



KfK 5278
Dezember 1993

Verfahrensentwicklung zur Verfestigung radioaktiver Abfälle aus den Brennstoffkreisläufen von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brütern in keramischer Matrix

G. Schubert, H. Krause
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 5278

**Verfahrensentwicklung zur Verfestigung radioaktiver Abfälle
aus den Brennstoffkreisläufen von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brütern
in keramischer Matrix**

G. Schubert und H. Krause

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Parallel zur Produktentwicklung für die Einbettung langlebiger oder hochaktiver Abfälle aus Wiederaufarbeitung und $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-MOX}$ -Brennelementfertigung in Keramik wurde frühzeitig mit der Verfahrensentwicklung begonnen.

Entsprechend dem zu erwartenden Anlagendurchsatz von etwa 40 kg/h Keramikprodukt für eine 350-t/a-WAA kommt eine relativ kleine Anlage in Frage, die aber alphasicht und fernbedient sein muß.

Wegen dieser einengenden Randbedingungen muß sehr auf einfache Anlagen mit wenig Bedarf an mechanischer Handhabung bei Betrieb und Wartung geachtet werden. Deshalb wird eine Verfahrensvariante vorgezogen, bei der Abfall und Keramikbildner im *nassen* Milieu gemischt werden.

Für diese Verfahrensvariante wurde als wichtigste Maschine ein Doppelwellenextruder gewählt. In einzelnen Versuchen mit dem Extruder und seiner Peripherie wurde gefunden, daß ein Extruder die gestellten Aufgaben erfüllen kann und daß sein Betrieb, auch im Hinblick auf kontinuierliche Dosierung, in einer Heißen Zelle möglich ist.

Das Verfahren besteht aus folgenden Schritten: Vorbehandlung der vier Abfallsuspensionen, jedoch ohne Entwässerung; kontinuierliche Dosierung in den Extruder, dort Vortrocknung, dann Zugabe der fünften Abfallsorte (der Trockenen Asche) und der Keramikbildnermischung; Verkneten und vorzugsweise Strangpressen; Wärmebehandlung über Trocknungs- und Kalzinierungstemperaturen bis zur Sintertemperatur von 1250-1300 °C in einem stationär beheizten Elektroofen, Einfüllen des noch heißen Materials in Kokillen und Verfüllen der Hohlräume mit flüssigem Glas, Verschweißen und Fertigstellen der Kokillen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden inaktiv durchgeführt, abgesehen von den allerersten Versuchen, die mit Plutonium durchgeführt worden waren. Es wurden handelsübliche Geräte benutzt, mit dem Ziel, sowohl die Eignung dieser Geräte für den Prozeß als auch für die Umstellung auf Fernbedienung und Strahleneinwirkung zu prüfen. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Development of a technical process concerning the immobilisation of nuclear waste by embedding into ceramic matrix

Abstract

At the Institute for Nuclear Waste Management (INE), studies were performed with a view to replace by a ceramic matrix material, which previously were planned to be used for the embedding of nuclear waste, such as cement, bitumen, and glass. Ceramic is considered a highly qualified matrix for the embedding of all radioactive waste concentrates arising when reprocessing irradiated fuel elements and fabricating UO_2/PuO_2 -mixed oxide fuel elements and it may take up all long-lived or highly active radionuclides. Parallel to product development, development of a technically feasible process has been started at an early point of time.

The technical process can only be implemented, if the expenditure in terms of handling technology is very small during operation and maintenance. For this reason, the wastes are mixed with the ceramics-forming agents in the wet, rather than in the dry medium. For this purpose, a double-shaft extruder may be used. Backfitting of the extruder for use in a hot cell may be carried out easily. Experiments are presented and conceptions developed as to how the facility may be designed under aggravated boundary conditions of irradiation and remote handling.

The process consists of the following stages: Preliminary treatment of the four waste suspensions, without dehydration; continuous dosage into a double-shaft extruder, where preliminary drying and then addition of the fifth waste type (dry ash) as well as of the mixture of ceramics-forming agents takes place; mixing and preferably extrusion. Heat treatment from the drying and calcination temperatures up to the sintering temperature of 1250-1300 °C in a stationary heated electric furnace, filling of the hot material into canisters, filling of the cavities with liquid glass, and sealing of the canisters.

Except for an experiment with dissolver residues, all experiments were inactive. Conventional devices were applied with the aim of investigating their suitability for the process as well as for the conditions of remote handling and irradiation. These activities have to be continued.

A facility, which was to be located downstream of a 350 t/a reprocessing plant, would have to have a throughput of about 40 kg/h ceramic product or 6 canisters per day.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Beteiligte Materialien	2
2.1. Abfälle	2
2.1.1. Abfallsorten	2
2.1.2. Abfallmengen	3
2.2. Keramikbildner	3
3. Aufgabenstellung für die Verfahrenstechnik.....	4
3.1. Unterschiede zur konventionellen Keramik	4
3.2. Auswahl des generellen Verfahrensweges	5
3.3. Auswahl des Verfahrensweges bis zum Mischer	8
3.4. Konditionierung	9
3.5. Dosierung der beteiligten Stoffe in den Mischer	10
4. Beschreibung einzelner verfahrenstechnischer Arbeiten.....	11
4.1. Versuche zur Suspensions-Dosierung	11
4.1.1. Airlift	12
4.1.2. Schneckendosierer	13
4.1.3. Kolbenpumpe.....	14
4.1.4. Excenterschneckenpumpe	14
4.2. Pulverdosierung	15
4.3. Mischer	16
4.3.1. Vorversuche im Labormaßstab	16
4.3.2. Auswahl eines Doppelwellenextruders	16
4.3.3. Vorversuche an einem kleinen Doppelwellenextruder (D=28 mm)	17
4.3.3.1. Kontinuierliche Dosierung	17
4.3.3.2. Extruder für keramisches Material	18
4.3.3.3. Extruderverstopfungen	20
4.3.3.4. Messungen am Kapillarrheometer	20
4.3.3.5. Verschleiß.....	21
4.3.3.6. Mischgüte	23
4.3.3.7. Verhalten bei Dosierunterbrechung	23
4.3.3.8. Verweilzeit.....	24
4.3.4. Versuche am Extruder WP53	24
4.3.4.1. Notwendigkeit der Wasserverdampfung.....	24
4.3.4.2. Regelungstechnik	25
4.3.4.3. Steuerung bei Wasserverdampfung.....	26
4.3.4.4. Überwachung des Strangpressens	27
4.3.4.5. Formgebung durch den Extruder	29
4.4. Wärmebehandlung	30
4.4.1. Trocknen	30
4.4.2. Sintern.....	31
4.5. Konfektionierung.....	32
5. Zusammenfassung	34
6. Literatur, Abb., Tab.	35

1. Einleitung

Für die Immobilisierung von Abfällen mit höheren Gehalten an Transuranelementen wurde im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) seit längerer Zeit die Einbindung in eine keramische Matrix untersucht /1/. Das Produkt sollte eine höhere Strahlen- und Temperaturbeständigkeit als Zementprodukte, eine geringere Sensivität gegenüber der chemischen Zusammensetzung des Abfalls und höhere Abfallbeladung als Borosilikatgläser sowie eine mindestens ebenso gute, möglichst bessere Korrosionsbeständigkeit wie diese besitzen.

In den letzten Jahren wurde die Aufgabenstellung noch erweitert. Im INE wurde ein Konzept entwickelt, bei dem aus den schwach- und mittelaktiven flüssigen Abfällen aus der Wiederaufarbeitung bestrahler Kernbrennstoffe (WA) und der Fertigung von UO₂-PuO₂-Mischoxidbrennelementen (MOX-BEF) die Radionuklide durch chemische Fällung abgetrennt und mit den plutoniumhaltigen Aschen, den Auflöserrückständen sowie den hochaktiven Spaltproduktlösungen vermengt werden. Dieses hochaktive Konzentrat enthält, wenn man von den Brennelementhüllen absieht, 99,9% aller Radionuklide aus der Wiederaufarbeitung und der MOX-Brennelement-Fertigung /2/. Es soll deshalb zu einem besonders stabilen Produkt verfestigt werden. Hierfür wurde als Alternative zum Borosilikatglas die bereits untersuchte und bewährte Keramik ins Auge gefaßt.

Aufgrund der im Labor durchgeführten Versuche wurde eine alumosilikatische Matrix ausgewählt. Ihre Zusammensetzung entsprach ursprünglich weitgehend der von Porzellan. Nach Optimierung wurde sie für den Regelfall auf 78 Gew-% Al₂O₃ und 22 Gew-% SiO₂ festgelegt. Diese Zusammensetzung kann entsprechend der Zusammensetzung des Abfalls variiert werden. Spezielle Zusätze können zur Bildung hydrolytisch besonders stabiler Mineralphasen und zur isomorphen Bindung einzelner Radionuklide führen.

Die Grundmatrix der mit Abfall beladenen Keramik besteht im Falle von Transuranabfällen aus Mullit und Korund, wobei die unlöslichen Transuranoxide sowie einige weitere unlösliche oxidische oder metallische Verbindungen in den Poren oder zwischen den Korngrenzen der keramischen Matrix mechanisch eingeschlossen sind. Enthält der Abfall noch Alkalie-Radionuklide wie Strontium und Cäsium, werden Alumosilikate wie Sr-Feldspäte und Pollucit gebildet, wobei Cs und Sr isomorph in

das Kristallgitter des jeweiligen Alumosilikates eingebaut sind. In Gegenwart von Prozeßchemikalien wie Natrium oder Kalzium entstehen Phasen wie Albit (Na-Feldspat), Nephelin (Na-Feldspatvertreter) oder Anorthit (Ca-Feldspat).

Die Arbeiten zur Entwicklung der Keramik und die Eigenschaften der Produkte sind in /1/ detailliert beschrieben.

In diesem Bericht werden die Arbeiten zur Entwicklung eines für den hochaktiven Betrieb im industriellen Maßstab geeigneten Verfahrens beschrieben.

2. Beteiligte Materialien

2.1. Abfälle

2.1.1. Abfallsorten

Zur Verfestigung in Keramik vorgesehen sind Abfälle mit hohem Gefährdungspotential (hochaktive, alphahaltige und sonstige Abfälle mit langlebigen Radionukliden, die einen besonders sicheren Einschluß verlangen).

In einer Wiederaufarbeitungsanlage und einer Anlage zur Herstellung von UO₂/PuO₂-Mischoxid-Brennelementen fallen folgende Abfälle in diese Kategorie:

- Verdampferkonzentrat aus hochaktiven Spaltproduktlösungen (HAWC),
- Verdampferkonzentrat aus mittelaktiven Abfällen (MAWC),
- Auflöserrückstände (FKS)
- Rückstände aus der Naßveraschung
- Rückstände aus der Brennelementfertigung
- Trockene Asche
- (Eigenabfall der Anlage)

Die chemische Zusammensetzung dieser Abfälle ist in /2/ aufgelistet. Einige der für die verfahrenstechnische Handhabung interessierende Daten sind in Tab. 2-1 angegeben.

2.1.2. Abfallmengen

Bei der Wiederaufarbeitung von einer Tonne Schwermetall und der Verarbeitung des dabei zurückgewonnenen Plutoniums zu MOX-Brennelementen fallen verschiedene radioaktive Konzentrate an, die sich zur Einbindung in Keramik anbieten. In der Tab. 2-2 sind in Spalte 3 die voraussichtlichen Abfallmengen, die aus 1 t Schwermetall entstehen, detailliert aufgelistet. In den weiteren Spalten sind Mengenangaben für die einzelnen Inhaltsstoffe aufgeführt.

Die Abfallmengen für eine Keramikanlage, die einer 350-jato-WA-Anlage nachgeschaltet wäre, zeigt Tab 2-3, sind demnach ca 520 m³/a flüssiger radioaktiver Konzentrate und ca 19t = ca 10 m³ Aschepulver zu verarbeiten, daraus entstehen ca 170 t/a abfallbeladenes Keramikprodukt.

Tab. 2-4 zeigt die daraus ermittelte Netto-Anlagenkapazität pro Zeiteinheit. Die Zahlen gelten für eine eine mittlere Beladung der Keramik mit 40 Gew.-% Oxiden. Bei 200 Betriebstagen im Jahr und 24 Std/Tag liegt sie bei 35 kg/h, wobei sechs 150-l-Abfallkokillen pro Tag anfallen.

2.2. Keramikbildner

Die Auswahl der Keramikbildner begründet sich im wesentlichen auf die im INE durchgeführten Laborarbeiten /1/. Dort findet sich eine detaillierte Beschreibung und Begründung der gewählten Matrix. Für die Verfahrenstechnik besteht der Freiheitsgrad, das vorgegebene Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=78:22$ aus drei Rohstoffen (Kaolin, Bentonit und Aluminiumoxid) zu realisieren. In Kap. 4.3.3.4 ist beschrieben, welche wichtige Rolle der Bentonitgehalt hinsichtlich Formgebung und Trocknung spielt. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren wurde schließlich eine Keramikbildnermischung ausgewählt. Tab. 2-5 zeigt ihre genaue Zusammensetzung. Da mit abnehmender Korngröße die Sinterzeit abnimmt und vor allem die Mischungsgüte zunimmt, wird von allen drei Materialien die feinste verfügbare Aufmahlung eingesetzt.

3. Aufgabenstellung für die Verfahrenstechnik

Ziel der verfahrenstechnischen Entwicklung ist es, ein Verfahren zu entwickeln und zu demonstrieren, nach dem die genannten radioaktiven Abfälle im technischen Maßstab und unter den durch die hohe Strahlung vorgegebenen Bedingungen sicher zu einem endlagerfähigen Keramikprodukt verarbeitet werden kann.

Das Verfahren soll den vollständigen Ablauf von der angelieferten Abfallsuspension bis zu den abtransportfähigen Kokillen umfassen, also Vorbehandlung der Abfallkonzentrate, Mischen mit den Keramikbildnern, Trocknen, Sintern und Herstellen von verpackten monolithischen Endlagergebinden.

Dabei werden, soweit dies unter den sehr unterschiedlichen Randbedingungen möglich ist, für den verfahrenstechnischen Zentralbereich des Verfahrens, der Keramikherstellung, die Erfahrungen der Keramik-Industrie genutzt.

3.1. Unterschiede zur konventionellen Keramik

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß es zwischen konventioneller Keramiktechnologie und dem hier geplanten Verfahren prinzipielle Unterschiede gibt. Dies gilt für die stoffliche Grundlagen und für die Gestaltung und Durchführung des Verfahrens. Ebenso sind die Kriterien zur Verfahrensoptimierung ungewöhnlich und mit denen der konventionellen Keramikktechnologie nicht verwandt.

Bei den stofflichen Grundlagen unterscheiden sich die Zielsetzungen diametral:

Bei konventioneller Keramik werden mit hohem Aufwand Verunreinigungen in den keramikbildenden Rohstoffen vermieden, damit keine Verfärbungen im Endprodukt auftreten und damit in der Sinterphase keine gasbildende Prozesse ablaufen, die die Dichtigkeit des Scherbens beeinträchtigen.

Die vorliegende Abfallkeramik wird dagegen bis an die Grenze mit Stoffen beladen, die in die Kristallgitter eingebettet werden, sich an den Korngrenzen ablagern oder beim Sintern durch Gaserzeugung die Porosität vergrößern. Aufgabe der Verfahrenstechnik ist es dabei, die schädlichen Auswirkungen auf die Produktqualität zu minimieren.

Unterschiedlich ist auch die Einwirkdauer des Wassers. Bei hochwertiger Keramik, die im feuchten Milieu verarbeitet wird, wird zwecks Strukturverbessereung dem Wasser sehr viel Zeit gegeben, zwischen die Schichten des Kristallgitters zu dringen (Mauken, z.B. bei der Porzellanherstellung). Das Mauken ließe sich unter den Bedingungen der Heißen Zellen nur mit beträchtlichem Aufwand realisieren, es wird daher weggelassen. Die Einwirkzeit des Wassers ist sogar extrem kurz, nach einigen Minuten im Extruder beginnt bereits das Trocknen.

Gravierende Unterschiede zur konventionellen Keramik gibt es bei dem Verfahren selbst. Die intensive Strahlung macht luftdicht abgeschlossene Produktionsstätten und Fernbedienung unumgänglich. Dabei können aus kleinen Handgriffen bei konventioneller Keramik komplizierte Vorgänge in den abgeschirmten Zellen werden. Der Strahlungseinfluß auf die Anlagenteile und die Notwendigkeit der Fernbedienung bei Betrieb und Wartung schaffen vollständig veränderte Bedingungen; die Handhabung wird zum wichtigsten Kriterium. Deutliche Beispiele sind die energieaufwendige Entwässerung des Abfalls und sein Verkneten mit korundhaltigem Material in einem verschleißgefährdeten Extruder, nur weil dieser sich für den Betrieb in Heißen Zellen gut eignet.

3.2. Auswahl des generellen Verfahrensweges

Für ein Herstellungsverfahren für Abfallkeramik kommen die in Abb. 3-1 dargestellten Varianten in Frage, die sich im wesentlichen dadurch unterscheiden, ob der Mischschritt im trockenen oder im feuchten/nassen Milieu stattfindet /3/.

- Variante 1 (a und b): Trocknen und ggf. Kalzinieren des Abfalls. Danach Mischen mit Keramikbildnern im nunmehr trockenen Milieu. Der Abfall wird bei der Wärmebehandlung stückig und muß anschließend wieder aufgemahlen werden. Das Mahlen muß sehr weit getrieben werden, weil die Produktqualität von einer guten Verteilung des Abfalls im Keramikprodukt abhängt. Nach dem Mischen mit den Keramikbildnern muß das pulverförmige Material in eine endlagergerechte Form gebracht werden, wozu Pressen, möglichst isostatisch, nötig ist.

Diese Variante ist dadurch charakterisiert, daß gasbildende Bestandteile vor dem Einbau in die Keramikmatrix ausgeschieden werden können, sodaß ein dichteres Gefüge erzielt werden kann - soweit dies mit Trockenpressen erreichbar ist.

Andererseits ist das radioaktive Material über weite Bereiche pulverförmig. Nach dem Zumischen der Keramikbildner wird die Pulvermischung noch hygroskopisch und neigt nach Wasseraufnahme dazu, überall anzukleben. Von den benötigten Einrichtungen sind zumindestens die Mühlen und Preßeinrichtungen samt Transport-, Zuteil-, Entleerungs- und Reinigungseinrichtungen komplizierte Geräte mit vielen mechanischen Komponenten und komplizierten Handhabungsvorgängen.

Eine betriebssichere Betriebsanlage mit dem hier geforderten Durchsatz (ca 40 kg/h Keramikprodukt) ist für das vorliegende Material unter den erschwerenden Randbedingungen (Strahlung und Fernbedienung) schwer zu realisieren.

-Variante 2: Mischen des nassen Abfalls mit den Keramikbildnern im feuchten/nassen Milieu, Formgebung im feuchten Zustand. Getrocknet und gesintert werden erst die z.B. stranggepreßten Stücke.

Von dieser Variante gibt es Untervarianten, die sich danach unterscheiden, wo das zuviel im Abfall enthaltene Wasser entfernt wird: vor oder nach dem Vermischen des Abfalls mit den Keramikbildnern. Es wird sich herausstellen, daß dies eine Frage der Handhabung ist.

Bei der Variante 2 werden Abfallsuspension und Keramikbildner so lange wie möglich im feuchten Milieu gehandhabt und erst in fertiger Form getrocknet und gesintert. Dies reduziert die Staubbildung auf ein Minimum. Dieser Weg hat jedoch den Nachteil, daß die Abscheidung der großen Gasmengen aus Wasserdampf und den Anionen des Abfalls (Nitrate) erst nach der Formgebung stattfindet und damit die bei Gasaustritt entstehende Porosität u.U. erhalten bleibt. Dafür ist kommt diese Variante mit weniger und einfacheren Maschinen aus.

Es wurde die Variante 2 gewählt. Dem Vorzug der wesentlich einfacheren Einrichtung und Durchführung bei der Variante 2 steht der Nachteil gasbildender Prozesse in der fertig geformten Keramik gegenüber. Dieser Nachteil kann durch vorsichtiger Wärmebehandlung (=langsamer) begrenzt werden; das bedeutet größere Ofenvolumina, aber keine Erschwernis der Handhabung.

Bei der "trockenen" Verfahrensvariante ist der Preis für den Vorzug der frühen Entgasung sehr hoch: es muß mit einem staubförmigen Material, das anhaftend und stark radioaktiv ist umgegangen werden und die Betriebsanlage aus vielen mechanischen Geräten ist sehr komplex. Dabei ist weniger der laufende Betrieb kompliziert, sondern eher die Reinigung, die Wartung und der Austausch von Verschleißteilen, zumal die in den heißen Zellen befindlichen Maschinen bei den benötigten Durchsätzen und Verweilzeiten nicht besonders klein sind.

Im vorliegenden Fall sieht es so aus, als hätte ein einfacher Verfahrensweg mit schlechtem Endprodukt oder ein sehr schwieriger Verfahrensweg mit wesentlich besserem Endprodukt zur Wahl gestanden.

Tatsächlich ist die Entscheidung komplizierter. Naß geformte Keramikteile ergeben dichtere Scherben als trocken gepreßte, wie aus der konventionellen Keramiktechnik bekannt ist. Um die im vorliegenden Fall vorhandene Gasbildung zu kompensieren, kann der Temperaturverlauf beim Sintern und auch der Verdichtungsdruck beim Extrudieren angepaßt werden (nicht die hohen, sondern die mittleren Verdichtungsdrücke von 30-40 bar gaben die dichtesten Scherben /3/). Andere Versuche (mit unterschiedlichen Beladungen) haben gezeigt, daß die Zunahmeder Porosität keinesweg linear der freisetzbaren Gasmenge folgt.

Bei der Mischgüte ist die naß geformte Keramik im Vorteil, weil die Partikel aus den Suspensionen wesentlich feinkörniger sind als die beim Aufmahlen des Trocken- bzw. Kalzinierungsproduktes entstandenen.

Naß verarbeitete Keramik ist systembedingt nicht schlechter als trocken verarbeitete; allenfalls verbleibende Unterschiede werden durch die Umhüllung der Keramik mit Glas und Metallmantel noch weiter überdeckt. Daneben ist z.Zt. noch keineswegs sicher, ob Wasserzutritt und dadurch Auslaugung im sich schließenden Bohrloch tatsächlich eine reale Möglichkeit ist.

Fazit: Qualitätsunterschiede sind allenfalls gering, sie genügen nicht, die Notwendigkeit eines fast undurchführbaren Verfahrensweges zu begründen. Gewählt wurde daher der "nasse" Verfahrensweg.

3.3. Auswahl des Verfahrensweges bis zum Mischer

Die meisten Abfälle werden als wässrige Suspensionen angeliefert. Die Weiterverarbeitung durch Mischen mit Keramikbildnerpulver soll stranggepreßte Pellets ergeben. Das heißt, daß in der Mischung aus Abfallsuspension und Keramikbildnerpulver ein für das Strangpressen geeigneter Wassergehalt nötig ist. Dieser liegt bei einem Bentonitanteil von 7 Gew-% (gem. Tab. 2-5) zwischen etwa 18 und 25 Gew-% (bei z.B. 16 Gew-% Bentonit würde er bei nur 12 Gew-% H₂O liegen).

Das Mischungsverhältnis von Abfallsuspension zu Keramikbildner darf jedoch nicht aus der Sicht des zweckmäßigen Wassergehaltes festgelegt werden. Vielmehr muß die Dosierung der Keramikbildner der Feststoffmenge in der Suspension angepaßt werden, damit die Beladung der Keramik mit Abfallstoffen den gewünschten Wert bekommt.

Der Wassergehalt der Mischung hängt damit vom Wassergehalt der Suspension ab. Ein zum Strangpressen richtiger Wasseranteil wäre reiner Zufall. Im vorliegenden Fall liegt er mit ca 60 Gew.-% deutlich über den benötigten 18-25 Gew.-%.

Im Prinzip liegt es nahe, das Wasser bereits vor der Dosierung in den Extruder aus der Suspension zu entfernen. Sie müßte dann von ca 75 Gew-% Wasser auf ca 40 % entwässert werden. Die Wasserentfernung darf nur thermisch erfolgen, weil einige der einzubindenden Radionuklide in gelöster Form vorliegen (z.B. Caesium) und daher bei nicht-thermischen Verfahren abgetrennt würden.

Bei der erforderlichen Entwässerung um 35 Gew.-% ändern sich die physikalischen Eigenschaften sehr stark. Die Konsistenz der Abfallsuspension geht von yoghurtartig zu feucht-krümelig über und der Abfall bekommt die Tendenz, an luftberührten Stellen sofort harte Salzkrusten zu bilden. Die Handhabung solcher Stoffe in einer nor-

malen technischen Betriebsanlage erfordert bereits einen erheblichen Aufwand an mechanischer Verfahrenstechnik. Mit den Restriktionen durch Strahlungseinwirkung und Fernbedienung vermehren sich die Probleme in einer Weise, daß jede Alternative zum Umgang mit diesem entwässerten Material genau zu prüfen ist. Die beste Lösung ist eine Entwässerung nach dem Dosieren in den Mischer. Die Handhabung der Suspension bleibt dann einfach.

Das in Abb. 3-2 dargestellte Konzept hat folgende Charakteristik:

- Die flüssigen Rohabfälle werden bei dem Wassergehalt belassen, mit dem sie angeliefert werden. Mit diesem Wassergehalt waren und bleiben sie transportabel;
- die Vorbehandlung (im wesentlichen Neutralisierung und Vermischen zu großen, einheitlichen Chargen) führt ebenfalls zu keiner Entwässerung. Dadurch kann die fließfähig gebliebene und kaum durch Salzkrustenbildung gefährdete Suspension in den Behältern gehandhabt und (relativ) leicht in den Extruder dosiert werden.
- das Mischen von Abfallsuspension und Keramikbildnerpulver findet in einem Doppelwellenextruder statt, der in spezieller Betriebsweise sowohl zu Wasserentfernung als auch zum Strangpressen mit keramischen Material benutzt wird.

3.4. Konditionierung

Der erste Schritt des Verfahrens ist die Konditionierung der angelieferten Rohabfälle. Es sind dies fünf wässrige Fraktionen und eine pulverförmige.

Die Abfallvorbehandlung hat zum Ziel, die einzelnen Abfälle in eine für die Weiterverarbeitung passende Form zu überführen. Dies gilt nur für die flüssigen Abfälle; die trockene Asche wird bereits in einer für die Weiterverarbeitung geeigneten Form übernommen.

Die flüssigen Abfälle sollen am Ende verarbeitungsbereite (größere) Chargen mit tolerierbaren Eigenschaften bilden: z.B.

- mit einem konstanten Wassergehalt;
- mit einem alkalischen pH-Wert, um das Extruder-Verschleißschutzmaterial vor Verschleiß zu schützen. In weiteren Test müßte untersucht werden, ob es auch saures Milieu erträgt; dann könnte auf die Neutralisation verzichtet und die Salzfracht entsprechend verringert werden.
- der Ca^{2+} -Gehalt muß der Zusammensetzung des Abfalls angepaßt werden (wegen der Chemie der Verfestigung).

3.5. Dosierung der beteiligten Stoffe in den Mischer

Die im Extruder zu vermischenden Abfälle und Keramikbildner sind selbst Mischungen, die teils schon als Mischungen angeliefert (Keramikbildner), teils selbst erzeugt werden. In den Extruder sind letztlich drei Einzelstoffe zu dosieren:

- Keramikbildnerpulver bzw -granulat (aus Kaolin, Bentonit, Aluminiumoxid und ggf. Hilfsmittel wie hydrophiles SiO_2 -Aerosil zur Einstellung besserer Rieselfähigkeit);
- Mischung der vier flüssigen Abfälle; es wird hierbei nur von **e i n e r** Mischung gesprochen, obwohl durch unregelmäßige Anlieferung der einzelnen Abfälle im praktischen Betrieb auch "nicht-stöchiometrische" Mischungen zu erwarten sind. Dies stört jedoch nicht weiter, da
 - hinsichtlich der Handhabung der abweichenden Mischungen keine Probleme entstehen, weil alle Abfälle förderfähig sind, was aus der Tatsache ihrer Anlieferung zu erkennen ist;
 - die hier interessierenden physikalischen Eigenschaften der einzelnen Abfälle ähnlich sind (schlammartige Suspensionen) und der einzige abweichende, störende Abfall (Auflöserückstände mit schnell sedimentierenden Feststoffen) mengenmäßig vernachlässigbar ist;
 - eventuell abweichende Wassergehalte durch die gewählte Betriebsweise des Extruders ertragen werden und

-- abweichende chemische Zusammensetzung bei Verfestigung oder Endlagerung zu keinen Problemen führt.

- Die Trockene Asche ist das dritte in den Extruder zu dosierende Material; sie wird in einer externen Anlage konditioniert (d.h.: sortiert, gemahlen und gesiebt auf < 1mm) und dann als Mischung mit SiO₂-Aerosil (s.o.) übernommen.

Es wäre unvorteilhaft, die Trockene Asche der übrigen Abfallmischung beizumischen. Es hat sich gezeigt, daß sie sich darin unter Scherspannung zu alles verstopfenden Klumpen verdichtet und so die Fließeigenschaften der Mischung drastisch verschlechtert. Zur Illustration ist in Abb. 3-3 der Gegendruck schematisch dargestellt, der entsteht, wenn Abfallsuspension mit und ohne Trockene Asche durch ein einfaches Rohr gedrückt wird.

Die separate Dosierung der Trockenen Asche ist kein zusätzlicher Aufwand; die kontinuierliche Dosierung direkt in den Extruder erfordert sogar eine kleinere Dosier- einrichtung als die sonst erforderliche Dosierung in den Konditionierbehälter.

4. Beschreibung einzelner verfahrenstechnischer Arbeiten

4.1. Versuche zur Suspensions-Dosierung

Die Dosierung ist trotz Vereinfachung der Suspensionsbehandlung wegen der Handhabungsprobleme noch immer der schwierigste Schritt des ganzen Prozesses. Untersucht wurden Möglichkeiten der Dosierung unter Druck und die drucklose Dosierung.

Die **drucklose Dosierung** der Abfallsuspension in den Extruder ist die einfachere. Sie hat zwar den Nachteil, daß es sich um eine "offene" Handhabung des Abfalls in der Zelle handelt, aber auch eine geschlossene Dosierung muß für gelegentliches Öffnen und Reinigen ausgelegt werden.

Bei dieser Dosierung fließt die Suspension durch einen geöffneten Gehäuseschuß auf die rotierenden Schnecken und wird von diesen eingezogen. Das Schneckenprofil unter dieser Stelle muß ein Förderprofil sein, um Materialrückstau am Gehäuserand zu vermeiden.

Bei druckloser Dosierung muß die Aufgabestelle für den Abfall vor der Stelle liegen, an der das Pulver zudosiert wird.

Die **Dosierung mit Überdruck** wird eingesetzt direkt hinter (d.h. stromab) der Pulverdosierung. Durch den Überdruck ist es möglich, den Widerstand zu überwinden, der dadurch entsteht, daß die Schnecken das angenäßte Pulver in den Dosierrohrstutzen streichen. "Überdruck" ist an dieser Stelle tolerierbar, da die druckführende Leitung nur wenige Zentimeter lang ist in einer durch den Pelletaustritt am Extruder ohnehin kontaminierten Umgebung.

Für die drucklose Dosierung werden Airlifte und Schneckenförderer, für die Druckdosierung Kolben- und Excenterschneckenpumpen in Betracht gezogen.

4.1.1. Airlift

Zur drucklosen Dosierung der Suspension in den Extruder kann ein steuerbarer Airlift benutzt werden. Versuche haben gezeigt, daß die Förderung des Material möglich ist, wenn jede Erleichterung der Förderung genutzt wird. Dazu gehört, den Dosierbehälter sehr nahe bei dem Extruder und etwa in gleicher Höhe mit ihm anzuordnen, damit

- das Untertauchungsverhältnis hoch wird (Ziel: $n > 90\%$, ohne Rücksicht auf Restentleerbarkeit des Behälters) und
- die waagerechte Entfernung kurz wird;

Beide Maßnahmen haben letzten Endes die Minimierung des Luftverbrauches durch erleichterte Betriebsverhältnisse zum Ziel. Typische Durchflußkurven mit dem verwendeten Suspensionssimulat zeigt Abb. 4-1.

Der Dosierbehälter muß auf Wägezellen stehen, damit die Fördermenge im Minutenabstand erfaßt werden kann zwecks Fließkontrolle und Sollwertvorgabe für die Pulverdosierwaagen.

Zur Steuerung der Förderleistung sind zwei Methoden kombiniert einzusetzen:

- Veränderung der Fördermenge durch unterschiedliche Lufteinblasung (gem. Förderkurve)
- Veränderung der Fördermenge durch intermittierende Luftzugabe (der Extruder kann die im Sekundentakt unterbrochene Speisung vertragen, vgl. /3/)

Der Wassergehalt der Abfallsuspension hat sich bei den Versuchen als sehr wichtig erwiesen: Bei der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Simulate konnten diese mit 75 Gew-% Wasseranteil noch gut gefördert werden. Dies trifft auch die späteren realen Verhältnisse.

Bedeutsam für den Airliftbetrieb ist der Effekt der Salzkrustenbildung: Im Bereich des Airlifts gibt es mehrere konstante Stellen, wo die zu fördernde Flüssigkeit engen Kontakt mit Luft hat. Trotz relativ geringer Salzkonzentration in der Abfallsuspension ist an solche Stellen stets mit lokaler Austrocknung und Salzkrustenbildung zu rechnen. Die Airlift-Luft muß daher gut befeuchtet werden. Sicherheitshalber (auch für den Fall von Betriebspausen) muß der Airlift so gestaltet sein, daß er mit einem einfachen Manipulatorzugriff aus seiner Betriebsposition herausgezogen, in den Wasserbehälter getaucht und durch einen zweiten ersetzt werden kann.

4.1.2. Schneckendosierer

Zur drucklosen Dosierung ebenfalls geeignet sind Schneckendosierer. Die Randbedingungen sind ähnlich wie bei Airlifts:

- Dosierbehälter stehen zur Gewichtskontrolle auf Wägezellen, direkt neben dem Extruder und auf gleicher Höhe wie dieser, zwecks Einsparung von Förderentfernung und -Höhe (solche Pumpen haben einen schlechten Wirkungsgrad)
- Die Pumpe muß leicht vom entfernt stehenden Antrieb zu trennen und in den Wasser- bzw. Spülbehälter zu setzen sein.

Schneckendosierer müssen zweiwellig sein, damit sich die Schnecken gegenseitig reinigen können. Der Auslauf ("Druckstutzen") darf nicht axial, sondern muß radial angebracht sein.

Da das Material dickflüssig ist, läßt es sich in einem Schneckenförderer sehr gut transportieren und mit externer Mengenkontrolle auch dosieren.

4.1.3. Kolbenpumpe

Untersucht wurde auch die Möglichkeit der Dosierung mit Kolbenpumpen. Diese sind in der Lage, über eine dicht am Extruder angeschlossene Leitung die Abfallsuspension in den Extruder zu drücken, auch wenn die Eintrittsöffnung von der rotierenden Schnecke zugestrichen wird.

Im Versuchsbetrieb hat sich gezeigt, daß die Fließfähigkeit des verwendeten Simulats mit ca 75 Gew-% Wasser speziell bei der oszillierenden Förderung so schlecht ist, daß die Einhaltung niedriger saugseitiger Drosselverluste und der externe Antrieb der Ein- und Auslaßventile der Pumpe nötig ist. Außerdem muß die Pumpe langsam laufen.

Durch die Bauart und die angetriebenen Ventile ist die Pumpe relativ kompliziert und nicht ohne strahlenempfindliche Elastomere zu bauen, auch wenn der Antrieb abgeschirmt oder außerhalb der Zelle angeordnet werden kann. Zwecks Auswechslung verschlissener Teile muß die Pumpe entsprechend gestaltet sein. Da eine Kolbenpumpe, im Gegensatz zu Airlift oder Schneckendosierer, nicht leicht herausgenommen werden kann, ist die Zuverlässigkeitsanforderung an sie wesentlich höher.

Wegen unterschiedlicher Zylinderfüllung ist es auch bei der Kolbenpumpe nötig, den Dosierbehälter auf Wägezellen anzuordnen, um die Förderung nach Gewicht zu kontrollieren.

4.1.4. Excenterschneckenpumpe

Excenterschneckenpumpen erwiesen sich als nur bedingt tauglich; sie sind empfindlicher als Kolbenpumpen und bieten diesen gegenüber keine Vorteile.

Bei Excenterschneckenpumpen läuft ein Edelstahlrotor gegen einen Elastomer-Stator. Dessen Lebensdauer ist im Strahlenfeld zwar begrenzt, aber es sind konstruktive Lösungen möglich, diesen Mangel durch leichte Austauschbarkeit zu kompensieren. Nachteiliger ist die Trockenlaufempfindlichkeit der Pumpe: Fällt die Förderung auch nur kurzzeitig aus (Ansaugprobleme, Verstopfung), dann läuft sofort der Stator heiß und eine definierte Fördermenge ist nicht mehr gewährleistet. Dies geschieht so schnell, daß auch die Wägezellen unter dem Dosierbehälter kein rechtzeitiges Alarmsignal bilden können.

Nachteilig an der Excenterschneckenpumpe ist auch die festgestellte stärkere Abhängigkeit der Förderleistung vom Gegendruck.

4.2. Pulverdosierung

Zur Dosierung des Keramikbildnerpulvers in den Extruder wurde eine Differentialdosierwaage verwendet und getestet.

Das Pulver wurde nach Verwiegung von dem waageeigenen Förderschneckenpaar in ein Fallrohr gefördert, das unmittelbar oberhalb der Schnecken endete. Das pulverförmige Material fiel auf die mit Fördersteigung gestalteten Schnecken und wurde eingezogen. Da das verwendete Keramikbildnerpulver nicht gut rieselfähig war (sehr feinkörnig, etwas feuchteempfindlich) und ein Feuchtebelastung aus dem Extruder unvermeidlich war, hat es sich zur Verbesserung des Einzuges als zweckmäßig herausgestellt, das Material zu granulieren. Die Granulate (im vorliegenden Fall Zylinder, ca $D=2\text{mm} \times 10\text{mm}$) müssen gerade so fest sein, daß sie Transport und Handhabung überstehen, beim Dosieren dagegen teilweise und im Extruder vollständig zerfallen (wegen der Mischgüte).

Zur Verbesserung der Rieselfähigkeit der ebenfalls als Pulver zu dosierenden trockenen Asche ist das Untermischen von einigen Gew-% von hydrophoben SiO_2 -Aerosils (Degussa) erforderlich.

Eine getestete und bewährte Variante zur direkten Dosierung in den Extruder arbeitete wie folgt: Pulver auf ein waagrecht liegendes Fütterschneckenpaar dosieren und mit den Fütterschnecken in den Extruder hineinpresse. Der Extruder muß an dieser Stelle nicht leer sein. Nachteilig ist nur der höhere maschinelle Aufwand. Die Lösung ist wider Erwarten sehr betriebssicher.

4.3. Mischer

4.3.1. Vorversuche im Labormaßstab

Am Anfang der Verfahrensentwicklung wurde eine kleine Anlage für den Versuchsbetrieb gebaut und in einer Handschuhbox mit plutoniumhaltigen Material betrieben /4/. In dieser Anlage war ein diskontinuierlicher Trogmischer installiert zum Mischen von Keramikbildnerpulver und Abfallsuspension (Auflöserrückstände=FKS). Die beiden Komponenten wurden chargenweise zugeführt, verknetet und dann mit einer Schnecke durch eine Düse ausgepreßt.

Dies funktionierte mit der damals als Keramikbildner verwendeten Porzellanmischung recht gut. Nach Übergang auf das mullitische Produkt aus KAB78 jedoch war der Mischer nicht mehr zu gebrauchen, weil die neue Mischung ein wesentlich ungünstigeres Fließverhalten hatte. Sie klebte in den Toträumen oberhalb der rotierenden Knetschaufeln und nahm am Mischprozeß nicht mehr teil.

4.3.2. Auswahl eines Doppelwellenextruders

Die Anforderungen an eine geeignete Nachfolgemaschine waren

- Es darf in der Maschine keine Toträume geben, in denen das Material ungemischt verweilen und am Ende gar austrocknen kann.
- In Verbindung damit ist es nötig, daß sich die inneren Flächen der Maschine überall gegenseitig abschaben können (Selbstreinigung)
- Die Maschine darf nicht eng auf ein bestimmte Fließeigenschaften des zu verarbeitenden Materials fixiert sein, weil solche nicht gewährleistet werden könnten.

- Wegen der Steifigkeit der Masse sind hohe spezifische Leistungen nötig.
- Die Maschine muß, den Bedingungen in Heißen Zellen angemessen, mit Manipulatoren zu bedienen sein.

Diese Bedingungen erfüllt ein Doppelwellenextruder mit dicht kämmenden Schnecken, aber sonst kaum eine andere Maschine. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen ein Doppelwellenextruder ausgewählt.

4.3.3. Vorversuche an einem kleinen Doppelwellenextruder (D=28 mm)

Vor weiteren Schritten mußte in Detailuntersuchungen geklärt werden, ob die Randbedingungen für den Betrieb einer derartigen Maschine unter den speziellen Gegebenheiten dieses Verfahrens gewährleistet werden können.

Die wichtigsten Fragen waren:

- Ist die Dosiertechnik unter den gegebenen Bedingungen in der Lage, die kontinuierlich arbeitende Maschine mit der erforderlichen Genauigkeit mit Rohprodukten zu speisen?
- Ist es möglich, ein derartiges Material, das schon bei geringem Wassermangel hart wird, in einem Extruder und durch eine Düse zu fördern?
- Ist der zu erwartende Verschleiß akzeptabel; immerhin bestehen ca 2/3 des Keramikbildnerpulvers aus Aluminiumoxid in Alphamodifikation (=Korund).
- Gibt es sonstige Punkte, die den Einsatz des Doppelwellenextruders verbieten?

Zur Untersuchung dieser Fragen wurde ein im Hause vorhandener Doppelwellenextruder mit 28 mm Schneckendurchmesser benutzt, dessen Verschleißschutz nur aus einer dünnen Schicht Nitrierstahl bestand, dem zu verarbeitendem Material also keineswegs angemessenen war.

4.3.3.1. Kontinuierliche Dosierung

In den Extruder müssen zwei pulverförmige Substanzen und ein schlammartiges Fluid dosiert werden. Bei den Pulvern kann wegen unterschiedlicher Auflockerungs- bzw. Verdichtungseffekte nicht von konstanten Schüttgewichten ausgegangen werden und bei der schlammigen Suspension muß mit ungleichem Fluß gerechnet werden. Es ist daher angebracht, die Dosierströme nicht volumetrisch zu erfassen, sondern gravimetrisch. Die Dosiereinrichtungen müssen also Differentialdosierwaagen sein, die nachgeschaltete Fördereinrichtungen auf einen konstanten Gewichtsstrom hin steuern.

Vor der technischen Erprobung wurde geprüft, ob eine Dosierwaage konstruktiv so geändert werden kann, daß sie in einer Heißen Zelle fernbedient und unter intensivem Strahleneinfluß funktionsfähig ist:

Untersucht wurde eine Differentialdosierwaage mit Schwingsaitensystem (Typ T20 der Firma K-Tron Soder AG, 5702 Niederlenz, Schweiz). Sie besteht neben dem Verwiegebehälter und mechanischen Bauteilen mit Bewegungsstellen aus elektrischen Komponenten wie Antriebsmotor, Schwingsaitensystem mit örtlichem Vorverstärker, elektrischen Verbindungsleitungen nach draußen und der außerhalb der Zelle anzuordnenden Elektronik.

Es wurde festgestellt, daß die Funktion der Waagen am meisten durch den Strahlungseinfluß auf die Isolierungen der Elektrokomponenten beeinträchtigt wird. Die gefährdeten Teile lassen sich jedoch örtlich abschirmen oder fernbedient auswechselbar gestalten. Da dies auch für das komplette Schwingsaitensystem gilt, können die Differentialdosierwagen als adaptierbar an Heiße Zellen bezeichnet werden,

Als Fazit ist festzuhalten, daß es realisierbare Möglichkeiten der kontinuierlichen Dosierung gibt und daß von daher die Anforderungen einer kontinuierlich arbeitenden Mischmaschine (Extruder) erfüllt werden können.

Über das praktische Verhalten der Dosierwaagen s. Kap. 4.2.

4.3.3.2. Extruder für keramisches Material

Die Frage, ob ein keramisches Produkt wie das vorliegende im Extruder verarbeitet werden kann, läßt sich nicht einfach aus den Erfahrungen aus der konventionellen Keramik beantworten. Dort werden zwar Extruder sehr häufig eingesetzt, aber als Schneckenpressen und zumeist als einwellige Maschinen. Sie dienen dann der Formgebung und nicht dem Mischen. Für die Formgebung von Katalysatorträgern werden auch Zweiwellenmaschinen benutzt, aber für wesentlich besser fließendes keramisches Material.

Für das vorliegende Material ist ein Einwellenextruder ganz sicher nicht geeignet, weil er als Mischer weniger wirksam ist und genau auf die rheologischen Eigenschaften der Masse abgestimmt sein muß. Liegen z.B. die verschiedenen Reibungsfaktoren nicht im passenden Verhältnis, kann es vorkommen, daß das Gut mit der Schnecke rotiert statt nach vorn gefördert zu werden. Die rheologischen Eigenschaften der abfallbeladenen Grünen Masse lassen sich weder hinreichend zuverlässig voraussagen noch sind sie konstant genug, um solche Effekte auszuschließen.

Im Gegensatz zu konventionellen Anlagen ist hier also ein Doppelwellenextruder erforderlich. Dabei ist es unbedingt nötig, die Schneckenwellen gleichsinnig laufen zu lassen, weil sonst schon durch kleine Partikel die Maschine zum Stillstand gebracht werden könnte.

Neben der Frage nach dem geeigneten Extrudertyp mußte geklärt werden, wie sich Maschine und Material im praktischen Betrieb verhalten.

Abgesehen von anfänglichen Verstopfungen (vgl. übernächstes Kap.) zeigte der Extruder (Versuchsordnung vgl. Abb. 4-2) ein akzeptables Betriebsverhalten. Bei den Versuchen (ohne Wasserverdampfung) war es möglich, bei korrekter Dosierung der Rohstoffe beliebig lange stranggepreßtes Material von einwandfreier Beschaffenheit zu erzeugen.

Die Überwachung funktionierte nach der Abfolge: manuelle Einstellung der Dosierung - visuelle Überwachung des Stranges - manuelle Einstellung der Dosierung. Nach Erreichen der richtigen Einstellungen waren in der Regel kaum Eingriffe erforderlich.

Auf Verstellungen in Richtung "feuchter" oder "trockener" reagiert die Maschine wegen innerer Verschiebungen der Druckaufbauzone unterschiedlich schnell; der Übergang von "zu trocken" auf "normal" war nur bis zu einer gewissen Härte möglich. Dies hängt von Materialeigenschaft und Maschinenkonstruktion ab: während das Material über Länge der Maschine in den Schneckengängen geführt wird, tritt es

zuletzt in die als Belastungswiderstand wirkende Düse, durch die es nur noch vom ihm nachfolgenden Material geschoben wird. Wird dieses nachfolgende Material mit zunehmenden Wassermengen versetzt, dann wird es weich, verliert die Fähigkeit, das härtere Material vor sich durch die Düse zu schieben und staut sich in den teilgefüllten Schneckengängen zurück. Abgesehen vom geschilderten extremen Fall ist ein gewisses Wandern der Fronten im Extruderinneren normal und positiv zu bewerten, da es eine Erhöhung der Axialvermischung bewirkt.

Bei der Verstellung der Maschine in Richtung "trockener" gibt es solche Probleme nicht, da fester werdende Material hat keine Probleme, das vor ihm befindliche weichere Material durch die Düse zu drücken.

4.3.3.3. Extruderverstopfungen

Da das Material bei zunehmender Trockenheit hart wie Stein wird, ist eine wichtige Frage die nach den Folgen einer solchen Verhärtung für den Extruder (nur diesen betrifft es). Es wurde daher dieser Fall durch Reduktion der Wassereinspeisung provoziert. Der Fließwiderstand in Düse und Schneckengängen stieg dabei stark an; im normal nur teilgefüllten Extruder staute sich das Material in der Druckaufbauzone vor der Düse zurück und der Drehmomentbedarf für die Wellen nahm zu. Schließlich schaltete die Drehmomentbegrenzung den Antriebsmotor ab.

In solchen Fällen genügt es, die Düse abzunehmen (wegen der vorhandenen Schnellwechseleinrichtung leicht möglich) und den Extruder leerlaufen zu lassen. Es ist nicht nötig, etwa die Schneckenwellen herauszunehmen; dies war auch bei den Versuchen niemals der Fall..

4.3.3.4. Messungen am Kapillarrheometer

Zur Klärung von im 28-mm-Extruder aufgetretenen Problemen wurde in Parallelversuchen das Fließverhalten der Masse untersucht.

Am Extruder war festzustellen, daß sich gelegentlich das Material in der Düse verfestigte und dadurch den Extruder zum Stillstand brachte. Mit dem Kapillarrheometer wurde dies als Folge einer Stoffeigenschaft der verwendeten Keramikbildner-

mischung identifiziert: Wenn die Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ im Verhältnis 78 : 22 nur aus Kaolin und Aluminiumoxid gebildet worden war, zeigte sie eine Neigung zur Dilatanz (Volumenvergrößerung durch Einfluß von Scherkräften). Ein derartiges Material kann im Extruder nicht verarbeitet werden. Die Neigung zu Dilatanz verschwand durch Zugabe von Bentonit zur Keramikbildnermischung. Die Beimengung von Bentonit darf jedoch nicht zu hoch sein, weil Bentonit durch seinen hohen Gehalt an Montmorillonith beim Trocknen unerwünschte Schrumpfungsrisse (Oberflächenvergrößerung) verursacht.

Im Kapillarrheometer wurde daher auch der minimale Bentonitgehalt ermittelt. Das Ergebnis zeigt Tab. 2-5. Die dort gezeigte Mischung ist aus den drei Rohstoffen Al_2O_3 -Pulver, Kaolin und Bentonit so zusammengesetzt, daß das gewünschte $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis (s.o.) eingehalten und Dilatanz vermieden wird.

4.3.3.5. Verschleiß

Es war zu vermuten, daß der Verschleiß im Extruder sehr hoch sein würde, weil mit dem Al_2O_3 ein Material, härter als jeder Panzerungswerkstoff, in einer Weise behandelt wird, die die abrasiven Eigenschaften voll zur Wirkung kommen läßt.

Schon vor dem Kauf einer neuen Maschine wurde daher die Gewißheit einer ausreichenden Standzeit angestrebt. Auf Herstellererfahrungen konnte dabei nicht zurückgegriffen werden, weil es mit diesen oder ähnlichen Stoffen keine gab. Die normale Methode, den Verschleiß durch langfristigen Betrieb unter repräsentativen Bedingungen zu ermitteln, schied aus. Es mußte daher hilfsweise aus einer Kurzzeit-Messung hochgerechnet werden.

Hierzu wurde die Radionuklid-Meßtechnik benutzt /3/. Vom interessierenden Bauteil wird bei dieser Methode ein Stück durch Neutronenbestrahlung aktiviert und wieder in die Maschine eingesetzt. Ein außen angebrachter Gamma-Detektor nimmt ohne Beeinträchtigung des Betriebes die Strahlungsimpulse auf. Aus der ständigen Abnahme, korrigiert um den natürlichen Zerfall, wird die mengenmäßige Abnahme des aktivierten Materials berechnet; sie entspricht dem Verschleiß.

Im Versuch sollte herausgefunden werden, welcher der beiden vorausgewählten Panzerungswerkstoffe, 'Vautid 100 MoNi' (Markenname) als Auftragsschweißung oder Hartmetall, eingesetzt werden solle.

Da die Aufnahme eines kompletten Verschleißprofils über die gesamte Maschinenlänge zu aufwendig gewesen wäre, war eine Beschränkung auf einen Meßpunkt erforderlich. Gewählt wurde das typischerweise am schnellsten verschleißende Element, die Knetscheibe. Von dem aus drei Knetscheiben bestehenden Knetblock wurde in die vorderste ein Stück aus dem zu untersuchenden Material eingesetzt, der Oberfläche angepaßt und schließlich kleinflächig (2,6x4 mm) aktiviert. Die so behandelten Knetblöcke wurden an verschiedene Positionen in der Maschine eingesetzt und betrieben.

Zusammengefaßte Ergebnisse zeigt Tab. 4-1

Die Methode erlaubt in der hier praktizierten Konfiguration, den Verschleiß auf $\pm 0,5 \mu\text{m/h}$ genau zu messen. Das tribologische System ist jedoch kompliziert. Da die Stelle maximalen Verschleißes abhängig von den Betriebsbedingungen und dem bereits eingetretenem Verschleiß in der Maschine wandert, ist der Schluß vom maximalen auf den mittleren Verschleiß ohne empirische Kenntnisse des Herstellers, die für dieses Material nicht vorlagen, schwierig.

Leicht zu entscheiden war dagegen die Frage nach dem zweckmäßigen Werkstoff für den Verschleißschutz: Das wesentlich teure und überdies bruchgefährdete Hartmetall verschleißt schneller als die 100-MoNi-Vautid-Auftragsschweißung.

Mit dem Meßwert von ca $2 \mu\text{m/h}$ Verschleiß an der Knetblockflanke, verschiedenen empirischen Daten (z.B. Standzeit der Gehäuse = 3 x mittlere Standzeit der Schneckenelemente) und der Annahme, daß die Schnecken durch entsprechendes Umstecken bis zum restlosen Verschleiß benutzt werden können, konnte die Standzeit bis zum Wechsel der Knetscheiben aber doch abgeschätzt werden, und zwar auf mindestens 800 Betriebsstunden. Stillstandszeiten und Abfallvolumen bei Verschleißteilwechsel sind gering. Die jährlichen Kosten hierfür betragen etwa soviel, wie ein kompletter, neuer Extruder kostet (schätzungsweise entspricht dies etwa den Personalkosten der Anlage).

Fazit: Der Verschleiß bei der Verarbeitung des Materials im Extruder ist hoch, aber nicht untragbar. Der Einsatz des Extruders scheitert daher nicht am Verschleiß.

Die Frage nach dem Verschleiß stellt sich ohnehin nicht allein beim Extruder. Jede Art Maschine, in der eine überwiegend aus Korund bestehende Masse verarbeitet wird, würde relativ schnell verschleifen. Der Verschleiß am Extruder ist nur besonders augenfällig, weil er sich durch die hohe Verarbeitungsintensität auf kleine Volumina konzentriert. Da am Extruder zum großen Teil Schneckenelemente, also reine Verschleißteile ohne Beiwerk, ausgewechselt werden, würden alternative Maschinen, die großvolumiger sind, in dieser Hinsicht wesentlich ungünstiger liegen.

4.3.3.6. Mischgüte

Die Mischgüte wurde geprüft, indem bei Betrieb unter normalen Bedingungen in den mit Wasser und (weißem) Keramikbildnerpulver gespeisten Extruder CoO-Pulver gegeben wurde. Das CoO läßt sich nach dem Sintern im Schliffbild unter dem Mikroskop identifizieren; es zeigte sich eine gleichmäßige Verteilung der blauen Partikel. Die Proben aus dem 720 mm langen Doppelwellenextruder zeigen, daß die Mischgüte den Anforderungen entspricht.

4.3.3.7. Verhalten bei Dosierunterbrechung

Wie oben dargelegt, hat die Verwendung eines Extruders neben den Vorzügen einer kontinuierlich arbeitenden Maschine (z.B. Kleinheit, geringes Anlagen- und Materialvolumen) auch deren Nachteile: Notwendigkeit der mengenrichtigen Speisung zu jeder Zeit. Dies fällt deshalb ins Gewicht, weil das Dosieren des Abfalls, gleichgültig, ob kontinuierlich oder diskontinuierlich, zu den schwierigsten Schritten des gesamten Prozesses gehört und weil die Kontrolle des jeweiligen Mengenflusses sehr schwierig ist.

Deshalb wurde untersucht, wie stetig die Dosierung tatsächlich sein muß. Kriterium war die einwandfreie Funktion des Extruders bei folgender Betriebsweise: Speisung von Keramikbildnerpulver und Abfallsimulat in den ersten Gehäuseschuß; Verkneten der beiden Stoffe ohne Wasserverdampfung; Extrudieren durch die Düse zu einem fertigen Strang.

Bei konstant weiterlaufender Dosierung des Pulvers wurde die Suspensionsdosierung rhythmisch unterbrochen. Bei dieser intermittierenden Dosierung (z.B. 10 sec Dosierung, 15 sec Pause) zeigte sich keine Störung der Funktion des Strangpressens. Ge-

messen bzw. störungsfrei betrieben wurde bis zu einer (für den Normalbetrieb ausreichenden) Aussetzdauer von 25 sec. Voraussetzung für störungsfreien Betrieb ist selbstverständlich, daß die mittlere Dosiermenge an Suspension durch den Intervallbetrieb nicht verringert wird.

Die als gering bekannte Axialvermischung im Extruder reicht also aus, derartig lange Förderausfälle zu überbrücken. Die Mischgüte bei der Intervalldosierung zeigte keine Unterschiede zu der mit konstanter Dosierung.

Das Fazit der Untersuchungen mit unterbrochener Dosierung war, daß der Extruder im Betrieb ohne Wasserverdampfung Ungleichmäßigkeiten und sogar Ausfälle bis 25 sec ohne Störungen verträgt, sofern die mittlere Abfallmenge konstant bleibt.

Beim Betrieb mit Wasserverdampfung im Extruder gem. Kap 4.3.4.3. gilt dies alles nicht; hier würde extruderseits selbst der totale Ausfall der Speisung kaum bemerkt werden.

4.3.3.8. Verweilzeit

Die Verweilzeit des Materials im Extruder ist bei dem vorliegenden Gut unkritisch. Interessanter ist wegen des Betriebsverhaltens und der Axialvermischung die Breite der Verweilzeitverteilung. Zu dieser Frage wurde untersucht /3/, wie die Maschine (L=720 mm, U=100/min) auf einen nadelförmigen Konzentrationsimpuls (durch Farbstoffzugabe) am Extrudereingang reagiert: nach 1,8 min erscheint die Abweichung an der Düse und erst nach weiteren 25 min klingt sie aus. Die lange Dauer wird allerdings, nach visuellem Eindruck, zu nicht geringem Anteil durch die Toträume im "acht-auf-rund"-Übergangsstück bewirkt. Das Ergebnis darf in seiner Exaktheit zwar nicht überwertet werden, weil sich die Druckaufbauzone im Extruder laufend verschiebt und damit auch die Verweilzeit schwankt, aber es liefert einen Anhalt, wie schnell die Maschine auf Änderungen reagiert.

4.3.4. Versuche am Extruder WP53

(Die Bezeichnung WP53 bedeutet einen von der Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, gelieferten Doppelwellenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 53 mm)

4.3.4.1. Notwendigkeit der Wasserverdampfung

Die vier flüssig angelieferten Abfälle haben einen hohen Wassergehalt. Nach Vermischung liegt er bei 80 Gew.-%. Wie oben dargelegt, richtet sich die zuzugebende Menge an Keramikbildnerpulver nur nach dem Feststoffgehalt der Suspension. Vom Wasser, das in der Suspension enthalten ist, wird nur ein kleiner Teil als Anmachwasser gebraucht, der Rest ist überflüssig.

Eine Wasserabtrennung vor dem Extruder hätte zur Folge, daß sich die Abfallsuspension in ein feucht-krümeliges Material mit starker Neigung zu Salzkrustenbildung verwandelt und nur noch mit großen Problemen verarbeitet werden könnte. Um dies zu vermeiden, muß der Extruder zum Abtrennen überschüssigen Wassers herangezogen werden.

4.3.4.2. Regelungstechnik

Um Wasser aus einer pastösen Masse thermisch (nur dieser Weg ist zulässig) abzutrennen, ist ein Extruder gut geeignet, da er die Kontaktheizflächen stets freihält und ständig frische Materialoberflächen schafft.

Die Besonderheit hier liegt darin, daß das Produkt stranggepreßt werden soll. Dazu muß die Masse einen bestimmten Wassergehalt haben, wenn sie in die Extrusionsdüse eintritt. Diesen eng begrenzten Wassergehalt einzustellen, ist für die Regelungstechnik ein schwieriges Problem.

Das regelungstechnische Ziel muß es sein, den Wassergehalt am Extruderausgang konstant zu halten, unabhängig von den Dosierschwankungen am Eingang und den Beheizungsschwankungen. Bei Schwankungen in der Abfalldosierung muß die Menge an Keramikbildnern nachgeregelt werden (das Verhältnis darf nicht verändert werden - Beladung!) und die Wasserverdampfungsleistung der neuen Menge angepaßt werden.

Die regelungstechnischen Probleme ergeben sich aus den großen Totzeiten, da die Abweichungen nicht exakt zu messen und zu spät zu bemerken sind und weil zwischen der Verstellung der Verdampfungsleistung und ihrem Wirksamwerden die große thermische Trägheit der Maschine liegt.

4.3.4.3. Steuerung bei Wasserverdampfung

Die Benutzung des Extruders zur Wasserverdampfung ist wegen der genannten Probleme nur möglich /6/, wenn die Trägheit der Regelung bei der Wasserverdampfung und der Restfeuchteinstellung umgangen wird. Dies kann geschehen durch Aufteilung auf zwei getrennte Schritte:

Beim **ersten Schritt**, der Entwässerung durch Wasserverdampfung, wird die Regelung durch eine einfache Steuerung ersetzt. Hierzu wird die Abfallsuspension in den verlängerten vorderen Extruderteil eingespeist. Das Temperaturprofil der Maschine wird je nach vorgesehener Suspensionsmenge so eingestellt und annähernd konstant gehalten, daß der Abfall auf dem Weg durch den Extruder bei der Trocknung bis in den sogen. zweiten Trocknungsabschnitt gelangt. (dort verlangsamt sich die Trocknung, weil längere Transportwege für die austretende Feuchtigkeit wirksam werden). Auf diese Weise vermindern sich die Wassermengenschwankungen der Eintrittszone auf nur noch geringe Schwankungen am Austritt. In Abb. 4-3 sind die infolge Wassergehalts- oder auch Dosierschwankungen vorhandenen Abweichungen am Eingang als Δx_a und die verbliebenen geringen Abweichungen am Ende dieser Maschinenzone (Δx_e) dargestellt. Die gedämpften Schwankungen sind als Eingangswerte für die nachfolgende Zone wesentlich günstiger.

Der Extruder wird damit nicht bis an die Grenze seiner Wasserverdampfungsleistung ausgenutzt. Wichtiger ist die handhabungsfreundliche Methode, mit ungleichmäßiger Dosierung und schwankenden Wassergehalten umzugehen. Das Beladungsverhältnis des Keramikproduktes mit Abfall leidet durch die hier geübte Tolerierung schwankender Aufgabemengen nicht, da die mengenrichtige (und zeitlich verzögerte) Zugabe der Keramikbildner problemlos möglich ist.

Die Beheizung wird so eingestellt, daß das Gut am Ende dieser Zone noch ca 8-10 Gew.-% Wasser hat, damit es noch nicht staubt (Staub würde in das Kondensatsystem gelangen und recycelt werden müssen).

Es hat sich gezeigt, daß die Trocknung schneller verläuft, wenn in der Trocknungszone des Extruders mehrere Knetblockpaare mit Gegenförderschnecken angeordnet sind, die das Gut besser aufschließen als reine Schneckenpaare.

Der **zweite Schritt** ist das Strangpressen, bei dem der zum Strangpressen nötige Wassergehalt durch Wasserzugabe erst kurz vor der Düse eingestellt wird.

Wassergehalt "einstellen" kann hier wegen der Trägheit der Wasserentfernung nur Wasser -z u g a b e bedeuten.

Voraussetzung für die Möglichkeit, Wasser zuzugeben ist, daß zuvor, im ersten Schritt, etwas zu weit getrocknet worden ist. Dieser Nachteil wiegt im Interesse eines geregelten Strangpressens nicht schwer.

Bei der geschilderten Verfahrensweise kann über den Ort der Keramikbildnerzugabe relativ frei entschieden werden. Es ist jedoch aus zwei Gründen angebracht, das Pulver erst nach dem Trocknen zuzugeben:

- Durch Beimischung des Pulvers zur Abfallsuspension vor dem Trocknen würde die Masse "verdünnt", die Trocknungswege würden länger;
- es ist vorteilhaft, das stark schleißend wirkende Keramikbildnerpulver erst möglichst spät in den Extruder zu dosieren.

Abb. 4-4 zeigt die Anordnung bei einem entsprechenden Versuch.

4.3.4.4. Überwachung des Strangpressens

Der erzeugte Strang muß aus Gründen der Qualitätskontrolle auf den Wassergehalt hin überwacht werden. Kriterien sind:

- Der Wassergehalt darf nicht zu hoch sein. Andernfalls klebt das Gut überall im Ofen fest und stört damit den Betrieb. Zu hoher Wassergehalt kann am einfachsten am fertigen Strang erkannt werden, da er sich nach unten biegt

- Der Wassergehalt darf nicht zu niedrig sein, sonst reißt der Strang in charakteristischer Weise auf, bildet sogenannte "Haifischzähne". Im Endprodukt ist die damit einhergehende Vergrößerung der spezifische Oberfläche unerwünscht.

Die Überwachung des Strangpressens erfolgt am leichtesten durch visuelle Überwachung des gerade erzeugten Stranges, weil sich die relevante Größe (Wassergehalt) zwar nicht messen, aber am Aussehen des Stranges hinreichend genau beurteilen läßt.

Die *automatische* Überwachung des Extruders auf korrektes Strangpressen bei Abwesenheit bzw. Unaufmerksamkeit des Betriebspersonals ist eine schwierige Aufgabe, auch wenn man auf eine automatische Ausregelung von Störungen verzichtet und lediglich die Alarmierung des Betriebspersonal anstrebt. Das Beheben der Störungen muß durch das Personal erfolgen.

Zur Alarmierung sind zwei sich ergänzende diversitäre Methoden vorgesehen:

1.) Der Bild des austretendes Stranges wird von einer außerhalb der Zelle stehenden Kamera durch das Zellenfenster aufgenommen und mit gespeicherten Bildern verglichen. Signifikante Abweichungen führen zur Alarmierung. Das Verfahren ist abhängig von demnächst zu erwartenden Fortschritten bei der elektronischen Bildverarbeitung.

2.) Akustische Überwachung des Extruders

Strangpreßfähig ist das Material, wenn es ca 18-25 Gew.-% Wasser enthält. Der Wassergehalt läßt sich online nicht messen und wenn er sich messen ließe, dann erst am Düsenaustritt, wo es zu spät ist. Das von der Maschine aufgenommene Drehmoment ist zur Regelung oder Steuerung nicht geeignet, obwohl es zunimmt, wenn die Masse steifer, also wasserärmer wird. Es liefert aber eine sehr verrauschte Kurve und ist im interessierenden Bereich nur wenig von der Meßgröße abhängig. Es hängt auch nicht einmal von ihr allein ab und baut sich erst auf, wenn das Material bereits die Düse passiert.

Zur Überwachung des Strangpressens kann jedoch die Schallemission des Extruders benutzt werden:

Bei normalem Betrieb erzeugt der Extruder ein Geräusch, dessen oberste Frequenzen bei 1,5 kHz liegen. Wenn das Material zu trocken wird, kommen Frequenzen bis über 10-15 kHz hinzu. Durch die Verhärtung des Materials erhöht sich der Fließwiderstand in der Düse, dadurch nimmt auch der Gegendruck auf die Schneckenwellen zu. Diese beginnen durch die Axialkraft auszuknicken und am Gehäuse anzustreifen, wobei die beobachteten hohen Frequenzen entstehen. Aus Versuchen am Extruder sind in Abb. 4-5 aufeinanderfolgende Spektren von emittiertem Schall gezeigt, die typischerweise in einem solchen Fall entstehen: Im oberen Bild überwiegen die normalen Betriebsgeräusche, die Störung kündigt sich durch zwei Ereignisse an, im unteren Bild ist die Störung voll ausgebildet. Werden solche Geräusche detektiert, muß das Personal alarmiert werden. Die Detektierung kann in einer Anordnung gem. Abb. 4-6 vollautomatisch erfolgen, sobald Rechnerprogramme zu Fourieranalyse und Spektrenvergleich auch in Echtzeit-Version verfügbar sind.

4.3.4.5. Formgebung durch den Extruder

Die Form des Keramik-Zwischenproduktes am Extruderausgang richtet sich nach Möglichkeiten der Weiterverarbeitung, vor allem aber nach den Anforderungen, die an ein Keramikprodukt im Endlager gestellt werden.

Da zum Zeitpunkt der Extruderuntersuchung die optimale Form des Zwischenproduktes nicht bekannt war, wurden alle Möglichkeiten getestet und dann mit der schwierigsten, auf der sicheren Seite liegenden Variante, weitergearbeitet.

Der Extruder kann nicht nur stranggepreßtes Material erzeugen, es gibt auch andere Möglichkeiten:

- **Strangpressen:** schwierigste Art der Formgebung, weil die festen Bestandteile (Keramikbildner und Abfall-Trockenmasse) in genau definierten Verhältnis mit Wasser versetzt sein müssen, andernfalls zerfließen sie oder bröckeln auseinander. Das besondere Problem hier ist, daß der Bereich des richtigen Wassergehaltes sehr schmal ist (18-25 Gew-% bei der derzeit eingesetzten Keramikbildnermischung) und durch Wasserverdampfung von der Maschine selbst erreicht werden muß.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß sich das vorliegende Material strangpressen läßt.

Die Durchmesser der Stränge sind weitgehend frei wählbar, während der Versuche wurden mit Durchmessern von fünf bis 30 mm gearbeitet.

Stranggepreßtes Material sintert durch seine Feuchtigkeit und seine Vorverdichtung am einfachsten zu dichten Scherben.

- **Erzeugung von trockenem Granulat** ist mit einem Extruder sehr leicht möglich. Bei der Dosierung der Abfallsuspension ist - wie in allen anderen Fällen auch- Gewichtskontrolle nötig (zur Funktionskontrolle der Dosierung und als Ausgangswert für die stromab gelegene Keramikbildnerdosierung). Getrocknet wird in dem reichlich dimensionierten Extruder auf ca 10 Gew-% Wasser, damit unnötige Staubbildung vermieden wird. Am Extruderausgang gibt es einen freien Auslauf, kein Düse. Die Probleme mit der Einhaltung eines eng begrenzten Wassergehaltes entfallen.

Die Temperatur des Extruders muß nicht auf Trocknungstemperaturen beschränkt bleiben. Z.Zt. werden Extruder entwickelt, die 500°C erreichen. In solchen könnte aus dem Abfall schon ein sehr großer Teil der Kalzinierungsgase ausgetrieben werden, sodaß beim Sintern ein Teil der Wartezeiten für den Gasaustritt entfallen könnte.

Das trockene Granulat fiel aus dem Extruder direkt in keramische Sinterbehälter, die aus unbeladenen, geformten Keramikbildnermaterial bestanden. In diesen wurde es kalziniert und gesintert. Die Porosität des lose eingefüllten Materials war hoch, weil auf jedes Pressen verzichtet worden war.

- **Erzeugung von dünnflüssiger Masse:**

Diese entsteht wie das trockene Granulat, nur wird hier zu wenig Wasser abgetrieben.

Die Masse floß bei den Versuchen in unter dem Extruder stehende Behälter aus Keramikbildnermaterial, in denen es getrocknet und gesintert wurde. Die Porosität solchen Material lag auch deutlich höher als bei stranggepreßtem Material.

4.4. Wärmebehandlung

4.4.1. Trocknen

Das Trocknen der erzeugten "Grünen Masse" findet statt im stationären Wärmefeld eines elektrisch beheizten Herdwagen-Durchlaufofens.

Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt zur Trocknung im Mikrowellenfeld, weil Mikrowellenenergie eine schnelle thermische Durchdringung des Gutes ohne die langwierigen Aufheizvorgänge mit Ribbildung versprach und weil die Energieeinleitung sehr gut an Heiße Zellen anzupassen wäre.

Es hat sich aber gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit der Abfallösungen im Laufe der Entwicklung mit der Zunahme der einzubettenden Spezies immer höher wurde. Damit nahm die Eindringtiefe der Energie (verwendete Frequenz: 2,25 GHz) in das Gut immer weiter ab. Es kam damit doch wieder zur Trocknung von der Oberfläche her, sodaß schließlich wieder Ribbildung auftrat. Besonders gravierend war die ungleichmäßig werdende Energiezufuhr: Nach gleichmäßiger Trocknung mit erkennbarer Wasserausdampfung und Temperaturanstieg gab es einen spontanen Übergang zur lokalen Erhitzung bis zur Rotglut, die sich langsam über weitere, aber nicht alle Teile des Gutes ausbreitete. Es wurden viele Versuche unternommen, den unkontrollierbaren Übergang vom Trocknen in thermische Exkursionen mit pyrolytischen Nitratzerfall zu verhindern, eine zuverlässige Methode wurde jedoch nicht gefunden. Das gleiche gilt für die Beheizung im Hochfrequenzfeld.

Die Trocknung im stationären Wärmefeld eines elektrisch beheizten Ofens ist im Vergleich zur Mikrowelle apparativ aufwendiger, aber betriebssicherer.

Versuchstrocknungen wurden sowohl hier als auch gem. /3/ stets batchweise vorgenommen, für den industriellen Betrieb ist jedoch eine kontinuierliche Trocknung in einem Herdwagenofen in Karussell-Bauweise vorgesehen. Die für das Gut erträglichen Aufheizgeschwindigkeiten sind in /3/ angegeben. Sie liegen höher, als im normalen technischen Ofen realisierbar ist.

4.4.2. Sintern

Unter "Sintern" sollen hier zwei Prozeßschritte zusammengefaßt werden:

- Das Kalzinieren, bei dem die thermisch weniger stabilen Hydroxide und Salze (z.B. Nitrate) aus dem Abfall unter Freisetzung von Gasen und Wasserdampf in Oxide umgewandelt werden. Da die Abfälle große Mengen von Nitraten enthalten, entstehen in dem Brenngut während des Kalzinierens beträchtliche Gasmengen.
- das eigentliche Sintern, bei dem sich der endgültige Phasenbestand ausbildet und das Material zu einem dichten keramischen Gefüge zusammensintert.

Auch beim Sintern wurde der Einsatz von Mikrowellenenergie versucht.

Gearbeitet wurde bei der Frequenz von 2,25 GHz mit verschieden gestalteten Resonatoren. Bei den meisten der Versuche wurden Pellets benutzt, die mit FKS-Simulat beladen waren. Das Ergebnis war auch hier, daß kein geregelter Energieeintrag möglich war. Die besten Ergebnisse waren bei genauer Positionierung des Sintergutes im Mikrowellenfeld zu erzielen, eine Forderung, die im praktischen Betrieb nicht zu realisieren wäre. Die Pellets wurden sehr schnell heiß und erreichten gelegentlich lokal über 2000°C. Eine zuverlässige Einstellung einer definierten Endtemperatur, eventuell gar mit Haltepunkten zum Gasaustrag, war aber nicht möglich.

Mit den verfügbaren Mitteln war es nicht möglich, ein betriebssicheres Sinterverfahren auf Mikrowellenbasis zu entwickeln. Daher wird auf Wärmebehandlung im widerstandsbeheizten Ofen zurückgegriffen.

Für die technische Durchführung von Kalzination und Sinterung sind in /1/ die einzuhaltenden Temperaturverläufe angegeben. Die zulässigen Temperaturanstiege sind sehr steil und im normalen Ofen nur mit Mühe erreichbar. Insofern liegt die technische Erhitzung auf der sicheren Seite.

Für die praktische Durchführung ist ein Ofen erforderlich, der wärmetechnisch keine Besonderheiten bietet, der aber fernbedient zu betreiben, zu warten und auszutauschen ist. Die Ansprüche der Fernbedienung bestimmen also die konstruktive Ausführung. Vorgesehen ist ein ringförmiger Herdwagenofen, in dem zuerst getrocknet, dann kalziniert und zum Schluß bei 1300°C gesintert wird. .

4.5. Konfektionierung

Unter "Konfektionierung" sollen hier sämtliche Schritte verstanden werden, die nötig sind, um aus dem am Sinterofen anfallenden Keramikprodukt ein endlagergerechtes Gebinde zu erzeugen.

Während der bisher erfolgten Verfahrensentwicklung wurden die Erfordernisse dieses letzten Schrittes auf die vorangehenden Schritte stets im Auge behalten, es wurden aber noch keine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt, weil dazu noch Ergebnisse von den anderen Projekten gebraucht werden (z.B. Behälterform, -material, Aussagen über die Art der Belastung eines Endlagers usw.).

Folgende Schritte gehören zur Konfektionierung:

- Einbringen des Keramikproduktes in Endlagerbehälter:

Am Ausgang des mit 1250-1300 °C betriebenen Sinterofens wird das kaum abgekühlte Keramikprodukt in metallische Endlagerbehälter eingebracht. Die Form des Keramikproduktes bedarf noch der Optimierung. Folgende Möglichkeiten sind realisierbar:

- a) Stranggepreßte Pellets als Schüttung oder stranggepreßte Stäbe in geordneter Anordnung.
- b) Material aus flüssigem Extruderprodukt, das in Sintergefäßen durch den Ofen geführt wurde und das zusammen mit diesen Sintergefäßen (als inerte Hülle) eingebettet wird;
- c) Material aus trockenem Extruderprodukt, entweder am Extruderausgang zu großen Blöcken gepreßt und als Blöcke durch den Ofen geführt oder in keramischen Sintergefäßen.

Die Art der metallischen Gefäße (Abmessungen und vor allem Material) ist zu diesem Zeitpunkt der Verfahrensentwicklung noch nicht wichtig, es können die

bei anderen Vorhaben (im Zusammenhang mit der Verglasung) angestrebten Erkenntnisse abgewartet werden. Es wird lediglich davon ausgegangen, daß sie in der Lage sind, das Verfüllen mit glutflüssigem Glas auszuhalten.

- Verfüllen mit Glas: Das heißt in die Metallbehälter eingebrachte Keramikprodukt (Pellets, gefüllte Sintergefäße oder gepreßte Blöcke) wird mit Glas verfüllt, damit ein fester Block entsteht, zur Oberflächenminimierung und zur Schaffung einer zusätzlichen Barriere. Die Kokillen müssen dabei längere Zeit auf hoher Temperatur gehalten werden. Ob das Verfüllglas besser als Perlen oder als Flüssigkeit zugegeben werden soll, muß ausprobiert werden.

- Schlußbehandlung der gefüllten Endlagerbehälter: Verschweißen des aufgesetzten Deckels, Dekontaminieren und Endkontrolle auf Dichtigkeit usw.

5. Zusammenfassung

Parallel zur Produktentwicklung für die Einbettung langlebiger oder hochaktiver Abfälle aus Wiederaufarbeitung und MOX-Brennelementfertigung in Keramik wurde frühzeitig mit der Verfahrensentwicklung begonnen.

Entsprechend dem zu erwartenden Anlagendurchsatz von etwa 40 kg/h Keramikprodukt für eine 350-t/a-WAA kommt eine relativ kleine Anlage in Frage, die aber alphasicht und fernbedient sein muß.

Wegen dieser einengenden Randbedingungen muß sehr auf einfache Anlagen mit wenig Bedarf an mechanischer Handhabung bei Betrieb und Wartung geachtet werden. Deshalb wird eine Verfahrensvariante vorgezogen, bei der Abfall und Keramikbildner im *nassen* Milieu gemischt werden.

Für diese Verfahrensvariante wurde als wichtigste Maschine ein Doppelwellenextruder gewählt. In einzelnen Versuchen mit dem Extruder und seiner Peripherie wurde gefunden, daß ein Extruder die gestellten Aufgaben erfüllen kann und das sein Be-

trieb, auch im Hinblick auf kontinuierliche Dosierung, in einer Heißen Zelle möglich ist.

Das Verfahren besteht aus folgenden Schritten: Vorbehandlung der vier Abfallsuspensionen, jedoch ohne Entwässerung; kontinuierliche Dosierung in den Extruder, dort Vortrocknung, dann Zugabe der fünften Abfallsorte (der Trockenen Asche) und der Keramikbildnermischung; Verkneten und vorzugsweise Strangpressen; Wärmebehandlung über Trocknungs- und Kalzinierungstemperaturen bis zur Sintertemperatur von 1250-1300 °C in einem stationär beheizten Elektroofen, Einfüllen des noch heißen Materials in Kokillen und Verfüllen der Hohlräume mit flüssigem Glas, Verschweißen und Fertigstellen der Kokillen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden inaktiv durchgeführt, abgesehen von den allerersten Versuchen, die mit Plutonium durchgeführt worden waren. Es wurden handelsübliche Geräte benutzt, mit dem Ziel, sowohl die Eignung dieser Geräte für den Prozeß als auch für die Umstellung auf Fernbedienung und Strahleneinwirkung zu prüfen.

Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

6. Literatur, Abb., Tab..

/1/ Loida, A., Krause, H.

Produktentwicklung zur Verfestigung radioaktiver Abfälle aus der Wiederaufarbeitung und Fertigung von Kernbrennstoffen in einer aluminiumsilikatischen keramischen Matrix.

KfK Nr. 4901, 1991

/2/ Gompper, K., Krause, H.

Ein fortgeschrittenes Behandlungskonzept für Abfälle aus den Brennstoffkreisläufen von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brütern.

KfK Nr. 4900, 1991

/3/ Loida, A., Schubert, G.

Verfestigung alphahaltiger Abfälle in keramischer Matrix (EG-Abschlußbericht)

Eur 11030 DE, 1988

/4/ Kartes, H. et al.

Verfestigung alphahaltiger Abfälle in keramischer Matrix (EG-Abschlußbericht)

Eur 7654 DE, 1980

/5/ Loida, A., Schubert, G.

Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung alphahaltiger Abfälle in einer keramischen Matrix (EG-Abschlußbericht).

Eur 9452 DE, 1985

/6/ Schubert, G.

KfK, interner Bericht (1989)

/7/ Schubert, G.

KfK-Bericht (in Vorbereitung)

Tab. 2-1
Eigenschaften der Abfälle

Sorte	Konsistenz	Bodensatz	Salzgehalt
HAWC	dünnflüssig	wenig	sehr hoch
MAWC	dünnflüssig	wenig	hoch
Auflöserrückstände	dünnflüssig	ca 30 Vol-%, schnell sedimentierend	- (aber 5 m HNO ₃ , die später neutralisiert werden muß)
Rückstände aus Naßveraschung u. Brennelementfabrik.	dickflüssig	kein	wenig (gewaschen)
Trockene Asche	original, vor der (externen!) Konditionierung: Pulver und grobstückiges Material; bei Anlieferung: Pulver	-	-

Tab.: 2-2

Übersicht:

Mengen und Inhaltsstoffe der einzelnen Abfälle,
bezogen auf 1 t Schwermetall (SM)

1	2	3 ¹	4	5	6	7
Sorte	angelieferte Menge an Rohabfall	Abfallsuspens. l je 1 t SM	kg Verbindung. je 1 t SM	kg Oxide je 1 t SM	kg Wasser je 1 t SM	kg Keramik- produkt je 1 t SM ²
HAWC	800 l/tSM ³	819	140	72	773	180
MAWC	500 l/t SM	511	187	69	449	172,5
Auflöserrückstände(FKS)	10 kg/t SM	10	11	10	9	25
Rückstände aus Brennelementfertigung und Naßveraschung	128 l/t SM	137	26	13	128	32,5
Trockene Asche	55 kg/t SM	27	55	27	-	67,5
		1504	419	191	1358	477,5

1) Spalte 3-7: nach Konditionierung und nach Neutralisation mit Ca²⁺

2) bei Beladungsgrad b=40 Gew.-%

3) durch weitere Einengung aus Anfangsmenge 1600 l / t SM entstanden

Tab.: 2-3

Abfallmengen aus einer 350-t-a-WAA

Zustand: nach der Konditionierung, bereit zur Vermischung mit den Keramikbildnern

1	2	3 ¹⁾	4	5	6	7	8	9
Sorte	kg Oxide je 1 t SM	Abfall- supens. m ³ je 350 t SM	Abfall- suspension t je 350 t SM	Verbin- dungen t je 350 t SM	Oxide t je 350 t SM	Wasser m ³ je 350 t SM	Feststoff- gehalt der Suspension Gew.-%	Keramik- Endprodukt t je 350 t SM ²⁾
HAWC	72	287	320	49	25	271	15	63
MAWC	69	179	223	65	24	157	29	60
Auflöserrückstände(FKS)	10	4	7	4	4	3	56	9
Rückstände aus Brennelementfertigung und Naßveraschung	13	48	54	9	5	45	17	11
Trockene Asche	27	10	20	19	9	-	100	24
Summen	191	527	624	146	66	476		167,2

¹⁾ Spalte 3-9: nach Neutralisation mit Ca²⁺

²⁾ bei Beladung der Keramik mit 40 Gew.-% Abfall, gerechnet als Oxide

Tab. 2-4
 Netto-Anlagendurchsatz, nach Stoffen aufgegliedert 1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Ges. Abfall- menge	Verbin- dungen	Oxide	Abgase	Wasser	Keramik- bildner ²	Keramik- produkt ²	Kokillen à 150 l
t / a	624	146	66	80	476	101	167	1113 St/a
kg / d ³⁾	3120	730	330	400	2380	505	835	6 Stück/d
kg / h ⁴⁾	130	30	14	17	99	21	35	4,3 Std/Stück
kg je 1 kg Keramikprodukt	3,74	0,87	0,40	0,47	2,85	0,60	1	

¹⁾ netto, ohne Extruderabfall (der den aufgelisteten Durchsatz um ca 5-10% erhöhen würde)

²⁾ bei mittlerer Beladung mit 40 Gew.-% Oxiden aus dem Abfall

³⁾ bei 200 d/a

⁴⁾ bei 200 d/a und 24 h/d

Tab. 2-5: Komponenten der Keramikbildnermischung

Stoff	Typ, Lieferant	Korngröße	Gew.-%
Al ₂ O ₃	CT 3000 FS Giulini-Chemie, Ludwigshafen	d ₅₀ =0,5 μm 6,0 m ² /g	67
Bentonit	Bentonit A Erbslöh u. Co, Geisenheim	87 % < 2 μm	7
Kaolin	Amberger Kaolinwerke Hirschau	45 % < 2 μm	26

Tab. 4-1: Überblick über die Ergebnisse der Verschleißversuche

a) Einteilung in Verschleißklassen

V = Verschleißschutz-Hartauftragsschweißung (Markenname "Vautid");

I = erste Versuchsserie, Meßstelle vorn im Extruder;

II = zweite Versuchsserie, Meßstelle hinten im Extruder (vgl. /3/)

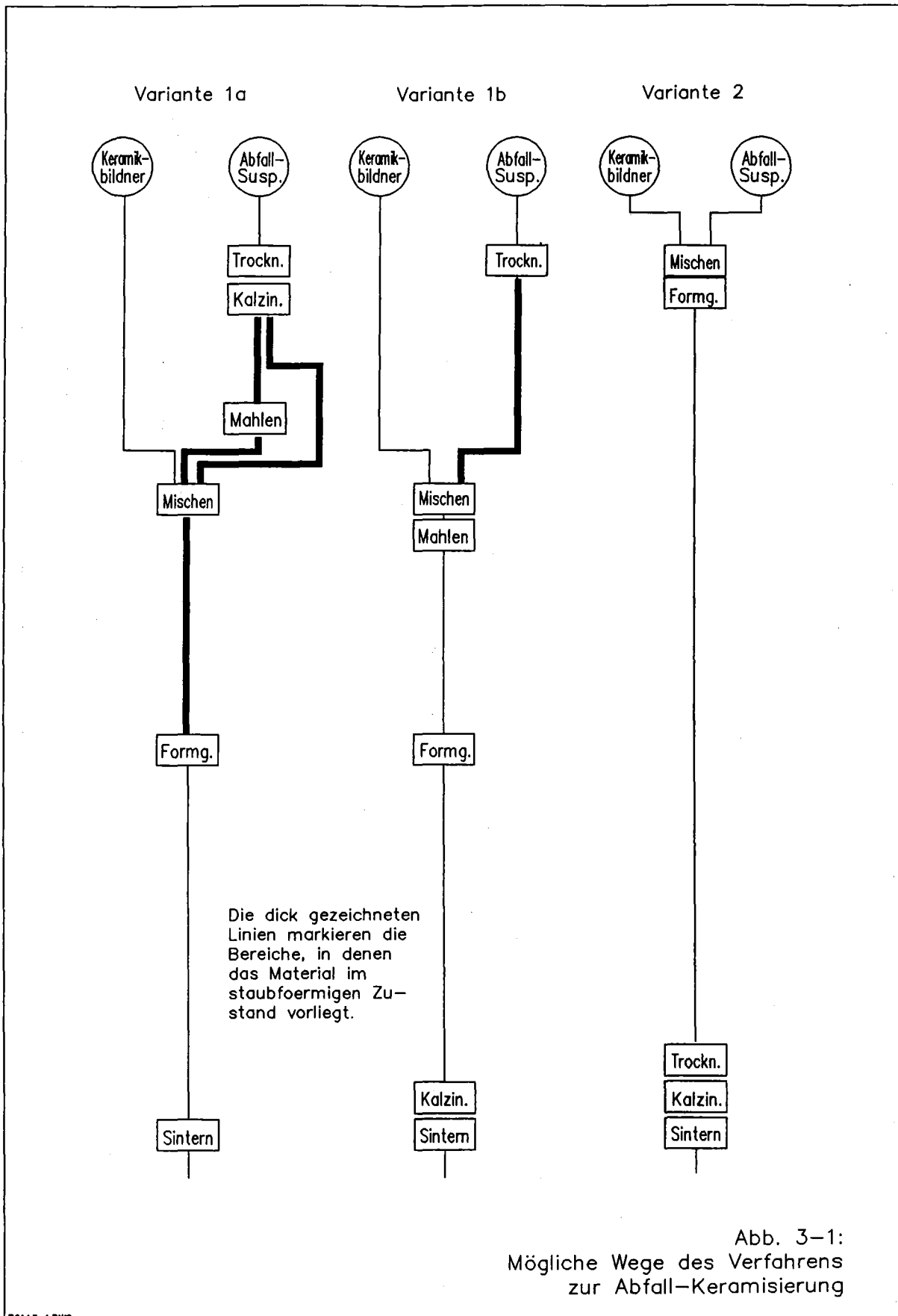
Verschleiß- klasse	Werkstoff und Position der Knetscheibe								
	V + / I			V + / II			Hartmetall/II.		
	Anzahl d. Versuche	Versuchsdauer		Anzahl d. Versuche	Versuchsdauer		Anzahl d. Versuche	Versuchsdauer	
		t/h	t _p /t		t/h	t _p /t		t/h	t _p /t
0 - 1	-	-	-	5	11,55	30,6	-	-	-
1 - 2	1	1,92	49,0	6	13,16	34,8	2	4,0	40,7
2 - 3	-	-	-	4	7,25	19,2	1	4,0	40,7
3 - 4	-	-	-	4	5,83	15,4	-	-	-
> 4	3	2,0	51,0	-	-	-	1	1,83	18,6
Σ	4	3,92	100,0	19	37,79	100,0	4	9,83	100,0

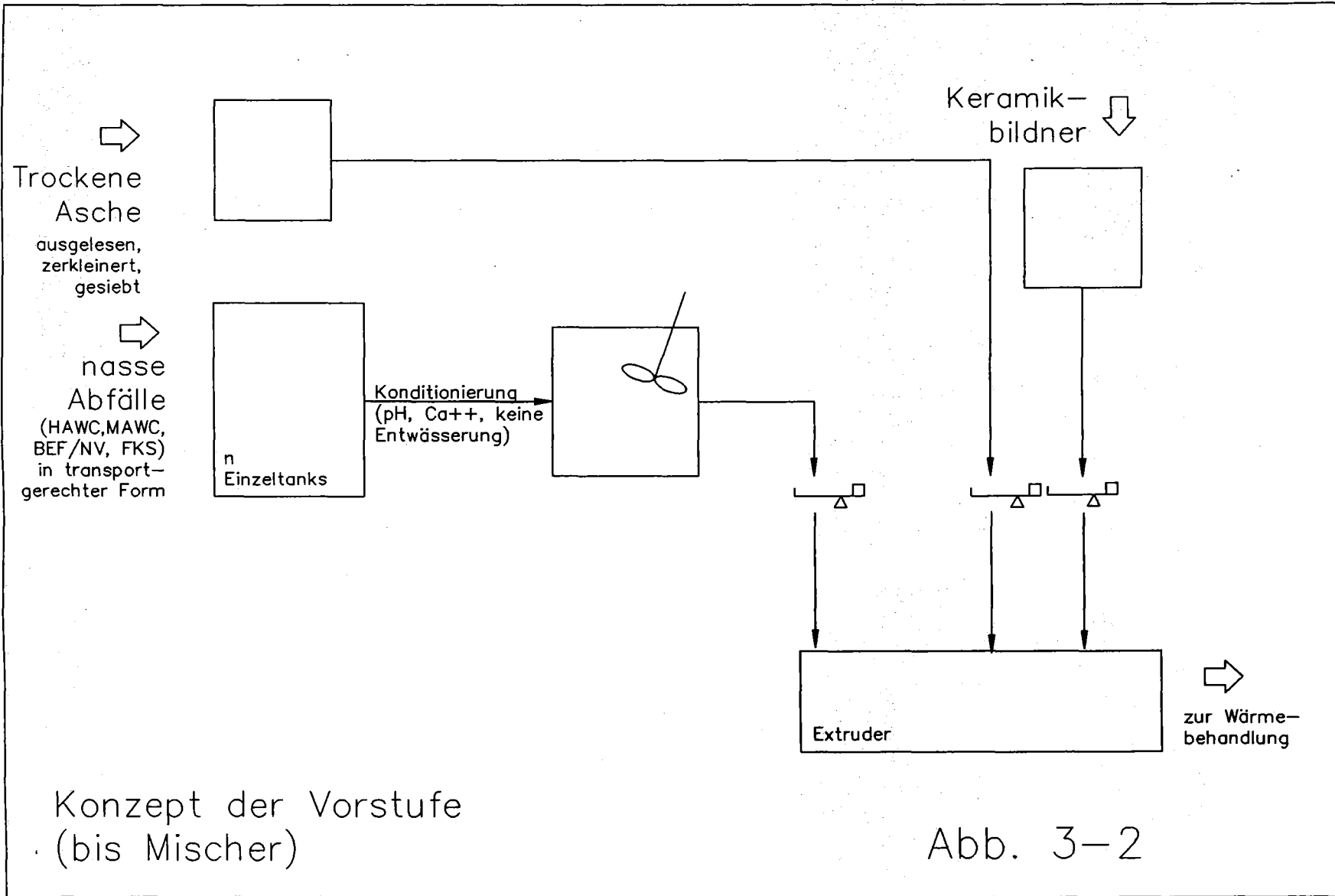
b) Mittelwerte

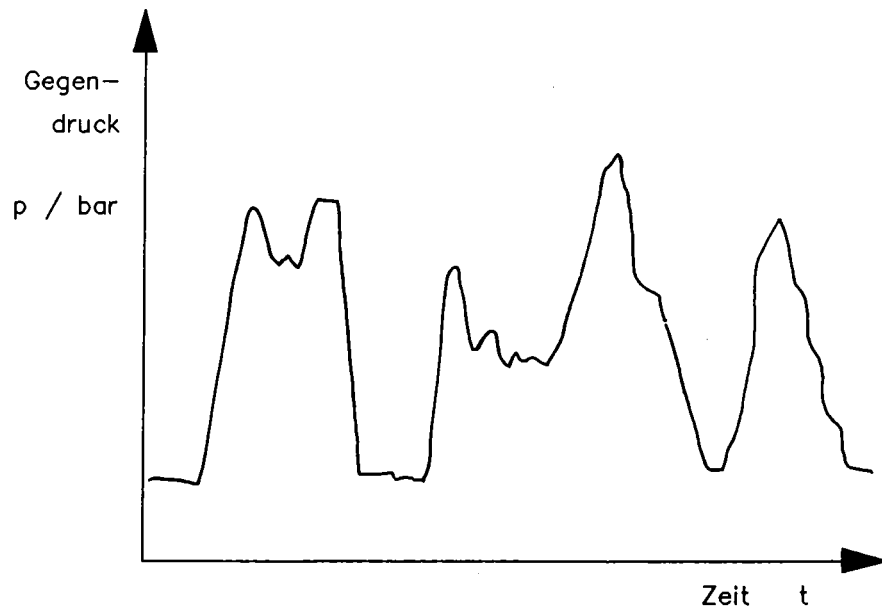
Material und Meßposition	µm/h
	Hartmetall (II)
V + (I)	4,31
V + (II)	1,77

c) Einfluß von Fließverbesserern

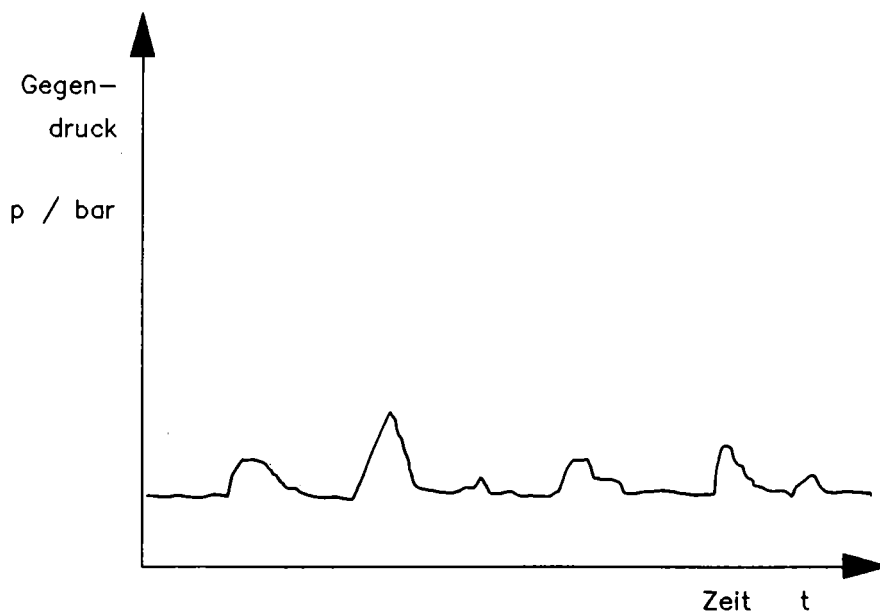
Art des Fließver- besserers	Versuchsnummern	Mittl. Verschleiß S/µm/h
Wasser ohne Zusatz	14, 17, 20, 22, 23	1,4 ± 0,7
Zusoplast PS-1	19, 21; 24, 25	3,3 ± 0,6
Zusoplast 126/3	5, 10, 11, 12	1,6 ± 0,8
Zusoplast 91/11	2, 4	0,8







Abfallsuspension mit Trockener Asche



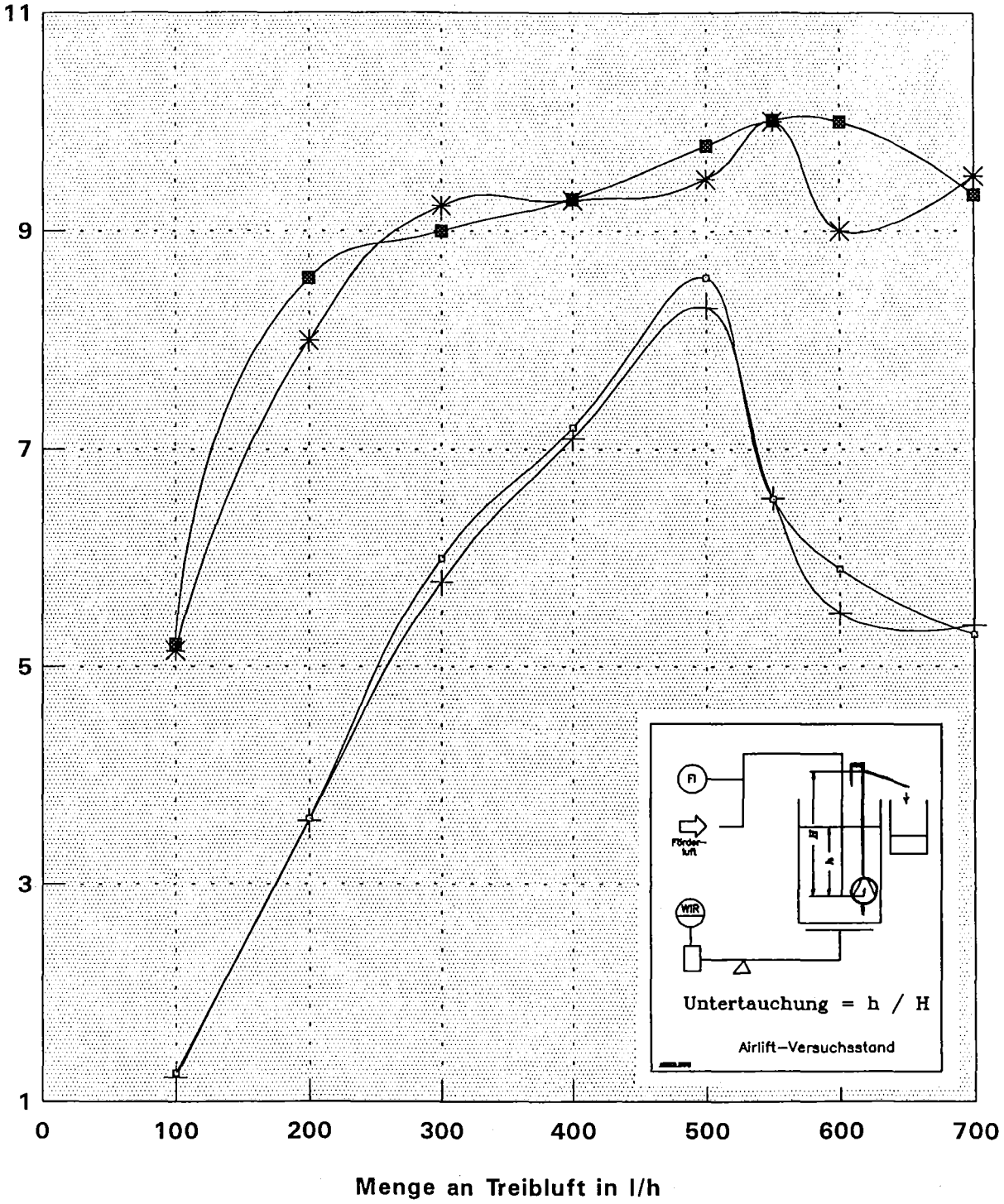
Abfallsuspension ohne Trockene Asche

Fließfähigkeit von Abfallsuspension mit und ohne Trockene Asche. Schematisch dargestellt ist der Druck, der sich aufbaut, wenn das Material durch eine einfache Kapillare gedrückt wird.

Abb. 3-3

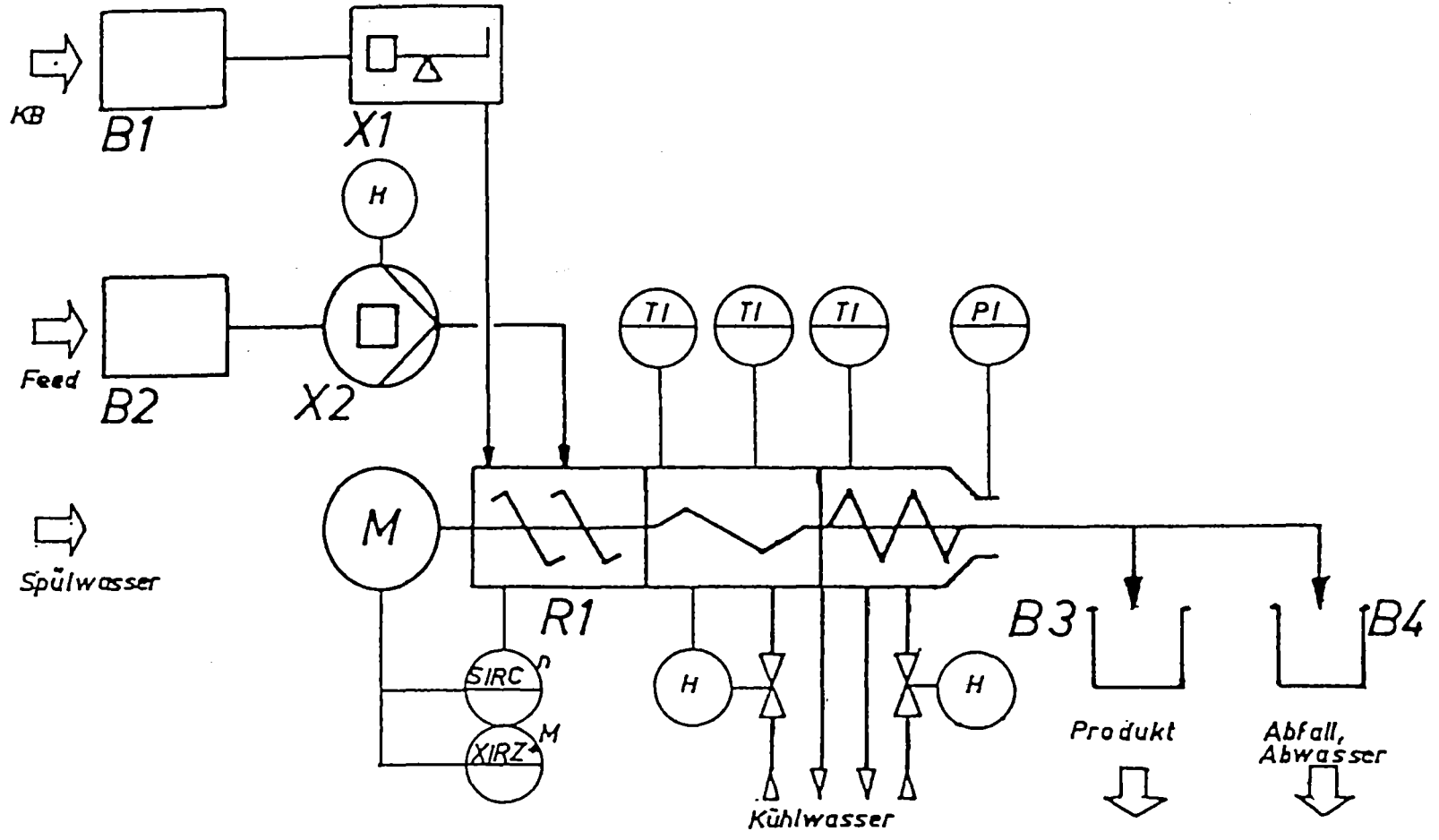
Airlift-Foerderkurven Untertauchung: 75 %

gefoerderte Fluessigkeit in l/h



□ Feed 83%Wasser + Feed 83%Wasser * Wasser ■ Wasser

Abb. 4-1



Bezeichnung	B 1	B 2	X 1	X 2	R 1	B 3	B 4
Benennung	Pulver-behälter	Feed-vorlage	Dosier-waage	Exzenter-Schn.Pumpe	Doppelwellen-extruder	Produkt-behälter	Abfall-behälter
Techn. Daten	Inhalt: 15 kg	Inhalt: ca 15 l, Agitat. durch Pulsator	1-10 kg/h	ca 0,2-4 l/h	D=28, L=720mm heiz-u.kühlbar C-Stahl, nitriergehärtet	-	-

Teststand mit dem kleinen Extruder (D=28 mm)

Abb. 4-2

Verlauf des Wassergehaltes über die Länge des Extruders (schematisch)

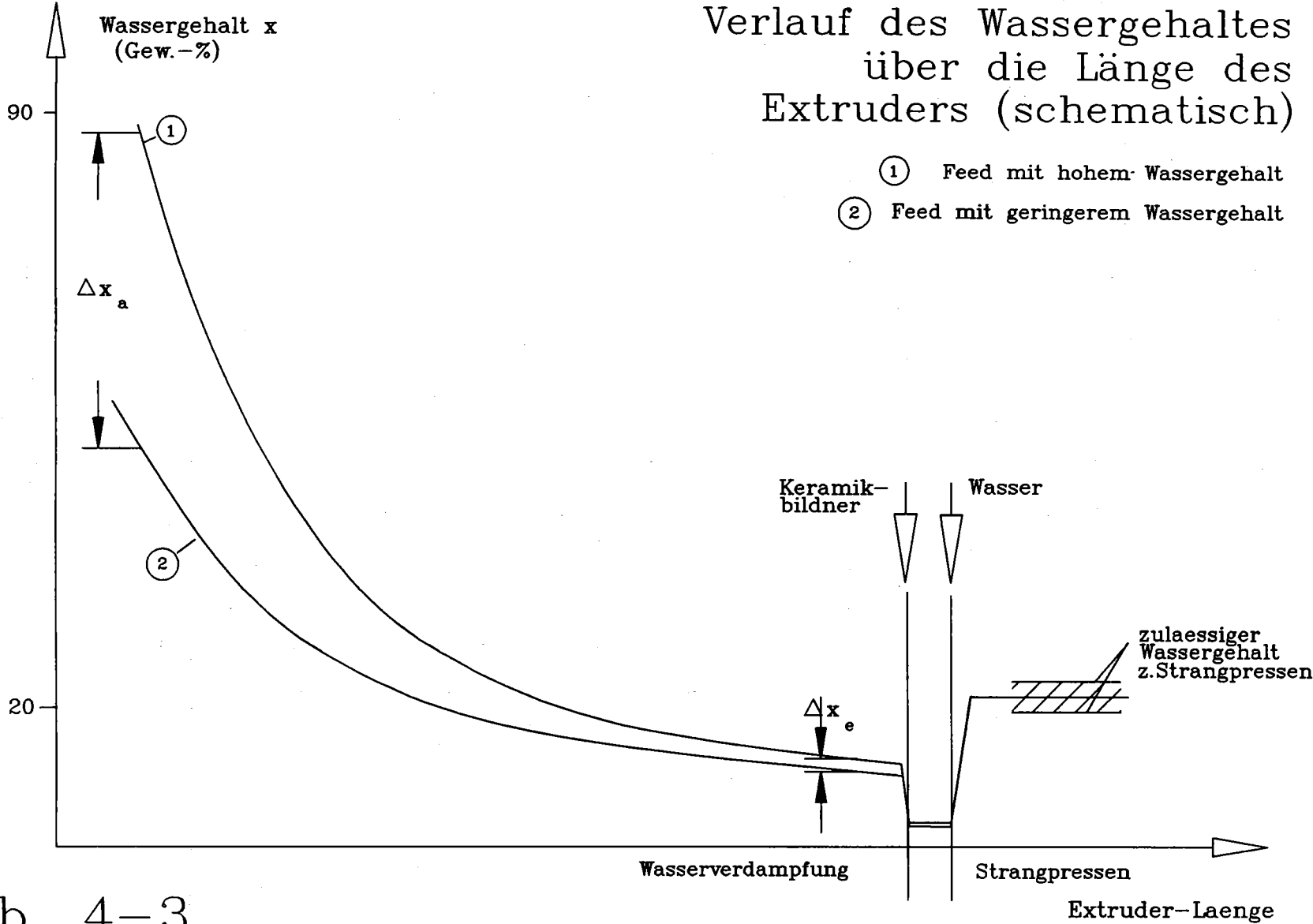
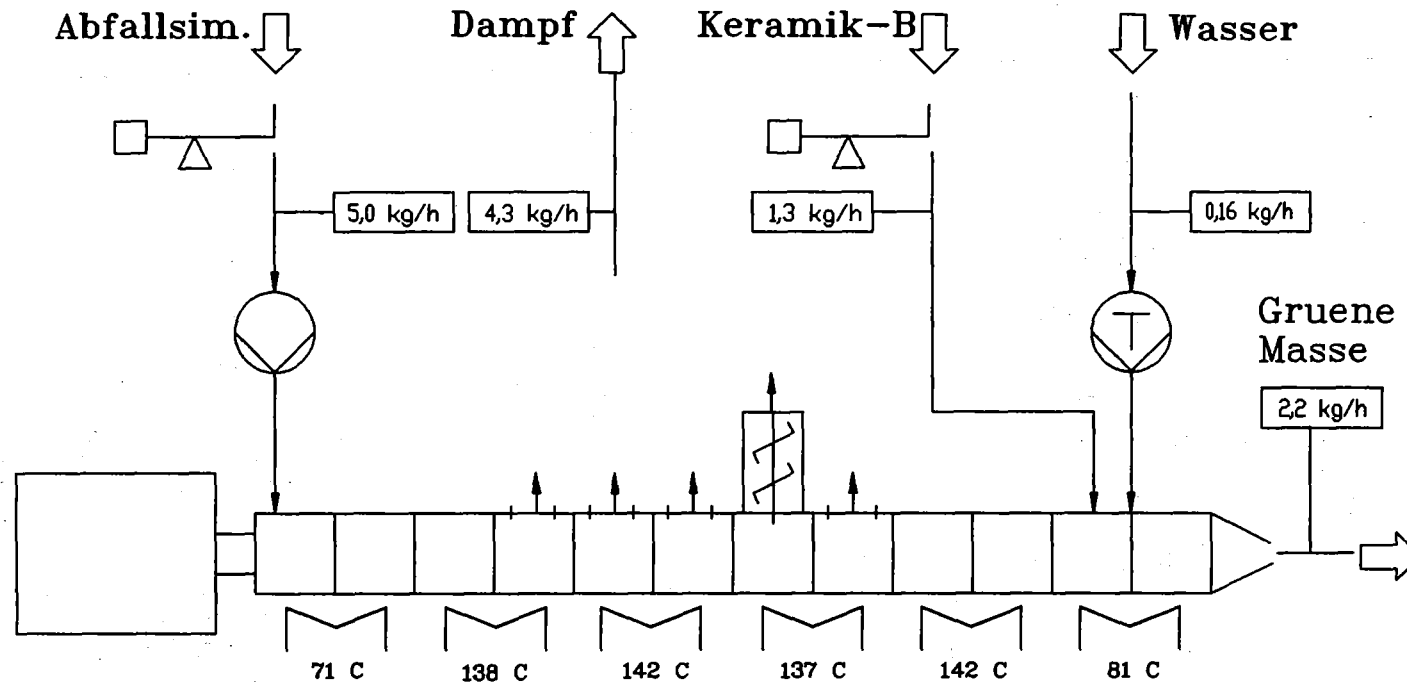
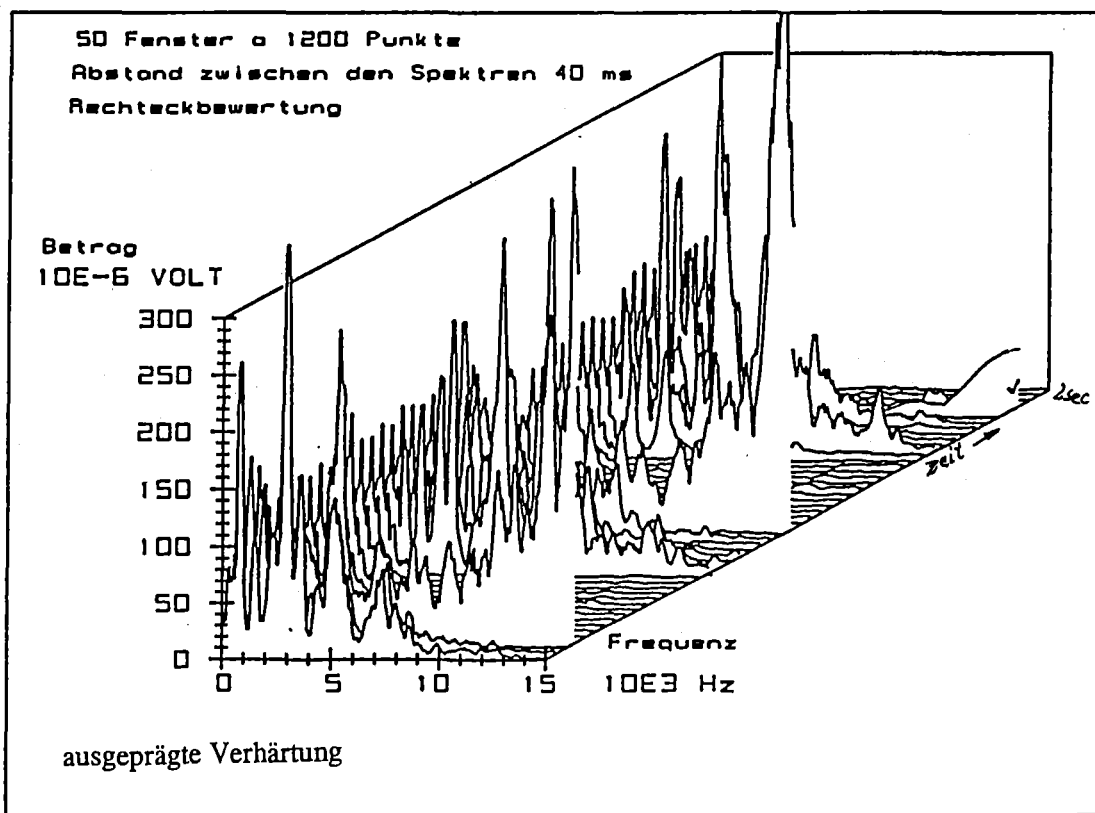
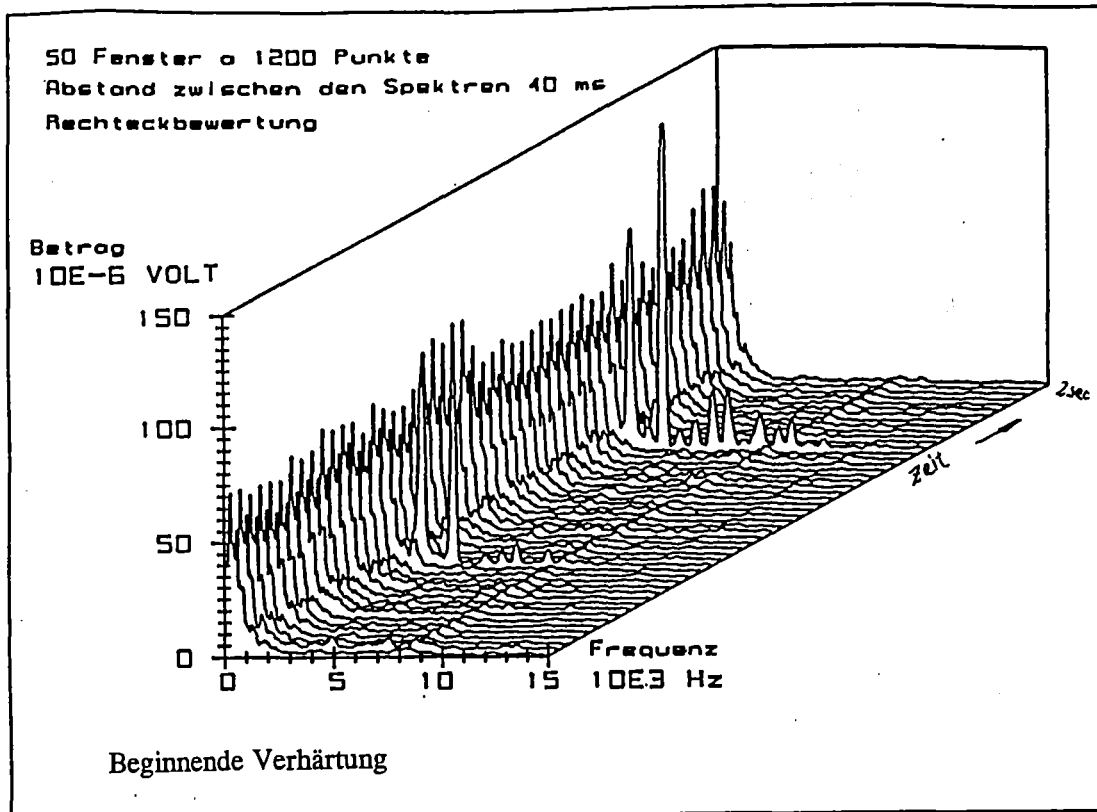


Abb. 4-3



Schaltbild:
 Wasserentfernung im Extruder
 und
 Einstellung von Strangpresskonsistenz
 durch Rueckbefeuchtung

Abb. 4-4



Frequenzspektren aus dem Laufgeräusch des Extruders bei einsetzender Verhärtung des Materials, (off line hergestellt durch schnelle Fouriertransformation)

Abb. 4-5

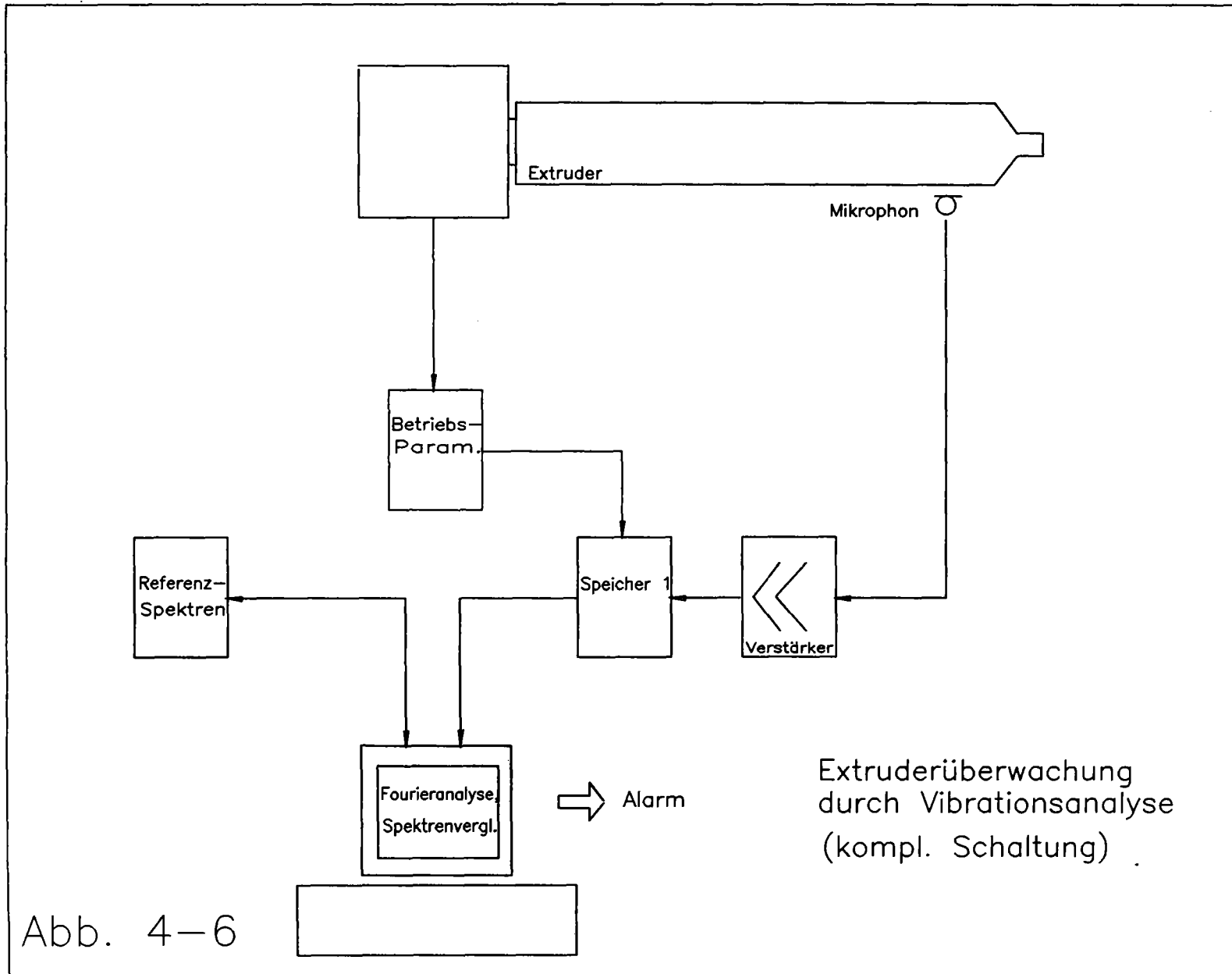


Abb. 4-6