

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 032 686**
B1

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.01.85

⑤

Int. Cl.³: **G 21 F 9/34**

②

Anmeldenummer: **81100115.5**

②

Anmeldetag: **09.01.81**

⑤

Verfahren zum Endkonditionieren fester radioaktiver, insbesondere Kernbrennstoff enthaltender, organischer Abfälle.

③

Priorität: **17.01.80 DE 3001629**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.81 Patentblatt 81/30

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.85 Patentblatt 85/1

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑥

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 290 745
US - A - 3 012 385

⑦

Patentinhaber: **ALKEM GMBH, Postfach 110069,
D-6450 Hanau 11 (DE)**

⑦

Erfinder: **Ledebrink, Friedrich-Wilhelm, Dr.,
Dörnigheimer Weg 32, D-6457 Maintal 2 (DE)**

⑦

Vertreter: **Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al, Postfach 22 01 76,
D-8000 München 22 (DE)**

EP 0 032 686 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Endkonditionieren fester, voluminöser, weitgehend formbeständiger radioaktiver, insbesondere Kernbrennstoff enthaltender, organischer Abfälle wie Gummihandschuhe, Folien, Flaschen und Schläuche aus Kunststoff, Wischtücher aus Zellstoff bzw. Synthetics, Bauteile aus Holz oder Naturfasern, unter Bildung eines aushärtbaren Gemisches aus dem zerkleinerten Abfall, einem anorganischen Bindemittel und Wasser.

Ein derartiges Verfahren ist aus der US-PS 3 012 385 bekannt. Nach dieser Patentschrift werden feste voluminöse radioaktive, weitgehend formbeständige organische Abfälle wie Papier, Handschuhe, Gummi oder Kleidung in einem Mischer, z. B. Zementmischer, zerkleinert und gleichzeitig in einem Gemisch aus Ton und einer Flüssigkeit wie Wasser, Öl oder eine endzulagernde radioaktive Flüssigkeit unter Bildung eines aushärtenden Konglomerats verrührt.

Im Gegensatz zu den meisten festen radioaktiven Abfällen, die üblicherweise beim Umgang mit radioaktiven Stoffen auf dem Gebiet der Kernforschung und Medizin anfallen, können bei der Herstellung von Kernreaktorbrennelementen entstehende organische Abfälle unter anderem langlebige radiotoxische Nuklide, wie z. B. Plutonium 239 mit einer Halbwertszeit von 24 390 Jahren enthalten. Bei der Unterbringung solcher organischer Abfälle in einem Endlager muß daher sichergestellt sein, daß während der langen Abklingzeit ein Austritt der Radionuklide in die Biosphäre ausgeschlossen ist.

Nach langjährigen Untersuchungen und Erprobungen zur sicheren Beseitigung und Endlagerung hat sich für schwach radioaktive Abfälle, zu denen auch die α -Strahler enthaltenden Abfälle aus kernbrennstoffverarbeitenden Betrieben zählen, die Einbettung in Zement und anschließende Lagerung in geeigneten Steinsalzformationen des tieferen geologischen Untergrundes als besonders geeignet herausgestellt. Für diese Art der Endlagerung müssen seitens des Abfalles und des einzulagernden Zementblockes, dem Endgebäude, eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein.

Es dürfen nur formbeständige, nicht faul- oder gärfähige Abfälle mit fest haftender Aktivität, die allseits mit Bindemitteln umhüllt homogen und hohlraumfrei im Abfallbehälter, z. B. einem 200-l-Faß, vergossen werden können, verwendet werden. Diese Abfälle können ursprünglich wasserhaltige Abfälle, Aschen, Pulver und Granulate (Ionenaustauscher) sein, die durch homogene Vermischung mit einem Zementbrei nach der Aushärtung ein festes Endprodukt ergeben.

Um eine Freisetzung von Radionukliden auch bei unwahrscheinlichen Ereignissen im Endlager ausschließen zu können, werden Mindestforderungen an die Druckfestigkeit und Auslaugebeständigkeit der Endgebäude gestellt. Diese Forderungen können durch Einhaltung einer begrenzten Abfalleinbringung in einen Zement-

block, porenfreie Verdichtung und Verwendung geeigneter Zementqualitäten erfüllt werden. Für die Auslaugebeständigkeit kernbrennstoffhaltiger Abfälle mit z. B. UO_2 , PuO_2 oder ThO_2 als Radionuklide kommt begünstigend hinzu, daß diese oxidischen Spaltstoffe von Natur aus eine sehr hohe Unlöslichkeit mitbringen, die eine zusätzliche Sicherheitsbarriere darstellt.

Die Beseitigung von festen, voluminösen, organischen, kernbrennstoffhaltigen aus Brennelement-Fabriken stammenden Abfällen durch Zementierung ist bisher unterblieben, weil die Einmischung der Rohabfälle in Zement ein ungelöstes Problem bedeutete. Die Rohabfälle stellen eine Mischung aus voluminösen weitgehend organischen formbeständigen Natur- und Kunststoffen dar, wie z. B. Gummihandschuhe, Kunststofffolien, -flaschen, -schläuche, Wischtücher aus Zellstoff bzw. Synthetiks, Bauteile aus Holz, Naturfasern u. a. Stofflich setzen sie sich aus 70 Gew.-% Polyvinylchlorid, 15 Gew.-% Neopren, 10 Gew.-% Zellstoff, der Rest aus verschiedenen anderen Kunststoffen zusammen. Diese Materialien sind normalerweise vermischt mit anorganischen Abfällen, z. B. Metall, Glas und Keramik.

Solche festen und voluminösen organischen Abfälle lassen sich nicht so in Zement einmischen, daß die Forderungen an den Zementblock erfüllt werden. Einerseits wickeln sich Folienmaterial und andere voluminöse Abfälle beim Einmischen in Zement um den Rührer, andererseits findet aufgrund der Dichteunterschiede zwischen den Kunststoffabfällen und dem Beton eine Entmischung vor dem Aushärten statt, es entsteht also ein recht heterogenes Endgebäude. Die Festigkeit wird zusätzlich durch große Folienflächen im Beton, die nur ein segmentweises Abbinden erlauben, herabgesetzt, so daß es im Laufe der Zeit zu Rissen im Zementblock kommen kann, worunter dessen Auslaugebeständigkeit leidet.

Weltweit werden zwar Verfahren entwickelt, diese Abfälle durch Verbrennen in ihrem Volumen zu verringern, und die zurückbleibenden Aschen zu zementieren. Diese Verfahren können jedoch nur dann erfolgreich eingesetzt werden, wenn der Abfall einen geringeren bzw. keinen Polyvinylchlorid (PVC)-Anteil enthält. Die Verbrennung von PVC erzeugt Salzsäure, die nach ihrer Neutralisation, z. B. in Kochsalz übergeführt, als schwach aktiver Abfall in Zement eingebettet endzulagern ist. Da jedoch der Salzgehalt im Zement ebenfalls zur Wahrung der Auslaugebeständigkeit nicht hoch sein darf, ist die gewünschte Reduzierung des Endabfallvolumens für Abfälle nicht zu erreichen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, auch derartig schwierig zu handhabende feste und voluminöse organische Abfälle einfach und sicher in Zementblöcke einzubringen, die eine ausreichende Festigkeit haben, im Laufe der Zeit keine Risse bilden und eine Reduzierung des Endabfallvolumens bewirken.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren der eingangs erwähnten Art erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle zu so kleinen rieselfähigen Partikeln zerkleinert werden, daß die an den Abfallpartikeln in dem Gemisch aus Zement als anorganischem Bindemittel und Wasser angreifenden Adhäsionskräfte die Auftriebskräfte überwiegen, daß die Abfallpartikel in das Zement-Wasser-Gemisch homogen eingemischt werden und daß schließlich das Gemisch aus Zement, Wasser und den Abfallpartikeln zu einem endlagerfähigen Betonblock ausgehärtet wird.

Günstigerweise wird in das Zement-Wasser-Gemisch zusätzlich zu den Abfallpartikeln nicht zerkleinerbarer anorganischer Abfall vorzugsweise aus Metall, Glas und Keramik hohlraumfrei eingegeben.

Rohabfälle können durch Sortieren vom anorganischen Abfall befreit und die verbleibenden voluminösen und formbeständigen organischen Abfälle können in einer Zerkleinerungsanlage zermahlen werden, z. B. auf Korngrößen kleiner 5 mm. Der zermahlene, sehr gut mit dem Zementbrei vermischbare Abfall wird homogen eingerührt und anschließend in ein Abfallfaß eingefüllt. Danach wird durch Rütteln bei Vakuumunterstützung das Porenvolumen im Zementblock reduziert und damit gleichzeitig die Druckfestigkeit erhöht.

Nach dem Aushärten ist dieser Abfall form- und auslaugbeständig und zur Endlagerung geeignet.

Es ist dabei zweckmäßig, vor der Verarbeitung die Rohabfälle durch Sortieren vom anorganischen Abfall zu befreien und diesen nach der Einmischung der organischen Rohabfälle in den Zementbrei nachträglich dort einzubringen.

Nach dem Aushärten ist der Abfall form- und auslaugbeständig und zur Endlagerung geeignet.

Zwei Ausführungsbeispiele dienen nachstehend zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Ausführungsbeispiel 1

Der aus den Handschuhkästen einer Fertigungsanlage für Pu-haltige Brennelemente stammende Rohabfall mit einem mittleren Pu-Gehalt von etwa 0,1 g/dm³ wird zur Vorbereitung einer sich anschließenden Zerkleinerung zunächst durch Sortierung von nicht zerkleinerbaren anorganischen Beimengungen (Schrotte, Glas u. a.) getrennt. In einem 2-stufigen Mahlverfahren, bestehend aus einer Schneid- und Prallteller-mühle, wird der Rohabfall auf eine mittlere Korngröße von etwa 0,2 mm zerkleinert. Dadurch verdichtet sich der Rohabfall von ca. 0,2 kg/dm³ auf 0,45 kg/dm³, sein Pu-Anteil steigt um den Faktor 2,5 auf 0,25 g/dm³. Die mittlere absolute Dichte der Kunststoffe im Rohabfall beträgt, bedingt durch den hohen PVC-Gehalt, etwa 1,28 kg/dm³.

60 dm³ dieses rieselfähigen zermahlenden Rohabfalles (27 kg) werden mit 65 dm³ Zement der

Dichte 3,2 kg/dm³ und 70 dm³ schwach-kontaminierten Abfalllösungen innig mit einem Rührer vermengt und anschließend in ein 200-l-Rollreif-faß eingefüllt.

Vor dem Aushärten wird das Faß auf einen Rütteltisch gestellt und das Zement-Abfall-Gemisch weitgehend porenfrei verdichtet.

Nach 24 Stunden ist der Beton ausgehärtet. Die charakteristischen Daten dieses Endabfallgebundes sind:

Massenverhältnis Wasser/Zement:	0,3
Abfall/Zement:	0,13
Gesamtvolumen:	170 dm ³
Gesamtgewicht:	307 kg
Pu-Inventar:	15 g
α -Aktivität:	~5 Ci
Dichte des Endabfalles:	1,8 kg/dm ³

Dieses 200-l-Faß muß aufgrund der in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Richtlinien zur Endlagerung zusätzlich in eine Betonabschirmung, die das Faß allseitig umhüllt, eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel 2

In einer Schneidmühle wird der organische, vorsortierte Rohabfall bis auf ca. 2 mm Korngröße zerkleinert. 40 kg des Abfalles (89 dm³) mit 10 g Pu, entsprechend 3,4 Ci α -Aktivität, werden mit 90 kg Wasser und 200 kg Zement in einem Intensivmischer innerhalb einer alphasdichten Betonierzelle vermischt. Im Zellenboden befindet sich zum Ausschleusen eine rohrförmige Öffnung mit ca. 50 cm Durchmesser, die von außen von einem sehr langen »endlosen« Schlauch, dessen unteres Ende verschweißt ist, alphasdicht umschlossen ist. Zur Ausbringung der Abfall/Zement-Mischung wird ein 200-l-Faß unter die rohrförmige Austrittsöffnung der Zelle gestellt und der endlose Schlauch, der einem Sack gleicht, in das Faß nach der Art einer Faßinnen-auskleidung eingeschoben. Zur Beseitigung alphasdicht kontaminierter anorganischer Abfälle werden ca. 30 kg metallische bzw. keramische Schrotteile in das ausgekleidete Faß gelegt, bevor die fertige Zementmischung eingefüllt wird. Zum Abschluß der alphasdichten Ausschleusung wird der Kunststoffschlauch abgeschweißt und das gefüllte Faß zur Verdichtung des Betons auf einen Rütteltisch gestellt. Danach wird das Faß verschlossen in ein 400-l-Faß eingesetzt und der Zwischenraum mit Beton vergossen. Nach Aushärtung des Betons ist das Endgebilde endlagerfähig. Die charakteristischen Daten des Endgebundes sind:

Massenverhältnis Wasser/Zement	0,45
Organischer Abfall/Zement	0,2
Gesamtvolumen:	190 dm ³
Gesamtgewicht:	360 kg
Pu-Inventar:	10 g
α -Aktivität:	3,4 Ci
Anorganischer Abfallanteil:	30 kg

Diese Beispiele zeigen, daß es nunmehr auf relativ einfache Weise möglich ist, auch die hier bei der Kernbrennstabfertigung entstehenden Abfälle, insbesondere solche auch aus Handschuhboxen, wie sie bei der Handierung mit Plutoniumoxiden Verwendung finden, auf relativ einfache Weise ohne die bisher gefürchteten Auftriebserscheinungen in Zement einzubetten. Es wird dabei, falls auch noch die vorher aussortierten anorganischen Abfallbestandteile mit eingebracht werden sollen, zweckmäßig sein, letztere ebenfalls auf ein solches Maß zu zerkleinern, daß eine vollständige Einbettung und Umarmung durch den Zementbrei möglich ist.

Besonders vorteilhaft ist auch die Verwendung des leicht radioaktiven Wassers für die Zubereitung des Zementbreies, da dieses damit ebenfalls auf diese Weise endlagerfähig gemacht worden ist, ohne daß es noch speziellen Reinigungsvorgängen usw. unterzogen werden müßte.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Endkonditionieren fester, voluminöser, weitgehend formbeständiger radioaktiver, insbesondere Kernbrennstoff enthaltender, organischer Abfälle, wie Gummihandschuhe, Folien, Flaschen und Schläuche aus Kunststoff, Wischtücher aus Zellstoff bzw. Synthetics, Bauteile aus Holz oder Naturfasern, unter Bildung eines aushärtenden Gemisches aus dem zerkleinerten Abfall, einem anorganischen Bindemittel und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle zu so kleinen rieselfähigen Partikeln zerkleinert werden, daß die an den Abfallpartikeln in dem Gemisch aus Zement als anorganischem Bindemittel und Wasser angreifenden Adhäsionskräfte die Auftriebskräfte überwiegen, daß die Abfallpartikel in das Zement-Wasser-Gemisch homogen eingemischt werden und daß schließlich das Gemisch aus Zement, Wasser und den Abfallpartikeln zu einem endlagerfähigen Betonblock ausgehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in das Zement-Wasser-Gemisch zusätzlich zu den Abfallpartikeln nicht zerkleinerbarer anorganischer Abfall vorzugsweise aus Metall, Glas und Keramik hohlraumfrei eingegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zement/Wasser-Gemisch mit neutraler radioaktiver Abfalllösung gebildet wird.

Claims

1. A process for the final conditioning of solid, voluminous, radioactive, organic waste, which is largely of constant shape and in particular contains nuclear fuel, such as rubber gloves, films, bottles and tubes made of plastics, cloths made of cellulose or synthetic resins, and components

made of wood or natural fibres, whilst forming a hardening mixture which consists of the comminuted waste, an inorganic binding agent and water, characterised in that the waste is broken down into such small pourable particles that the adhesion forces acting on the waste particles in the mixture of cement as inorganic binding agent and water, outweigh the lifting forces; that the waste particles are homogeneously mixed into the cement-water mixture; and that the mixture of cement, water and the waste particles is finally hardened to form a concrete block which is capable of being finally disposed of.

2. A process as claimed in claim 1, characterised in that, in addition to the waste particles, inorganic waste which cannot be comminuted, preferably made of metal, glass and ceramic, is inserted into the cement-water mixture in cavity-free manner.

3. A process as claimed in claim 1, characterised in that the cement/water mixture is formed using a neutral radioactive waste solution.

Revendications

1. Procédé de conditionnement définitif de déchets organiques radioactifs, solides, volumineux et conservant, dans une grande mesure, leurs dimensions, contenant notamment une matière combustible nucléaire, comme des gants de caoutchouc, des feuilles, des flacons et des conduits souples en matière plastique, des torchons en cellulose ou en matière synthétique, des éléments de construction en bois, ou des fibres naturelles, en formant un mélange durcissant constitué du déchet fragmenté d'un liant minéral et d'eau, caractérisé en ce qu'il consiste à fragmenter les déchets en des particules aptes à s'écouler et si petites que les forces adhérentes s'appliquant sur les particules de déchets dans le mélange de ciment servant de liant minéral et d'eau, surmontent les poussées d'Archimède, à mélanger de manière homogène les particules de déchets au mélange de ciment et d'eau, et enfin à faire durcir le mélange de ciment, d'eau et des particules de déchets en un bloc de béton susceptible d'être stocké définitivement.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire, sans laisser de vide, dans le mélange de ciment et d'eau, en plus des particules de déchets, un déchet minéral qui ne peut pas être fragmenté, de préférence en métal, en verre et en céramique.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à former le mélange de ciment et d'eau avec un déchet liquide radioactivement neutre.