

KfK 3152
EUR 7052d
März 1981

Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle

**Ergebnisse von Arbeiten zur
Verfahrensentwicklung und Abtrennung
von Plutonium aus dem Rückstand**

H. Wieczorek, G. Kemmler, G. Muhr, J. Plessing
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3152
EUR 7052d
PWA 96/80

Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle -
Ergebnisse von Arbeiten zur Verfahrensentwicklung
und Abtrennung von Plutonium aus dem Rückstand

H. Wiczorek, G. Kemmler, G. Muhr, J. Plessing

Diese Arbeiten wurden durchgeführt im Rahmen
der indirekten Aktion (1975-1979) der
Europäischen Gemeinschaft: Bewirtschaftung und
Lagerung radioaktiver Abfälle, Programmbogen
Nr. 4: Veraschung plutoniumhaltiger Abfälle

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle - Ergebnisse von Arbeiten zur Verfahrensentwicklung und Abtrennung von Plutonium aus dem Rückstand.

Es werden Arbeiten zur inaktiven Demonstration des Verfahrens der Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle dargestellt. Ergebnisse begleitender F+E-Arbeiten sowie von Arbeiten zur Plutoniumrückführung werden beschrieben.

Es wurde eine inaktive Versuchsanlage, die einen Abfalldurchsatz von 1,5 kg/h erlaubt, entwickelt. Sie besteht aus den Komponenten: Reaktor, Abgasreinigung, Säurerückführung und Filterstand. In der Versuchsanlage wurden zwei Reaktortypen - der Schalenreaktor und der Ringreaktor - erprobt. Im Vergleich zum Schalenreaktor ist der Ringreaktor bei vergleichbarem Durchsatz kleiner, es tritt keine Sedimentation von Rückständen während des Betriebes auf und nach einer Betriebsunterbrechung können die Rückstände schnell resuspendiert werden.

Die im Temperaturbereich von 250°C eingesetzten Konstruktionsmaterialien: technisches Glas, Email und PTFE zeigten nach halbjährigem Betrieb keine sichtbaren Veränderungen.

Die Zerkleinerung des Rohabfalls kann mit einem langsam laufenden Zerkleinerer erfolgen. Bei Verwendung des Ringreaktors ist eine Mahlung auf eine Teilchengröße von 2 mm erforderlich. Sie kann mit einer Schneidmühle durchgeführt werden.

Die Menge der beim Prozeß gebildeten Schwefelsäurenebel ist unabhängig von der spezifischen Oberflächenheizung bis zu 70 kW/m². Im Temperaturbereich zwischen 200 - 280°C steigt sie von 0,05 bis 0,4 Mol/h an, wenn durch die Säure Luft mit einem Fluß von 0,4 bis 2,6 m³/h hindurchgeleitet wird.

Die Abscheidewirksamkeit der Abgasreinigungsanlage gegenüber SO₂, NO_x und HCl ist am günstigsten, wenn in der Kolonne 1 ein Gesamtsäuregehalt von 7 Mol/l nicht überschritten wird. Die Menge der zur Oxidation benötigten zugeführten Luft sollte dabei im Bereich von 2 m³/h liegen.

Die anfallenden Säuren (H₂SO₄, HNO₃ und HCl) werden destilliert und die gesamte eingesetzte Schwefelsäure sowie über 70 % der eingesetzten Salpetersäure wieder in den Prozeß eingebracht.

Die Rückstandsabtrennung von der Reaktionssäure erfolgt durch Druckfiltration.

Unter den Bedingungen der Naßverbrennung werden bei einer Reaktionszeit von 20 h und steter guter Durchmischung Plutoniumoxide zu 94 - 99 Gew.-% in lösliches Sulfat überführt.

Summary

Acid digestion of Pu-containing waste
Process development and Pu-recovery

Work is presented on the cold demonstration of the method. The results of accompanying R+D-activities and of work on plutonium recycling are described.

An inactive experimental facility had been developed for a waste throughput of 1.5 kg/h and operated since June 1979. Its main components are the reactor (tray or ring reactor), the off-gas cleaning and the acid recycling system and the filter. Compared with the tray reactor, the ring reactor is smaller in size with a comparable performance and consumption of nitric acid and avoids a sedimentation of residues during operation.

The structural materials, i.e. industrial glass, enamel and PTFE, used at temperatures around 250° C did not reveal visible changes after six months of operation.

The shredding of waste can be performed with a slow pace crusher. With the ring reactor, a second crushing step is required to achieve particle sizes of 2 mm. This crushing may be made with a rotary knife cutter.

The amount of sulfuric acid aerosols generated during the process is independent of the specific surface heating up to 70 kW/m².

Within the temperature range from 200 - 280° C the amount of H₂SO₄ aerosols formed increases from 0.05 to 0.4 mol/h if air is passed through the acid at a rate of 0.4 to 2.6 m³/h.

The efficiency of separation of the off-gas cleaning system is optimum if a total acid content of 7 mol/l is not exceeded in column 1. The amount of air needed for oxidation should be approximately 2 m³/h.

The acids formed are distilled and the total sulfuric acid used as well as more than 70 % of the nitric acid are returned into the process.

Separation of residues from the reactor acid takes place by pressure filtration.

Under the conditions of acid digestion and during a reaction period of 20 hours characterized by good mixing all over the time 94 - 99 wt.% of plutonium oxides are transformed into sulfate.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Art der Abfälle
3. Grundlagen des Prozesses
4. Inaktive Demonstration des Verfahrens
 - 4.1 Betriebseinheiten der Anlage
 - 4.1.1 Abfallzerkleinerung
 - 4.1.2 Reaktor
 - Schalenreaktor
 - Ringreaktor
 - 4.1.3 Abgasreinigungsanlage
 - Aufbau
 - Betriebserfahrungen
 - Betriebsergebnisse
 - Bildung und Abscheidung von Schwefelsäure-Aerosolen
 - Abscheidewirksamkeit der Abgasreinigungsanlage gegenüber Säuregasen
 - 4.1.4 Säurerückführung
 - 4.1.5 Rückstand - Eigenschaften und Abtrennung von der Reaktionssäure
 - 4.2 Betriebserfahrungen mit der Versuchsanlage
 - 4.2.1 Anlage mit Schalenreaktor
 - 4.2.2 Anlage mit Ringreaktor

5. Plutoniumrückführung
6. Literatur
7. Abbildungen und Tabellen

1. Einleitung

Im Tail-end einer Wiederaufbereitungsanlage und bei der Herstellung von plutoniumhaltigen Brennelementen fallen u.a. feste plutoniumhaltige Abfälle an. Diese Abfälle enthalten etwa 1 % des durchgesetzten Plutoniums und bestehen hauptsächlich aus organischem Material. Dabei fallen pro kg bearbeitetem Plutonium etwa 0,2 - 0,8 m³ brennbare Stoffe an.

Die Abfälle stellen wegen ihrer großen Menge, ihrer Brennbarkeit und ihres Plutoniumgehalts ein gewisses Risikopotential dar. Eine Herabsetzung dieses Potentials kann einmal durch die oxidative Behandlung der Abfälle zwecks Volumenreduktion und Überführung in inerte Stoffe erreicht werden. Eine wesentlich weitergehende Herabsetzung dieses Potentials erfolgt, wenn aus den Abfällen das Plutonium abgetrennt wird. Damit würde das Endlager für radioaktive Abfälle von den langlebigen Transuranelementen entlastet und darüber hinaus könnte der Wertstoff einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

Für die Behandlung dieser Abfälle sind mehrere Verfahren entwickelt worden bzw. befinden sich in der Entwicklung ^{1) 2)}.

Die Zielsetzung dieser Verfahren ist unterschiedlich. Meistens wird der Volumenreduktion und Überführung in inerte Stoffe die erste Priorität eingeräumt. Mehrere Verfahren schließen die Abtrennung des Plutoniums ein ^{3) 4)}. Beim Verfahren der Naßverbrennung wird eine Volumenreduktion und Überführung des Abfalls in inerte Stoffe erreicht und gleichzeitig kann das unlösliche Plutoniumoxid in lösliches Plutoniumsulfat umgesetzt werden.

Die Grundlagen dieses Verfahrens sind von HEDL/USA erarbeitet worden ⁵⁾. Ziel dieser HEDL-Entwicklung ist die Volumenreduktion des Abfalls und dessen Überführung in inerte Stoffe. Seit 1975 wird auch im KfK an der Entwicklung dieses Verfahrens gearbeitet. Im Gegensatz zu HEDL schließt das Ziel der Ent-

wicklungsarbeiten die Konversion des Plutoniumoxids zu Plutoniumsulfat ein. Es ist ausgerichtet auf eine Verfahrens demonstration mit hochplutoniumhaltigem Abfall. Für diesen Zweck der Verfahrensoptimierung und Gewinnung von Betriebserfahrungen wurde eine inaktive Versuchsanlage aufgebaut und betrieben.

Als Ergänzung dieser Arbeiten werden seit 1978 von der TH Darmstadt Untersuchungen zur Abtrennung von Plutonium aus dem Prozeßrückstand durchgeführt.

2. Art der Abfälle

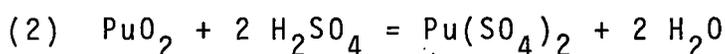
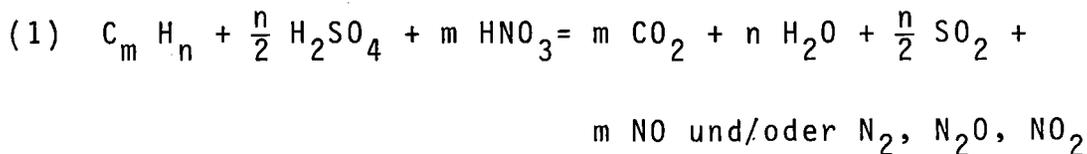
Die Herstellung von plutoniumhaltigen Brennelementen mit niedrigem Anteil an Plutonium 238 erfolgt in α -dichten Handschuhkästen. Dabei fallen Abfälle an, wie z.B. verbrauchte Boxenhandschuhe oder PVC-Schlauchfolien, die beim Ein- und Ausschleusen von Materialien in bzw. aus den Handschuhkästen benutzt werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Abfälle ist in Tab. 1 aufgeführt. Die Abfälle enthalten ca. 25 Gew.-% Chlor. Dieser hohe Chloranteil (hauptsächlich von PVC) ist üblich bei Normalbetrieb. Wenn eine Reinigung von Handschuhkästen durchgeführt wird, erhöht sich gewöhnlich der Anteil an Zellstoff und der Gehalt an Chlor erniedrigt sich.

3. Grundlagen des Prozesses

Der Prozeß der Naßverbrennung beruht auf der oxidativen Zersetzung der Abfälle mittels konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure bei einer Temperatur von 250⁰ C. Dabei werden die org. Materialien durch Schwefelsäure karbonisiert und anschließend durch die Salpetersäure oxidiert.

Unter diesen Bedingungen wird Plutoniumoxid relativ schnell

in Plutoniumsulfat umgesetzt. Die chemischen Reaktionen, die dabei ablaufen, sind vielfältig und kompliziert⁵⁾. Sie lassen sich vereinfacht durch die folgenden Gleichungen beschreiben:



Bei diesem Prozeß entstehen gasförmige und feste Produkte. Die gasförmigen Produkte SO₂ und NO werden zusammen mit den anderen aus dem Reaktor geschleust, oxidiert und als Schwefel- und Salpetersäure in den Prozeß zurückgeführt.

Die festen Produkte sammeln sich in der Reaktionssäure an. Sie bestehen aus den anorganischen Füllmaterialien der Abfälle, die teilweise zu Sulfaten umgesetzt wurden und aus Plutonium, das je nach den Reaktionsbedingungen zu Plutoniumsulfat umgesetzt wurde.

Bei dem Prozeß handelt es sich um chemische Umsetzungen, die zwischen einem festen Stoff (Abfall bzw. Plutoniumoxid) und einem flüssigen Stoff (Schwefel- und Salpetersäure) ablaufen. Bei derartigen Umsetzungen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit u.a. proportional von der spezifischen Oberfläche der festen Stoffe (Abfall bzw. Plutoniumoxid) und vom Grad der Benetzung des festen Stoffes mit der Säure ab. Demnach läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, indem man den Abfall fein zerkleinert, in kalter konzentrierter Schwefelsäure zu einer Schlämme anrührt und in dieser Form in den Reaktor unter die Säureoberfläche einspeist.

4. Inaktive Demonstration des Verfahrens

Auf der Basis von Ergebnissen von HEDL ⁵⁾ und von F+E-Arbeiten, die im KfK durchgeführt wurden, ist eine inaktive Versuchsanlage für einen Abfalldurchsatz von 1,5 kg/h entwickelt worden. Die Anlage besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:

Reaktor
Abgasreinigung
Säurerückführung
Rückstandsabtrennung

In der ersten Phase wurde ein Schalenreaktor, ähnlich dem von HEDL ⁵⁾ erprobt. Aufgrund der dabei erzielten Ergebnisse wurde ein neuer Reaktortyp entwickelt. Es ist der sog. Ringreaktor.

4.1 Betriebseinheiten der Anlage

4.1.1 Abfallzerkleinerung

Der Rohabfall wird gewöhnlich in PVC-Beuteln angeliefert, die eine Länge von ca. 60 cm und einen Durchmesser von 20 cm haben. Die Abfallbestandteile sind unzerkleinert und enthalten z.B. die Neopren-Handschuhe in ihrer ganzen Länge. Um sie in den Reaktor einspeisen zu können ist eine Zerkleinerung notwendig. Sie ergibt sich vornehmlich aus Gründen der Reaktorgröße. Außerdem wird durch die Zerkleinerung die Homogenisierung des Abfalls erreicht.

Die Art der Abfalleinspeisung ist bei den beiden Reaktortypen verschieden.

Beim Schalenreaktor erfolgt die Abfallzugabe als homogene Mischung auf die Oberfläche der Säure. Dies erfordert eine

Zerkleinerung des Rohabfalls in Streifen von etwa 5 cm Länge.

Beim Ringreaktor wird der Abfall als Suspension zudosiert. Hierzu muß der Abfall zu einer Teilchengröße unter 3 mm zerkleinert sein.

In der Zerkleinerungstechnik unterscheiden sich diese beiden Aufgaben im notwendigen Aufwand. Im ersten Fall kann die Zerkleinerung in einem Schritt erfolgen, im zweiten Fall ist mindestens eine zweimalige Mahlung erforderlich.

Es wurden Versuche mit verschiedenen Zerkleinerungsgeräten durchgeführt, um den erforderlichen Aufwand abschätzen zu können. Für die Versuche wurde simulierter brennbarer α -Abfall (DWK-Referenzabfall mit 50-60 Gew.-% PVC) benutzt.

Der Abfall wurde beim ersten Mahlgang als Gebinde in PVC-Schlauchfolie (\emptyset 180 mm, L = 60 cm) eingesetzt.

Grobzerkleinerung

Es wurde ein Zerkleinerer der Fa. Moco / Viernheim⁺) mit einer Siebeinlage von 20 mm \emptyset getestet. Es handelt sich um ein Gerät, das zur Zerkleinerung von Hausmüll oder Altreifen benutzt wird.

Die Zerkleinerung erfolgt durch Reißen und Schneiden zwischen einander überdeckenden Messerscheiben, die mit Schneidnocken versehen sind. Anzahl der Nocken pro Scheibe und Nockenprofil hängen von der Art des Gutes ab, das zur Zerkleinerung ansteht. Die Scheiben sind drehfest auf zwei achsparallel gegeneinander laufenden Wellen angeordnet. Die Wellen laufen mit unterschiedlicher Drehzahl im Bereich zwischen 30 - 40 Upm. Das Gerät ist auf Abb. 1 dargestellt.

⁺) Moco-Maschinen und Apparatebau, H. Scholz GmbH u. Co. KG,
6806 Viernheim, Stellweg 19

Abbildung 2 zeigt das zerkleinerte Gut nach einem einmaligen Durchgang. Das Gut hat eine maximale Streifenlänge von 3 -4 cm und ist homogen, was die Größenverteilung und die Materialvermischung betrifft. Der Durchsatz pro Durchgang beträgt ca. 100 kg Abfallmischung pro Stunde. Das Gebinde wird nach ca. 1 sec vom Schneidwerk erfaßt. Das Gerät zerkleinert eine simulierte Abfallmischung oder einzelne Materialien gleich gut.

Feinzerkleinerung

Es wurden Zerkleinerungstests mit drei verschiedenen Zerkleinerungsmaschinen durchgeführt:

- Tieftemperatur-Schwingmühle, Typ UT 16,
Fa. KHD Humboldt Wedag AG, Köln
- Shredder, Typ AZ 7,
Fa. Moco, Viernheim
- Schneidmühle, Typ RO A 20/12 RO E,
Fa. Alpine, Augsburg

Die technischen Daten der Maschinen sowie der Zerkleinerungsprodukte sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Tieftemperatur-Mahlversuche wurden auf dem Maschinentyp UT 16 durchgeführt. Dies ist ein unverkäuflicher Prototyp im Technikum der Fa. KHD. Die kleinste angebotene Maschine UT 20 hat einen 3,3-fach größeren Mahlraum, soll sich aber laut Fa. KHD bezüglich des Mahlergebnisses nicht vom Typ UT 16 unterscheiden.

Vernwendbarkeit der Zerkleinerungsprodukte

Mit den Zerkleinerungsprodukten aus den drei Maschinentypen wurden jeweils in Schwefelsäure Suspensionen erzeugt, die

mit einer Dickstoffpumpe gefördert werden sollten. Bei den Versuchen zeigte sich, daß sich eine Suspension mit dem kryogen zerkleinerten Abfall (Tieftemperatur-Mahlung, Fa. KHD) gut, die Suspension mit dem geschredderten Abfall (Fa. Moco) hingegen nicht fördern ließ. Die Suspension mit dem in der Teilchengröße zwischen den beiden anderen liegenden Abfall aus der Schneidmühle ließ sich wiederum fördern.

Aufgrund des Zerkleinerungsprodukts scheidet also nur die Verwendung des Shredders (Fa. Moco) aus.

Betriebssicherheit und Einbau in α -Boxen

Der Shredder Typ AZ 7 der Fa. Moco läßt sich in eine modifizierte Standardbox einbauen. Wegen seiner technischen Konstruktion ist eine hohe Betriebssicherheit zu erwarten (einfache, großzügig dimensionierte Bauteile). Die Reparatur des Gerätes erscheint relativ einfach, wenn man von dem etwas größeren Teilgewicht, verglichen mit der Schneidmühle, absieht.

Für den Einbau der Schneidmühle der Fa. Alpine gilt dasselbe wie für den Shredder. Die Schneidmühle hat das geringste Gewicht der drei Maschinen und erlaubt die einfachste Handhabung bei Wartung und Reparatur. Eine hohe Betriebssicherheit ist zu erwarten, wobei allerdings genaueste Aussortierung von Metallteilen aus dem Abfall gewährleistet sein muß, da diese die Schneidmesser beschädigen können.

Die Tieftemperaturmühle der Fa. KHD erfordert beim Boxeneinbau einen erheblich größeren Aufwand als die beiden anderen Maschinen. Wegen der großen Geräteabmessung muß eine Sonderbox verwendet werden. Außerdem muß die Vibration der Schwingmühle von der Box ferngehalten werden.

Die Maschine muß mit einer geschlossenen Gasführung versehen sein, der Einsatz von flüssigem Stickstoff verlangt zusätzlich einen Lagertank und Versorgungsleitungen.

Bei den Zerkleinerungsversuchen zeigte die Tiefentemperaturmühle nicht die gleiche Betriebssicherheit wie die beiden anderen Maschinen. Bei einer Reparatur oder einem Teilewechsel erfordern die großen Teileabmessungen der Mühle größeren Aufwand als bei den übrigen getesteten Zerkleinerungsmaschinen.

4.1.2 Reaktor

Schalenreaktor

- Aufbau

Der Reaktor ist auf Abb. 3 schematisch dargestellt. Er besteht aus dem Säureheizbehälter (CO 1) und dem Oxidationsofen (CO 2). Der Säureheizbehälter wurde als kritisch sicherer Ringspaltbehälter konstruiert. Sein Außenmantel besteht aus technischem Glas, der Verdrängungskörper mit Flanschdeckel aus emailliertem Stahl. Der Ringspalt hat eine Breite von $s = 63$ mm. Das Nutzvolumen beträgt etwa 50 l. Der Flanschdeckel wurde mit diversen Stutzen zur Messung der Temperatur und des Füllstandes, zur Aufnahme der Dosiervorrichtung und der IR-Heizstäbe zum Aufheizen der Säure versehen.

Mantelseitig sind zwei weitere Stutzen (NW 40) eingesetzt; einer davon für den Rücklauf der Reaktionssäure aus dem Oxidationsofen, der andere ist für eine alternative Abfalldosiervorrichtung vorgesehen und wird zunächst blind angeflanscht.

Der Oxidationsofen besteht aus einem Glaszylinder mit einem Durchmesser von 450 mm und einer Länge von 1000 mm. Er wird horizontal aufgestellt. An seinen Enden sind

Edelstahlflansche angebracht, die mit PTFE-Platten (S= 10 mm) abgedichtet sind. Im Glaszylinder ist eine auf PTFE-Stegen gehaltene Reaktionsschale angeordnet. Sie hat die Maße:

Breite (innen) 400 mm; Länge (innen) 870 mm;

Höhe (innen) 50 mm.

Eine Stirnkante ist nur 25 mm hoch und dient als Überlauf. Zur Abfallzugabe sind 3 Stützen vorgesehen, an die unterschiedliche Dosiereinrichtungen angeschlossen werden können. Der Abfall wurde manuell aus einem Handschuhkasten zugegeben.

Die Reaktionssäure wurde aus dem Säureheizbehälter auf die Reaktionsschale mittels Airlift gefördert. Der Glaszylinder und die Reaktionsschale wurden so aufgebaut, daß ein definiertes Gefälle an beiden eingestellt werden konnte.

- Ergebnisse

Mit dem Reaktor wurde 6 Monate (Juni - Dezember 1979) Erprobungsbetrieb gefahren.

Die eingesetzten Konstruktionsmaterialien technisches Glas, Quarzglas, Email und Teflon haben sich im Dauerbetrieb bei 250⁰ C gut bewährt. Es wurden kleinere Leckagen aufgrund von Kaltfluß der PTFE-Dichtungen beobachtet. An Glas und Email konnten keine sichtbaren Oberflächenveränderungen festgestellt werden.

Zur Heizung wurden nur stabförmige Strahlungsgeneratoren (L = 750 mm, Ø 10 mm) benutzt. Sie befinden sich in jeweils einem einseitig geschlossenen Quarzglasrohr, das in die Säure eintaucht und am offenen Ende an der Deckplatte des Säureerhitzers dicht angeflanscht ist. Die gesamte Heizungsanlage besteht aus drei Stäben mit

je 2 kW, die in gleichem Abstand im Ringspalt des Säureheizbehälters angeordnet sind.

Die IR-Heizung hat bis Ende 79 eine Betriebszeit von 152 h ohne Schaden erreicht. Sie ist regelfreundlich (praktisch keine Wärmekapazität und damit verbunden fast keine Nachwärme) und auch gegen sehr starke Turbulenzen der Säure mechanisch stabil.

Zur Einspeisung der Schwefelsäure in den Reaktor wurden Airlifts verwendet. Sie förderten Schwefelsäure, die mit bis zu 4 % Rückstand beladen waren, in einem Temperaturbereich von 22 bis 250⁰ C. Auftretende Verstopfungen der Luftleitung konnten durch Freiblasen beseitigt werden. Während einer Betriebszeit von 100 h mußte 3 mal freigeblasen werden.

Die Abfallzugabe geschah manuell durch eine Handschuhbox. Der Abfall war mit einem Moco-Shredder zu einer Streifenlänge von 3 - 4 cm zerkleinert und wurde in Beuteln mit 250 g Inhalt alle 10 min zugegeben. Das Eindringen von Reaktionsgasen in die Box wurde durch einen Stopfenabschluß weitgehend vermieden (siehe Skizze Abb.4).

Die Säurezugabe in den Heizbehälter erfolgte mittels Dosierpumpen. Sowohl im Falle der Schwefelsäure als auch der Salpetersäure erfolgte die Zugabe 40 cm bzw. 60 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche im Säureheizbehälter. Etwa 35 % der Salpetersäure wurden direkt in die Reaktionsschale gegeben. Es wurden frische und wiederaufgearbeitete Säuren verwendet.

Es wurden α -Abfälle (Zusammensetzung Tabelle 1) und Ionentauscherharze behandelt. Bei Einhaltung folgender Betriebsparameter

Temperatur

- Säureheizbehälter 250⁰ C
- Säure Reaktionsschale im Oxidationsofen 235⁰ C
- Säure Rücklauf in Säureheizbehälter 230⁰ C

Flußmengen

- Luft für Airlift 0,5 Nm³/h
- Abgas nach Reaktor 1,6 Nm³/h

Druck

≤ 10 cm WS

und Verbrauch von ca. 3 l Schwefelsäure und ca. 3 l Salpetersäure konnte eine Durchsatz von 1,3 kg/h bzw. 1,2 kg/h (Ionenaustauscher) erreicht werden. Der dabei erzielte Volumenreduktionsfaktor betrug 70 bzw. 80.

Neben der Ermittlung von Betriebsparametern wurde die Verteilung von Prozeßrückstand und Tantaloxid, das zur Simulation des Verhaltens von Plutoniumoxid eingesetzt wurde, an drei Stellen im Reaktor untersucht: auf der Reaktionsschale, am Boden des Säureheizbehälters und in der Reaktionssäure. Zu diesem Zweck wurden 38,4 kg Abfall, dem 760 g Ta₂O₅ beigemischt waren, in 30 Betriebsstunden behandelt. Neben dem unveränderten Tantaloxid wurden 4,46 kg Rückstand erhalten. Die Verteilung dieses Rückstandes und des Tantaloxids ist in Tabelle 3 dargestellt. Es ergibt sich, daß mehr als die Hälfte des Rückstandes und Tantaloxids sich auf der Reaktionsschale absetzen und nur 20 bzw. 5 Gew.-% in der Säure suspendiert bleiben. Die umlaufende Reaktionssäure bewirkt eine Umverteilung des Rückstandes je nach dessen spezifischem Gewicht. Demnach hat der Rückstand, der in der Säure suspendiert bleibt, das kleinste (0,6 g/cm³) und derjenige, der sich auf der Schale absetzt, das größte spezifische Gewicht (2,2 g/cm³).

Ringreaktor

- Aufbau

Der Reaktor besteht aus einem Glasrohr von 50 - 80 mm Durchmesser. Dieses Rohr bildet einen geschlossenen rechteckigen Ring mit einer Seitenlänge von etwa 1 x 1 m (Abb. 3, rechte Seite). Der Reaktor steht senkrecht und hat ein Volumen von ca. 10 l.

Die Heizung erfolgt mittels IR-Heizstäben (4 kW), die sich im aufsteigenden Teil des Ringreaktors befinden. Der obere waagrechte Teil ist etwas erweitert. Hier können die bei der Zersetzung des Abfalls entstehenden Gase und Dämpfe aus dem Ringreaktor entweichen und werden der Abgasbehandlung zugeführt.

Der Abfall wird vor der Zugabe in etwa 2 mm große Stücke geschnitten und mit kalter Schwefelsäure durch einen Rührer vermischt. Mittels einer Dickstoffpumpe wird die Mischung unterhalb der Heizstäbe in den Reaktor eingebracht (Abb. 3). Die Oxidation des Abfalls geschieht im ganzen Reaktor, findet jedoch hauptsächlich in der Heizzone statt.

Die Einspeisung der Salpetersäure erfolgt unterhalb der Abfallzugabe.

Die Reaktionstemperatur beträgt 250° C. Die Umlaufgeschwindigkeit der Reaktionssäure beträgt im Reaktor etwa 1 m/sec. Dies hat folgende Gründe:

Die in die 250° C heiße Reaktionswärme eingespeiste HNO_3 verdampft sofort. Die Gasblasen steigen nach oben und bringen die Flüssigkeit im Reaktor zum Umlaufen. Die Gase, die bei der Oxidation des Abfalls entstehen, haben

dieselbe Wirkung. Zusätzlich bildet die an der Oberfläche der Heizstäbe verdampfende Reaktionssäure ebenfalls Gasblasen, die die Umlaufgeschwindigkeit der Säure noch weiter erhöhen.

- Ergebnisse

Der Ringreaktor ist seit Oktober '79 im inaktiven Betrieb. Neben simulierten Pu-haltigen Abfällen wurden auch trockene und nasse erschöpfte Ionen-Austauscherharze behandelt.

Im einzelnen konnten mit dem Ringreaktor folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Der mit der Reaktionssäure gemischte Abfall ballt sich nicht zusammen und wird schnell zersetzt.
- Ein Absetzen von Rückständen oder von eingebrachtem Tantaloxid konnte während des Betriebes nicht beobachtet werden.
- Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Säure im Reaktor ist 0,5 bis 1 m/sec.
- Nach einer Unterbrechung des Betriebs kann die Resuspension von abgesetzten Rückständen bzw. von Tantaloxid durch Zugabe von Luft und Aufheizung der Säure bis 60° C erreicht werden.
- Der Verbrauch von Salpetersäure ist mit dem beim Schalenreaktor vergleichbar.
- Es konnte ein Durchsatz an Abfall oder Ionen-Austauscherharzen von 1,5 kg/h erreicht werden.

4.1.3 Abgasreinigungsanlage

- Aufbau

Eine Darstellung der Anlage ist in Abb. 5 wiedergegeben. Das System besteht aus den folgenden Komponenten:

- Tropfenabscheider mit Kondensator
- Oxidation - Absorption - Waschkolonne
- Kolonne zum Auswaschen von Restnitrosen im nicht kondensierbaren Teil des Abgases (ausgelegt für die Erprobung der Oxidation von NO mit Wasserstoffperoxid)
- Kolonne zum alkalischen Auswaschen von Säuregasen im nichtkondensierbaren Teil des Abgases
- Gebläse.

Der Tropfenabscheider und alle Kolonnen sind aus technischem Glas.

Der Tropfenabscheider dient zur Abscheidung von H_2SO_4 -Aerosolen. Er besteht aus einem doppelwandigen Zylinder ($\emptyset = 20$ cm, $L = 50$ cm) mit Temperiervorrichtung. In ihm können verschiedene Einsätze, wie z.B. aus Tantal-PTFE oder Raschigringe auf ihre Abscheidewirksamkeit geprüft werden. Aufgrund der Größe des Abscheiders (ca. 15 l freies Volumen) besteht auch die Möglichkeit, ein Brink-Filter einzusetzen. Im unteren Teil des Tropfenabscheiders ist ein Behälter von 30 l Inhalt angeschlossen, in dem im Tropfenabscheider abgeschiedene Säure gesammelt wird.

Die Oxidations-Absorptions-Waschkolonne (K0 1 und K0 2) dient zur Oxidation der Stickoxide und des Schwefeldioxids zu den Anhydriden der Salpeter- bzw. Schwefelsäure. Außerdem zur Hydratation der Anhydride und zur Abtrennung

des nichtkondensierbaren Gasanteils durch Auswaschen der Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure.

Sie besteht aus zwei Kolonnen ($\emptyset = 25 \text{ cm}$, $h = 150 \text{ cm}$), die mit Raschigringen ($15 \times 15 \text{ mm}$) gefüllt sind. Die Gasgeschwindigkeit in der Kolonne, bezogen auf den freien Säulenquerschnitt, beträgt $0,5 \text{ m/sec}$.

Unmittelbar mit der Kolonne sind ein Wärmeaustauscher (WA 01) zur Abfuhr der Reaktionswärme ($Q = 85 \cdot 10^3 \text{ kJ/h}$) und ein Behälter (BO 1) für die Umlaufsäure (Inhalt: 300 l) verbunden.

Die Kolonne zur Auswaschung von Restnitrosen aus dem Abgas (KO 3 und KO 4) dient zur quantitativen Abscheidung von NO_x . Sie wird im sauren Medium betrieben. Zur Steigerung der Wirksamkeit wird der Waschlösung anstatt Luft, eine 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben.

Die Neutralisationskolonne (KO 5) dient zur Abscheidung von Säuregasen bei Störbetrieb. Sie ist also eine Sicherheitskolonne. Als Umlaufmedium dient eine 5%-ige Natriumkarbonatlösung.

- Betriebserfahrungen

Der als Tropfenabscheider eingesetzte Wandkühler mit einer Füllung aus PTFE-Gewirckpackung hat sich für die Abscheidung von H_2SO_4 -Aerosolen nicht bewährt. Die Wärmeaustauscherfläche war zu klein. Dies führte zu einer Temperaturabnahme des Gases von 173° C auf nur 100° C und einer Abscheidewirksamkeit gegenüber H_2SO_4 -Aerosolen von nur 90 %. Eine entscheidende Verbesserung konnte durch Abkühlung der Reaktionsgase auf 85° C und Nachschaltung einer Packung aus Raschigringen $\emptyset 10 \text{ mm}$ erreicht werden. Durch

diese Änderung können 97 % der Schwefelsäureaerosole abgeschieden werden.

Die Kolonnen zur Abgasreinigung haben sich im Betrieb bewährt.

Wenn zum Zwecke der Oxidation von NO zu NO_2 anstatt Luft Wasserstoffperoxidlösung verwendet wurde, kam es bei den verwendeten Kreiselpumpen zum Störbetrieb, dessen Ursachen die Zersetzung von H_2O_2 im Pumpengehäuse wegen des Unterdrucks war.

- Betriebsergebnisse

- Betriebsparameter

Temperatur

- Abgas vor Tropfenabscheider	185° C
- Abgas nach Tropfenabscheider	85° C
- Kondensat Tropfenabscheider	70° C
- Säurelösung im Vorlagebehälter der Oxidations-Absorptionskolonne	30° C
- Abgas nach der Oxidations- Absorptionskolonne KO 2	20° C

Fließmenge

- Kühlwasser	2,5 Nm^3/h
- Luft für Oxidations-Absorptions- kolonne KO 1 / KO 2	2,4 Nm^3/h

Druck (Meßsonde im Reaktor) ≤ 10 cm WS

- Bildung und Abscheidung von Schwefeläure-Aerosolen

Das bei der Naßverbrennung entehende Gas/Dampfgemisch

enthält als Hauptanteile H_2O , CO_2 und NO_x . Außerdem noch HNO_3 , H_2SO_4 , HCl und N_2 sowie kleine Mengen an CO , O_2 und Cl_2 . Dieses Gemisch verläßt mit ca. $185^\circ C$ den Reaktionsraum und wird auf $85^\circ C$ abgekühlt, bevor es die erste Abgaswaschkolonie erreicht. Ein Teil der Dämpfe kondensiert dabei und bildet ein Säuregemisch aus H_2SO_4 , HNO_3 , HCl und H_2O . Der andere Teil bildet spontan Aerosole. Außerdem wird ein kleiner Teil der Aerosole bereits gebildet, wenn das Gas/Dampfgemisch aus dem Säureerhitzer ($250^\circ C$) in den etwas kühleren Reaktionsraum ($180-250^\circ C$) gelangt.

Es wurde die Abhängigkeit der Bildung dieser Aerosole von der spezifischen Heizleistung bzw. der Temperatur des Säuregemisches und der durch die Säure hindurchgeleiteten Luftmenge untersucht. Es wurde ebenso die Abscheidewirksamkeit von Waschkolonnen in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Gase in den Kolonnen bestimmt. Die Untersuchungen sind in einer der Versuchsanlage vergleichbaren Apparatur durchgeführt worden. Die Ergebnisse kann man wie folgt zusammenfassen:

- Die Aerosolbildungsrate ist vernachlässigbar klein, bei Säuretemperatur $\leq 280^\circ C$, spezifische Heizleistung des Quarztauchheizers $\leq 70 \text{ kW/m}^2$ und wenn durch die Säure keine Luft hindurchgeleitet wird.
- Die erzeugte Aerosolmenge steigt mit der Luftmenge, die die Säureoberfläche verläßt, kontinuierlich an. Sie beträgt für $T = 250^\circ C$ bei der spez. Luftmenge von $30 \text{ m}^3/\text{h}$ pro m^2 Säureoberfläche (diese Luftmenge verläßt den Säureerhitzer der Versuchsanlage) ca. $0,2 \text{ Mol/h}$ (Abb. 6).
- Die Menge der erzeugten Aerosole steigt mit der Säuretemperatur an. Sie verdoppelt sich von $0,14$ auf $0,34 \text{ Mol/h}$, wenn die Temperatur von 230 auf $270^\circ C$ erhöht wird (Abb. 6).

- Das Abscheidevermögen der Abgaswaschkolonne gegenüber H_2SO_4 -Aerosolen nimmt mit steigendem Luftdurchsatz entsprechend der kürzeren Verweilzeit stark ab, Diese Abhängigkeit ist in Abb. 7 dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Verdoppelung der Kolonnenlänge ein deutlich höheres Aerosolabscheidevermögen zeigt, Obwohl die Verweilzeit gleich blieb, was einem doppelten Luftfluß und mindestens doppelt so großer Aerosolmenge entspricht. Dieser Effekt ist aus der Aerosolfiltertechnik bekannt: die lokale Gasgeschwindigkeit in den Kolonnen nimmt zu und damit auch die Abscheidung durch Teilchenträgheit. Ferner nimmt die Turbulenz zu und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Wandberührung. Für die Versuchsanlage, die bei einem maximalen Abfalldurchsatz von 1,5 kg/h ca. $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ an Abgas erzeugt, erreicht eine Waschkolonne von 3 m Länge und 0,1 m Durchmesser, gefüllt mit 15 x 15 mm Raschigringen eine 98,5% Abscheidung der erzeugten Aerosole.

- Abscheidewirksamkeit der Abgasreinigungsanlage gegenüber Säuregasen

Die Abtrennung der Säuregase SO_2 , NO_x und HCl erfolgt über den Weg der Oxidation dieser Gase (mit Ausnahme des HCl) zu den Säureanhydriden, Hydratation der Anhydride zu den Säuren und Auswaschung mit einer Waschlösung. Dies geschieht in Füllkörpersäulen. Die Oxidation und die Auswaschung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird als Oxidationsmittel Luftsauerstoff verwendet und mit einer sauren Waschlösung (Säurekonzentration ca. 5 Mol/l) ausgewaschen. Im zweiten Schritt wird anstelle des Luftsauerstoffs Wasserstoffperoxid eingesetzt und mit einer sauren Waschlösung (Säurekonzentration ca. 2,5 Mol/l) ausgewaschen. Dieser relativ komplexe physikalisch-chemische Vorgang ist abhängig von einer Reihe von Parametern, so u.a. von der Säurekonzentration.

tration der Waschlösung und der Verweilzeit der Gase in der Waschkolonne.

Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Die Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit des Konzentrationsverlaufs der Säuren H_2SO_4 , HNO_3 und HCl in der Mischung vom Gesamtsäuregehalt für zwei nacheinandergeschaltete Kolonnen I und II.

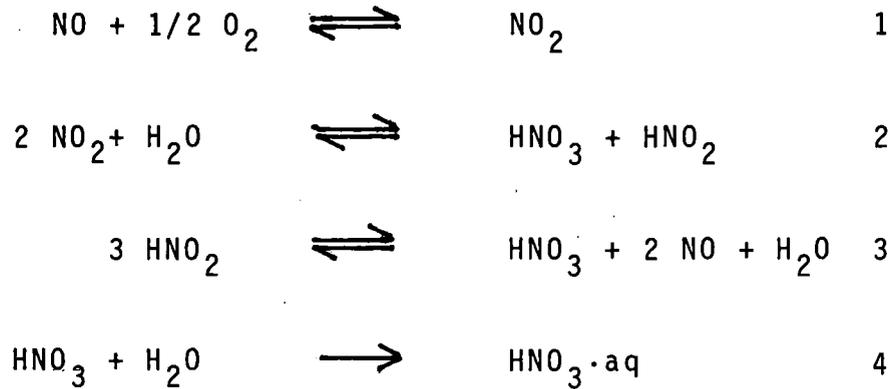
In der ersten Kolonne werden die Schwefelsäure bis zu einem Gesamtsäuregehalt von 8,4 Mol/l und die Salzsäure bis zu einem Gesamtsäuregehalt von 4 Mol/l praktisch vollständig abgeschieden. Die Abscheidung der Salpetersäure gelingt im Bereich des Gesamtsäuregehaltes bis 8,4 Mol/l zu 50 %. Dies zeigt der Verlauf der Konzentration der einzelnen Säuren in der zweiten Kolonne. Es ergibt sich, daß in der zweiten Kolonne die Konzentration der Schwefelsäure im ganzen Bereich praktisch Null bleibt, während die Konzentration der Salzsäure erst bei 4 Mol/l über Null ansteigt. Der Konzentrationsverlauf der Salpetersäure entspricht dem in der 1. Kolonne. Bei einem Gesamtsäuregehalt der Waschlösung von über 8 Mol/l nimmt in der ersten Kolonne die Konzentration an Salz- und Salpetersäure ab.

Aus diesen Daten ergibt sich ein optimaler Betrieb der Kolonne 1 bis zu einem Gesamtsäuregehalt der Waschlösung von 7 Mol/l.

Abhängigkeit von der Verweilzeit der Gase in den Kolonnen

Bei der Betrachtung der physikalisch-chemischen Vorgänge, die in den Kolonnen ablaufen, interessieren im wesentlichen diejenigen Reaktionen, die zur Bildung von Salpetersäure führen, weil es die langsamsten Reaktionen sind. In diesem Komplex laufen folgende Reaktionen gleichzeitig und neben-

einander ab:



Die Reaktion 1 ist geschwindigkeitsbestimmend. Es ist eine Gleichgewichtsreaktion und hängt somit von der Konzentration der Reaktionspartner ab. Eine hohe O_2 -Konzentration (im Falle der Kolonne 1 also Zugabe von viel Luft) begünstigt die Bildung von NO_2 . Andererseits ergibt die Zugabe von viel Luft eine Verkürzung der Verweilzeit des Gases in der Kolonne und somit eine Verkürzung der Zeit zur Einstellung des Reaktionsgleichgewichts. Die quantitative Erfassung dieser konkurrierenden Vorgänge läßt sich durch die Abhängigkeit des sog. Oxidationsgrades des NO ⁶⁾ von der Menge der zugegebenen Oxidationsluft darstellen. Die Tabelle 4 zeigt diese Abhängigkeit. Der NO -Gehalt, der in dieser Tabelle verwendet wurde, ist typisch für den Betrieb der Versuchsanlage. Es ergibt sich, daß ein optimaler Betrieb der Kolonne 1 (Oxidationsgrad des NO 64 %) erreicht werden kann bei einem Quotienten $\text{NO} / \text{O}_2 = 1,4$. Das ergibt sich bei Zugabe von $2 \text{ m}^3/\text{h}$ an Oxidationsluft.

4.1.4 Säurerückführung

- Einleitung

Das in den Anlageteilen Kondensator und Oxidation-Absorp-

tionskolonne anfallende Säuregemisch enthält Schwefel- und Salpetersäure, die wieder verwendet werden können. Damit jedoch diese Säuren im Prozeß eingesetzt werden können, muß das Säuregemisch (ca. 15 % H_2SO_4 , 20 % HNO_3 , 2 % HCl) abgetrennt werden. Dies geschieht durch Destillation. Die abgetrennten Säuren sollen folgende Konzentrationsanforderungen erfüllen: H_2SO_4 80-85 Gew.-%; HNO_3 58-65 Gew.-%.

Zur Untersuchung der günstigsten Trennbedingungen wurde eine zweistufige Rektifikationsanlage aufgebaut und betrieben. Mit ihr wurden auch Optimierungsversuche hinsichtlich Durchsatz und Produktqualität gefahren.

- Apparatebeschreibung

Die Anlage besteht aus zwei Kolonnen. Beide Kolonnen sowie die Substrat- und Produktbehälter sind aus technischem Glas hergestellt. Ein Apparatefließbild und Materialbilanz ist in Abb. 9 dargestellt.

Kolonne 1 (Abtrennung Schwefelsäure)

Sie hat eine Länge von 100 cm bei einem Innendurchmesser von 10 cm. Als Füllkörper dienen Wilson-Spiralen. Die Wärmezuführung (max. 4,5 kW) erfolgt durch direkte Beheizung mittels Widerstand-Heizstäben, die im Sumpf und im Flüssigkeitszulauf angeordnet sind. Der Flüssigkeitszulauf erfolgt unterhalb des Kolonnenkopfes. Die Kolonne wirkt deshalb vorwiegend als Abtriebssäule.

Kolonne 2 (Abtrennung Salpetersäure)

Sie hat eine Gesamtlänge von 160 cm bei 6 bzw. 8 cm Innendurchmesser. Als Füllkörper dienen Wilson-Spiralen. Die Wärmezufuhr (max. 3 kW) erfolgt auch hier durch direkte Beheizung mittels Widerstand-Heizstäben, die im Sumpf und im Flüssigkeitszulauf angeordnet sind. Die Kolonne stellt eine Kombination aus Abtrieb- und Verstärkerteil dar. Das

Verstärkerteil hat 6 theoretische Böden.

- Ergebnisse

1. Stufe (H_2SO_4 -Abtrennung)

Es konnte ein Durchsatz von 4,5 kg/h erreicht werden. Die Flüssigkeit wird vor dem Eintritt in die Kolonne auf ca. 111°C erwärmt. Dabei werden ca. 20 % des Zulaufsäuregemisches verdampft. Versuche haben ergeben, daß eine weitere Durchsatzsteigerung bei Einhaltung gleicher Produktqualität auf diese Weise nicht mehr möglich ist. Bei höherem Dampfanteil (vorwiegend H_2O mit wenig HCl und HNO_3) steigt die Säurekonzentration im Flüssiganteil so weit an, daß NO_x , NOCl und Cl_2 in erheblichem Maße entstehen. Dies ist nicht erwünscht.

Das Auftreten SO_3 -haltiger Nebel konnte durch Vergrößerung der Heizoberfläche (2 Heizquellen) vermieden werden. Die erhaltene Schwefelsäure ist frei von Chlorid- und Nitrat. Die Abtrennung gelingt vollständig.

2. Stufe (HNO_3 -Abtrennung)

Das Hauptproblem beim Betrieb dieser Stufe liegt darin, daß die Salzsäure, die im Kopfprodukt anfällt, dazu neigt, die äquimolare Menge an HNO_3 mitzuschleppen. Dies vergrößert den Sekundärabfall entsprechend.

Es wurde ein Durchsatz von 3,2 kg/h erreicht. Die optimalen Betriebsdaten wurden durch Messungen, deren Ergebnisse in Abb. 10 und 11 dargestellt sind, ermittelt.

Abbildung 10 gibt die Säurekonzentration des Kopfproduktes in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis wieder. Es zeigt sich deutlich, daß mit kleiner werdendem Rücklaufverhältnis die Säurekonzentration stark ansteigt. Da der Anteil an Salz-

säure konstant ist, bedeutet dies, daß mehr als die äquimolare Menge HNO_3 überdestilliert. Eine Verringerung der Säurekonzentration läßt sich durch Erhöhung des Rücklaufverhältnisses erreichen. Im Bereich von $1,5 \leq v \leq 5$ bleibt die Säurekonzentration und damit auch der Salpetersäureverlust in etwa konstant. Erst wenn das Rücklaufverhältnis noch weiter erhöht wird, sinkt sie.

Da wegen des geforderten Durchsatzes das Rücklaufverhältnis nicht beliebig groß gewählt werden kann, erscheint ein Wert von $v \sim 1,5$ als sinnvoll.

Abbildung 11 zeigt, wie sich die Säurekonzentration im Kopfprodukt mit dem Dampfdurchsatz ändert. Das Rücklaufverhältnis v ist 1,5. Die Messungen zeigen, daß eine Änderung des Dampfdurchsatzes zwischen 1,5 und 4 kg/h keinen Einfluß auf die Säurekonzentration hat und die Kolonne in diesem Bereich nicht überlastet ist.

85 % der eingesetzten Salpetersäure können zurückgewonnen und wieder dem Prozeß zugeführt werden. Die restlichen 15 % gehen mit der äquimolaren Menge Salzsäure als Kopfprodukt ab und fallen als Sekundärabfall an.

4.1.5 Rückstand - Eigenschaften und Abtrennung von der Reaktionssäure

- Eigenschaften

Der Rückstand, welcher sich beim Prozeß der Naßverbrennung bildet, besteht im wesentlichen aus den anorganischen Bestandteilen des Abfalls, die je nach den Reaktionsbedingungen und chemischen Eigenschaften zu Sulfaten umgesetzt wurden. Im Rückstand kumuliert sich darüber hinaus fast quantitativ das Plutonium.

Der gesamte Rückstand bleibt während des Betriebes der Anlage in der Reaktionssäure. Je nach den Konstruktionsmerkmalen des Reaktors setzt sich ein Teil des Rückstandes ab, während der Rest in der Säure suspendiert bleibt. In der Tabelle 5 sind einige Eigenschaften des Rückstandes dargestellt. Es zeigt sich, daß die sog. leichte Phase Stearinsäure enthält, die vom Hersteller zur Oberflächenkonservierung der Neoprenhandschuhe verwendet wird. Sie wird während des Prozesses nicht vollständig oxidiert. Beim kationischen Anteil des Rückstandes stellen Aluminium, Silizium und Zink die Hauptbestandteile dar, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist. Sie sind im wesentlichen ein Bestandteil des Neopren.

Die Teilchengröße der Rückstandspartikel sind kleiner als 20 µm, wie aus Untersuchungen der Filtrationsfähigkeit hervorgeht.

- Abtrennung von der Reaktionssäure

Die Wahl eines geeigneten Abtrennungsverfahrens hängt im wesentlichen von den folgenden Eigenschaften ab:

- Filtrierbarkeit des Rückstandes
- Dichteunterschied von Säure und Rückstand
- Verdampfungswärme der Säure.

Es wurden drei verschiedene Verfahren getestet:

- Verdampfung der Säure in einem Dünnschichtverdampfer
- Trennung mittels Zentrifuge und
- Druckfiltration.

Die Vorteile des ersten Verfahrens liegen u.a. in der schonenden Behandlung des Rückstandes durch kurze Verweil-

zeit in der Heizzone. Darüber hinaus sind halbtechnische Anlagen aus Glas erhältlich, die bei Unterdruck betrieben werden können. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Betriebstemperatur des Heizmediums von ca. 300° C.

Der Vorteil der zwei anderen Verfahren ist der Betrieb bei Raumtemperatur. Von Nachteil sind das Risikopotential durch das Auftreten der hohen Zentrifugalkräfte bzw. der erhöhte Druck.

Die Tabelle 7 sowie Abb. 12 geben die Ergebnisse der durchgeführten Versuche wieder. Bei den Versuchen mit dem Rotationsverdampfer zeigte sich, daß eine Rückstandsabtrennung möglich ist, jedoch war die Ausdampfleistung des getesteten Verdampfers zu klein, wie die Versuchsergebnisse im Vergleich zu einer Batch-Destillation zeigen. Mit der Zentrifuge wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt wie bei der Batch-Destillation. Die Zentrifuge war vom Typ einer semikontinuierlich arbeitenden Zylinderzentrifuge mit 0,2 l Inhalt und einem maximalen Aufnahmevermögen an Rückstand von ca. 180 ml. Das bedeutet eine umfangreiche und komplexe Handhabung. Die Druckfiltration, getestet in einem Laborgerät der Fa. Milli-Pore und Benutzung von PTFE-Membranfiltern der Porenweite 4 - 20 µm erwies sich als das langsamste Verfahren. Wie Abb. 12 zeigt, beträgt die Filtrierzeit bei einem Druck von 8 bar und einer Suspensionshöhe über dem Filter von 2,6 cm ca. 30 min. Allerdings ist die Handhabung bei Filterwechsel sehr einfach. Auf der Basis dieser Versuche wurde ein Einscheiben-Horizontalfilter mit herausnehmbarem Filterkorb entwickelt. Es ist nun in inaktiver Erprobung. Das Filter hat einen Durchmesser von 32 cm und ein Fassungsvermögen von 2 l Trübe. Die Kritikalitätssicherheit wird durch die geometrische Anordnung gewährleistet. Das Filter kann sowohl mit Druckluft als Druckfilter als auch mit Vakuum als Nutsche verwendet werden. Abbildung 13 zeigt den Aufbau der geplanten Rückstandsfiltration.

4.2 Betriebserfahrungen mit der Versuchsanlage

4.2.1 Anlage mit Schalenreaktor

- Materialbilanz

In Abb. 14 ist die vollständige Bilanz einer Abfallmischung, die 25 % Chlor enthält, dargestellt. Den Werten liegen Analysendaten zugrunde. Es sind Mittelwerte von drei Versuchsläufen mit einer Betriebszeit (gesamt) von 12 Stunden.

- Wartung

Der Wartungsaufwand für die Anlage war bis auf die vollständige Entleerung des Reaktors gering. Dazu mußten etwa 45 l Säure mit ca. 5 kg Feststoff ausgebracht werden. 15 l Säure ließen sich mit dem Airlift aus dem Reaktor ausschleusen, der Rest der Säure befand sich im Säureheizbehälter. Sie konnte bis auf den Rest von 5 l mittels Pumpe durch einen Stutzen im Verdrängungskörper entfernt werden. Die restlichen 5 l mit einem relativ großen Rückstandsanteil waren nur manuell zu entleeren. Dazu mußte der Verdrängungskörper entfernt werden, was wegen seines großen Gewichtes (ca. 150 kg) ein Hilfsgerüst erforderte.

Die Entleerung der Schale, auf der sich der größte Teil des Rückstandes befand, erfolgte ebenfalls manuell. Da dazu die Entfernung eines Stahlflansches notwendig war, mußte ebenfalls ein Hilfsgerüst aufgestellt werden.

4.2.2 Anlage mit Ringreaktor

- Materialbilanz

Da der Reaktor hinsichtlich Durchsatz und Verbrauch an Salpetersäure vergleichbar ist mit dem Schalenreaktor, ergibt sich keine Änderung in der Bilanz, wie in Abb. 14 angegeben.

- Wartung

Bis auf den Reaktor entspricht diese Anlage derjenigen mit dem Schalenreaktor. Der Reaktor, einschließlich der Hilfsaggregate, wie Rührer zum Anmachen der Abfallschlämme und Feststoffpumpe zur Förderung der Abfallschlämme, sind in der Phase der Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen und es werden z.T. noch die Dimensionen (Reaktor) geändert. Die Aggregate haben bis dato eine Standzeit von 6 Monaten und ca. 120 Betriebsstunden erreicht.

Der eigentliche Reaktorring ist aufgrund des niedrigen Gewichts (der schwerste Teil wiegt ca. 5 kg) einfach zu montieren und zu demontieren. Diese Handhabungen können von einer Person mit Benutzung einfacher Hilfsmittel, wie z.B. eines Seilzuges, ausgeführt werden.

Die Montage bzw. die Demontage des Rührers bzw. der Feststoffpumpe erfordert im Vergleich zum Reaktorring einen größeren Aufwand. Unter den Arbeitsbedingungen der Boxentechnik ist pro Gerät und pro Arbeitsgang ca. 15 Arbeitsstunden anzusetzen.

Der Reaktorring und der Rührer erforderten bisher keinerlei Wartungsarbeiten. Bei der Feststoffpumpe mußte nach 3 Monaten Standzeit der Rotor wegen Korrosion (Hastalloy B) und nach 6 Monaten Standzeit die Stopfbuchse wegen Undichtigkeit ausgewechselt werden.

5. Plutoniumrückführung

Die brennbaren α - Abfälle enthalten je nach Herkunft das Plutonium in der Form des reinen Oxids bzw. als Mischoxid mit Uran. Je nach thermischer Vorbehandlung zeigen diese Oxide ein unterschiedliches Lösungsverhalten. Gewöhnlich wird zur ihrer Auflösung Salpetersäure/Flussäure benutzt. Fluoridionen führen jedoch im Hinblick auf deren Abtrennung zu Schwierigkeiten und wirken korrosiv gegen Apparatematerialien. Bei einer Auflösung der Oxide in Schwefelsäure - dem Medium der Naßverbrennung - können diese Schwierigkeiten vermieden werden.

Wie aus der Chemie des Plutoniums bekannt ist, wird das Plutoniumdioxid durch Schwefelsäure in Plutoniumsulfat überführt. Dies fällt wegen seiner geringen Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure aus. Somit erhält man beim Prozeß der Naßverbrennung das Plutonium praktisch als festen Rückstand in einer Mischung mit anderen unlöslichen anorganischen Bestandteilen des Abfalls.

Die Geschwindigkeit der Konversion von Oxid zu Sulfat ist unter anderem von der thermischen Vorbehandlung des Oxids abhängig. So löst sich z.B. ein bei 1200° C ge-
glühtes Plutoniumoxid in 14 m Salpetersäure nach 6 h Kochen nur zu 0.1 %. Die Konversion hängt außerdem von der Temperatur der Säure, der Verweilzeit und der Korngröße der Partikel ab.

Da die Variablen: Temperatur und Korngröße der Partikelpraktisch festgelegt sind, konzentrierten sich die Arbeiten auf die Untersuchung der anderen beiden Variablen. Diese Arbeiten werden seit 1978 von der TH Darmstadt, Gruppe Prof. Dr. K.H. Lieser durchgeführt.

Es zeigt sich, daß unter den Bedingungen der Naßverbrennung nach 20 Stunden Reaktionszeit und guter Durchmischung Plutoniumoxid zu 94 - 99 Gew. % in lösliches Sulfat überführt wird. Diese Werte gelten auch für ein auf 1800° C gesintertes reines Plutoniumoxid⁷⁾.

Plutoniumfeinreinigung

Die anorganischen Bestandteile des Abfalls, welche zusammen mit dem Plutoniumsulfat aus der Reaktions-säure ausfallen, enthalten zum Teil in Wasser lösliche Verbindungen. Folglich enthält die Lauglösung (gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure) nicht nur das Plutonium (als Sulfatokomplex), sondern auch andere Kationen.

Um das Plutonium rein zu erhalten, ist eine Abtrennung von Sulfat-Ionen und kationischen Verunreinigungen notwendig. Da der Plutonium-Sulfatokomplex sehr stabil ist und die Sulfatkonzentration der Lösung hoch ist, ist die Zahl von Trennverfahren, die direkt mit der Lauglösung durchgeführt werden können, sehr begrenzt. Es bietet sich neben Anionentausch die Extraktion und Hydroxidfällung an.

Es wurden verschiedene Extraktionsmittel auf ihre Wirksamkeit untersucht. Sie lassen sich aufgrund ihrer Wirksamkeit in zwei Gruppen einteilen: mit dem primären Amin "Primene IMT" wird das Plutonium zusammen mit dem Sulfat als Sulfatokomplex extrahiert⁸⁾, dagegen läßt sich mit 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazolen (PMBP) das Plutonium vom Sulfat-Ion abtrennen⁷⁾.

6. Literatur

- /1/ B.L. Parkins, Incineration Facilities for Treatment of Radioactive Wastes: A Review, LA-6252 (1976)
- /2/ H. Wieczorek, W. Hild, KfK 2250 (1976)
- /3/ R. Simon, H. Wieczorek, G. Branbilla, I.R. Groper
Radioactive Waste Management and Disposal
Proceedings of the first European Community
Conference, Luxemburg, May 20-23, 1980, S. 92
- /4/ P. Pottier; (priv. Mitteilung)
- /5/ R.E. Lerch; HEDL-TME 75-5 (1975)
- /6/ Gmelins's Handbuch der anorg. Chemie;
Bd.N, S. 948 ff.
- /7/ B. Stojanik; (priv. Mitteilung)
- /8/ R. Swennen; (priv. Mitteilung)

7. Tabellen und Abbildungen

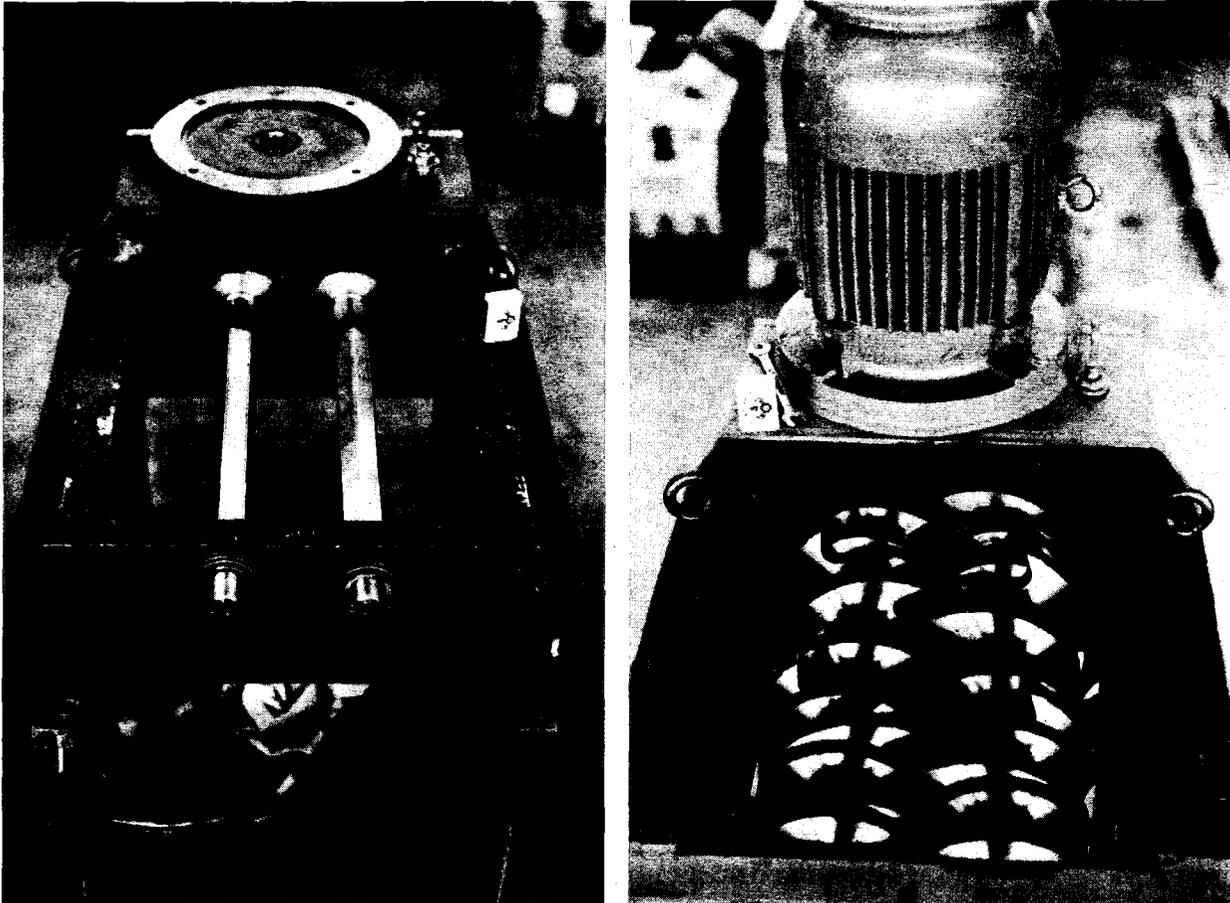


Abb.1: Zerkleinerer AZ 7 der Fa. MOCO/Viernheim
links: Getriebegehäuse mit Rahmen, Wellen ohne Messer
rechts: Wellen mit Messern bestückt (Doppelmesser,
Standardanordnung)

Dimension: Rahmenlänge 430 mm

Rahmenbreite 358 mm

Durchmesser der Messer 160 mm

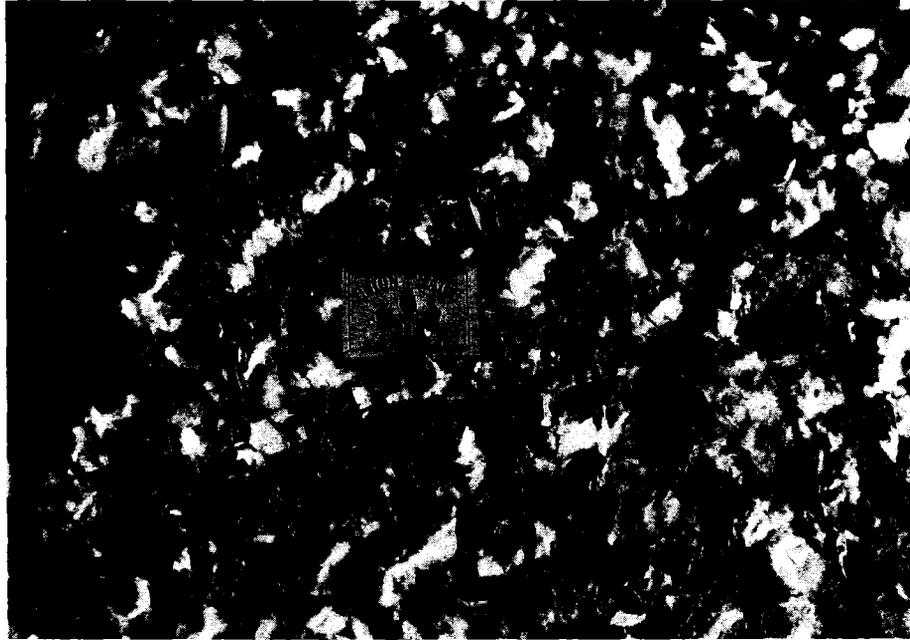


Abb.2 Simulierter brennbarer α -Abfall zerkleinert mit dem Zerkleinerer AZ 7 der Fa. MOCO in Viernheim

Messeranordnung: Standard (Doppelmesser)

Sieb: Lochdurchmesser Φ 20 mm

Größenvergleich: Länge der Schachtel 5 cm

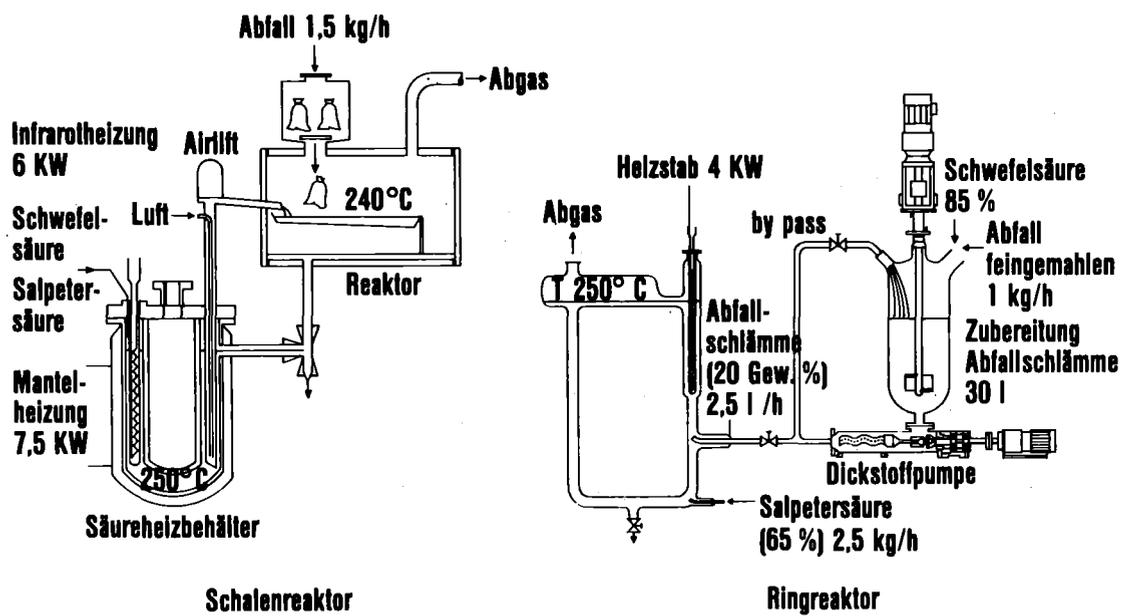


Abb.3: Naßverbrennung plutoniumhaltiger Abfälle,
Typen von Reaktoren

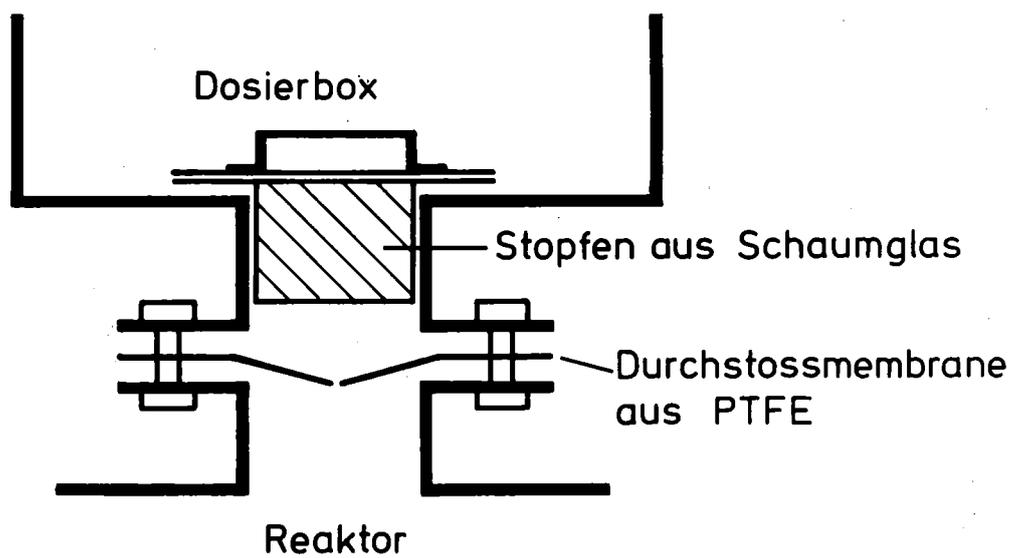
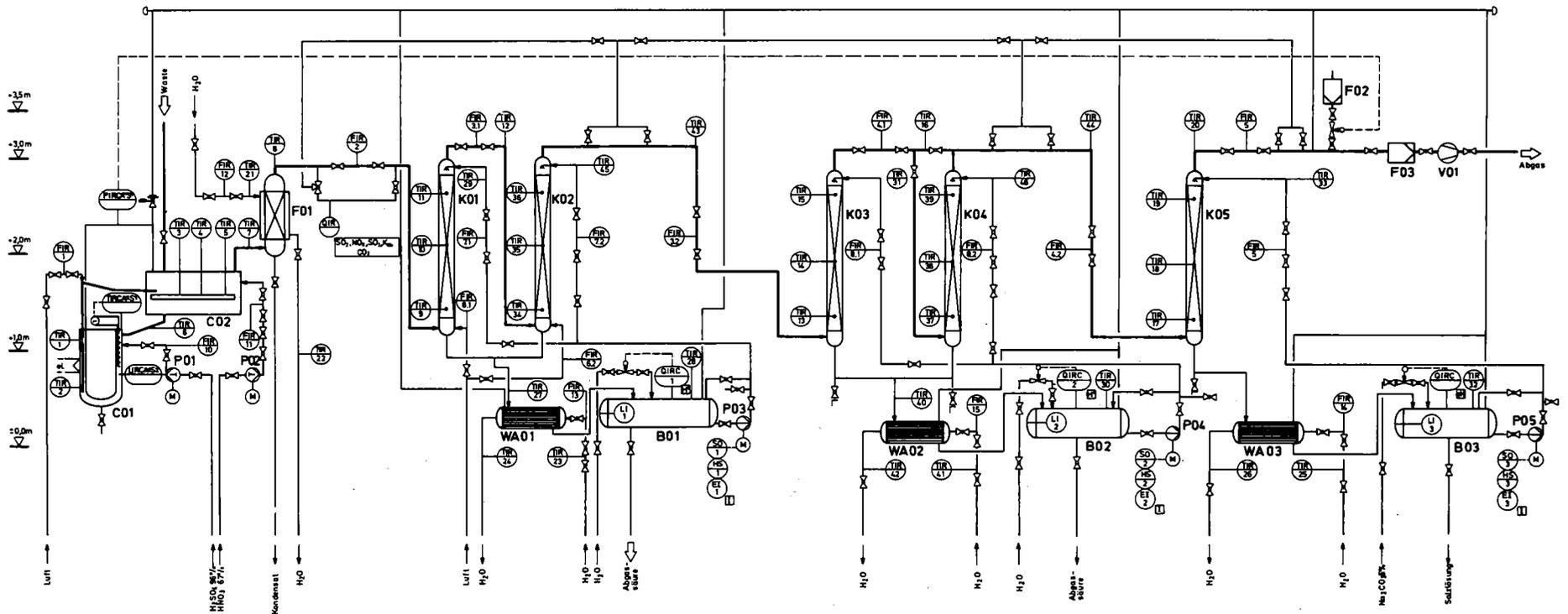


Abb.4 Schalenreaktor; Abfallzugabevorrichtung (manuell), Verschuß zwischen Dosierbox und Reaktor



	C01	C02	V01	K01	K02	K03	K04	K05	WA01	WA02	WA03	B01	B02	B03
Benennung	Säurehalbehälter	Behandlungsofen	Abgasgebläse	Füllkörperkolonne	Füllkörperkolonne	Füllkörperkolonne	Füllkörperkolonne	Füllkörperkolonne	Rohrstrahlwärmtauscher	Rohrstrahlwärmtauscher	Rohrstrahlwärmtauscher	Abgaswäscher	H ₂ O ₂ -Behälter	Na ₂ CO ₃ -Behälter
Technische Daten	4450x800	1600x1000		150x1500	150x1500	150x1500	150x1500	150x1500	2,5 m ²	2,5 m ²	2,5 m ²	700x1600	1650x1200	1650x1200
Betriebsdruck bar	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Betriebstemperatur °C	250	250	30	90	90	90	90	90	30	30	30	30	30	30
Werkstoffbezeichnung	Duran	Duran		Duran	Duran	Duran	Duran	Duran	Duran	Duran	Duran	1.4571	1.4571	1.4571
Bemerkung				Oxidation	Oxidation	Oxidation	Oxidation	Neutralisation						

	F01	F02	F03	P01	P02	P03	P04	P05
Benennung	Darmfilter	Flaschenfilter	Abgasfilter	Hubkolbenpumpe	Hubkolbenpumpe	Kreiselpumpe	Kreiselpumpe	Kreiselpumpe
Technische Daten								
Betriebsdruck bar	1	1	1					
Betriebstemperatur °C	200	30	30	20	20	30	30	30
Werkstoffbezeichnung	Duran			1.4571	1.4571	Duran	Duran	Duran
Bemerkung								

Abb.5 Inaktive Versuchsanlage zur Demonstration des Verfahrens der Naßverbrennung
Version mit Schalenreaktor, Apparetefließbild mit M+R-Einrichtungen

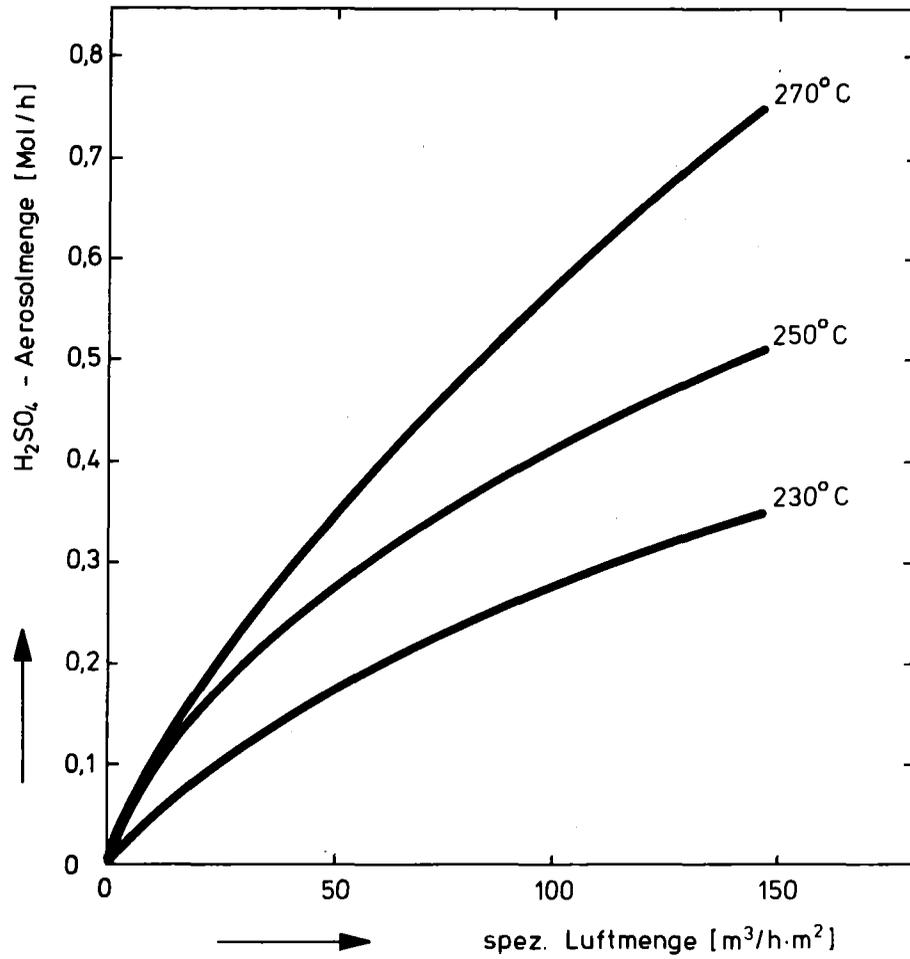


Abb.6: Abhängigkeit der H₂SO₄-Aerosolbildungsrate von der spez. Luftmenge, die durch die Säure hindurchgeleitet wurde.

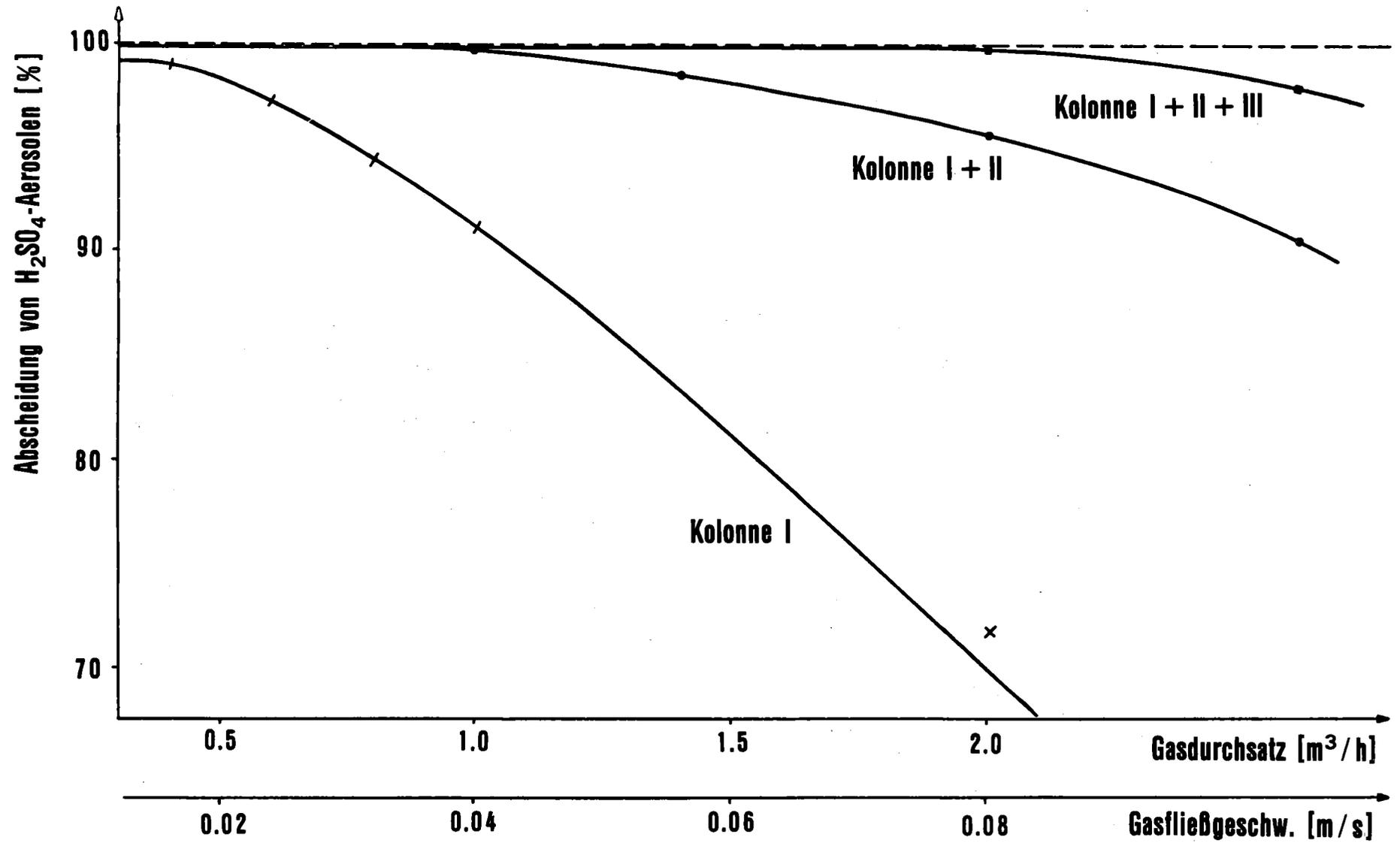


Abb.7: Abscheidewirksamkeit von Raschigringkolonnen ($\varnothing = 0,1 \text{ m}$, $H = 1 \text{ m}$) gegenüber H_2SO_4 -Aerosolen als Funktion des Gasdurchsatzes

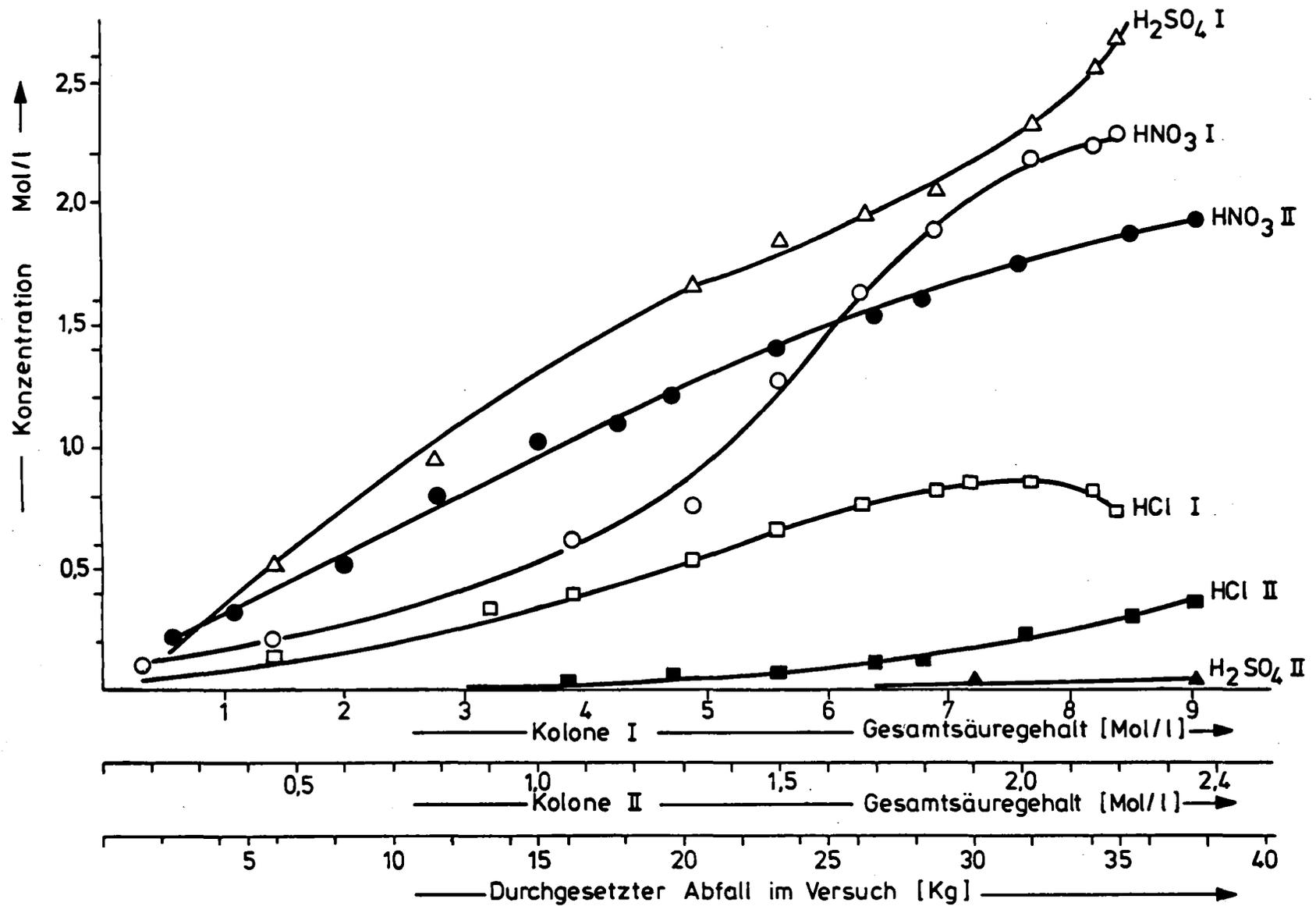


Abb.8 Abhängigkeit der Konzentration von H₂SO₄, HNO₃ und HCl vom Säuregehalt der Waschlösung

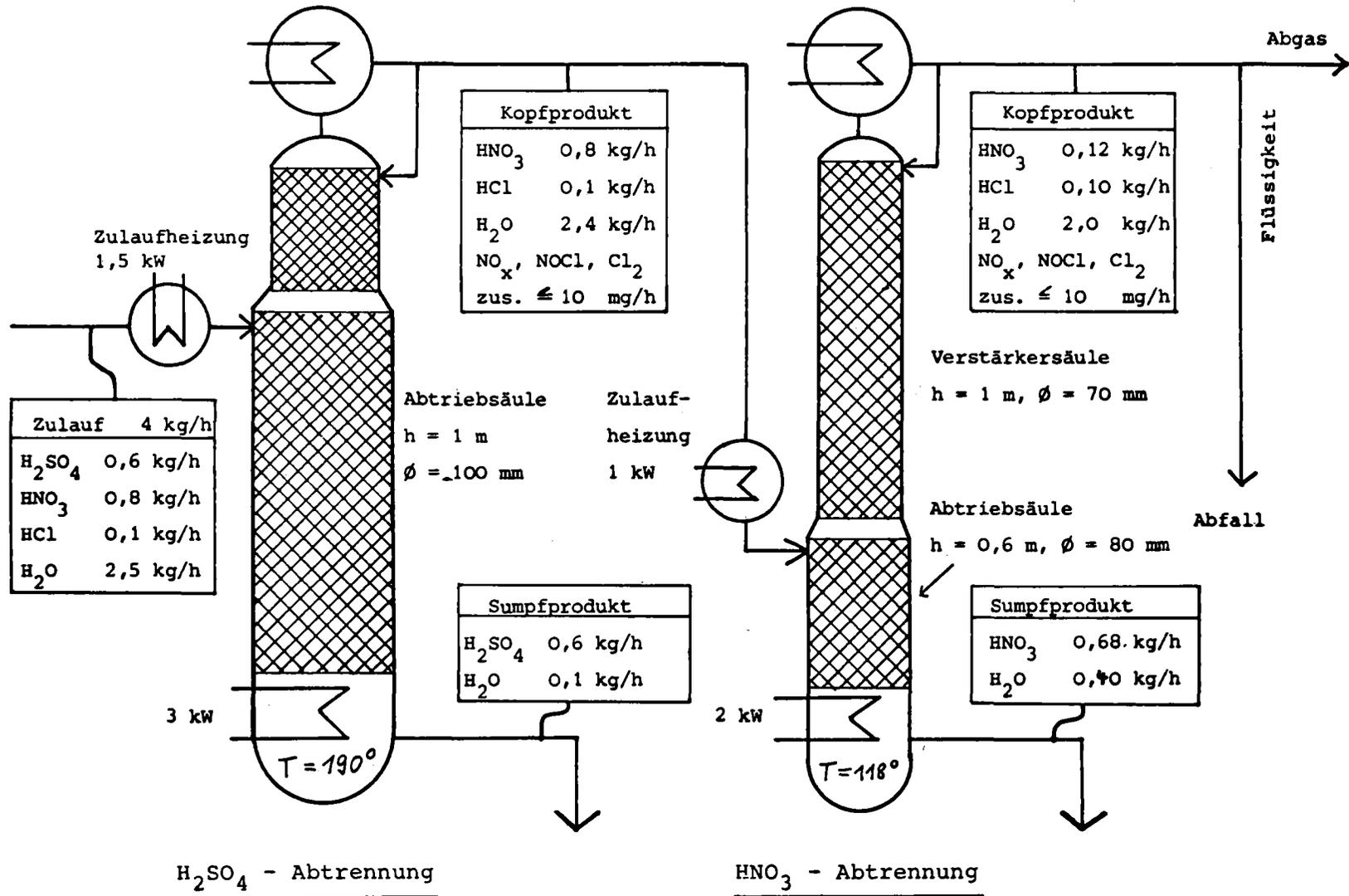


Abb.9 Apparatefließbild einer Anlage zur Säurerückgewinnung

Durchsatz: 4 kg/h, Produkte: H₂SO₄ 82 Mol-%, HNO₃ 60 Mol-%

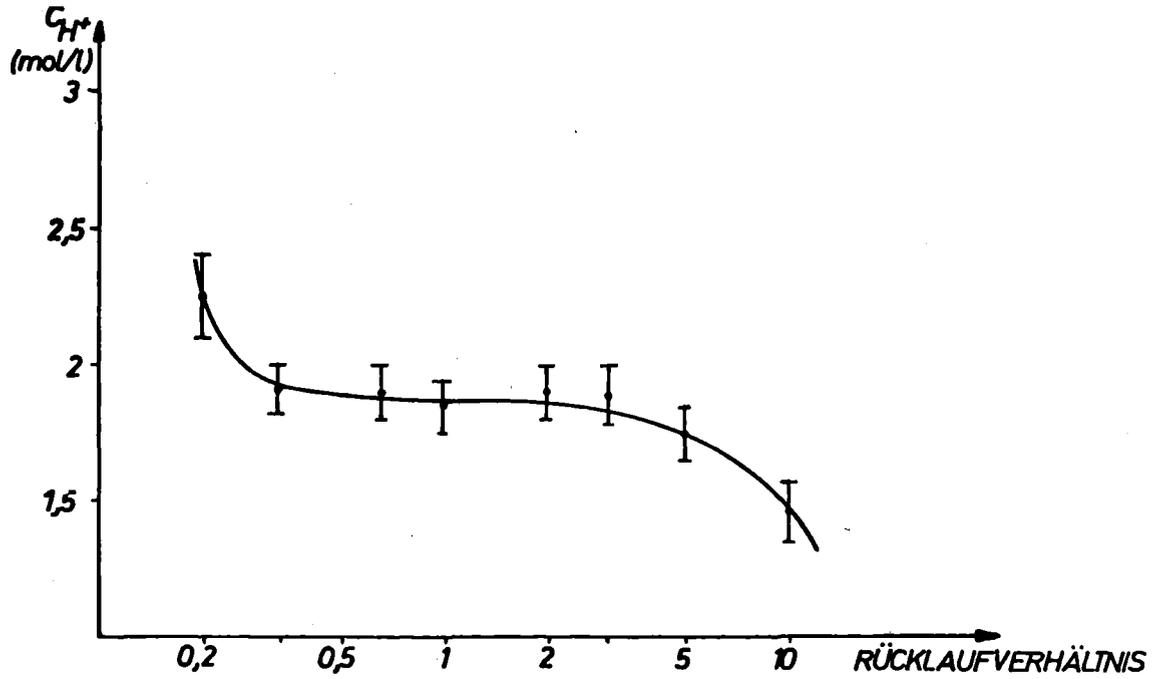


Abb.10: HNO₃-Rückgewinnung; Säuregehalt (HNO₃ + HCl) im Kopfprodukt in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis, HCl-Anteil konstant = 1,1 Mol/l

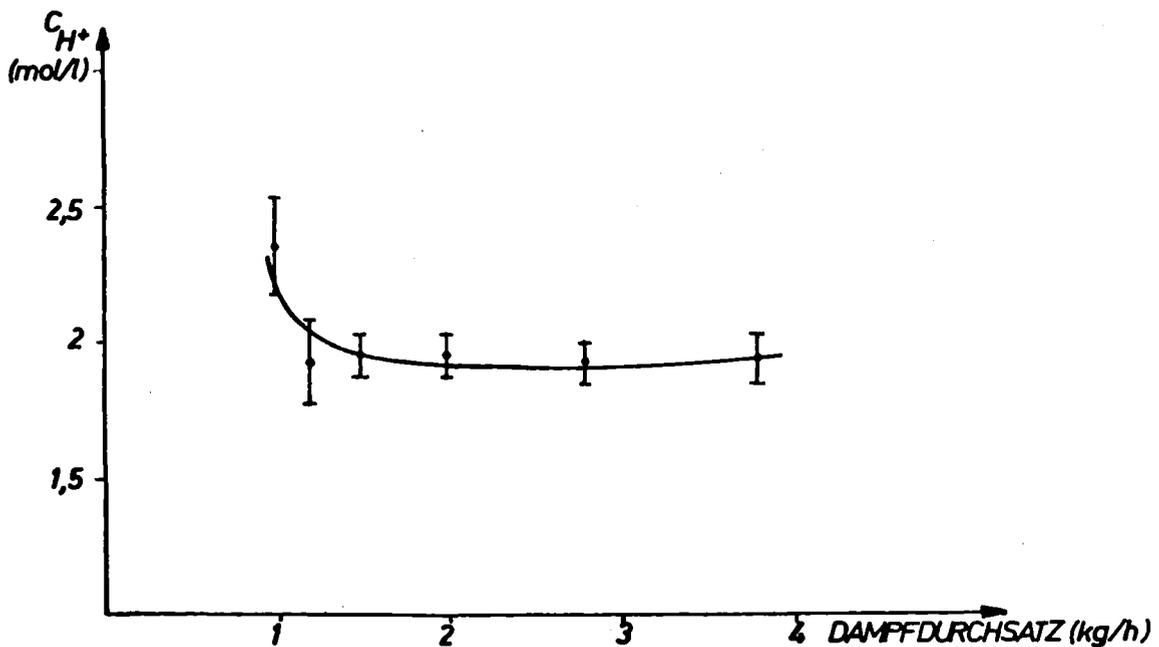


Abb.11: HNO₃-Rückgewinnung; Säuregehalt (HNO₃ + HCl) im Kopfprodukt in Abhängigkeit vom Dampfdurchsatz, HCl-Anteil konstant = 1,1 Mol/l

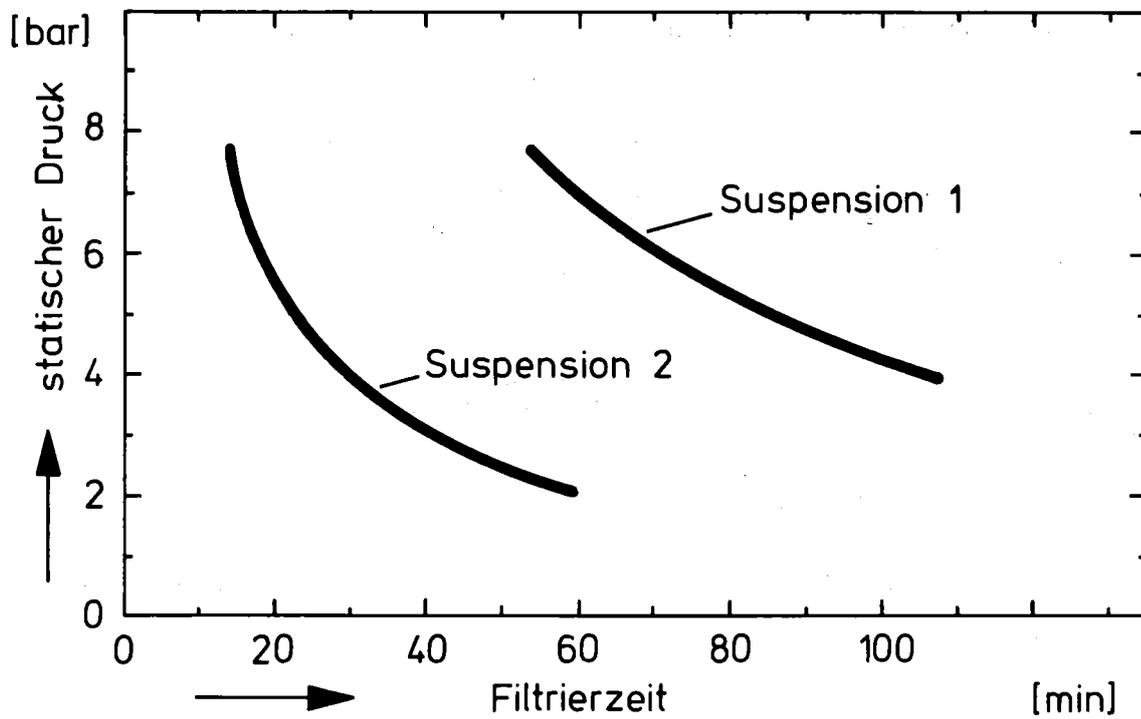


Abb.12: Rückstandsabtrennung durch Druckfiltration
 Abhängigkeit der Filtrierzeit vom Druck
 PTFE-Filter 10 μm Porenweite
 Trübenhöhe über Filter 2,6 cm

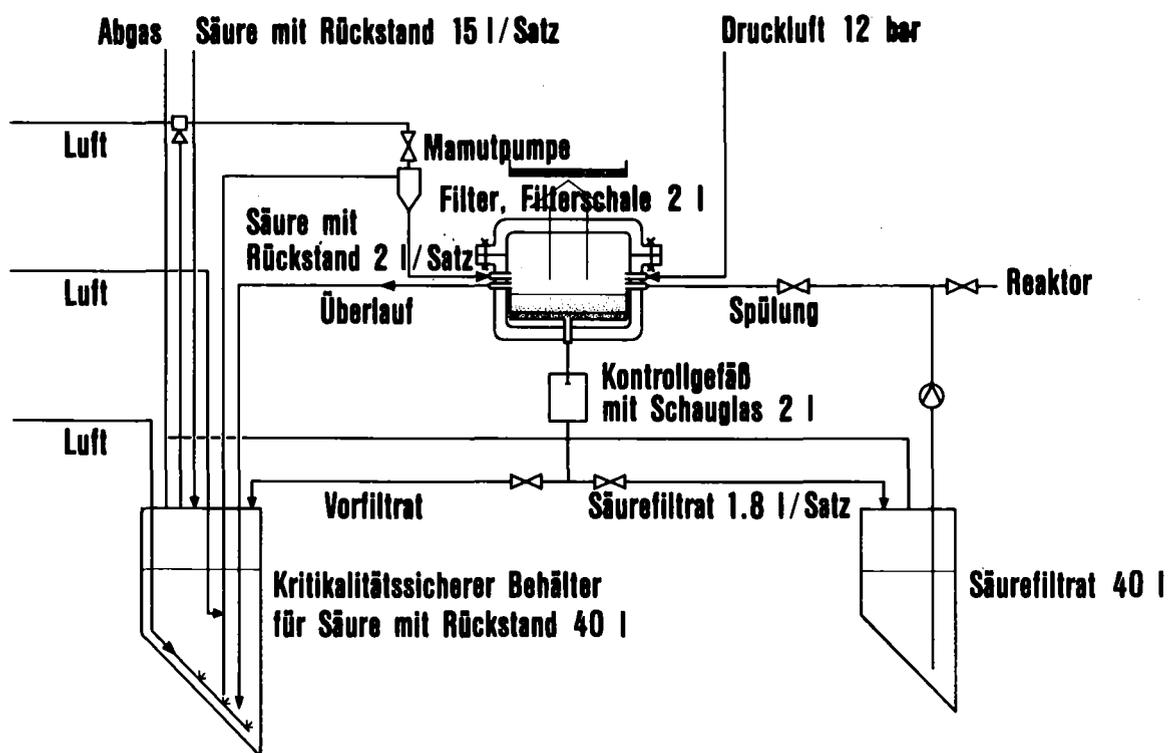


Abb.13: Plutoniumfiltrationsstand für die heiße Demonstration des Verfahrens

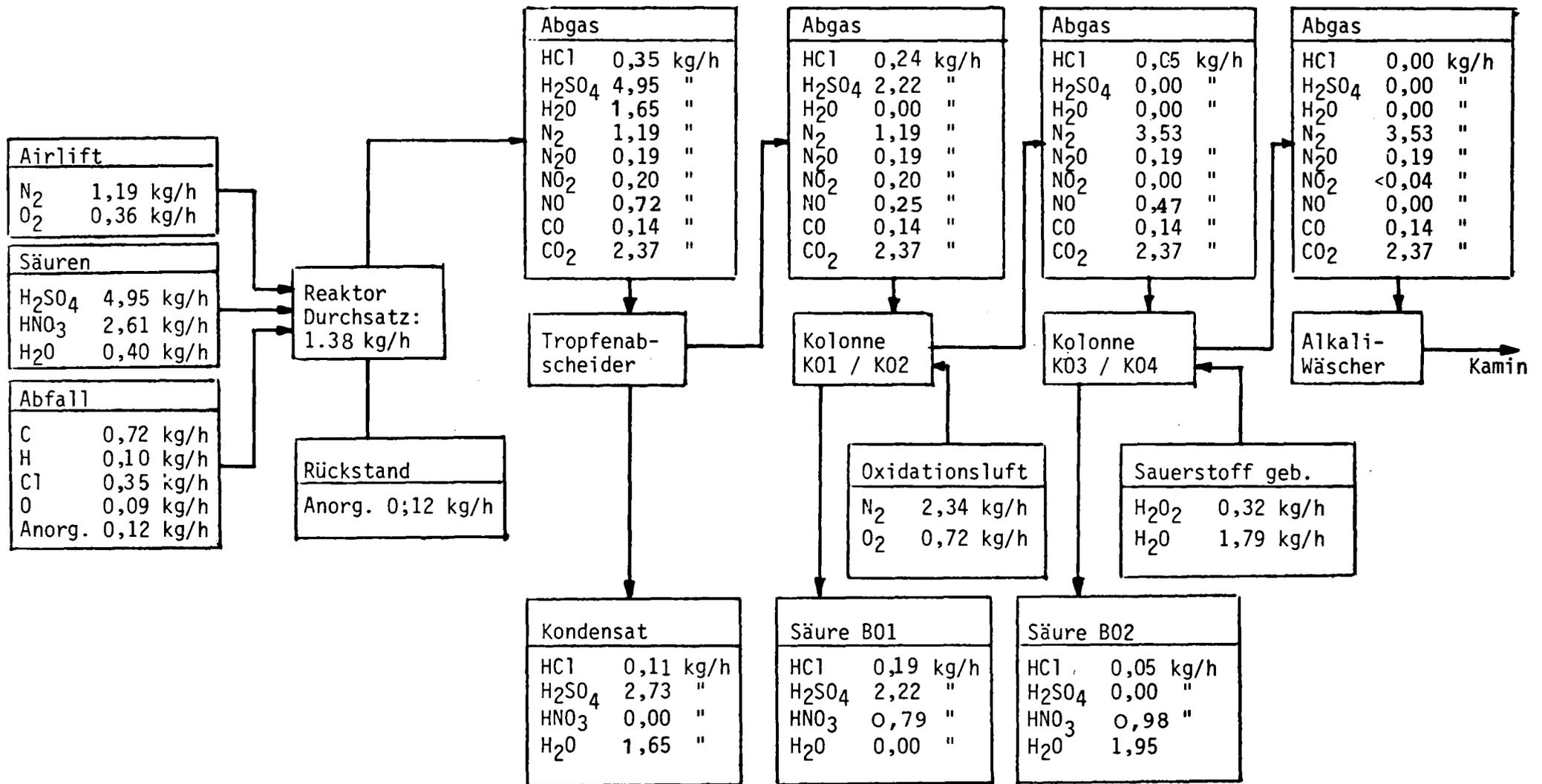


Abb.14: Inaktive Versuchsanlage mit Schalenreaktor; Stoffbilanz für die Naßverbrennung von Abfallmischung Referenzabfall I, Fehler: $\pm 10\%$

Abfall	Elem.-Analyse Gehalte in Gew.-%			Referenz-Misch. I Gew.-%	Referenz-Misch. II Gew.-%
	C	H	Cl		
Zellstoff	42,5	5,5	-	15	10
PE	80,2	12,9	-	15	10
PVC	50,8	6,9	33,5	50	60
Neopren	49,6	6,7	26,3	20	20

Tabelle 1: Elementaranalyse und Zusammensetzung der Referenz-Abfallmischung
(DWK-Standard)

	Tieftemperatur-Mühle Fa. KHD Köln		Schredder Fa. MOCO/Viernheim	Schneidmühle Fa. Alpine/Augsburg
Typ	UT 20	(UT 16)	AZ 7	RO A 20/12 RoE
Abmessungen				
Länge x Breite x Höhe mm	3600/1000/ 1900	2500/650/1500	817/508/680	560/340/550
Gewicht kg	2000	(500)	350	50
inst. el. Leistung kW	18	4	7,5	4
Drehzahl Upm	1000	(1000)	30-40	1500
Durchsatz f. Abfall- gemisch kg/h	20,8	20,8	35 - 60	27
Hilfsmedien		0,5-1,0 kg N ₂ fl pro kg Abfall	-	-
Vorzerkleinerung notwendig		ja	nein	ja
Größte Abmessung des Mahlguts		500 µm	10 mm	3 mm

Tabelle 2: Technische Daten der getesteten Zerkleinerungsmaschinen und der Produkte

Tabelle 3

Verteilung von Prozeßrückstand in der Versuchsanlage
mit Schalenreaktor

	Dimension	Reaktions- schale	Säureheizbehälter	
			untere Zone ¹⁾	obere Zone
Menge an Suspension (Säure + Rückstand)	l	8.5	21.5	15 l
Rückstand trocken²⁾				
Menge	g/kg Abfall	62	33	20
Dichte	g/cm³	2.2	1.0	0.6
Gehalt an Ta₂O₅³⁾	Gew. %	59	37	5

¹⁾ ausgeschleust mit Betriebsairlift

²⁾ erhalten aus Abfall mit: PUC 50, Neopren 20, Zellstoff 15, PE 15 Gew - %

³⁾ als Pu-Ersatz: D = 8.4 g/cm³; Korngröße: 80 % der Schüttung im Bereich 2-35 µm

\dot{V} Oxidations- luft m^3/h	NO Vol.-%	O_2 Vol.-%	Verweilzeit t_k ⁺⁺⁾ sec.	Oxidationsgrad des NO %
1	11,7	4,1	15	10
1,5	10,6	5,4	13,7	50
2	9,7	6,9	12,6	63
2,4	9,2	7,8	11,9	57
3	8,4	8,9	10,8	55
5	6,5	11,6	8,4	50
7	5,3	13,2	6,9	47
10	4,2	14,9	5,4	33

+) berechnet nach Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie,
Bd. N, S. 948 ff

++) gilt für 15 x 15 mm Raschigringe

Tabelle 4: Abhängigkeit des Oxidationsgrades des NO ⁺⁾ von
der Menge der zugegebenen Oxidationsluft in der
Kolonne I (K01/K02) der Versuchsanlage

Tabelle 5: Eigenschaften von Rückstand, der bei der Naß-
verbrennung von Pu-haltigen Abfällen anfällt.

	Dimension	Neuer Standard Abfall 1)
<u>Suspension</u>		
- Gehalt Rückstand in der Säure	kg/l H_2SO_4	1,0
- Litergewicht (Zi-Temp.)	kg/l	1,85
<u>Rückstand</u> 2)		
a) Schwere Phase		
Anfall	g/kg Abfall	286
b) leichte Phase		
Anfall	g/kg Abfall	44
Litergewicht	kg/l	< 1,5
<u>Reaktionssäure</u>		
Anfall gelöste Substanz	g/kg Abfall	

1) PVC 25, Neopren, 40, Zellstoff 15, PE 20 Gew.-%

2) gewonnen durch Trennung mit der Zentrifuge
(Beschleunigungsverhältnis 17000 g

Tabelle 6: Zusammensetzung des Rückstandes, der bei der Naßverbrennung von Pu-haltigen Abfällen ^{+) anfällt}

Substanz	Gew.-%
Al ⁺⁺⁾	20
Si ⁺⁺⁾	13
Zn ⁺⁺⁾	12
Ca	6
Sn	2
Fe	< 1
K	0,5
Ti	0,5
Mg	0,3
S	10
O	34

^{+) PVC 60, Neopren 20, Zellstoff 10, PE 10 Gew.-%}

^{++) Neopren enthält: Al_2O_3 2 SiO_2 10, ZnO 6 Gew.-%}

Tabelle 7: Trennung Rückstand/Reaktionssäure im Dünnschichtverdampfer (Typ Sambah, Fa. QVF Glastechnik, Wiesbaden) und in einer Zentrifuge (Typ LE, Fa. Padberg, Lahr/Schwarzwald) im Vergleich zur Batchdestillation
Beladung der Suspension: Rückstand von 1 kg Abfall/1 H₂SO₄

	Rückstand Gew.-%	Säure Gew.-%
Dünnschichtverdampfer ¹⁾	40	60
Zentrifuge ²⁾	16	84
Batchdestillation	13	87

1) Druck 12 - 15 Torr, Temp. Heizmedium 290⁰C, Temp. Brüden 225⁰C,
Wischer-Umdrehung 360 1/min, Dosierate 15 ml/min

2) Beschleunigungsverhältnis 40·110³, Laufzeit 15 min/1 Susp.