

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84114497.5

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 21 F 9/16**

22 Anmeldetag: 29.11.84

30 Priorität: 01.12.83 DE 3343422

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.10.85 Patentblatt 85/40

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
Postfach 1913  
D-5170 Jülich(DE)

71 Anmelder: KRAFTWERK UNION  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Wiesenstrasse 35  
D-4330 Mülheim (Ruhr)(DE)

72 Erfinder: Mallek, Heinz  
Bachdresch 15  
D-5172 Linnich-Tetz(DE)

72 Erfinder: Zange, Egon, Dr.  
Friedrich-Ebert Platz 22  
D-5160 Düren(DE)

72 Erfinder: Schlenter, Wolfgang  
Kleierde 43  
D-5166 Kreuzau(DE)

72 Erfinder: Trümper, Karl  
Bleiberg 74  
D-5160 Düren-Kufferath(DE)

72 Erfinder: Meininger, Siegfried  
Mühlköppelstrasse 30  
D-6472 Altenstadt(DE)

72 Erfinder: Bege, Dietmar  
Schwalbenweg 10  
D-8520 Erlangen(DE)

54 Verfahren zum Konditionieren kontaminierten Abfalls durch Zementieren.

57 Zum Konditionieren kontaminierten trockenen Abfalls durch Zementieren, insbesondere von Abfall, der in Form von Asche nach Verbrennung brennbaren Abfalls oder als Trockenrückstand bei der Aufarbeitung von Schlamm gewonnen worden ist, wird dem Abfall ein Zementanteil von nicht weniger als ca. 50 Gew. % des Abfallgewichtes zugegeben. Nach Vermischen des Abfalls mit dem Zement wird zum Abbinden Wasser in gering überstöchiometrischem Verhältnis hinzugefügt. Die Mischung wird unter Druck verdichtet und abgebunden. Durch diese Maßnahmen läßt sich der Anteil trockenen Abfalls im zu lagernden Gemischkörper gegenüber drucklos in Fässern zementierten Abfalls etwa verdoppeln. Auch wird eine hohe Festigkeit des abgebundenen und ausgehärteten Gemischkörpers erreicht. Insbesondere werden Druckfestigkeit, Oberflächenhärte und Abriebsfestigkeit erhöht. Die hohe Abfallkonzentration im Endprodukt verschlechtert das Auslaugverhalten nicht erheblich.

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Verfahren zum Konditionieren kontaminierten  
Abfalls durch Zementieren

---

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren  
zum Konditionieren kontaminierten Abfalls  
durch Zementieren. Es wird trockener Abfall  
zementiert, insbesondere Abfall, der als Asche  
5 nach Verbrennung brennbaren Abfalls oder als  
Trockenrückstand bei der Aufarbeitung von  
Schlamm gewonnen ist.

Es ist bekannt, schwach- bis mittelradioaktive  
10 Abfallstoffe, die brennbare Anteile enthalten,  
in Verbrennungsöfen zu veraschen und radio-  
aktive Flüssigkeiten durch Eindampfen zu kon-  
zentrieren und den erhaltenen Schlamm zu Trocken-  
rückstand zu verarbeiten. Da die Radioaktivität  
15 von schwach- bis mittelradioaktiven Abfallstoffen  
erst in längerer Zeit abklingt, ist es üblich,  
die trockenen Abfälle mit Bitumen oder Zement  
zu versetzen und sie in Metallfässer einzusetzen.  
Der Anteil des trockenen Abfalls in solchen  
20 Zementfässern beträgt etwa 25 Gew.%.

Es lassen sich nicht nur radioaktive Abfallstoffe  
durch Zementieren einschließen. Auch toxischer  
Abfall, der sich nicht weiterverarbeiten läßt  
25 und wegen seiner Löslichkeit in Wasser nicht  
unmittelbar deponierfähig ist, ist auf diese  
Weise lagerbar. Die hier verwendete Bezeichnung  
"kontaminierter Abfall" schließt solche Stoffe

und anderen damit vergleichbaren schädlichen  
Abfall, der zu lagern ist, ein.

5 Beim Zementieren kontaminierten Abfalls ist  
einerseits das Auslaugverhalten des nach Abbinden  
und Aushärten des Zements entstandenen Gemisch-  
körpers bei dessen Kontakt mit Wasser, anderer-  
seits dessen Festigkeit von entscheidender  
Bedeutung. Es wird eine möglichst geringe  
10 Auslaugrate des Gemischkörpers angestrebt,  
damit im Falle eines mit Wassereintrich verbun-  
denen Störfalls in der Lagerstätte kein im  
Gemischkörper eingeschlossener kontaminierter  
Abfall in das Wasser austreten kann. Aber  
15 auch die Festigkeit des Gemischkörpers, insbe-  
sondere dessen Druckfestigkeit und Oberflächenhärte,  
darf ein Mindestmaß nicht unterschreiten,  
um Abrieb und damit Freisetzung kontaminierten  
Abfalls in die Umgebung zu vermeiden.

20 Das Auslaugverhalten des Gemischkörpers hängt  
stark von dessen Porosität ab. Von der Porosität  
wird auch die Festigkeit des Gemischkörpers  
beeinflusst. Es ist deshalb eine möglichst  
25 hohe Materialdichte anzustreben. Auch kommt  
es darauf an, das in Lagerstätten einzubringende  
Volumen zur Ablagerung der kontaminierten  
Abfälle möglichst gering zu halten, da der  
für die Ablagerung zur Verfügung stehende  
30 Raum in natürlichem Boden, beispielsweise  
in Salzlagerstätten, nicht unbegrenzt zur  
Verfügung steht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren  
35 zum Konditionieren von trockenem kontaminierten  
Abfall zu schaffen, das eine hohe Konzentration

von Abfall im Endprodukt bei zumindest gleichem  
Auslaugverhalten ermöglicht. Zugleich soll die  
Festigkeit des abgebundenen und ausgehärteten  
Gemischkörpers, insbesondere dessen Druckfestig-  
5 keit, Oberflächenhärte und Abriebsfestigkeit  
verbessert werden.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der ein-  
gangs genannten Art durch die in Patentanspruch 1  
10 angegebenen Maßnahme gelöst. Danach wird trockenem  
Abfall Zement in einer Menge von nicht we-  
niger als ca. 50 Gew. % des Abfallgewichtes zu-  
gemischt, die trockene Abfallmenge zur Zement-  
menge verhält sich also maximal wie 2 : 1 und  
15 variiert im Bereich zwischen 1 : 1 bis 2 : 1.  
Dem Gemisch wird zum Abbinden Wasser zugegeben,  
wobei die Wassermenge unter Berücksichtigung  
der Abbindereaktion gering überstöchiometrisch  
bemessen ist. Nach Zugeben des Wassers weist  
20 das Gemisch einen etwa erdfeuchten Zustand auf,  
Das Gemisch wird dann unter Druck verdichtet.  
Beim Abbinden des Zements härtet der den Abfall  
enthaltende Gemischkörper aus. Es läßt sich nach  
diesem Verfahren in vorteilhafter Weise der An-  
25 teil trockenen Abfalls im zu lagernden Gemisch-  
körper gegenüber drucklos in Fässern einzementier-  
ten Abfalls etwa verdoppeln, ohne daß das Auslaug-  
verhalten verschlechtert ist. Es entsteht darüber  
hinaus durch das Verpressen des nur erdfeuchten,  
30 also einen nur geringen Wasserüberschuß aufweisen-  
den Zement/Abfallgemisches ein Endprodukt hoher  
Festigkeit mit geringem Oberflächenabrieb.

- Ein Vorteil des Abbindens des Abfall/Zement-Gemisches unter Druck besteht auch darin, daß unter diesen Bedingungen eine Vorsortierung des Abfalls in Abfallasche, -schlacke, -schrott entfallen kann. Unter Druck füllen die fließfähigen Anteile des Abfall/Zement-Gemisches auch enge Hohlräume aus. Das verpreßte Gemisch weist ein geringes Volumen auf.
- 10 Dem Abfall/Zement-Gemisch wird nach Patentanspruch 2 Wasser bevorzugt in einem Verhältnis Wasser : Zement im Bereich von 0,29 bis 0,35 : 1 zugemischt. Dabei ist für die untere Grenze das zum Abbinden des Zements erforderliche
- 15 stöchiometrische Wasser/Zement-Verhältnis maßgebend. Die obere Grenze wird durch die Verdichtbarkeit des Gemisches bestimmt, denn mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Porigkeit des abgebundenen Gemischkörpers zu. Der Wassergehalt ist so zu bemessen, daß unter Druck
- 20 kein freies Wasser aus dem Gemisch ausgepreßt wird. Als optimal für das Verhältnis Wasser : Zement auch bei hohen Drücken hat sich ein Verhältnis von 0,3 : 1 herausgestellt, Patentanspruch 3.
- 25 Für eine ausreichende Verdichtung des Abfall/Zement-Gemisches ist zumindest ein Druck von ca. 5 MPa entsprechend 51 kp/cm<sup>2</sup> erforderlich. Mit höherem Druck nimmt die Verdichtung des
- 30 Abfall/Zement-Gemisches unterproportional zu: bei einer Verdichtung mit einem um 8,5fach höheren Druck etwa um das 1,2-fache. Das verdichtete Gemisch wird drucklos abgebunden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

5 Als Abfall wurde in einem Verbrennungsofen angefallene trockene radioaktive Asche in vor-  
 10 liegender heterogener Struktur, also unsortiert mit Portlandzement im Gewichtsverhältnis Asche : Zement von 2 : 1 vermischt. Zum Abbinden wurde diesem Gemisch Wasser im Verhältnis Wasser :  
 15 Zement von 0,3 : 1 zugegeben. Der Gehalt an trockenem Abfall im abzubindenden Gemisch betrug also etwa 60 Gew. %. Bei bisher angewandtem drucklosen Verfahren betrug die Massenverhältnisse Abfall : Zement etwa 0,65 : 1 und Wasser : Zement  $\geq$  0,4 : 1. Das Gemisch enthielt somit  
 nur etwa 30 Gew. % trockenen Abfalls.

20 In einer Tabelle sind nachfolgend die durch Anwenden steigenden Druckes  $p$  in MPa [beziehungsweise  $\text{kp/cm}^2$ ] erzielten Dichten  $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$  nach Abbinden und Aushärtung des Gemischkörpers tabellarisch zusammengestellt.

25	$p$		$\rho$
	MPa =	$[\text{kp/cm}^2]$	$\text{g/cm}^3$
	5,0	51	1,69
30	10,0	102	1,75
	15,0	153	1,81
	20,0	204	1,87
	25,0	255	1,89
	42,4	432	2,01

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß mit einer Drucksteigerung um das 8,5fache eine Dichteänderung um etwa das 1,2fache erreichbar ist.

5           Trotz des hohen Gehaltes an trockenem Abfall im Gemischkörper waren die Korrosionserscheinungen nach 42tägigem Aufenthalt in deionisiertem Wasser nur gering und vergleichbar mit jenen von Gemischkörpern, die als Testkörper aus der gleichen Asche  
10           in drucklosem Zementierverfahren hergestellt worden waren und einen geringeren Abfallgehalt aufwiesen. Auch die Auslaugeigenschaften waren ähnlich. So wurden im Vergleich mit einem Körper aus abfallfreiem Zementstein, der durch Zugabe von  
15           Wasser zu Zement im Verhältnis von 0,28 : 1 drucklos erzeugt worden war und bei dem nach 14 Tagen 1,29 % der Gesamtmasse ausgelaugt worden waren, bei einem drucklos hergestellten Gemischkörper mit einem Abfallgehalt von ca. 30 Gew. % im gleichen Zeitraum eine Auslaugrate von 1,45 % der Gesamtmasse, bei einem unter 7 MPa verpreßten Gemischkörper mit einem Abfallgehalt von ca.  
20           60 Gew. % eine Auslaugung von 1,71 % der Gesamtmasse festgestellt.

25           Durch Verpressen des Abfall/Zement-Gemisches konnte im Vergleich mit drucklos hergestellten Gemischkörpern die Aschemasse, die in ein vorgegebenes Endvolumen einzubringen ist, um 82 %  
30           bei einem Druck von  $p = 5$  MPa und um 117 % bei einem Druck von  $p = 30$  MPa erhöht werden. Bevorzugt wird deshalb zumindest ein Druck von 7 MPa angewandt, Patentanspruch 4. Die Volumenver-

ringerung beim Übergang von der Rohasche in den gepreßten, aus Asche, Zement und Wasser bestehenden Gemischkörper war erheblich. Bei einem Druck von  $p = 25$  MPa ergab sich

5 eine Volumenreduktion um den Faktor 2,7; beim drucklosen Verfahren liegt dieser Faktor nahe 1.

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Konditionieren kontaminierten Abfalls, der insbesondere in Form von Asche nach Verbrennung brennbaren Abfalls oder als Trockenrückstand bei der Aufarbeitung von Schlamm gewonnen ist, durch Zementieren, d a -  
5 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß dem trockenen Abfall ein Zementanteil von nicht weniger als ca. 50 Gew.% des Abfallgewich-  
tes zugegeben wird, daß nach Vermischen des  
10 Abfalls mit dem Zement zum Abbinden Wasser in gering überstöchiometrischem Verhältnis zum Zement zugemischt und die Mischung unter Druck verdichtet und abgebunden wird.
  
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Wasser im Massenverhältnis Wasser : Zement im Bereich von 0,29 bis 0,35 : 1 zugemischt wird.
  
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Massenverhältnis Wasser : Zement 0,3 : 1 beträgt.
  
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zum Verdichten zumindest ein Druck von ca. 7 MPa angewandt wird.