

Een ander nadeel is de beperkte productiecapaciteit van HIP. Een probleem kan ontstaan wanneer initieel gekozen wordt voor een kleine laboschaal HIP en in de loop van de tijd een grotere afvalstroom ontstaat. Het zou mogelijk kunnen zijn dat de kleine afmetingen van de HIP de grotere afvalstroom niet meer bijhouden. Eens een HIP gekozen, is het niet meer mogelijk de output van de installatie te verhogen omdat de afmetingen van het nuttig volume vastliggen. Het verkorten van de cyclustijd kan in een slecht eindproduct resulteren dat niet meer aan de gestelde normen voldoet.

### 4.3 Vergelijking HIP met conventionele methode

Tabel 7 bundelt de voor- en nadelen, eigenschappen en kenmerken van de productiemethodes die beschreven werden in punt 4.2 en punt 4.1.

**Tabel 7: Vergelijking HIP met conventionele methode**

	HIP	Borosilicaatglas productieproces
Flexibiliteit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eenvoudig aanpasbaar aan verschillende afvalstromen</li> <li>- Eenvoudige aanpasbaar aan verschillende (kleine) afvalstromen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beperkte flexibiliteit</li> <li>- Grote industriële installatie beperkt qua aanpassingen voor veranderende afvalstromen</li> </ul>
Afgas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beperkt afvalproductie</li> <li>- Mogelijkheid om gesloten circuit te creëren voor het argon gas en koelwater</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Significante hoeveelheid afgas</li> <li>- Uitgebreide afgasbehandeling noodzakelijk</li> </ul>
Kennis van de techniek	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relatief nieuwe immobilisatie techniek</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zeer goed gekende en gedocumenteerde techniek</li> </ul>
Procestype	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Batch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Semi-continu</li> </ul>
Cyclustijd	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 8 tot 12 uren (max.inhoud: ± 600 dm<sup>3</sup>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ± 16 uren (150 liter – 400 kg)</li> </ul>
Veiligheid	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bediening op afstand</li> <li>- Productie mogelijk in hot-cell</li> <li>- Beperkte productie van secundair afval</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Volledig afgeschermd site</li> <li>- Voldoet aan de ISO 9001:2000 <sup>[35]</sup></li> </ul>
Installatie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kost installatie vanaf € 200.000 tot &gt; € 1.000.000 (afhankelijk van het nuttig volume van de HIP)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Installatie is aantal malen groter dan de HIP (&gt; € 3.000.000)</li> </ul>
Personeel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beperkt aantal operatoren</li> </ul>	/
Onderhoud	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geautomatiseerd en manueel onderhoud mogelijk</li> </ul>	/

## 5 Experimenteel plan

### 5.1 Herkomst van natriumhoudend afval

In een aantal onderzoekscentra zoals het SCK•CEN en ANSTO worden er analyses uitgevoerd waarbij het koelen van nucleaire reactoren met vloeibaar natrium wordt onderzocht. Ondanks de hoge chemische reactiviteit van natrium kan het gebruik ervan als koelmiddel verantwoord worden door zijn hoge thermische geleidbaarheid, lage viscositeit en laag smeltpunt. <sup>[36]</sup>

Natrium wordt vooral als koelmiddel toegepast in snelle kweekreactoren <sup>[37]</sup>. Het gevolg hiervan is dat er een geactiveerde en gecontamineerde natriumstroom ontstaat afkomstig van de primaire kringloop. Na opslag van ongeveer 20 jaar is de activiteit van het besmette natrium (te wijten aan activatie) gedaald tot een verwaarloosbaar niveau door natuurlijk verval. De isotopen met een lange halveringstijd aanwezig in het natriumafval vormen echter een veel groter probleem.

Tabel 8 <sup>[38]</sup> geeft een overzicht van de aanwezige isotopen in het natriumafval gestockeerd op het SCK•CEN en Belgoprocess. Het natriumhoudend nucleair afval is niet alleen gevaarlijk omwille van de activiteit maar ook omwille van zijn reactiviteit wanneer het in contact wordt gebracht met water, alcohol etc. Het natriumafval dient daarom eerst omgezet te worden naar een veiligere vorm vooraleer het kan verwerkt worden voor definitieve opslag.

**Tabel 8: Aanwezige isotopen in SCK•CEN natriumhoudend afval**

Isotoop	Halveringstijd (dagen)	Type verval	Dochter	Activiteit (Bq/g)	1g Isotoop (Bq/g)	g Isotoop/g Na
<sup>60</sup> Co	5,3	β <sup>-</sup>	<sup>60</sup> Ni	290	4,19E+13	6,92E-12
<sup>137</sup> Cs	30	β <sup>-</sup>	<sup>137</sup> Ba	43 000	3,2E+12	1,34E-08
<sup>235</sup> U	704E+6	α	<sup>231</sup> Th	2,7	80 000	3,37E-5
<sup>239</sup> Pu	24 000	α	<sup>235</sup> U	13,6	2 300E+6	5,91E-09
<sup>243</sup> Am	7 400	α	<sup>239</sup> Np	5,7	1,27E+11	4,49E-11



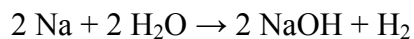
Op het SCK•CEN is er een batch van ongeveer 90 liter besmet natrium aanwezig<sup>[39]</sup>. Er is nog een hoeveelheid natriumhoudend afval aanwezig op Belgoprocess maar die bevat allerlei vaste afval zoals papier, handschoenen, etc.

Alhoewel het belang van kweekreactoren vandaag is afgenomen, is het koelen met natrium een mogelijke optie voor de toekomstige GEN IV reactoren.<sup>[40]</sup>

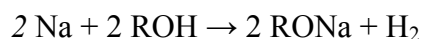
## 5.2 Verwerking van natriumhoudend afval

Natriummetaal is zeer reactief, het is daarom noodzakelijk het natriumhoudend nucleair afval eerst om te zetten naar een vorm die veiliger is voor de verwerking en/of opslag. CEA ontwikkelde twee processen om natriummetaal om te zetten in een chemisch minder reactief eindproduct.

Het eerste proces ontwikkeld door CEA werd het NOAH-proces genoemd. Natriummetaal reageerde in dit proces met water ter vorming van NaOH en H<sub>2</sub>. Dit proces gaat gepaard met grote risico's omdat tijdens de reactie naast waterstofgas ook een grote hoeveelheid warmte wordt geproduceerd.



In het daaropvolgende proces ontwikkeld door CEA ging natriummetaal reageren met alcohol waarbij natrium-alcoholaat en waterstofgas als eindproduct werden gevormd. De reactie van natrium is minder hevig met alcohol, maar na verschillende ongevallen werd deze onderzoekspiste afgesloten.



Doordat bovenstaande processen niet voldoen aan de veiligheidseisen gesteld op het SCK•CEN en het eindproduct nog verdere bewerking vereist voor immobilisatie werd er besloten een eigen onderzoeksprogramma op te starten. Het doel van dit onderzoek was het vinden van een alternatief proces dat op een veiligere en efficiëntere manier natrium kan omzetten naar een minder reactieve vorm.

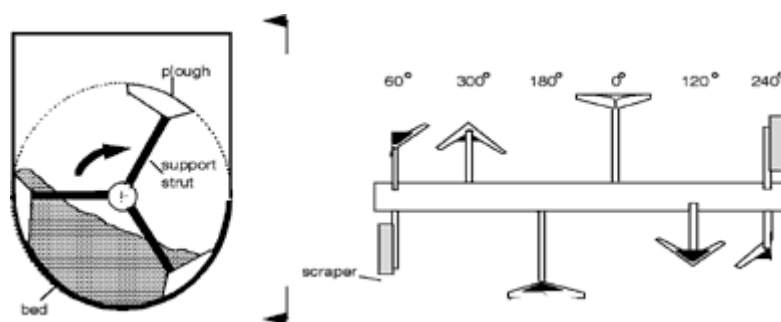
### 5.2.1 Het SANDS proces <sup>[41]</sup>

Het (eerste) onderzoek naar de verwerking van het natriumafval werd opgestart door de Wamibox-groep, die het SANDS (Safe Na Destruction System) proces ontwikkelden. Bij het SANDS proces werd vloeibaar natrium op een gecontroleerde manier geïnjecteerd in een met zand gevulde wervelbedreactor. Het fluïdiseren van het wervelbed gebeurde met argongas waaraan O<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> toegevoegd wordt. Natrium werd op een temperatuur van 120 -300 °C langs de onderkant van de reactor toegevoegd via een sproein nozzle. Het proces kon aan de hand van de natriumdosing gestuurd worden. Het natriummetaal reageerde met het toegevoegde zuurstofgas tot Na<sub>2</sub>O en Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en vervolgens met CO<sub>2</sub> tot Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

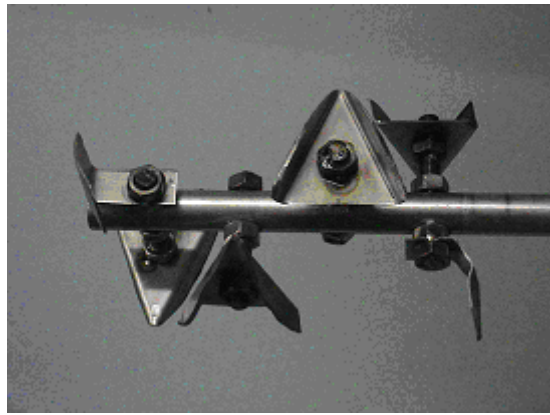
Door hoog oplopende kosten en vele technische problemen werd beslist het onderzoek naar het SANDS proces te stoppen. Zo waren er problemen met het doseren van natrium. Het debiet aan natrium dat werd toegevoegd was te klein (360 g/uur) in functie van de temperatuur. Een ander groot probleem was de stofontwikkeling afkomstig uit het wervelbed. Door de hoge gasdebieten nodig voor turbulente fluïdisatie werden kleine stofdeeltjes meegesleurd. Het gevolg was dat er een nabehandeling moest ontwikkeld worden, wat hoge kosten met zich zou meebrengen.

### 5.2.2 Het SimSan proces <sup>[42]</sup>

In een tweede fase werd op het SCK•CEN een procédé ontwikkeld dat de technische moeilijkheden van SANDS omzeilde, namelijk het SimSan (Simple Sands) proces. De omzetting van natriummetaal tot natriumcarbonaat gebeurt bij het SimSan proces in een reactor met een mechanisch aangedreven menger en gevuld met een inerte natriumcarbonaat matrix. Er werden testen uitgevoerd op verschillende typen reactoren. De ploughshare reactor (ploegschaarroerder) bleek de beste resultaten te geven (Figuur 18). Dit soort reactor creëert met mechanisch roeren vergelijkbare omstandigheden als in een wervelbed. Figuur 19 geeft een foto weer van de gebruikte ploegschaarroerder. Deze roerder is gemaakt in een werkplaats van het SCK•CEN.



**Figuur 18:** Schematische voorstelling van ploughshare reactor



**Figuur 19: Ploegschaarroerder gemaakt op het SCK.CEN**

Tijdens de ontwikkeling van het SimSan proces werden verschillende problemen opgelost. Zo werd natrium van het begin toegevoegd in de reactor, dit betekent dat in plaats van het natrium (bij het SANDS proces) nu de gassen ( $O_2$  en  $CO_2$ ) gedoseerd konden worden. Ook werd er afstand gedaan van het wervelbed principe en werd er gekozen voor het mechanisch roeren van de reactor.

De verwerking van het natriummetaal in het SimSan proces gebeurt in de volgende stappen:

#### *Drogen*

Het natriumcarbonaat drogen is noodzakelijk om al het aanwezige water te verwijderen om de reactie van water met het natriummetaal te vermijden. Het drogen gebeurt op minimum  $260\text{ }^\circ\text{C}$  aangezien bij deze temperatuur kristalwater wordt vrijgegeven. Het drogen gebeurt steeds onder inerte argon atmosfeer.

#### *Coating*<sup>[43]</sup>

Een procédé ontwikkeld door Du Pont beschrijft het coaten van natrium op een droog inert materiaal zoals alumina, koolstof of natriumcarbonaat, zo ontstaat High Surface Sodium. Vloeibaar natrium zal zich volgens dit procédé verspreiden over het oppervlak van het materiaal met een laagdikte die afhankelijk is van de belading van de reactor en het specifieke oppervlak van het dragermateriaal. Bij het SimSan proces wordt er gebruik gemaakt van natriumcarbonaat als dragermateriaal omdat tijdens de carbonatie  $Na_2CO_3$  gevormd wordt. Er ontstaat na de oxidatie en de carbonatie reactie een  $Na_2CO_3$  afzetting op het natriumcarbonaat dragermateriaal met als gevolg dat er geen extra scheiding van product en dragermateriaal nodig is. Onder inerte argon atmosfeer wordt er 10 gew% vloeibaar natrium, bij een temperatuur van  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , aan het dragermateriaal toegevoegd. Er ontstaan zo natriumcarbonaatkorrels met een natrium coating van enkele micron dik. De hoeveelheid natrium dat toegevoegd kan worden aan de reactor is

afhankelijke van het soort dragermateriaal dat wordt gebruikt (Tabel 9). Het voordeel van dit proces is het groot reactief oppervlak dat wordt gecreëerd, wat een groot omzettingsrendement met zich meebrengt.

**Tabel 9: Soorten dragermateriaal voor natrium**

Drager	Gewichtsprocent Na (%)
Geactiveerde koolstof	35-40
Colloïdale koolstof <sup>c</sup>	30-35
Geactiveerd alumina	20-25
Natriumcarbonaat	{ Tot 10% (afhankelijk van de deeltjesgrootte) }
Zirkoniumoxide	
IJzerpoeder	
Natriumchloride	

### *Chemische reacties*

Het SimSan proces is gebaseerd een reactie in 2 stappen, namelijk oxidatie en carbonatatie. Deze stappen vinden plaats in de mechanisch gemengde reactor.

Oxidatie: Tijdens de oxidatiereactie wordt de met gecoatte korrels gevulde reactor opgewarmd tot een temperatuur van minimaal 270 °C. Zuurstof wordt toegevoegd met argon als draaggas, de zuurstofconcentratie wordt onder de 30% gekozen om de vorming van peroxides te beperken. Het debiet wordt geregeld in functie van de temperatuur.

Volgende reacties vinden plaats:



De oxidatie gebeurt in de reactor onder hevig mechanisch roeren om een goede warmteverdeling te krijgen en om eventueel grote stukken dragermateriaal te breken om het contact oppervlak te vergroten.

<sup>c</sup> Colloïdale koolstof: een koolstofmateriaal dat bestaat uit aparte monolithische deeltjes die niet groter zijn dan 1000nm

Carbonatatie: In een tweede stap van de chemische reactie reageren de gevormde natriumoxides met CO<sub>2</sub>. Dit gebeurt ongeveer 15 min na de oxidatie reactie. De hoeveelheid CO<sub>2</sub> die toegevoegd wordt in de eerste stap is onvoldoende om een volledige omzetting naar natriumcarbonaat te krijgen en dient voornamelijk om het gevormde natriumperoxide om te zetten naar natriumcarbonaat.



Het is ook mogelijk NaK-legering te verwerken met het SimSan proces. Er zijn echter wel belangrijke veiligheidsmaatregelen die in acht moeten genomen worden voor het verwerken van NaK-legering met dit proces. Zo kan bij opslag het zeer reactieve KO<sub>2</sub> (superoxide) gevormd worden als nevenproduct. Dit zal eerst moeten verwijderd worden alvorens de NaK-legeringen kan verwerkt worden.

### 5.3 Voorgaande onderzoeken

In 2006 en 2007 zijn er op het SCK•CEN in samenwerking met ANSTO verschillende onderzoeken gedaan naar nieuwe methodes voor de immobilisatie van natriumhoudend nucleair afval. Zo werden alternatieve matrices (vb. aluminosilicaatglas of NZP) en immobilisatietechnieken (vb. HIP) bestudeerd. Aan de hand van de resultaten uit de vorig studies en de literatuur kan een experimenteel plan opgesteld worden dat verder onderzoek in 2008 naar de verwerking van nucleair afval met het HIP-proces kan optimaliseren.

#### 5.3.1 SCK•CEN - ANSTO onderzoek 2006 <sup>[44]</sup>

Tijdens het eerste onderzoek werden drie verschillende matrices onderzocht op basis van hun mogelijkheid om natriumhoudend afval te immobiliseren <sup>[15]</sup>:

- Standaard (referentie) borosilicaatglas (gemaakt door SCK);
- Aluminosilicaatglas (gemaakt door ANSTO);
- Natrium-zirkonium fosfaat (NZP) keramisch materiaal (gemaakt door ANSTO).

Van iedere matrix werd een staal gemaakt met elk een minimum afvalconcentratie van 20% natriumcarbonaat. Dit komt overeen met de maximale concentratie aan natrium dat geïmmobiliseerd kan worden in het borosilicaat referentie glas. De exacte samenstelling van de stalen wordt weergegeven in Tabel 10. De stalen afkomstig van het SCK werden volgens de standaard methode geproduceerd, deze methode komt overeen met het industriële borosilicaatglas productieproces (4.1) maar dan op laboschaal. De stalen afkomstig van ANSTO werden geproduceerd door middel van Hot Isostatic Pressing .

**Tabel 10: Samenstelling afvalvormen 2006**

Standaard (referentie) borosilicaatglas	gew%	aluminosilicaatglas	gew%	NZP keramiek	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,34	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,02	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,60
ZrO <sub>2</sub>	2,38	SiO <sub>2</sub>	63,40	SiO <sub>2</sub>	36,20
SiO <sub>2</sub>	42,10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,10		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	23,16				

De uitloogweerstand van de stalen werd getest in triplet gedurende 1, 7 en 28 dagen in gedeïoniseerd water op 90 °C, in afgesloten vaten <sup>[45]</sup>. Uit de uitloogtesten bleek dat aluminosilicaatglas een uitloogweerstand bezit die een factor hoger ligt dan deze voor standaard borosilicaatglas. De resultaten van NZP bleven beneden alle verwachtingen, wat de ongeschiktheid van deze keramiek illustreerde voor de immobilisatie van natriumhoudend nucleair afval.

Uit de positieve resultaten van dit onderzoek kwam het potentieel van het Hot Isostatic Pressen als immobilisatietechniek van kleine speciale afvalstromen naar voren. Deze positieve resultaten leidden tot een tweede fase in het onderzoek naar immobilisatie van natriumhoudend afval (5.3.2)

### 5.3.2 SCK•CEN onderzoek 2007-2008

In de tweede fase van het onderzoek naar een alternatieve methode voor de immobilisatie van natriumhoudend afval werden alternatieve glassamenstellingen gefabriceerd <sup>[24]</sup>. Het doel van dit onderzoek was het ontwikkelen van nieuwe glassamenstellingen (bv. ijzer-fosfaatglas) die de maximum hoeveelheid natrium dat geïmmobiliseerd kan worden in het glas doet toenemen. Tijdens dit onderzoek werden op het SCK•CEN zeven verschillende afvalvormen voorgesteld. Er werden twee afvalvormen op basis van aluminosilicaatglas (Tabel 11) en vijf afvalvormen op basis van ijzer-fosfaatglas (Tabel 12) voorgesteld.

**Tabel 11: Aluminosilicaatglas samenstellingen 2007-2008**

Staalnummer	1	2
Component	gew%	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,10	30,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	4,40
SiO <sub>2</sub>	61,63	54,67
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	13,30	10,92

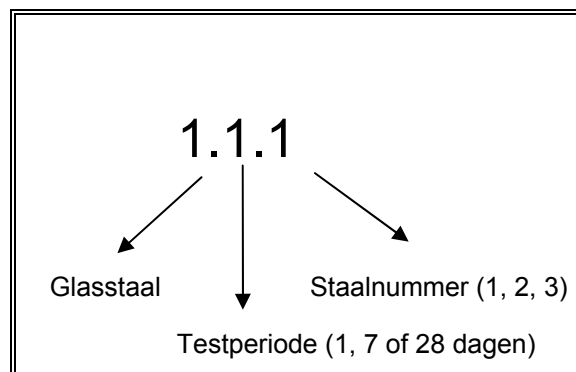
**Tabel 12: Ijzer-fosfaatglas samenstellingen 2007-2008**

Staalnummer	3	4	5	6	7
Component	gew%	gew%	gew%	gew%	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,22	30,01	30,04	21,12	30,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,37	40,36	40,38	35,93	31,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,41	29,63	22,74	28,90	25,62
CaF <sub>2</sub>	0,00	0,00	6,84	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	14,05	12,45

Deze zeven voorgestelde samenstelling werden op het SCK•CEN verwerkt tot een glas volgens conventionele smelttechnieken. Tijdens de productie bleek het echter onmogelijk een glas te produceren van stalen 6 en 7. Gedurende het smeltproces ontstond er een hevige ontgassing van de smelt. Het gevolg hiervan was dat een poreus en bros eindproduct bekomen werd dat bovendien ook tegen de wanden van de mal bleef kleven. Van de overige vijf stalen kon wel een glas geproduceerd worden. Het onderzoeken van de chemische stabiliteit van de geproduceerde glazen gebeurde, net als in 2006, door middel van uitloogtesten.

Uit de resultaten <sup>[24]</sup> (Tabel 13) van de uitloogtesten kunnen verschillende conclusies getrokken worden in verband met de uitloogweerstand van de verschillende glasvormen. (Figuur 20 verklaart het labelen van de verschillende stalen.). Als eerste blijkt, dat zowel ijzer-fosfaatglas met 21 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als ijzer-fosfaatglas met 30 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> goede resultaten geven voor de uitloogweerstand van natrium. Uit de resultaten komt naar voor dat ijzer-fosfaatglas met 30 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eenzelfde corrosieweerstand heeft dan het aluminosilicaatglas maar met een beduidend hogere natriumbelading. Figuur 21 stelt de uitloogsnelheden van de verschillende glasvormen voor (SON68 glas is een borosilicaatglas geproduceerd op het SCK•CEN dat R7T7 referentieglass simuleert (3.3.1)).

Toevoegen van CaF<sub>2</sub> als netwerkmodificer beïnvloedde de chemische resistentie van het ijzer-fosfaatglas op een negatieve manier, met als gevolg dat een hoge concentratie natrium uitloogde tijdens de uitloogtesten.

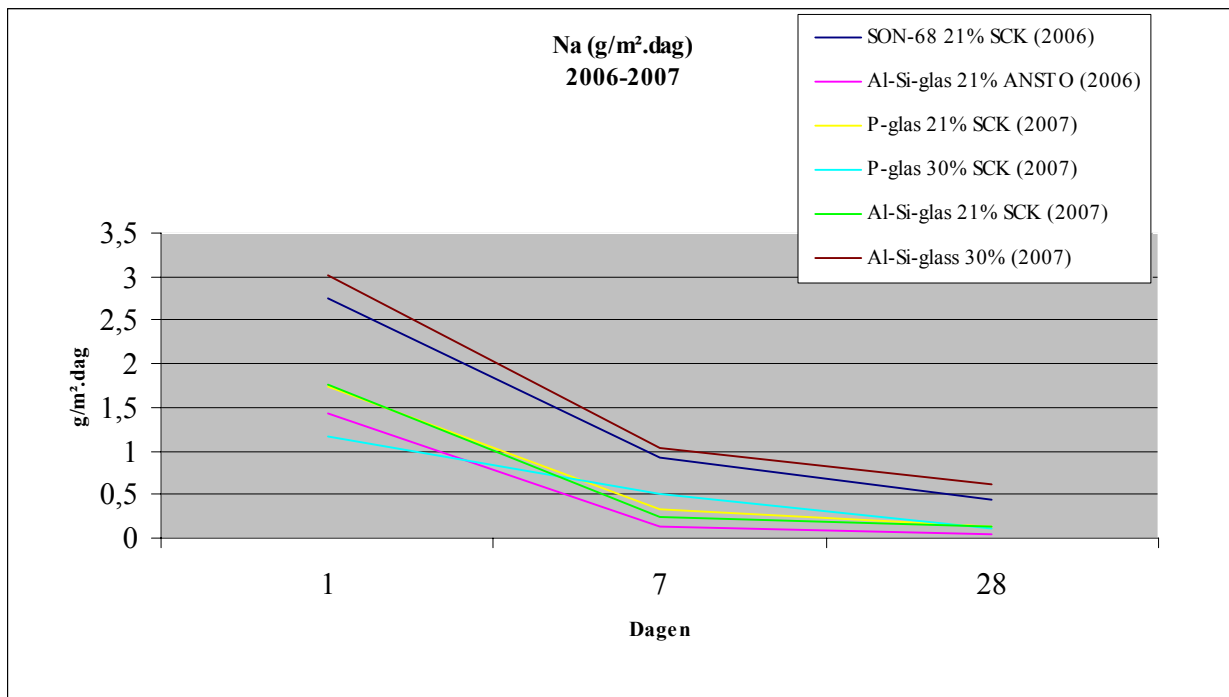


**Figuur 20:** Nummering van de stalen



Tabel 13: Resultaten uitloogtesten

	$C_{Al}$	$C_B$	$C_{Na}$	$C_P$	$C_{Si}$	$C_{Fe}$	$C_{Ca}$
	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$	$g/m^2dag$
1.1	0,16741	0,37970	1,25559		0,04965		
1.1.2	0,20024	0,53817	2,88947		0,04662		
1.1.3	0,18169	0,40016	1,83369		0,05071		
1.7.1	0,08328	0,14656	0,31024		0,01906		
1.7.2	0,07390	0,18498	0,33509		0,01362		
1.7.3	0,07023	0,17319	0,31525		0,01316		
1.28.1	0,04616	0,09677	0,13019		0,00605		
1.28.2	0,14597	0,07079	0,12083		0,01710		
1.28.3	0,06366	0,08801	0,12824		0,00761		
2.1.1	0,62227	1,40163	2,98508		0,10284		
2.1.2	0,82067	1,66444	3,21470		0,10080		
2.1.3	0,51405	1,31403	2,87027		0,06720		
2.7.1	0,33085	0,66277	0,95056		0,33429		
2.7.2	0,42498	0,79436	1,19684		0,04798		
2.7.3	0,41212	0,69431	0,96734		0,03708		
2.28.1	0,30624	0,41490	0,66934		0,03109		
2.28.2	0,28013	0,37532	0,60339		0,02709		
2.28.3	0,28680	0,35058	0,56901		0,02478		
3.1.1			1,62129	0,05181		0,00362	
3.1.2			1,40421	0,05208		0,00583	
3.1.3			1,31266	0,04774		0,01306	
3.7.1			0,32599	0,01990		0,000296	
3.7.2			0,41300	0,01977		0,000303	
3.7.3			0,35482	0,01589		0,000616	
3.28.1			0,14880	0,00649		7,42E-05	
3.28.2			0,14438	0,00739		7,42E-05	
3.28.3			0,11190	0,00547		7,41E-05	
4.1.1			0,75106	0,04681		0,00376	
4.1.2			0,79814	0,05088		0,00772	
4.1.3			1,72787	0,09784		0,00224	
4.7.1			0,67131	0,04118		0,00134	
4.7.2			0,62074	0,04307		0,00090	
4.7.3			0,24099	0,02474		0,00155	
4.28.1			0,11909	0,00911		7,25E-05	
4.28.2			0,09982	0,00550		7,26E-05	
4.28.3			0,12251	0,01100		0,00027	
5.1.1			120,69865	8,70993		0,01082	0,01989
5.1.2			104,99447	6,35208		0,00624	0,01683
5.1.3			96,10799	5,97653		0,00637	0,01194
5.7.1			35,35875	1,91179		0,00039	0,00242
5.7.2			35,18288	1,96926		0,00043	0,00256
5.7.3			38,03602	2,09985		0,00062	0,00213
5.28.1			14,32256	0,73837		0,00019	0,00046
5.28.2			16,75787	0,89435		7,23E-05	0,00036
5.28.3			14,91774	0,80038		8,46E-05	0,00036



**Figuur 21: Resultaten uitloogtest**

De zeer bemoedigende resultaten van dit onderzoek zorgden ervoor dat een derde fase in het onderzoek naar alternatieve methodes voor de immobilisatie van natriumhoudend nucleair afval wordt voorbereid. Dit derde onderzoek zal plaatsvinden in de loop van 2008 in samenwerking met ANSTO. Daar ter plaatse zullen de mogelijkheden en de flexibiliteit van HIP en de toepasbaarheid op natrium houdend afval verder onderzocht worden.

Naast het praktische werk rond natrium immobilisatie zal er ook een eerste meer theoretisch luik zijn aan het werkbezoek. De toepasbaarheid van HIP voor het immobiliseren van de in de rondvraag gedefinieerde kleine afvalstromen (Hg, Po, etc...) zal besproken worden.

Om de tijd die de onderzoekers ter beschikking hebben tijdens hun werkbezoek zo efficiënt mogelijk te gebruiken, is het noodzakelijk een degelijk experimenteel plan op te stellen.

## 5.4 Experimenteel plan SCK•CEN – ANSTO onderzoek 2008-2009

Tijdens het werkbezoek aan ANSTO zullen er verschillende glasvormen geproduceerd worden voor de immobilisatie van natriumhoudend afval. Deze glasvormen zullen geproduceerd worden door middel van Hot Isostatic Pressing.

### 5.4.1 Mogelijke samenstellingen voor natriumhoudend afval

#### *Ijzer-fosfaatglas*

Uit het onderzoek in 2007 (5.3.2) bleek dat ijzer-fosfaatglas (30 gew%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) zeer goed scoorde tijdens de uitloogtesten. Het glas dat toen getest werd, was geproduceerd op het SCK•CEN volgens de conventionele methode. Om het effect van de productiemethode van het glas te kunnen bestuderen zou het interessant zijn om ijzer-fosfaatglas, met ongeveer dezelfde samenstelling als in 2007, te produceren met het HIP-proces. Zo kan vervolgens een vergelijkende studie gemaakt worden tussen ijzer-fosfaatglas dat op conventionele methode en via het HIP-proces werd geproduceerd.

Een tweede voorstel is de concentratie aan natriumhoudend afval verhogen naar 40 gew%. Uit de uitloogtesten bleek dat ijzer-fosfaatglas met 30 gew%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  een nagenoeg even grote chemische stabiliteit bezit als ijzer-fosfaatglas met 21 gew%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Het zou dus best mogelijk kunnen zijn dat een nog grotere concentratie aan natriumhoudend afval geïmmobiliseerd kan worden in ijzer-fosfaatglas. Daarom is het interessant een afvalvorm te produceren met 40 gew%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Een verhoging van de concentratie zorgt ervoor dat er meer gew% afval kan verwerkt worden wat een kosten reductie met zich meebrengt voor het verwerken en bergen van het afval.

De mogelijke samenstellingen van de voorgestelde afvalvormen worden weergegeven in Tabel 14.

**Tabel 14: Samenstelling ijzer-fosfaatglas afvalvorm**

Staalnummer	1	2
Component	gew%	gew%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	<b>30,00</b>	<b>40,00</b>
$\text{P}_2\text{O}_5$	40,00	35,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	30,00	25,00

*Ijzer-fosfaatglas + PbO*

Toevoegen van PbO aan ijzer-fosfaatglas heeft theoretisch voordelige effecten op gebied van chemische resistentie en verwerkingstemperatuur (zie hoofdstuk 3.6.2). Het produceren van loodhoudend ijzer-fosfaatglas volgens de conventionele methode ging echter gepaard met grote problemen met als gevolg dat de productie van dit glas niet mogelijk was. Het effect van PbO als additief in ijzer-fosfaatglas kon daardoor tijdens uitloogtesten niet onderzocht worden in 2007. Tijdens het onderzoek bij ANSTO is het mogelijk loodhoudend ijzer-fosfaatglas te produceren op een alternatieve methode, namelijk via het HIP-proces. Door gebruikt te maken van Hot Isostatic Pressing zouden de problemen zoals poreusheid en het plakken van de smelt aan de kroesjes vermeden kunnen worden.

Omdat er op het SCK•CEN geen data voorhanden zijn in verband met uitloogtesten van loodhoudend ijzer-fosfaatglas is het aangewezen verschillende concentraties aan natriumhoudend afval in het glas te testen. Op deze manier kan een betere vergelijkende studie uitgevoerd worden. Tabel 15 geeft de mogelijke samenstellingen van loodhoudend ijzer-fosfaatglas afvalvormen.

**Tabel 15: Samenstelling van ijzer-fosfaatglas + PbO afvalvorm**

Staalnummer	3	4
Component	gew%	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>30,00</b>	<b>40,00</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,50	22,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,00	32,50
PbO	12,50	5,00

*Ijzer-fosfaatglas + CaF<sub>2</sub>*

Uit de uitloogtesten uitgevoerd op het SCK•CEN in 2007 bleek dat het toevoegen van CaF<sub>2</sub> een negatief effect had op de uitloogweerstand van het glas. Uit de literatuur blijkt echter dat toevoegen van CaF<sub>2</sub> een positief effect heeft op de chemische stabiliteit<sup>[25]</sup>. De oorzaak van de slechte resultaten kunnen te wijten zijn aan de conventionele productiemethode. Het ijzer-fosfaatglas met CaF<sub>2</sub> als additief bleek na het uitgloeien zeer poreus en bros te zijn. Het produceren van ijzer-fosfaatglas met CaF<sub>2</sub> via het HIP-proces zou ook hier een oplossing kunnen bieden. Omdat tijdens het HIP-proces langs alle zijden een grote druk uitgeoefend wordt, wordt een dichtheid van bijna 100% bekomen. Dit zou betekenen dat de structuur van het glas met CaF<sub>2</sub> als additief minder poreus en fragiel wordt. De samenstelling van de afvalvorm wordt weergegeven in Tabel 16

**Tabel 16: Samenstelling ijzer-fosfaatglas + CaF<sub>2</sub>**

Staalnummer	5
Component	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>30,00</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,00
CaF <sub>2</sub>	7,00

### *Borosilicaatglas*

Borosilicaatglas is momenteel de meest gebruikte en geaccepteerde matrix voor het immobiliseren van nucleair afval. Op het SCK•CEN werd tijdens het onderzoek in 2006 borosilicaatglas met natriumhoudend afval enkel op conventionele manier geproduceerd. Nu kan er onderzocht worden of Hot Isostatic Pressing de uitloogweerstand van standaard borosilicaatglas al dan niet verbetert.

Een volgend voorstel voor borosilicaatglas is het opdrijven van het Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dat in het glas geïmmobiliseerd wordt. Op het SCK•CEN is er enkel onderzoek gedaan op borosilicaatglas met 21 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Om de vergelijkende studie te kunnen uitbreiden zou het interessant zijn een borosilicaatglas te produceren met de HIP waarin 30 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aanwezig is.

Tabel 17 geeft de samenstelling van standaard borosilicaatglas analoog met het glas dat in 2008 geproduceerd werd en de samenstelling van borosilicaatglas met 30 gew% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Tabel 17: Samenstelling borosilicaatglas**

Staalnummer	6	7
Component	gew%	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>23,30</b>	<b>30,00</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,00	8,00
ZrO <sub>2</sub>	2,40	2,00
SiO <sub>2</sub>	42,10	40,00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	23,20	20,00

## 5.5 Overzicht mogelijke samenstellingen

Tabel 18 geeft een overzicht van de voorgestelde samenstellingen van de afvalvormen voor de immobilisatie van natriumhoudend afval.

**Tabel 18: Samenvatting afvalvormen**

Staalnummer	1	2	3	4	5		6	7
Component	gew%	gew%	gew%	gew%	gew%	Component	gew%	gew%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30,00	40,00	30,00	40,00	30,00	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,50	30,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,00	25,00	25,50	22,50	23,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,00	8,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,00	35,00	32,00	32,50	40,00	ZrO <sub>2</sub>	2,50	2,50
PbO	0,00	0,00	12,50	5,00	0,00	SiO <sub>2</sub>	42,00	39,00
CaF <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	23,00	20,00

Tijdens de vorige onderzoeken in 2006 en 2007 werd er telkens slechts één staal gemaakt van elke afvalvorm. Een gevolg hiervan is dat eventuele meetfouten als gevolg van onregelmatigheden tijdens productie moeilijk opspoorbaar zijn omdat deze de kwaliteit van heel het staal negatief kunnen beïnvloeden. Om de uitloogtesten in drievoud uit te kunnen voeren, wordt het staal in stukken gesneden. Het uitvoeren van uitloogtesten in drievoud op hetzelfde staal betekent dat meetfouten als gevolg van lokale imperfecties opgespoord kunnen worden maar globale fouten niet. Daarom is het belangrijk meerdere stalen van elke afvalvorm te produceren zodat eventuele productiefouten beter opgespoord kunnen worden en dus de resultaten correcter zijn.

## 6 Andere afvalvormen

Flexibiliteit is de grootste troef van het HIP-proces. Het is daarom belangrijk dat naast natriumhoudend afval ook andere (gespecialiseerde) afvalvormen besproken worden die het gebruik van HIP kunnen verantwoorden. Deze gespecialiseerde afvalvormen kunnen problematisch zijn wanneer ze op traditionele manier verwerkt moeten worden. Hot Isostatic Pressing van het afval zou hier een oplossing kunnen bieden.

### 6.1 Kwikhoudend afval

Kwikhoudend afval is een speciale afvalvorm die problematisch kan zijn wanneer het verwerkt moet worden volgens conventionele methodes <sup>[46]</sup>. Kwikhoudend radioactief afval is in de meeste gevallen slechts een kleine afvalstroom. Het zou dus zeer kostelijk zijn een hele industriële installatie hiervoor aan te passen. Verder is zijn kwikdampen giftig en is het dus noodzakelijk dat het vrijkomen ervan zo veel mogelijk beperkt blijft. Traditionele verglazingsinstallaties zijn hier niet op voorzien. Een oplossing voor deze problemen kan gevonden worden bij Hot Isostatic Pressing. Omwille van de grote flexibiliteit en het gecontroleerde afgas van het HIP-proces is deze techniek zeer aangewezen om het kwikhoudend afval te immobiliseren.

Voor het kwikhoudend afval geïmmobiliseerd kan worden in een matrix moet het kwik eerst omgezet worden in kwikoxide. Deze omzetting gebeurt wanneer zuurstof bij Hg wordt gebracht bij een temperatuur van 350 °C. Vervolgens kunnen er meerdere stalen gemaakt worden met de HIP om het effect van verschillende matrices en concentraties aan kwikhoudend afval te onderzoeken. De flexibiliteit van HIP zorgt ervoor dat aanpassingen aan de matrix of concentraties eenvoudig doorgevoerd kunnen worden.

### 6.1.1 Afval afkomstig van porositeitsmetingen <sup>[47]</sup>

Het kwikhoudend nucleair afval is afkomstig van porositeitsmetingen waarbij kwik wordt gebruikt om de poreusheid van uraniumoxide te bepalen. Als gevolg van deze metingen is er een batch kwik van ongeveer 50 kg aanwezig die besmet is met een grote hoeveelheid hoog radioactief uraniumoxide ( $\pm 20$  gew%). Kwikhoudend afval is op de conventionele manier moeilijk verwerkbaar in borosilicaatglas. Met het HIP-proces zou het echter wel mogelijk zijn deze afvalstroom op een veilige en doeltreffende manier te immobiliseren in een matrix.

### 6.1.2 Afval afkomstig van MYRRHA (theoretisch) <sup>[48]</sup>

Tijdens het werken van de Pb-Bi snelle reactor ontstaat een hoeveelheid Hg-194. Dit is een radioactieve isotoop met een halveringstijd van 444 jaar. Conventionele technieken zijn echter niet geschikt om deze afvalstroom op een efficiënte manier te immobiliseren. Deze afvalstroom zal mogelijk dus een probleem vormen wanneer MYRRHA werkelijkheid wordt.

Hg-194 vervalft in 2 stappen tot het stabiele Pt-194 isotoop:

1.  $^{194}\text{Hg} + e^- \rightarrow ^{194}\text{Au} + \nu_e$  (elektronenvangst)
2.  $^{194}\text{Au} \rightarrow ^{194}\text{Pt} + \beta^+ + \nu_e$  (bètastraling)

Door het flexibele karakter van HIP kan ook hier onderzocht worden in welke mate het mogelijk is het kwikhoudend afval te immobiliseren in een matrix. Het produceren van meerdere stalen zal nodig zijn om de optimale concentratie en matrix te kunnen bepalen.

### 6.2 Poloniumhoudend afval (theoretisch) <sup>[49]</sup>

Tijdens de werking van de Pb-Bi snelle reactor van MYRRHA wordt een afvalstroom verwacht waar een hoeveelheid Po-210 aanwezig is. Po-210 is niet alleen radioactief het is ook extreem giftig. Daarom is het van groot belang dat het poloniumhoudend afval geïmmobiliseerd kan worden in een matrix die niet alleen het afval op een efficiënte manier kan immobiliseren maar ook een zeer goede chemische resistentie bezit.

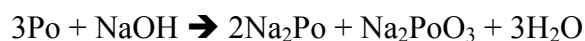


Po-210 heeft een halveringstijd van 138 dagen en vervalt tot Pb-206 door het uitzenden van  $\alpha$ -stralen. Op zich is de radioactiviteit van polonium geen groot probleem omdat de halveringstijd vrij kort is, maar de giftigheid van het metaal vereist dat de verwerking ervan op een zeer veilige manier gebeurt.

Naast polonium zit in de afvalstroom nog een hoeveelheid bismut en lood wat een probleem kan betekenen bij het verwerken van deze afvalstroom in een standaard matrix. Een alternatieve matrix die gekozen kan worden is loodhoudend ijzer-fosfaatglas. In dit glas is het mogelijk om naast een hoeveelheid polonium een relatief grote hoeveelheid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en  $\text{PbO}$  te immobiliseren <sup>[50]</sup>. Met het HIP-proces kunnen vervolgens verschillende stalen gemaakt worden waarin de concentratie aan afval telkens varieert om zo de optimale samenstelling te bepalen.

Op het SCK•CEN wordt het ALARA (As Low As Reasonably Achievable) principe toegepast. Dit betekent dat het werken met radioactieve of gevaarlijke stoffen zo veel mogelijk vermeden wordt. Omdat het verwerken van polonium risicovol is omwille van de giftigheid en radioactiviteit is het aangewezen een surrogaat te gebruiken voor polonium, namelijk tellurium.

Alvorens het poloniumhoudend afval verwerkt kan worden moet het afval eerst uit de Pb-Bi stroom gehaald worden. Dit gebeurt door uitloggen met NaOH volgens onderstaande reacties <sup>[51]</sup>:



De voornaamste stoffen aanwezig in het afval zullen:  $\text{Na}_2\text{Po}$ ,  $\text{Na}_2\text{PoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  en  $\text{NaOH}$  zijn en in mindere mate  $\text{Po}$  en  $\text{PbPo}$ . Dezelfde reacties worden bekomen bij het gebruik van tellurium in plaats van polonium.

### 6.3 Grafiethoudend afval

Het grafiethoudend afval is afkomstig van de grafietgemodereerde BR1 reactor op het SCK•CEN, grafiet wordt gebruikt om de neutronen afkomstig van het uranium te vertragen.

Het afval bevat voornamelijk  $^{14}\text{C}$  samen met verschillende onzuiverheden zoals aluminium en ijzer. <sup>[52]</sup>

Grafiet is een vrij stabiel, inert maar brandbaar materiaal. Wanneer het grafiet zou ontbranden wordt koolstof en dus ook de  $^{14}\text{C}$  isotoop omgezet tot  $\text{CO}_2$ , wat dan in het milieu terecht komt. Daarom is het nodig dat het grafiethoudend afval op een goede manier verwerkt wordt zodat het op een veilige manier geborgen kan worden. Het immobiliseren van het grafiethoudend afval in een matrix door middel van Hot Isostatic Pressing is hier een veelbelovende mogelijkheid. HIP zorgt er niet alleen voor dat het grafiet maar ook de onzuiverheden optimaal in een matrix geïmmobiliseerd kunnen worden.

## 7 Algemeen besluit

Deze masterproef had als doel het opstellen van een experimenteel plan voor onderzoek naar de immobilisatie van nucleair afval door middel van Hot Isostatic Pressing (HIP). Dit onderzoek zal in de loop van 2008 uitgevoerd worden door het SCK•CEN in samenwerking met ANSTO. In het experimenteel plan worden enerzijds verschillende mogelijke afvalvormen voor natriumhoudend afval voorgesteld. Anderzijds worden er ook gespecialiseerde afvalvormen voorgesteld die met het HIP-proces verwerkt kunnen worden.

Uit voorgaande onderzoeken bleek dat ijzer-fosfaatglas een zeer geschikte matrix was voor de immobilisatie van natriumhoudend afval. Deze bemoedigende resultaten vormen de basis voor het experimenteel plan om de mogelijkheden van ijzer-fosfaatglas verder te onderzoeken. Het opdrijven van de concentratie aan afval dat geïmmobiliseerd kan worden in het glas is een belangrijke onderzoekspiste met het oog op de lange termijn opslag van de afvalvorm.

Een andere onderzoekspiste is het effect van additieven zoals  $\text{CaF}_2$  en  $\text{PbO}$  op ijzer-fosfaatglas. Deze additieven zouden theoretisch de chemische resistentie van het glas verhogen. Het effect van deze additieven is nog niet uitgebreid getest omdat het op conventionele manier geproduceerde ijzer-fosfaatglas met  $\text{CaF}_2$  of  $\text{PbO}$  van slechte kwaliteit was. Deze kwaliteitsproblemen zouden kunnen opgelost worden door het glas te produceren door middel van Hot Isostatic Pressing.

Verder is het van belang het toepassingsgebied van HIP niet te beperken tot natriumhoudend afval. In het experimenteel plan worden daarom verschillende andere afvalstromen voorgesteld, namelijk kwik- polonium- en grafiethoudend afval. Deze afvalstromen zijn problematisch omdat het relatief kleine hoeveelheden zijn of omdat in standaard borosilicaatglas slechts kleine hoeveelheden van deze afvalstromen geïmmobiliseerd kunnen worden. Het onderzoeken van deze gespecialiseerde afvalvormen kan belangrijk zijn om het draagvlak van HIP te verbreden. De flexibiliteit van het HIP-proces draagt er toe bij dat verschillende afvalvormen verwerkt kunnen worden zonder uitgebreide aanpassingen aan de HIP-installatie door te voeren.

Het is duidelijk dat de HIP een interessante nieuwe techniek is voor de immobilisatie van nucleair afval in een inerte matrix. In het geval het werkbezoek in 2008 gunstige resultaten oplevert, zal dit ongetwijfeld leiden tot volgend onderzoek waarin het Hot Isostatic Pressen van nucleair afval verder geoptimaliseerd kan worden met het oog op de introductie van deze techniek in België.

## 8 Referenties

---

- [1] *Organisatieprofiel*, SCK•CEN, [webpagina], <[http://www.sckcen.be/SCKCEN\\_Information\\_Package\\_2006/CDROM\\_files/aboutsck/company\\_profile\\_nl.html](http://www.sckcen.be/SCKCEN_Information_Package_2006/CDROM_files/aboutsck/company_profile_nl.html)>, [ geraadpleegd 24/03/2008].
- [2] *Organigram*, SCK•CEN, 15 april 2008[webpagina], <<http://www.sckcen.be/nl/Over-SCK-CEN/Organigram>>, [ geraadpleegd 20/04/2008].
- [3] Hj. Hatzke, E. Vernaz, (1993), *Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glass*, Journal of nuclear materials, Vol. 201, 295-309
- [4] *De nationale instelling voor radioactief afval en verrijkte splijtstoffen*, NIRAS, [Webpagina], <<http://www.niras.be>>, [ geraadpleegd 11/04/08].
- [5] Vanmarcke H., Eggermont G., Mol H., Brouwers J. (2005), *MIRA achtergronddocument 2005 thema: ionische straling*, Vlaamse Milieumaatschappij.
- [6] NIRAS, *Berging, op Belgisch grondgebied, van laag- en middelactief afval met korte levensduur*, maart 2005.
- [7] *Het ondergrondse laboratorium HADES*, SCK•CEN, [Webpagina], <[http://www.sckcen.be/SCKCEN\\_Information\\_Package\\_2006/CDROM\\_files/public/installaties\\_onderzoek/NL/HADES.pdf](http://www.sckcen.be/SCKCEN_Information_Package_2006/CDROM_files/public/installaties_onderzoek/NL/HADES.pdf)>, [ geraadpleegd 29/03/08].
- [8] Lutze W., Ewing R.C., (1988). *Radioactive waste forms for the future*. Amsterdam: North-Holland.
- [9] M.I. Ojovan, W.E. Lee, (2005) *An introduction to nuclear waste immobilisation*, Elsevier, Amsterdam
- [10] M.N. Baker, H. M. Houston, (1999), *Cement encapsulation of low-level waste liquids final report*, West Valley Nuclear Services Co. Inc.
- [11] Moncouyoux J.P. Nabot J.P. (2002). *Waste vitrification: more than one string to its bow*. CLEFS CEA n°46, 43-47
- [12] WEN Hong Xing, BST 1912 INDEX, *Alkali Aggregate reaction*, City university of Hong Kong
- [13] Lb. Larsen, (1972); *Incorporation of bitumen in low-level radioactive waste water evaporation concentrate at Danish atomic energy commission research establishment*, Riso report 276
- [14] Informatiedossier: NIRAS, AREVA, Belgoprocess, SYNATOM, *Terugkeer verglaasd afval van Frankrijk naar België*, september 2006.

- 
- [15] Seghers J., Lemmens K., Van den Berghe S., Leenaers A., Braet J. (2006). *Experimental comparison of different matrices for the immobilisation of sodium bearing waste*, SCK•CEN.
- [16] E.Y. Vernaz, (2002), *Glass packages guaranteed for millions of years*, CLEFS CEA n° 46 81-84
- [17] International Atomic Energy Agency, (2007), *Spent fuel and high level waste: chemical durability and performance under simulated repository conditions*, IAEA-TECDOC-1563.
- [18] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barbou, L. Sicard, O. Spalle (2004, *Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments*, Journal of non-crystalline solids, Vol. 343, 3-12.
- [19] Ledieu A., Devreux F., barboux P., Sicard L., Spalla O.(2004). *Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments*. Journal of Non-Crystalline Solids, 343, 3-12.
- [20] Synroc, ANSTO, [webpagina], <<http://www.synrocanssto.com>>, [Geraadpleegd 15/03/08].
- [21] Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E., Sinclair W., Ware N., Hibberson W., Major A. (1981). *Immobilisation of high-level nuclear reactor wastes in synroc: a current appraisal*. Nuclear and chemical waste management, Vol. 2, 287-305.
- [22] B.D. Begg, R.A. Day, S. Moricca, M.W.A. Stewart, E.R. Vance, (2005), *Low-risk waste forms to lock up high-level nuclear waste*, Australian Nuclear Science and Technology Organisation.
- [23] Vance E.R., Perera D.S., Stewart W.A., Begg B.D., Carter M.L., Day R.A., Moricca S., Smith K.L., Lumpkin G.R., Hanna J.V. (2003). *Current ANSTO research on wasteform development*. Arizona
- [24] Seghers J., Lemmens K., Van den Berghe S., Leenaers A., Gielen B., Dylst K., Braet J. (2008). *Experimental comparison of Iron-Phosphate & Alumino-Silicate matrices for the immobilisation of sodium bearing waste*. SCK•CEN.
- [25] Day D.E., Wu Z., Ray C.S., Hrma P. (1998). *Chemically durable iron phosphate glass wasteforms*. Journal of Non-Crystalline Solids, 241, 1-12.
- [26] Cheol-Woon K., Zhu D. Day D.E., *Iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste*. Environmental Issues and Waste Management technologies VII, 329-336.

- 
- [27] Marasinghe G.K., Karabulut M., Fang X., Ray C.S., Day D.E., *Iron phosphate glasses: an alternative to borosilicate glasses for vitrifying certain nuclear wastes*. Environmental Issues and Waste Management technologies VI, 361-367.
- [28] Sales B.C., Boatner L.A. (1986). *Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 79, 83-116.
- [29] V. Petitjean V., Fillet C., Boen R., Veyer C., Flament T. (2002). *Development of vitrification process and glass formulation for nuclear waste conditioning*. Conference rapport
- [30] Grambow B. (2006). *Nuclear waste glasses – how durable?*. Elements Vol. 2, 357-364.
- [31] J.G. Devezeaux de Lavergne, B. Boullis, (2006), *Industrial solutions for long-lives, high- and intermediate-level waste*, CLEFS CEA n°53 36-42.
- [32] Hot Isostatic Press, EPSI, [webpagina] < <http://www.epsi-highpressure.com/>>, [Geraadpleegd 22/03/08].
- [33] *Sintering/Powder Metallurgy: Hot Isostatic Pressing (HIP) Technology* [webpagina] <[http://www.industrialheating.com/Articles/Feature\\_Article/6de0453e39cad010VgnVCM100000f932a8c0\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.industrialheating.com/Articles/Feature_Article/6de0453e39cad010VgnVCM100000f932a8c0_____)> [geraadpleegd op 07/04/08]
- [34] *Development of AZS Refractories for the Glass Industry* [webpagina] <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3365>> [geraadpleegd op 03/04/08]
- [35] *La Hague – All about controls*, AREVA NC [webpagina] <<http://www.lahague.aveva-nc.com/scripts/aveva-nc/publigen/content/templates/show.asp?P=19&L=EN>> [geraadpleegd op 24/04/08]
- [36] International Atomic Energy Agency, (2007), *Radioactive sodium waste treatment and conditioning (Review of main aspects)*, IAEA-TECDOC-1534
- [37] International Atomic Energy Agency, (2007), *Liquid metal cooled reactors: experience in design and operation*, IAEA-TECDOC-1569
- [38] SCK•CEN, [intranet SCK•CEN], vertrouwelijk document
- [39] L. Sannen, J. Segehrs, A. Bruggeman, E. Cantrel, (2005) *Mogelijke verwerking SCK natrium met behulp van SimSan*, SCK•CEN intern rapport.
- [40] *GEN IV Nuclear Energy Systems*, U.s. Department of Energy (DOE), [Webpagina], <<http://nuclear.energy.gov/genIV/neGenIV1.html>>, [geraadpleegd 13/04/08].

- 
- [41] V. Massaut, A. Bruggeman, E. Cantel, J. Segehers, (2003) *Voorontwerp voor het uitvoeren van koude testen op mini pilootschaal in het kader van de verwerking van natrium*, SCK•CEN intern rapport.
- [42] Van Velthoven T., *Bouwen en testen van een pilootopstelling voor de behandeling van natriumafval*, eindwerk Industriële wetenschappen en technologie, HA, 2005.
- [43] Du Pont Chemicals magazine, *Sodium: Uses and Advantages*, 1990 E. I. du Pont de Nemours & Company.
- [44] T. Vleminckx, (2007). *Experimentele evaluatie van alternatieve opslagvormen voor natriumhoudend nucleair afval*, Eindwerk Industriële wetenschappen en technologie, HA, 2007.
- [45] MCC, *MCC-1: Static leach test method*, Materials Characterization Center.
- [46] R.E. Eibling, J.R. Fowler, (1981), *Mercury reduction and removal during high-level radioactive waste processing and vitrification*, Annual meeting of the Materials Research Society, 16 Nov 1981, Boston, MA, USA.
- [47] J.Seghers, *Info*, [vertrouwelijke e-mail].
- [48] Gesprek met Paul Schuurmans (8 mei 2008)
- [49] PH. Benoit, D. Maes, D. De Bruyn, H. Aït Abderrahim, *Small-scale lbe-cooled ADS: MYRRHA-engineering design description*, SCK•CEN intern rapport.
- [50] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, (2002), *Structural features and properties of lead-iron-phosphate nuclear wasteforms*, Journal of nuclear materials, Vol. 304, 87-95
- [51] L.E. Auman, E.P.Loewen, T.F. Gesell, S. Ohno, (2005), *The Chemical Kinetics of Alkaline Extraction of Tellurium from Lead-Bismuth Eutectic*, Journal of nuclear science and technology, Vol. 42, 618-625
- [52] *BRI grafië*, SCK•CEN, [Intern document].