

51

Int. Cl. 2:

**G 21 F 9/16**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 19 085 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 19 085**

21

Aktenzeichen: P 28 19 085.4-33

22

Anmeldetag: 29. 4. 78

43

Offenlegungstag: 31. 10. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

**Bezeichnung:** Verfahren zur endlagerreifen, umweltfreundlichen Verfestigung von hoch- und mittelradioaktiven und/oder Actiniden enthaltenden, wäßrigen Abfallkonzentraten oder von in Wasser aufgeschlämmten, feinkörnigen festen Abfällen

61

**Zusatz zu:** P 27 26 087.3

71

**Anmelder:** Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe

72

**Erfinder:** Köster, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**DE 28 19 085 A 1**

Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, den 31.3.1978  
PLA 7812 G1/wk

Zusatz zu Patent . . . . . (Patentanmeldung P 27 26 087.3)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur endlagerreifen, umweltfreundlichen Verfestigung von hoch- oder mittelradioaktiven und/oder Actiniden enthaltenden, wäßrigen Abfallkonzentraten oder von in Wasser aufgeschlammten, feinkörnigen festen Abfällen, bei welchem die Abfallkonzentrate oder die Aufschlammungen gemeinsam mit saugfähigem und/oder hydraulisch abbindendem, anorganischem Material einem keramischen Brand zu einem festen Sinterkörper unterworfen werden, nach den Verfahrensschritten
  - a) Einstellen der Abfallkonzentrate oder der Aufschlammungen auf einen Wassergehalt im Bereich zwischen 40 und 80 Gew.-%, auf einen Feststoffgehalt, dessen Metallionen- und/oder Metalloxid-Anteil zwischen 10 und 30 Gew.-% des zu bildenden Konzentrates (B) ausmacht, durch Eindampfen und Einstellen des  $p_H$ -Wertes von B zwischen 5 und 10 mit bekannten Mitteln,
  - b) Vermischen des aus a) erhaltenen Konzentrates (B) mit einer geringen Menge Zement enthaltender toniger Substanz oder einer solchen tonigen Substanz mit einem die Alkalien- oder Erdalkalien-Flüchtigkeit sowie die Flüchtigkeit von sich zersetzenden Anionen aus der Gruppe Sulfat-, Phosphat-, Molybdat- und Uranat-Ionen unterdrückenden Zusatz im Gewichts-Verhältnisbereich Konzentrat B zu toniger Substanz- von 1 zu 1 bis 2 zu 1,
  - c) Herstellen von Formkörpern aus der aus b) erhaltenen Masse,
  - d) Wärmebehandeln der Formkörper, umfassend Trocknen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 150°C, Kalzinieren bei Temperaturen bis 800°C und anschließendes Brennen zu praktisch unlöslichen Mineralphasen bei Temperaturen zwischen 800°C und 1400°C, und

## 2

e) allseitiges Umschließen der aus gebrannten Mineralphasen bestehenden Formkörper selbst oder des aus diesen durch Zerkleinern hergestellten Splitts im Korngrößenbereich 1 bis 10 mm mit einer dichten, kontinuierlichen keramischen oder metallischen Matrix

nach Patent .. .. . (Patentanmeldung P 27 26 087.3), dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen des Konzentrats B mit der tonigen Substanz, die geringe Mengen Zement oder einen die Alkalien- oder Erdalkalien-Flüchtigkeit sowie die Flüchtigkeit von sich zersetzenden Anionen aus der Gruppe Sulfat-, Phosphat-, Molybdat- und Uranat-Ionen unterdrückenden Zusatz enthält, und das Herstellen der Formkörper (Verfahrensschritte b) und c)) durch Aufsprühen von B auf die auf einem sich bewegenden Pelletierteller sich befindende tonige Substanz erfolgt.

Kernforschungszentrum  
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, den 31.3.1978  
PLA 7812 Gl/wk

Verfahren zur endlagerreifen, umweltfreundlichen Verfestigung von hoch- und mittelradioaktiven und/oder Actiniden enthaltenden, wäßrigen Abfallkonzentraten oder von in Wasser aufgeschlämmten, feinkörnigen festen Abfällen.

---

Zusatz zu Patent .. .. . (Patentanmeldung P 27 26 087.3)

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Im Patent . . . . . (Patentanmeldung P 27 26 087.3) wird der Verfahrensschritt b), Vermischen des aus a) erhaltenen Konzentrates B mit einer geringe Mengen Zement enthaltenden tonigen Substanz etc. in einem Mischer oder Knetter durchgeführt und der Verfahrensschritt c), Herstellen von Formkörpern aus der aus b) erhaltenen Masse, mit Hilfe von Formen, in die die Masse eingepreßt wird, oder einer Strangpresse, an die sich eine Schneidevorrichtung anschließen muß, praktiziert. Die zu verfestigenden wäßrigen Abfälle müssen aufgrund ihrer Radioaktivität in sogenannten Heißen Zellen verarbeitet werden. Das Arbeiten mit Formen oder Strangpressen unter den Bedingungen dieser Technik ist aber umständlich und raumaufwendig.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, das Verfahren nach dem Hauptpatent zu verbessern und die Verfahrensschritte b) und c) einfacher und störunanfälliger zu betreiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Vermischen des Konzentrates B mit der tonigen Substanz, die geringe Mengen Zement oder einen die Alkalien- oder Erdalkalien-Flüchtigkeit sowie die Flüchtigkeit von sich zersetzenden Anionen aus der Gruppe Sulfat-, Phosphat-, Molybdät- und Uranat-Ionen unterdrückenden Zusatz enthält, und das Herstellen der Formkörper (Verfahrensschritte b) und c)) durch Aufsprühen von B auf die auf einen sich bewegenden Pelletierteller sich befindende tonige Substanz erfolgt.

Die Pelletierung läßt sich ohne Schwierigkeit voll kontinuierlich durchführen. Da das Verpressen der angeteigten Masse in diesem Falle wegfällt, kann es von Vorteil sein, wenn der Zement/Ton-Mischung noch weitere Zusätze, wie z.B. Zementdichtungsmittel (beispielsweise Bariumsilicathydrat) oder andere, zugemischt werden.

Im folgenden wird anhand eines Beispiels die Erfindung erläutert.

Beispiel:

Mit Hilfe eines Laborpelletiergerätes, dessen Pelletierteller einen Durchmesser von 40 cm aufwies und einen Neigungswinkel von  $46^\circ$  besaß, wurden bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 26 U/min. aus einem Kilogramm Portlandzement, der ca. 10 % Bentonit enthält, und 230 g MAW-Simulat-Lösung der nachfolgenden Zusammensetzung Granalien bzw. Pellets von ca. 1 cm Durchmesser hergestellt. Für die Durchführung wurden ca. 20 min. benötigt.

Zusammensetzung der MAW-Konzentrat-Simulat-Lösung:

NaNO <sub>3</sub>	450,0	g/l
NaNO <sub>2</sub>	5,0	"
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	"
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	"
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01	"
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,15	"
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	"
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,002	"
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	"
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,02	"
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,03	"
Tributylphosphat	0,2	"
Dibutylphosphat	0,1	"
Kerosin	0,02	"
Natriumoxalat	10,0	"
Natriumtartrat	10,0	"
NaF	2,0	"
Detergentien	2,0	"
Cs:	0,004	"
P als NaHPO <sub>4</sub>	0,2	"

Die Lösung wurde mit HNO<sub>3</sub> (~1 m) angesetzt. Vor der Verfestigung wurde mit NaOH auf pH 8,5 - 9 eingestellt.

6

Ein gewünschter Durchsatz an zu verfestigender Abfalllösung kann durch die Wahl des Durchmessers des Pelletiertellers eingestellt werden.