

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.<sup>3</sup> = Int. Cl.<sup>2</sup>

Int. Cl.<sup>2</sup>:

**G 21 F 9/16**

①<sup>9</sup> **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 19 085 B 2**

## **Auslegeschrift 28 19 085**

①

②

③

④

⑤

Aktenzeichen: P 28 19 085.4-33

Anmeldetag: 29. 4. 78

Offenlegungstag: 31. 10. 79

Bekanntmachungstag: 19. 6. 80

⑥

Unionspriorität:

⑦ ⑧ ⑨

—

⑩

Bezeichnung:

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

⑪

Zusatz zu:

P 27 26 087.3

⑫

Anmelder:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe

⑬

Erfinder:

Köster, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe

⑭

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 27 26 087

Ullmann: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, Verfahrenstechnik I, 1972 S. 321-326

**DE 28 19 085 B 2**

## Patentanspruch:

Verfahren zur endlagerreifen, umweltfreundlichen Verfestigung von hoch- oder mittlerradioaktiven und/oder Actiniden enthaltenden, wäßrigen Abfallkonzentraten oder von in Wasser aufgeschlämmten, feinkörnigen festen Abfällen, bei welchem die Abfallkonzentrate oder die Aufschlämmungen 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 Aufschlämmungen 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 pH-Wertes von B zwischen 5 und 10 mit bekannten Mitteln,
- b) Verkneten des aus a) erhaltenen Konzentrates (B) mit einer geringen Menge Zement enthaltenden tonigen 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° und 1400° C, und
- 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, homogenen keramischen oder metallischen Matrix

nach Patent 2726087, dadurch gekennzeichnet, daß zum Kneten des Konzentrates (B) mit der tonigen Substanz und zum Herstellen der Formkörper das Konzentrat (B) auf die sich auf einem sich bewegenden Pelletierteller befindenden tonigen Substanz aufgesprüht wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Im Patent 2726087 wird der Verfahrensschritt b) Verkneten des aus a) erhaltenen Konzentrates B mit einer geringen Menge Zement enthaltenden tonigen Substanz etc. in einem Mischer mit einer drehbaren

führt 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 Schneidvorrichtung 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.

- 15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zum Verkneten des Konzentrates B mit der tonigen Substanz und zum Herstellen der Formkörper das Konzentrat B auf die sich auf einem sich bewegenden Pelletierteller befindende tonige Substanz
- 20 aufgesprüht wird.

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 als

- 25 weitere Zusätze Zementdichtungsmittel, beispielsweise Bariumsilicathydrat, zugemischt werden.
- Die Pelletierung ist zwar in der nicht-radioaktiven Technik, z. B. in der Eisenhütten- und in der Zement-Industrie, als Agglomerierverfahren für feindisperse Materialien, die nicht gesintert werden können, bekannt [Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 2, Verfahrenstechnik I (Grundoperationen) 1972, Seiten 321 bis 326], doch wurde dieses Verfahren bei der Verfestigung radioaktiver Abfälle bisher nicht in Betracht gezogen.

Im folgenden wird anhand eines Beispiels die Erfindung erläutert.

## Beispiel

- 30 Mit Hilfe eines Laborpelletiergerätes, dessen Pelletierteller einen Durchmesser von 40 cm aufwies und einen Neigungswinkel von 46° 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.

35 Zusammensetzung der MAW-Konzentrat-Simulat-Lösung:

NaNO <sub>3</sub>	450,0	g/l
NaNO <sub>2</sub>	5,0	g/l
40 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	g/l
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	g/l
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01	g/l
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,15	g/l
45 Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	g/l
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,002	g/l
50 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	g/l
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	g/l
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,03	g/l
Tributylphosphat	3,2	g/l
55 Dibutylphosphat	3,1	g/l
Kerosin	0,02	g/l
Natriumoxalat	10,0	g/l
Natriumtartrat	10,0	g/l

28 19 085

3

NaF 2,0 g/l  
Detergentien 2,0 g/l  
Cs: 0,004 g/l  
P als NaHPO<sub>4</sub> 0,2 g/l  
Die Lösung wurde mit etwa einmolarer HNO<sub>3</sub> an-

4

gesetzt. Vor der Verfestigung wurde mit NaOH auf pH 8,5–9 eingestellt.  
Ein gewünschter Durchsatz an zu verfestigender Abfalllösung kann durch die Wahl des Durchmessers des Pelletiertellers eingestellt werden.