



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

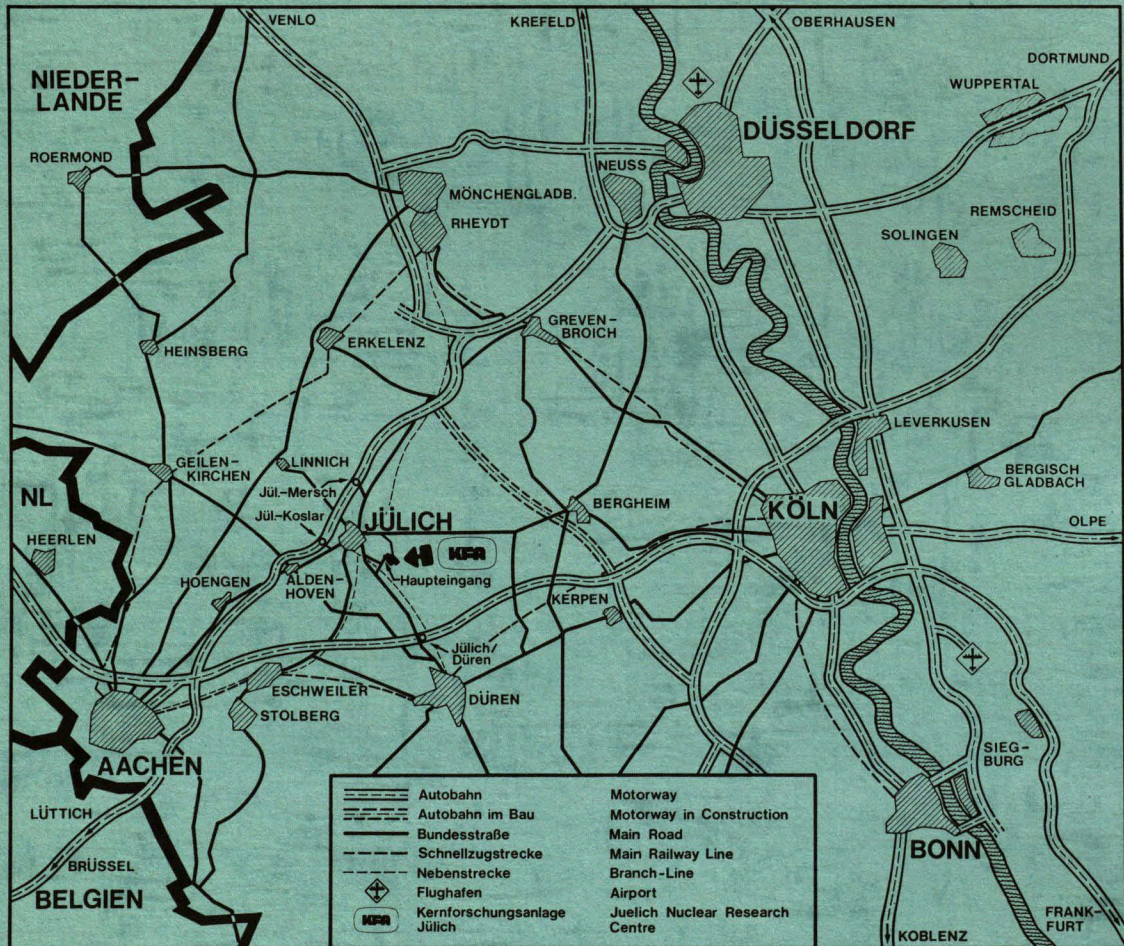
Institut für Chemische Technologie

**Das Trocknen
von HTR-Brenn- und Brutstoffpartikeln
und Erfahrungen
mit einem Bandtrockner**

von

P. Naefe, H. Ringel, E. Zimmer

Jü - 1680
September 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1680

Institut für Chemische Technologie Jül - 1680

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

**Das Trocknen
von HTR-Brenn- und Brutstoffpartikeln
und Erfahrungen
mit einem Bandrockner**

von

P. Naefe, H. Ringel, E. Zimmer

DRYING OF HTR FISSIONABLE AND FERTILE PARTICLES
AND EXPERIENCE WITH A BELT DRYER

by

P. Naefe, H. Ringel, E. Zimmer

Abstract

In the fabrication of fissionable and fertile material particles for high-temperature reactors, drying of the gel particles is a very important process step. First, the drying properties of ThO_2 - $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ and UO_2 gel particles were examined and a belt dryer for continuous drying was developed using the findings obtained. The parameters during examination of the drying properties were: Th/U ratio, content of organic accessory substances, residual concentration of ammonium nitrate, particle size, washing liquid, ageing and drying room atmosphere. The belt dryer developed, having a centre-to-centre distance of 2.5 m and a belt width of 350 mm, can be used for drying approx. 0.8 kg/h of heavy metal oxide particles. The particle residence time in the dryer is only 8 to 13 minutes.

DAS TROCKNEN VON HTR-BRENN- UND BRUTSTOFFPARTIKELN
UND ERFAHRUNGEN MIT EINEM BANDTROCKNER

von

P. Naefe, H. Ringel, E. Zimmer

Kurzfassung

Bei der Herstellung von Brenn- und Brutstoffpartikeln für den Hochtemperaturreaktor ist die Trocknung der gelartigen Grünlinge ein sehr wichtiger Verfahrensschritt. Die Trocknungseigenschaften von ThO_2 - $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ - und UO_2 -Gelpartikeln wurden zunächst untersucht und unter Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse ein Bandtrockner für die kontinuierliche Trocknung entwickelt. Die Parameter bei der Untersuchung der Trockeneigenschaften waren: Th/U-Verhältnis, Gehalt an organischen Hilfsstoffen, Restkonzentration von Ammoniumnitrat, Partikelgröße, Waschflüssigkeit, Alterung und Trockenraumatmosfera. Mit dem entwickelten Bandtrockner, der einen Achsabstand von 2,5 m und 350 mm Bandbreite hat, können etwa 0,8 kg/h Schwermetalloxidpartikeln getrocknet werden. Die Verweilzeit der Partikeln im Trockner beträgt nur 8 bis 13 min.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	DAS VERHALTEN DER SCHWERMETALLOXID- GELPARTIKELN BEIM TROCKNEN	2
2.1	Allgemeine Gesichtspunkte	2
2.2	Einfluß der Partikelart	4
2.2.1	Ammoniumnitrat-Gehalt	4
2.2.1.1	Untersuchungsmethode	5
2.2.1.2	Versuchsergebnisse	5
2.2.2	Polymer-Gehalt	7
2.2.2.1	Geringer PVA-Gehalt	8
2.2.2.2	Hoher PVA-Gehalt	9
2.2.3	Schwermetall-Zusammensetzung	11
2.2.4	Schwermetall-Konzentration	11
2.3	Einfluß der Vorbehandlung	12
2.3.1	Wasserentzug durch Isopropanol	12
2.3.2	Altern in wäßriger Ammoniaklösung	13
2.4	Einfluß der Trocknungsbedingungen	13
3.	APPARATEAUSWAHL FÜR DIE KONTINUIERLICHE TROCKNUNG	19
4.	AUSLEGUNG DER PILOTANLAGE	22
4.1	Konstruktiver Aufbau des Bandrockners	22

		Seite
4.2	Elektrische Ausrüstung	26
4.3	Transport der Gelkugeln zum Bandtrockner und Regelung des Partikelstroms	26
4.4	Auftragsvorrichtung	27
5.	ERPROBUNG DER BANDTROCKNUNGSANLAGE	28
5.1	Allgemeine Betriebserfahrungen	29
5.2	Trockenkapazität und Temperaturprofil des Bandtrockners	32
6.	WEITERENTWICKLUNG DES BANDTROCKNERS	33
6.1	Vergrößerung des Durchsatzes	33
6.2	Kritikalitätsaspekte	34
7.	LITERATURVERZEICHNIS	35

1. E i n l e i t u n g

Die Brennelemente von Kernreaktoren können den Brennstoff sowie den evtl. zusätzlich eingesetzten Brutstoff in Form von kleinen sphärischen keramischen Partikeln enthalten. Beim Hochtemperaturreaktor wird generell das Uran und das Thorium in dieser Art als graphit-beschichtete Uran- und Thoriumoxidkügelchen eingesetzt. Der Durchmesser der nackten Uran/Thoriumpartikeln ist dabei, je nach Schwermetallzusammensetzung, 200 bis 500 μm . Dagegen wird für den Einsatz im Leichtwasser- und Schnellbrüterreaktor daran gearbeitet, das rezyklierte Uran und Plutonium als unbeschichtete Kügelchen, in die Brennelementstäbe einzurütteln.

Diese Partikeln werden heute ausnahmslos durch naßchemische Verfahren hergestellt. Dabei ist die Ausgangslösung eine wäßrige Lösung von Uran-, Plutonium- bzw. Thoriumnitrat. Die Lösung wird nach spezieller Präparation mittels Düsen in Tropfen zerteilt, welche dann durch chemische Reaktion zu Gelpartikeln verfestigt werden. Diese Gelpartikeln werden gewaschen, getrocknet und anschließend bei hoher Temperatur zu den keramischen Partikeln gesintert.

Bei der Refabrikation können die zu verarbeitenden Schwermetalle stark radioaktiv sein und müssen deshalb in einer fernbedienbaren Anlage gehandhabt werden. Auf einfache und sehr zuverlässige Verfahrensschritte muß dann besonders hoher Wert gelegt werden. In der Regel bedeutet dies auch, daß ein kontinuierlicher Verfahrensablauf sehr vorteilhaft ist. Aus diesem Grunde wurde für die Trocknung der Gelpartikeln ein spezieller kontinuierlicher Trockenprozeß entwickelt. Als Apparat wird hierfür ein Bandtrockner verwendet, der den speziellen Bedingungen, die beim Handhaben der Gelpartikeln gegeben sind, angepaßt werden mußte. Beginnend mit dem ersten Einsatz eines kleinen Bandtrockners beim KFA-Fällungsverfahren [1] wurde diese Trocknungstechnik zur technischen Reife geführt.

2. Das Verhalten der Schwermetalloxid - Gelpartikeln beim Trocknen

2.1 Allgemeine Gesichtspunkte

Gelpartikeln, die nach einem naßchemischen Verfahren hergestellt wurden, bestehen im günstigsten Fall wie beim EGT- und EGU-Verfahren* [2], neben unbedeutenden Restspuren von NH_4NO_3 , nur aus der reinen Schwermetalloxid-Gelmatrix, die noch eine große Menge Wasser enthält. Der größte Teil dieses Wassers ist nicht gebunden, während der kleinere Teil unterschiedlich stark gebunden ist und erst bei erhöhter Temperatur ($> 100^\circ\text{C}$) aus den Gelpartikeln ausgetrieben werden kann. Bei anderen Partikel-Herstellungsverfahren [3,4] enthalten die Gelpartikeln noch geringe Reste oder auch wesentliche Anteile von verschiedenen Chemikalien, welche bei der Partikelherstellung als Hilfsstoffe enthalten sind oder auch bei der Gelierungsreaktion entstehen.

Die Gelpartikeln werden - unabhängig vom Herstellungsverfahren - durch eine Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 150 bis 350°C in feste oxidische Schwermetallkerne überführt, die nur noch einige Gewichtsprozent Wasser enthalten.

Der Übergang von dem weichen Gel in die harte und spröde Struktur der getrockneten Kerne erfolgt unter einer großen Volumenschrumpfung. Gesinterte ThO_2 -Kerne aus 1 M ThO_2 -Sol haben z. B. nur den 38. Teil des Volumens der Ausgangs-Gelpartikeln. Ungefähr 90 % dieser gesamten Volumenschrumpfung erfolgt während der Trocknung; die restliche Schrumpfung tritt während des Aufheizens zum Sintern ein. Durch diesen Vorgang entstehen innere Spannungen in den Partikeln, die zum Partikelbruch führen können. Das Trocknen der Gelpartikeln stellt daher neben dem verfahrenstechnischen Problem der Auswahl eines geeigneten Trock-

*EGT = Externe Gelierung von Thorium
EGU = Externe Gelierung von Uran

ners, auch ein werkstoffkundliches Problem dar. Die Trocknung und/oder Kalzination von ähnlichen Gelpartikeln wurde zwar verschiedentlich untersucht [5], eine grundlegende Arbeit fehlt jedoch.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen hatten das Ziel, eine möglichst einfache und schnelle Trockenmethode zu entwickeln und haben daher ebenfalls zum Teil nur qualitativen Charakter. Die Untersuchungen zum Trocknen der Partikeln gestalteten sich vor allem dadurch problematisch, weil keine Charakterisierungsmethode gefunden werden konnte, die den Zustand einer trocknenden oder getrockneten Partikel hinreichend bestimmt. Vorteilhaft wäre z. B. eine Messung der Spannungen in einzelnen Partikeln, die jedoch nicht durchgeführt werden konnte. Die röntgendiffraktometrische Kristallitgrößen-Bestimmung führte zu keiner klaren Aussage; auch erscheint die Messung im interessierenden Bereich von 40 \AA zu ungenau zu sein. Der Anteil der gebrochenen Partikeln als einfachste "Meßgröße" wurde am häufigsten verwendet. Diese Aussage ist nur statistischer Natur und gibt nichts über den Zustand einer unebrochenen Partikel wieder.

Grundsätzlich kann ein schadfreies Trocknen der Schwermetall-Gelpartikeln durch eine entsprechende Vorbehandlung der Partikeln und/oder durch einen angepaßten Trocknungsvorgang erreicht werden. Daneben muß natürlich auch der Einfluß der Partikelart (Zusammensetzung, Größe) auf die Trockeneigenschaft beachtet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Trocknung der in der Tabelle 1 zusammengestellten Gelpartikelarten untersucht.

Partikelart	SM-Konzentr. in der Ausgangslösung	Hilfsstoff in der Ausgangslösung	Durchmesserbereich der gesinterten Partikeln
	[mol/l]	[g/l]	[μm]
Thorium-Oxid	0,8 - 1,0	0 - 3 g PVA/l	300 - 500
	2,0 - 3,0		300 - 600
	0,2 - 0,5	bis 40 g PVA/l	400
Thorium/Uran-Mischoxid Th/U \geq 4/1	0,8 - 1,0	0 - 3 g PVA/l	300 - 500
	2,0 - 3,0		200 - 600
	0,2 - 0,5	bis 40 g PVA/l	400
Uran-Oxid	0,5 - 1,0	10 - 25 g PVA/l	200 - 300
	1,4	0 - 4 g PVA/l	200 - 300

Tabelle 1: Übersicht über die Arten von Gelpartikeln, deren Trocknung untersucht wurde.

2.2 Einfluß der Partikelart

2.2.1 Ammoniumnitrat-Gehalt

Allen Partikel-Herstellungsvorgängen ist gemeinsam, daß bei der Gelierungsreaktion Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) gebildet wird, das zunächst gelöst in den Gelpartikeln vorhanden ist. NH_4NO_3 zersetzt sich beim Erwärmen exotherm zu Lachgas und nitrosen Gasen. Dadurch würden die Gelpartikel zerstört; das Ammoniumnitrat muß daher vor dem Partikelrocknen praktisch vollkommen ausgewaschen werden.

Bei ThO_2 Partikeln wurde daher der maximale Nitratgehalt bestimmt, der in den Partikeln nach dem Waschen sein darf, damit sie schadfrei getrocknet und gesintert werden können.

2.2.2.1 Untersuchungsmethode

Um Trocknen und Sintern schnell durchführen zu können, wurde ein Mikroskop-Heiztisch verwendet, der zudem auch die Beobachtung einzelner Partikeln während der Wärmebehandlung erlaubt.

Eine Gruppe von 8 - 16 Gelpartikeln wird dabei innerhalb von 4 min von Raumtemperatur auf 300°C aufgeheizt und dabei getrocknet. Nach dem Erkalten (ebenfalls 4 min) werden sie dann in 2 min auf 700°C gebracht. Es hat sich gezeigt, daß Bruchgefahr bei der Wärmebehandlung nur bis zu einer Temperatur von 500°C besteht.

Die Versuchsbedingungen sind dabei gut definiert, vor allem die Temperaturmessung erfolgt nahe an den Partikeln. Allerdings bedeutet diese Untersuchungsmethode eine starke Beanspruchung, welche sich erfahrungsgemäß weniger aus dem großen Temperaturgradienten sondern vielmehr aus dem mangelnden H₂O-Anteil in der Luft über den Partikeln ergibt. Die Trockenzeit ist eigentlich zu kurz. Ungünstige Ergebnisse bei diesen Versuchen schließen daher nicht aus, daß bei geeigneten Trockenbedingungen die gleichen Partikeln bruchfrei getrocknet werden könnten.

Um einen definierten NH₄NO₃-Gehalt einzustellen, wurde eine kleine Menge von ThO₂-Gelpartikeln in Wasser eingegeben, das den gewünschten Nitratgehalt hatte. Nach der Einstellung des Stoffaustauschgleichgewichts wurden einige Partikeln aus dem Wasser entnommen und mit einem Platinschälchen in den Mikroskop-Heiztisch eingegeben.

2.2.1.2 Versuchsergebnisse

In Abhängigkeit vom Nitratgehalt zeigten die Partikeln aus 1 M ThO₂-Sol das folgende Verhalten beim Trocknen im Heiztisch:

1. Partikeln aus 4 M Nitratlösung (d. h. ungewaschene Partikeln).

Die Partikeln verlieren beim Trocknen ihre Form. Schon vor einer Verfestigung zerfließen die Teilchen und verfärben sich dunkelbraun bis schwarz. Bei der weiteren Nitratzer-
setzung werden sie vollkommen zerstört.

2. Die Partikeln aus 0,2 M Nitratlösung

Die Partikeln nehmen bei 180°C eine dunkelbraune Färbung an und zerspringen anschließend bei steigender Temperatur. Es zeigt sich eine typische "Nitratrissigkeit": kreuz und quer verlaufende Risse ähnlich einer zerborstenen Sicherheitsglasscheibe.

3. Partikeln aus 0,1 M Nitratlösung

Die Partikeln zeigen eine starke gelbe Färbung beim Trocknen. Der negative Einfluß des Nitrats auf die Bruchempfindlichkeit ist noch deutlich zu erkennen.

4. Partikeln aus einer Nitratlösung $\leq 0,05$ mol/l

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist der Einfluß des Nitrats nicht mehr klar zu erkennen, 0,04 mol/l kann jedoch als die obere zulässige Grenze für den Nitratgehalt der Gelpartikeln angesehen werden. Beim Trocknen der Schale zeigt sich bei einer Nitratkonzentration von 0,05 mol/l bei manchen Partikeln an der Auflagestelle ein kleiner Bereich einer oberflächigen Nitratrissigkeit. Diese Erscheinung kann darauf zurückgeführt werden, daß durch das Verdampfen der letzte Wasserrest an der Partikel-Auflagestelle einen bezüglich dem Anfangsgehalt höheren Nitratgehalt erreicht. Der Schaden tritt manchmal erst beim oder nach dem Abkühlen der Partikeln auf.

Die Ergebnisse aus drei verschiedenen Versuchsreihen (gekennzeichnet durch die unterschiedlichen Markierungen), d. h. die Bruchrate in Abhängigkeit vom Nitratgehalt, sind in der Abb. 1 aufgetragen.

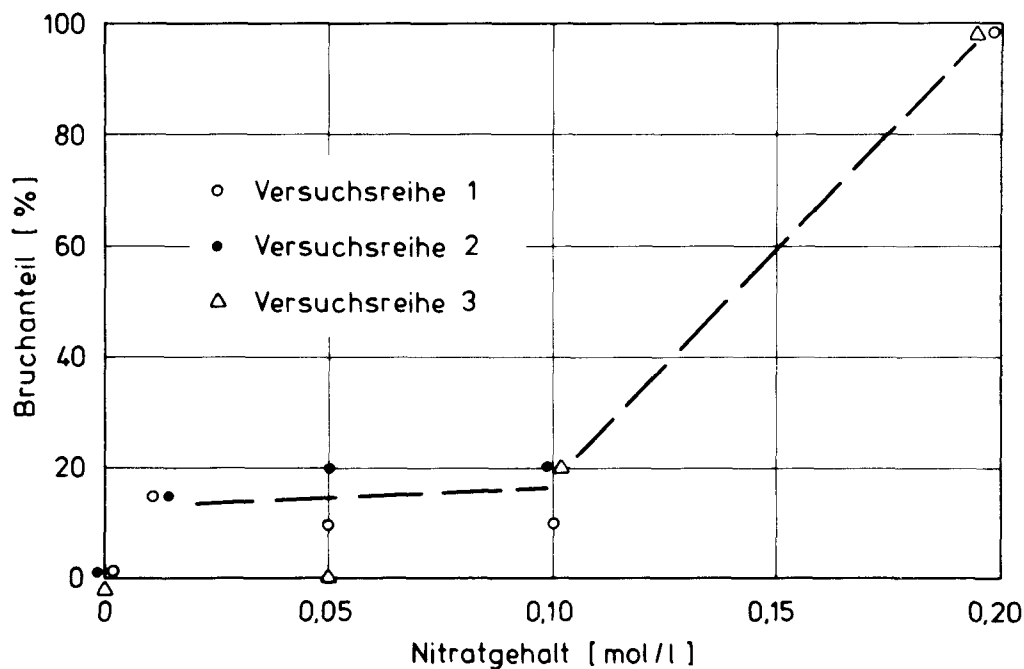


Abb. 1: Anteil der gebrochenen ThO_2 -Partikeln in Abhängigkeit von ihrem Nitratgehalt beim Trocknen der ungealterten Partikeln im Heiztisch.

2.2.2 Polymer-Gehalt

Bei einigen Versuchen wird der Gießlösung eine relativ große Menge (einige 10 g/l) eines Polymers zugemischt, wodurch die bei diesen Verfahren notwendige Stabilität des Tropfens während der Gelierungsreaktion erreicht wird. Bei anderen Verfahren wird dagegen nur eine kleine Menge eines Polymers zugegeben, damit die fixierte Gelpartikel eine erhöhte Bruchfestigkeit und vor allem eine höhere Abriebfestigkeit besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß des Polymers Polyvinylalkohol (PVA) auf die Partikel-Trockeneigenschaft ermittelt.

2.2.2.1 Geringer PVA-Gehalt

Obwohl einerseits ein hoher PVA-Gehalt (z. B. 40 g/l) große Schwierigkeiten während des Trocken- und Kalzinierschrittes erbringt [6], zeigt sich andererseits, daß PVA-freie Partikeln ebenfalls nicht die günstigsten Trockeneigenschaften haben. In der Tabelle 2 sind die Bruchraten von ungealterten ThO₂-Partikeln beim Trocknen im Trockenschrank eingetragen. Zusätzlich ist der H₂O-Gehalt nach dem Trocknen angegeben, der dann in 20 min auf eine Temperatur von 250°C geheizt wurde. Die gesamte Trockenzeit betrug 1,5 h. Ein Teil der Partikeln wurde in einem Erlenmeyerkolben, der andere Teil in einer flachen Schale in den Trockenschrank gestellt (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4). Der ermittelte Bruchanteil zeigt deutlich den positiven Einfluß der geringen PVA-Beimengung auf das Trocknen. Die ist wohl dadurch zu erklären, daß die harte, glasige Struktur der untersuchten ThO₂-Partikel durch den kleinen PVA-Anteil elastischer wird. Bei Bewertung der Ergebnisse ist zu beobachten, daß es sich um sehr schwierig zu trocknende Partikeln handelt.

PVA-Gehalt im Ausgangssol [g/l]	Wassergehalt in % nach dem Trocknen		Bruchanteil in % nach dem Sintern	
	Trockenbehälter Flasche	Schale	Trockenbehälter Flasche	Schale
0	6	8,5	55	90
1	6,5	10	0	20
2	7	8	2	10
3	5	8	0	10

Tabelle 2: Wassergehalt nach dem Trocknen und Bruchanteil nach dem Sintern von ungealterten ThO₂-Gelpartikeln in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt und den Trockenbedingungen.

2.2.2.2 Hoher PVA-Gehalt

Die Trockenbehandlung von ThO_2 Partikeln mit hohem PVA-Gehalt, z. B. 25 oder sogar 40 g PVA/l, gestaltet sich wesentlich anders. Bei solchen Partikeln muß der Zersetzung des PVA's in den Partikeln im Verfahrensablauf besonders Rechnung getragen werden: Dem eigentlichen Trocknen bei einer Temperatur von etwa 200°C muß ein weiterer Verfahrensschritt, die sog. Kalzination, nachgeschaltet werden. Dabei wird im Temperaturbereich von etwa 160°C bis 400°C das PVA zersetzt und die gasförmigen Zersetzungsprodukte aus den Partikeln ausgetrieben. Eingehende Untersuchungen dazu wurden in [6] durchgeführt. Untersuchungen mit Hilfe der DTA- und TG-Analyse zeigen anschaulich, daß Schwierigkeiten bei der Wärmebehandlung zu erwarten sind.

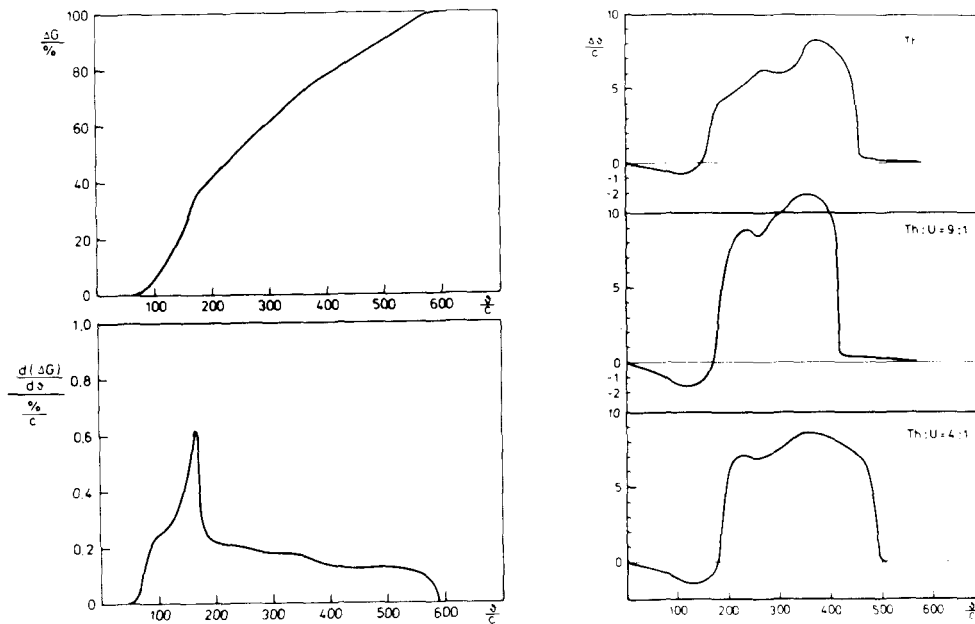


Abb. 2: TG-Diagramm für Mischoxidkerne Th : U = 4 : 1 und DTA-Kurven für verschiedene Th : U-Verhältnisse.

Die Schwermetalllösungen enthielten in allen Fällen 40 g PVA/l.

Für Th/U = 4/1 Kerne, deren Ausgangslösung 40 g PVA/l enthielt, zeigt die Abb. 2 eine DTA- und TG-Kurve. Im Temperaturbereich von 160 bis 450°C ist eine starke exotherme Reaktion zu sehen, weswegen solche Kerne einem speziellen langwierigen Kalzinationsprozeß unterworfen werden müssen. Ein Bandtrockner dürfte hierfür weniger geeignet sein.

Auch bei reinen Urankernen kann auf eine Kalzination nicht verzichtet werden, wenn der PVA-Gehalt in der Schwermetalllösung größer als 10 g/l ist. Das große exotherme Gebiet in dem DTA-Diagramm in Abb. 3 macht dies deutlich. Es handelt sich hier um eine DTA/TG-Untersuchung an Urankernen, die aus einer 0,5 M Uranlösung mit 25 g PVA/l hergestellt wurden.

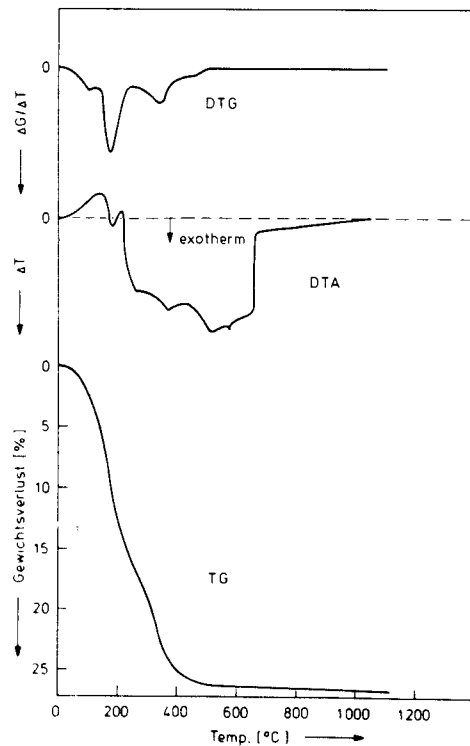


Abb. 3: TG/DTA-Diagramm von Urankernen (0,5 mol Uran/l, 25 g PVA/l)

2.2.3 Schwermetall-Zusammensetzung

Allgemein lassen sich Uranoxid-Partikeln einfacher trocknen als Thoriumoxid-Partikeln. Vermutlich sind ThO_2 -Gele empfindlicher gegen Temperaturschwankungen und mechanische Beanspruchungen. Zusätzlich kann bei einer trocknenden ThO_2 -Partikel die äußere, bereits trockene Partikelschicht eine Dampfsperre bilden und infolge dessen die Partikel durch den inneren H_2O -Dampfdruck gesprengt werden. Der gleiche Schaden kann auftreten bei einer trockenen aber noch hygroskopischer ThO_2 -Partikel durch deren H_2O -Aufnahme aus der Umgebungsluft.

Das Gefüge von Uranoxid-Partikeln besitzt dagegen mehr kristallinen Charakter und ist unempfindlicher gegen H_2O -Abgabe und -Aufnahme, ebenso wie gegen Temperaturschwankungen.

Th/U Mischoxid-Partikeln verhalten sich im allgemeinen entsprechend ihrer Zusammensetzung; d. h. je höher der Uran-Anteil in den Partikeln, desto unempfindlicher sind sie beim Trocknen.

2.2.4 Schwermetall-Konzentration

Der Schwermetall-Gehalt hat einen bestimmenden Einfluß auf die Trocknungseigenschaft der Gelpartikeln, und zwar lassen sich ganz allgemein die Partikeln um so einfacher trocknen, je höher ihr Schwermetall-Gehalt ist. Dies gilt für Thorium ebenso wie für Uranoxidpartikeln. Partikeln, deren Ausgangslösung weniger als 1 mol SM/l enthält sind empfindlich gegen Bruch aber auch hinsichtlich ihrer Formstabilität und ihrer Oberflächengüte. Wobei die Bruchempfindlichkeit vor allem bei ThO_2 -Partikeln vorhanden ist und die mangelnde Formstabilität bei Uranoxid-Partikeln. Die Oberflächengüte wird durch die Zugabe eines Tensids in der Partikelwaschlösung, z. B. 0,01 Vol-% Span 80, wesentlich verbessert.

Obwohl grundsätzlich große Partikeln bruchempfindlicher sind als kleine Partikeln, zeigte sich im hier interessierenden Durchmesserbereich von 200 bis 500 μm (Durchmesser der gesinterten

Kerne) kein nennenswerter Unterschied in der Bruchempfindlichkeit.

2.3 Einfluß der Vorbehandlung

2.3.1 Wasserentzug durch Isopropanol

Es ist bekannt, daß der Wasserentzug durch Isopropanol (oder durch eine andere mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit) zu einer wesentlich verbesserten Trockeneigenschaft der Partikeln führt, bzw. bei einigen Verfahren sogar die Voraussetzung für die bruchfreie Partikel Trocknung ist [7]. Das Waschen von Gelpartikeln mit Isopropanol, die aus 1 \underline{M} ThO₂-Sol hergestellt sind, ermöglicht die Trocknung ohne jede Bruchgefahr innerhalb von einigen Minuten. Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu sehen, daß zum einen der größte Teil des Wassers vor dem Trocknen entfernt wurde und zum anderen, daß die Partikeln während der Trocknung zunächst wesentlich weniger schrumpfen. So haben nach dem Trocknen an Luft bei 20°C Isopropanol-gewaschene Partikeln das doppelte Volumen wie Wasser-gewaschene. Durch diese Porosität bildet sich bei den mit Isopropanol gewaschenen Partikeln wahrscheinlich beim Trocknen im kritischen Temperaturbereich von 150 bis 400°C keine zu dichte Außenschale, die den Dampftransport vom Partikelinneren an die Oberfläche behindert. Neben dieser Beeinflussung der inneren Struktur der Gelpartikeln bewirkt das Waschen mit Isopropanol, daß die Partikeln keine Tendenz zeigen, beim Trocknen zu verkleben. Die Oberfläche der getrockneten Partikeln ist vielmehr ausgesprochen glatt; die Zugabe eines Tensids in das Isopropanol ist nicht erforderlich.

Das Waschen mit der brennbaren Flüssigkeit Isopropanol ist jedoch ein technisch aufwendiger Schritt (Rezyklierung), dies gilt vor allem für eine Heißzellentechnik (Explosionsgefahr). Der gesamte Prozeß für die Herstellung von SM-Partikeln sollte daher so entwickelt werden, daß ein Waschschrift mit einer organischen Flüssigkeit vermieden wird.

2.3.2 Altern in wäßriger Ammoniaklösung

Eine Alterung der Gel-Partikeln in Ammoniaklösung nach dem Gies- sen verringert die Bruchempfindlichkeit beim Trocknen, dies gilt insbesondere für Partikeln, die eine Schwermetallkonzentration von nur 1 mol/l oder weniger aufweisen.

Der Vorgang "Altern" ist stark vom pH-Wert (OH^- -Konzentration) der Lösung und von der Temperatur abhängig. Wenn eine geringe Ammoniakkonzentration vorliegt oder wenn das System durch NH_4NO_3 gepuffert wird, sind Alterungszeiten von einigen Tagen oder so- gar Wochen nötig, in einer konzentrierten, NH_4NO_3 -freien Ammoniak- lösung dagegen nur einige Stunden.

Röntgendiffraktometrische Kristallitgrößenbestimmungen zeigten keinen Einfluß der Alterung auf die Kristallitgröße. Die Kri- stallitgröße wurde in verschiedenen ThO_2 -Solen, in frischen und gealterten Gelpartikeln und auch in bei 250°C getrockneten Par- tikeln zu jeweils 30 - 35 Å bestimmt. Entsprechende Werte für die Kristallitgröße in Th/U-Solen gibt MOORE [8] an. Im Gegen- satz zur Kristallitgröße könnte evtl. die Kristallitkonzentra- tion während der Alterung zunehmen. Die Kristallitkonzentration konnte aber nicht ermittelt werden. Die Abhängigkeit des Alterungs- prozesses vom pH-Wert läßt auf jeden Fall den Schluß zu, daß es sich um eine Vervollständigung der Hydroxidfällungsreaktion han- delt.

2.4 Einfluß der Trocknungsbedingungen

Unter Trocknungsbedingungen wird hier der Temperaturzeitverlauf beim Trocknen und die Zusammensetzung der Atmosphäre im Trocken- behälter verstanden. Es hat sich gezeigt, daß vor allem der Trockenatmosphäre eine besondere Bedeutung beim Trocknen von un- gealterten Gelpartikeln zukommt. So können frisch gegossene Gel- partikeln problemlos getrocknet werden, wenn sie sich beim Trock- nen in Luft befinden, die stets einen "ausreichenden" Wasser- dampfpartialdruck hat. Bei Partikelschichtdicken von 5 - 10 cm stellen sich dann Trockenzeiten von 1,5 - 2,5 h ein.

Diese Art der Trocknung bedeutet wahrscheinlich auch eine Alterung bei erhöhter Temperatur.

Der Trockenzustand von 1 M ThO₂- und (Th,U)O₂-Partikeln wurde mit einer Thermowaage untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Gelkugeln, die in Luft mit ausreichendem H₂O-Anteil bei 250°C getrocknet wurden, höchstens einen Wassergehalt von 4 % haben (Wassergehalt bezogen auf das ThO₂-Gewicht), dagegen haben Partikeln, die in trockener Luft getrocknet wurden, einen H₂O-Gehalt von 6 % und mehr. Ausreichender H₂O-Anteil in der Trockenluft heißt in diesem Zusammenhang, daß kein Bruch beim Trocknen und Sintern der Partikeln auftritt. Die Trockendauer stellt sich unter anderem entsprechend diesem Wassergehalt der Trockenluft ein. Die Luftfeuchte wurde kontrolliert, indem die Luft vor dem Aufheizen auf Trockentemperatur ein Wasserbad entsprechender Temperatur passierte, oder indem ein Trockenbehälter verwendet wurde, der durch seine Geometrie verhinderte, daß der beim Trocknen entstehende Wasserdampf zu rasch entweichen konnte.

In Abbildung 4 sind thermogravimetrische Kurven gezeigt von zwei verschiedenen ThO₂-Partikelproben. Beide Proben wurden im Trockenschrank bei 260°C Trockentemperatur 2 h lang getrocknet.

Dieses restliche Wasser bedeutet keine Gefahr für die Partikeln, wenn sie auf die Sintertemperatur aufgeheizt werden. Bis 200°C wird kein Gewichtsverlust gemessen, das entsprechende Wasser wurde schon während des Trockenschrittes ausgeschieden. Von 200°C bis etwa 850°C tritt allmählich ohne erkennbare Entwässerungsstufen das Restwasser aus.

Partikeln, die keine ausreichende H₂O-Atmosphäre beim Trocknen hatten, ergeben eine TG-Kurve entsprechend der Kurve b) in Abbildung 4. Diese Partikeln wurden ebenfalls im Trockenschrank getrocknet, aber in einer offenen Schale mit einer Schichtdicke von 0,5 cm. Die Partikeln haben nach dem Trocknen einen höheren Wassergehalt von 6 - 10 %, obwohl sie "schärfer" getrocknet wurden.

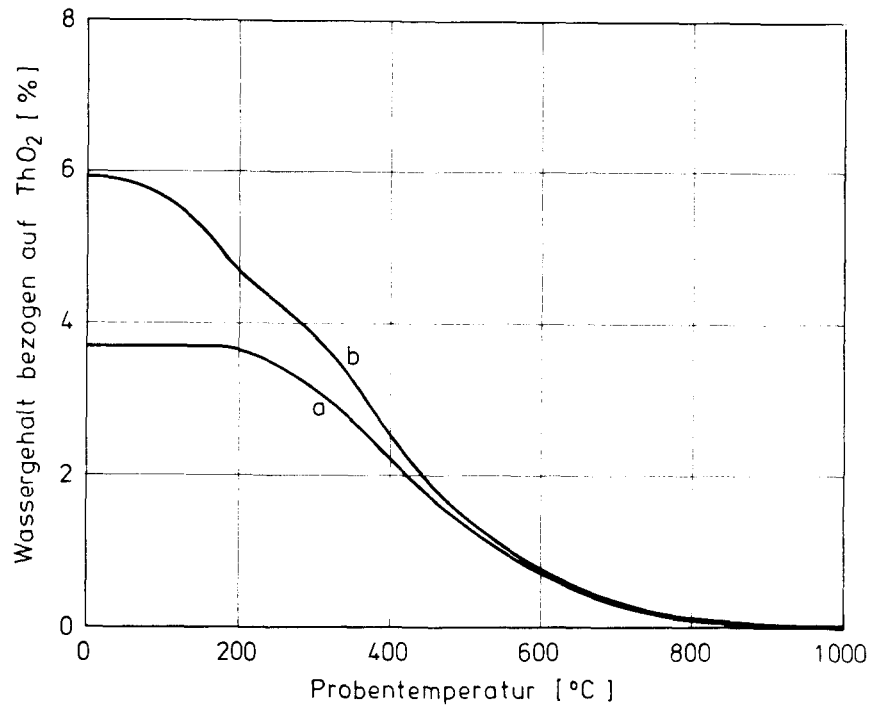


Abb. 4: TG-Kurven von getrockneten ThO₂-Partikeln, Aufheizgeschwindigkeit 10°C/min

- a) in offener Flasche getrocknet,
0 % Bruch beim Sintern,
- b) in flacher Schale getrocknet,
80 % Bruch beim Sintern.

Kurve a) in der Abbildung 4 zeigt Partikeln, die in einem Erlenmeyerkolben mit engem Hals im Trockenschrank getrocknet wurden. Der Wassergehalt nach dem Trocknen betrug 3,7 %.

Die Erklärung ist evtl. in der Ausbildung einer äußeren wasserdampf-dichten Schale zu suchen, die durch die schroffere Trocknung gebildet wird. Beim Aufheizen auf Sintertemperatur zeigen sich zwei schwach ausgebildete Entwässerungsstufen, bei denen das Wasser bevorzugt aus den Partikeln austritt, die erste im Temperaturbereich von 140 - 200°C und die zweite von 320 - 380°C.

Während des Temperaturanstiegs entstehen an diesen schlecht getrockneten Partikeln Sprünge, bevorzugt im Bereich der zweiten Entwässerungsstufe. Bei der hier untersuchten Probe war die Bruchrate etwa 80 %. Auch durch extrem langsame Aufheizgeschwindigkeiten, von z. B. $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, konnten diese Partikeln nicht vor Sprüngen bewahrt werden. Das gleiche gilt für ein Aufheizprogramm mit langen Haltepunkten bei 200°C und 300°C .

Die Wärmetönung des "Kalziniervorgangs" wurde mit einer Differentialthermoanalyse-Analge (DTA) gemessen (siehe Abbildung 5).

Bei allen Messungen mit Partikeln, die bei Temperaturen bis zu 300°C getrocknet wurden, zeigte sich evtl. bedingt durch die Wasseraufnahme nach dem Trocknen, nur ein breiter endothermer Peak bei etwa 160°C .

Bei höheren Temperaturen konnten mit der vorhandenen DTA-Apparatur keine Thoriumhydroxid-Entwässerungsreaktionen erfaßt werden. Ein kleiner exothermer Peak bei 420°C ist eindeutig zurückzuführen auf Zersetzung und Verbrennung der geringen PVA-Beimengungen.

Erstaunlich ist auch das Verhalten von schlecht, d. h. mit nicht ausreichend befeuchteter Luft getrockneten Partikeln nach dem Abkühlen. Beim Erreichen der Raumtemperatur und in den folgenden Minuten bis Stunden zerspringen einzelne Partikeln spontan in mehrere Bruchstücke. Dies läßt sich erklären durch das starke hygroskopische Verhalten von frisch getrockneten Partikeln. Bei der Lagerung an Luft wurden Gewichtszunahmen bis zu 7 % gemessen. Durch diese Wasseraufnahme werden in den schlecht getrockneten Partikeln zusätzliche Spannungen erzeugt, so daß es zum Bruch kommt. Sehr sorgfältig getrocknete Partikeln dagegen sind nach dem Trocknen offensichtlich genügend spannungsfrei; die Wasseraufnahme bedeutet für sie keine Gefahr. Die Wasseraufnahme von verschieden behandelten und verschieden getrockneten Partikeln an Luft mit ungefähr 60 % relativer Feuchte zeigt die Abbildung 6.

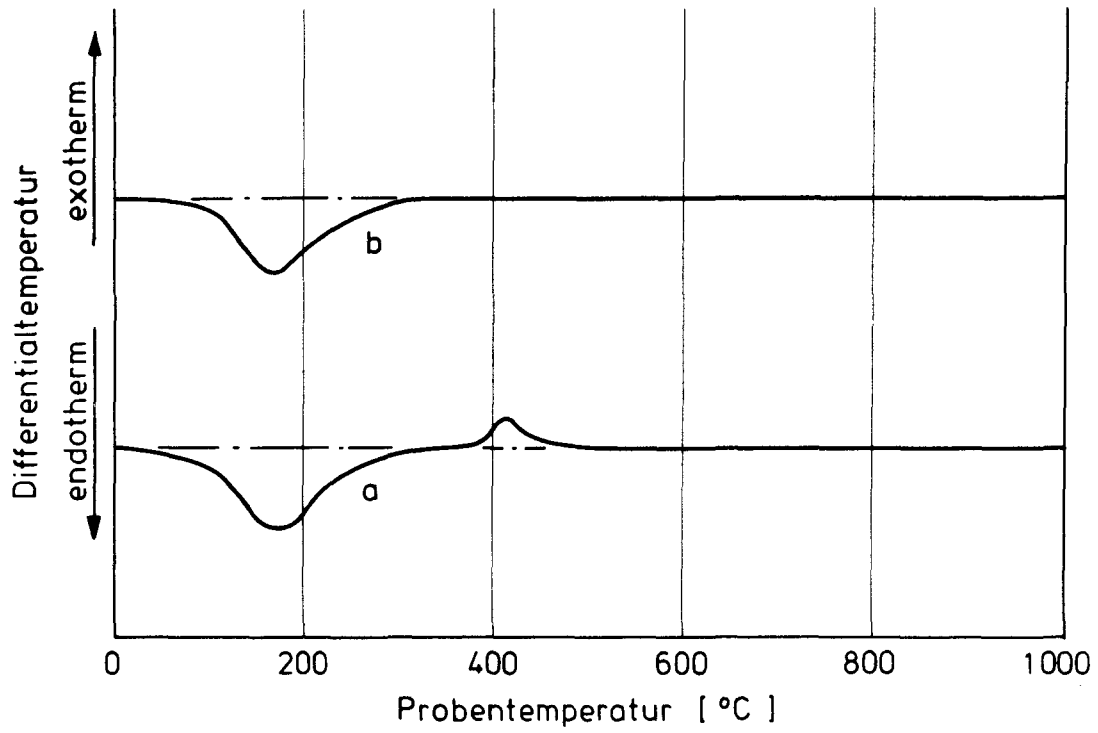


Abb. 5: Prinzipieller Verlauf von DTA-Kurven getrockneter ThO₂-Partikeln.

- a) Partikeln aus 1 M ThO₂-Sol mit 1 g PVA/l
- b) Partikeln aus 1 M ThO₂-Sol ohne PVA

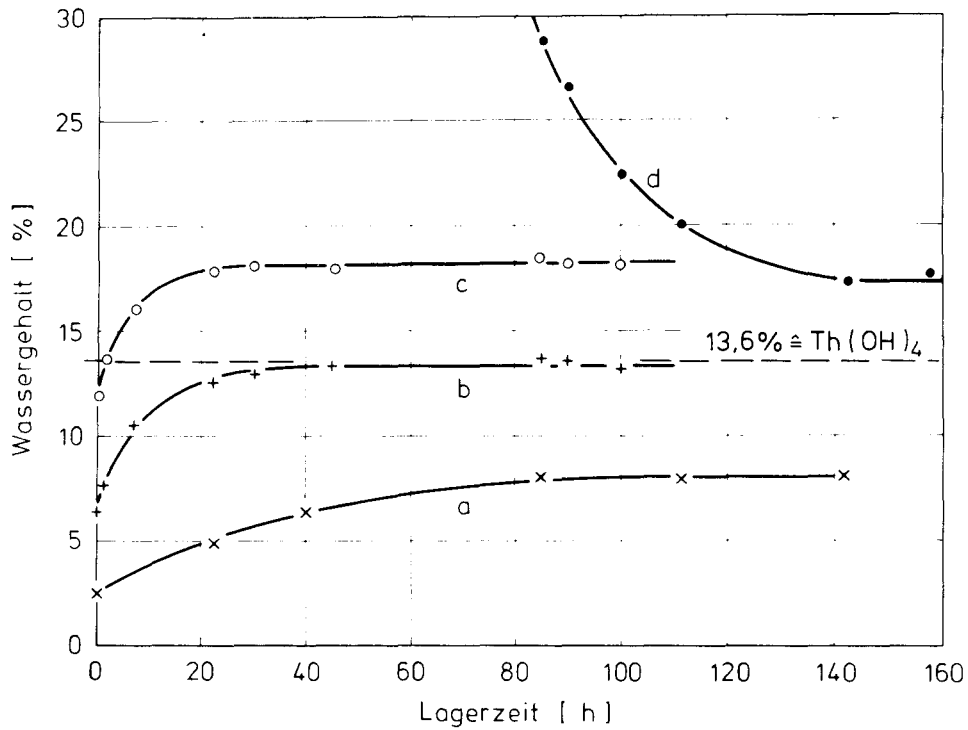


Abb. 6: Wasseraufnahme von verschieden behandelten Partikeln aus 1 M ThO_2 -Sol bei der Lagerung an Luft von ungefähr 60 % relativer Feuchte und 22°C ; der Ausgangsdurchmesser der Gelpartikeln war $1280 \mu\text{m}$.

- a) Wassergewaschene Partikeln bei 300°C in einem Erlennmeyerkolben im Trockenschrank getrocknet.
- b) Wassergewaschene Partikeln bei 150°C in einer Schale im Trockenschrank getrocknet, Enddurchmesser nach der Wasseraufnahme $510 \mu\text{m}$, 30 % Bruch nach dem Sintern.
- c) Isopropanolgewaschene Partikeln bei 22°C unter Vakuum getrocknet, Enddurchmesser nach der Wasseraufnahme $675 \mu\text{m}$, kein Bruch beim Sintern.
- d) Zum Vergleich: Wassergewaschene Partikeln an Luft von 22°C getrocknet, Enddurchmesser nach der Trocknung $530 \mu\text{m}$, 10 % Bruch nach dem Sintern.

3. A p p a r a t e a u s w a h l f ü r d i e k o n t i n u i e r l i c h e T r o c k n u n g

Das zu trocknende Gut liegt vor der Trocknung in der Form gelartiger Kügelchen vor, die sich in einer Flüssigkeit befinden, nach der Trocknung dagegen als relativ festes, sprödes Material. Während der Trocknung schrumpfen die Gelkugeln auf etwa die halbe Größe. Der Ablauf des gesamten Trockenprozesses läßt sich in die folgenden Einzelaufgaben aufteilen:

- hydraulischer Transport der Gelkugeln zum Trockner
- Abtrennung der Gelkugeln vom Transportfluid
- Trocknung
- Auffangen und Sammeln der getrockneten Kerne.

Die erste Aufgabe ist relativ leicht zu lösen. In dem gleichen Fluid, in dem die Gelkugeln gefällt und gewaschen werden, nämlich wäßrige Ammoniaklösung, werden sie in einer Rohrleitung zum Trockner gefördert. Das Dichteverhältnis zwischen Gelkugeln und Transportflüssigkeit ist nur 1,4 - 1,8, je nach dem Typ der Brennstoffkerne. Der Transportvorgang ist unproblematisch.

Wesentlich schwieriger ist das Problem, die Gelkugeln aus dem Transportfluid ohne Beschädigung oder gar Zerstörung abzutrennen. Nach einigen Versuchen mit Rüttelsieben, Siebrollen und Trommelfiltern, die jeweils auch mit Unterdruckunterstützung betrieben wurden, konnten mit einem speziell angefertigten kleinem Transportband die besten Ergebnisse erzielt werden. Das Band dieses Trockners bestand aus einem Edelstahl-Drahtgewebe. Obwohl dieser Bandtrockner einfach aufgebaut war und eigentlich nur zu Vorversuchen zum kontinuierlichen Trocknen der Gelpartikeln dienen sollte, konnten nach einigen experimentellen Erfahrungen die Gelpartikeln lückenlos einlagig - oder je nach Wunsch auch mehrlagig - aufgetragen werden. Dazu wurde das Ende der Partikel-Transportleitung quer zur Bewegungsrichtung des Sieb-Bandes hin und her bewegt. Die Partikeln werden

vom Band zurückgehalten und die Transportflüssigkeit fließt durch das Drahtgewebe hindurch in einen Auffangtrichter. Die Abbildung 7 zeigt diesen Vorgang.

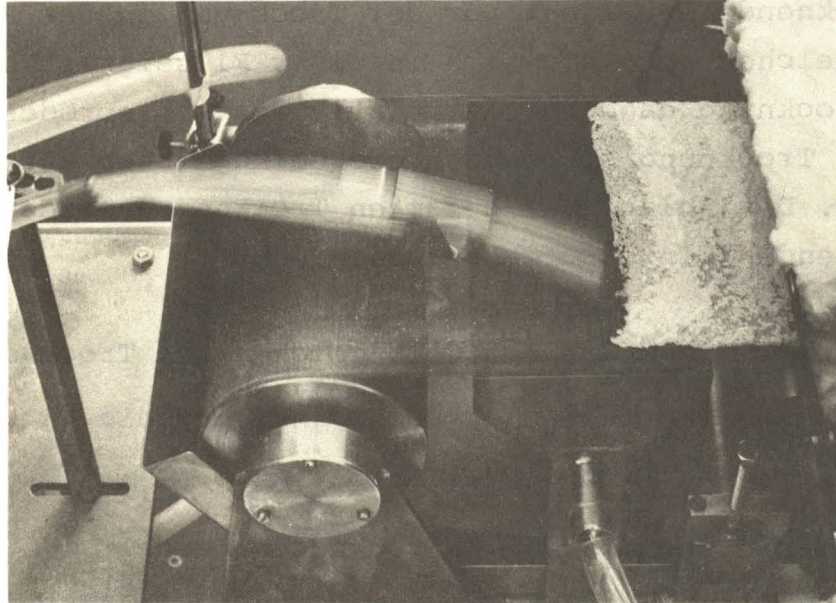


Abb. 7: Aufgabe der Gelkugeln auf das Trockenband

Die Trockenversuche mit dem Trockenband verliefen insgesamt sehr ermutigend; allerdings erbrachte dieser erste Bandtrockner keine befriedigenden Trockenergebnisse, da die Bruchrate beim Trocknen von reinen ThO_2 -Partikeln nicht unter 5 % gesenkt werden konnte. Dies war auf die kleinen Abmessungen (500 mm Trockenraumlänge, 140 mm Bandbreite) und die schlechte Kapselung des Bandes zurückzuführen. Dadurch konnte weder das erforderliche Temperaturprofil noch die richtige Trockenatmosphäre eingestellt werden.

Gute Trocknungsergebnisse konnten erst mit einer wesentlich vergrößerten Laboranlage erzielt werden, die in der Abb. 8 wiedergegeben ist. Dieser Bandtrockner hatte bereits einen Rollenabstand von 1400 mm, die beheizte Zone war 1200 mm lang, das Transportband 200 mm breit. Zur Auswahl des Bandes wurden verschiedene Gewebearten getestet, ein einfaches Siebgewebe aus Stahldraht bewährte sich am besten.

Die Laboranlage erbrachte zwei wichtige Erkenntnisse für die kontinuierliche Trocknung.

1. Der Bandlauf muß mit Hilfe einer Regelung kontrolliert werden. Maßnahmen, die bei elastischen Bändern (Fördergurte) eine selbsttätige Bandlaufregelung bewirken, wie die leicht ballige Ausführung der Umlenkrollen, hatten bei dem Siebgebeband keinen Erfolg. Aber auch eine leichte Muldung der Umlenkrollen oder seitliche Schultern an den Rollen brachten nicht das gewünschte Ergebnis. Eine Bandführung zwischen zwei Rollenketten wurde ebenfalls untersucht (siehe Abb. 9). Diese Lösung erlaubte aber keine gleichmäßige Spannung des Bandes. Um ein Ausreißen des Siebbandes an den Befestigungsstellen zu vermeiden, durfte es nämlich nur an einer Stelle pro Kette befestigt werden. Ein allzu starkes Durchhängen wurde durch Schleppen des Bandes über Stützen vermieden.
2. Der Temperaturverlauf im Trockenraum wird am besten mit Hilfe mehrerer Heizzonen eingestellt. Am Einlauf in den Trockenraum muß die höchste Temperatur herrschen, die niedrigste am Ende. Die nassen Partikeln vertragen nämlich hohe Umgebungstemperatur. Auch bewirkt die starke Dampfentwicklung am Einlauf, daß keine Luft in den Trockenraum gelangt und somit für die Trocknung eine genügend feuchte Atmosphäre zur Verfügung steht. Dies ist besonders für die Trocknung von ThO_2 -Partikeln notwendig.

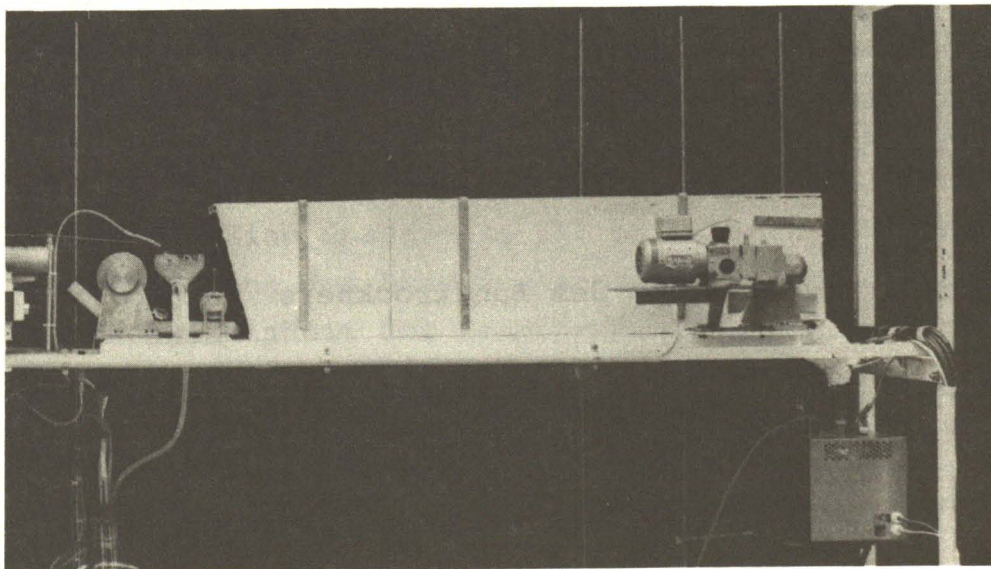


Abb. 8: Bandtrockner (Laboranlage)

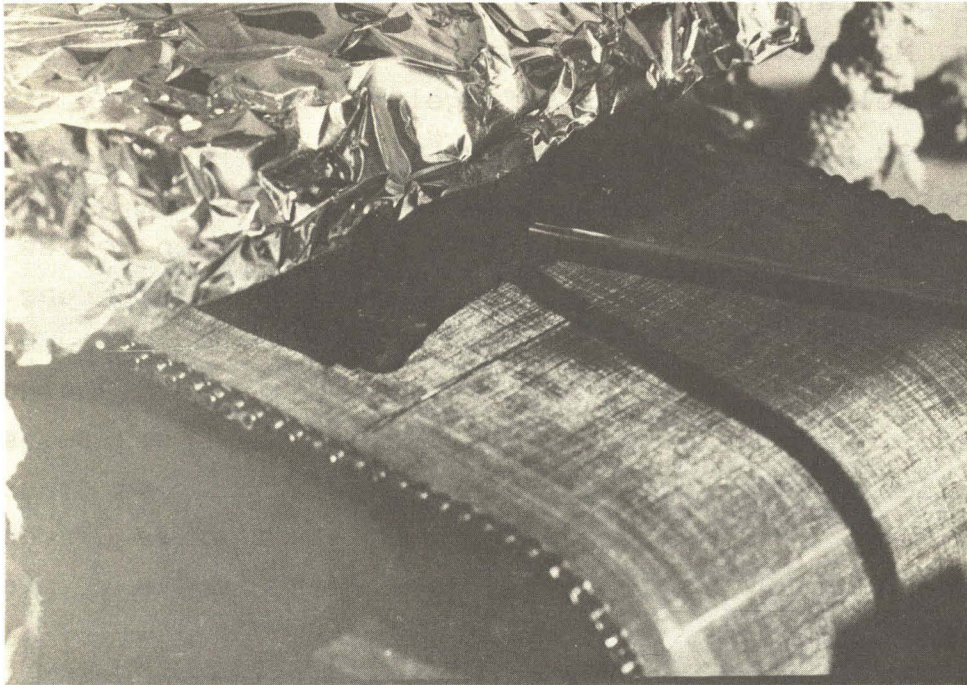


Abb. 9: Führung des Trockenbandes zwischen zwei Rollenketten.

4. Auslegung der Pilotanlage

Mit den Erfahrungen aus dem Betrieb der Laboranlage wurde das Konzept einer Pilotanlage von 1 kg/h Durchsatz erstellt. Die Fertigung übernahm die Fa. W. C. HERAEUS in Hanau. Der Bandtrockner enthält bereits einige bauliche Maßnahmen, die eine fernbediente Wartung und die Anpassung an die Kritikalitätssicherheit ermöglichen.

4.1 Konstruktiver Aufbau des Bandtrockners

Die Abbildung 10 zeigt eine Konstruktionsskizze des Trockners, welcher die folgenden Auslegungsdaten hat:

max. Betriebstemperatur	450°C
Nennspannung	220 V, 1~, 50 Hz
Nennleistung	9 kW in 3 Zonen zu je 2 x 1,5 kW

Bandbreite	350 mm
Rollenabstand	2500 mm
Rollendurchmesser	200 mm
Länge der beheizten Zone	1900 mm

Das Ofengehäuse einschließlich Innenkasten ist aus Edelstahlblech gefertigt. Zur Erleichterung des Aus- und Einbaus des Transportbandes ist die rechte Seite des Innenkastens bis zum Außengehäuse herausgeführt. Diese Öffnung wird mit einer isolierten Klappe verschlossen.

Am Ofengehäuse sind Sichtfenster angeordnet, so daß hinter jeder Heizzone das Transportband sichtbar ist. Ein weiteres Sichtfenster, an der Stirnseite des Trockenraumes, soll die Beobachtung des Abwurfes der getrockneten Kerne vom Transportband ermöglichen.

Die Beheizung des Ofens ist in drei Zonen zu je 500 mm Länge unterteilt und erfolgt durch 6 Gußheizplatten. Die Heizplatten können leicht elektrisch entkuppelt und einfach aus dem Ofen herausgezogen werden. Jede Heizplatte enthält zur Temperaturmessung ein NiCr-Ni Thermoelement. Die Isolierung des Ofens besteht aus 65 mm dicken Kalziumsilikatmatten.

Das Transportband ist ein Siebgewebe aus Edelstahldraht. Die Maschenweite des Drahtgewebes beträgt 200 μm für die Trocknung der kleinen Uran-Abbrandkerne und 400 μm für Th- und Mischoxidkerne. Die Umlenkrollen sind fliegend gelagert, mit jeweils zwei Stehlagern. Eine Spannrolle ist so am Untergurt angeordnet, daß eine Entspannung des Bandes mit einfachen Maßnahmen möglich ist. Die Geschwindigkeit des Transportbandes ist stufenlos von 35 - 300 mm/min einstellbar. Um bei möglichst geringer Bandspannung ein Durchhängen und Wölben des Obergurtes zu verhindern, ist es notwendig, zwischen den Heizzonen Stützen einzubauen. Die Stützen sind als Blechbrücken ausgebildet, über die das Band gleitet.

Der Bandtrockner ist auf ein Untergestell aus Vierkantrohr mon-

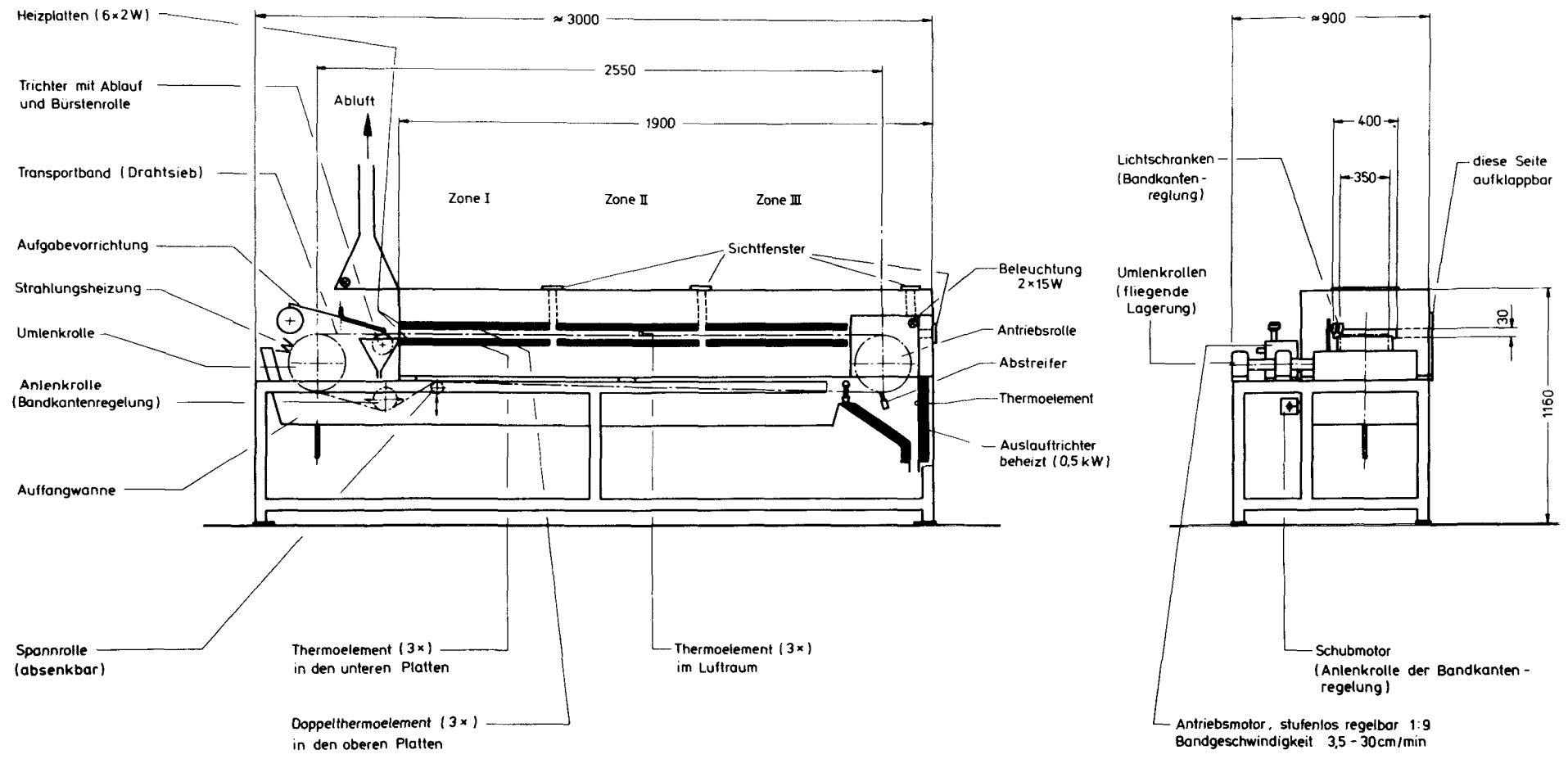


Abb. 10: Konstruktionsskizze des Bandrockners

tiert. In das Gestell ist eine Auffangwanne mit Ablaufrohr und hohem Rand eingehängt. Diese Wanne soll Partikeln die evtl. von dem Band an der Aufgabestelle herunterfallen oder im Siebgewebe hängengeblieben sind, auffangen. Am Ende des Ofenraumes, unterhalb der Antriebsrolle, befindet sich ein Trichter mit Abzugsrohr, der die getrockneten Kerne auffängt. Durch die Anordnung von Drahtbürsten in diesem Trichter ist dafür gesorgt, daß alle getrockneten Partikeln restlos vom Band abgestreift werden.

Um eine Kondensation von H_2O im Auslauftrichter zu vermeiden und um die Temperatur in der letzten Zone stabil zu halten, muß der Trichter beheizt werden. Seine Temperatur sollte ca. $160^{\circ}C$ betragen. Zusätzlich verminderte die Beheizung des Trichters die Bruchrate auch bei empfindlichen Partikeln auf maximal 0,1 %. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß ein Temperaturschock und/oder eine zu starke H_2O -Aufnahme durch die hygroskopische Partikeln vermieden wird.

Damit Wasser- und Ammoniakdämpfe nicht unkontrolliert in die Umgebung entweichen können, ist die Aufgabe der Gelkugeln und der Bandeinlauf von einer Abzugshaube überdeckt. Zur Beobachtung des Gelkugelauftrags auf das Band ist in der Haube eine Feuchtraumleuchte angebracht.

Auch der Bandausgang wird beleuchtet, um den Trocknungszustand der Partikeln und ihren Abwurf vom Band überwachen zu können. Es genügen sog. Backofenlampen, die bis ca. $250^{\circ}C$ geeignet sind. In den Heizzonen mit höheren Temperaturen kann eine Beleuchtung nur von außen, z. B. mit Faserlichtleitern erfolgen. Die genaue Beobachtung des Trocknungsverlaufes durch Einsicht in den Trockenraum ist aber nur im Anfangsstadium der Versuche notwendig. Mit ein wenig Erfahrung, kann der Verlauf der Trocknung durch die Beobachtung der Temperaturverläufe im Luftraum der einzelnen Heizzonen geschehen.

Im Interesse einer optimalen Atmosphäre im Trockenraum wurde das Gehäuse so gut wie möglich abgedichtet. Das betrifft die Durchführungen der elektrischen Anschlüsse der Heizplatten und die seitlich angebrachte Klappe, mit der der Bandtrockner geöffnet werden kann. Der Schlitz für den Auslauf des Untergurtes aus dem Gehäuse wurde ausreichend abgedichtet, durch oben und unten ange-

brachte Stahlbürsten. Diese Bürstenleisten bestehen aus weichen, mehrreihigen Borsten (Fa. MINK).

4.2 Elektrische Ausrüstung

Für die Steuerung des Trocknungsvorganges sind die folgenden elektrischen Einrichtungen vorhanden:

- elektronische Zweipunktregler (ohne Istwertanzeige) für jeweils ein Plattenpaar, Temperaturbereich 0 - 500°C für Thermoelement NiCr-Ni, Kaltlötstellenkompensation und Thermoelementbruchsicherung
- Übertemperaturschalter für jeweils ein Plattenpaar
- eine elektronische Bandkantenregelung mit Istwertaufnahme über zwei Lichtschranken am Obergurt, Anzeige des Steuerungseingriffes über Signalleuchten.

Die Istwertkontrolle der Temperaturen im Bandtrockner geschieht über einen 12-Punktldrucker, womit der Verlauf der Trocknung überwacht und registriert werden kann und Störungen sofort erkennbar sind.

4.3 Transport der Gelkugeln zum Bandtrockner und Regelung des Partikelstroms

Die Abbildung 11 zeigt ein Apparatefließbild für die Herstellung von Brennstoffpartikeln, in dem ebenfalls der Transport der Gelpartikeln zum Bandtrockner gezeigt ist. Am Fuß des Gelpartikel-Austragebehälters werden die Gelkugeln mit Hilfe eines hydraulischen Transportsystems abgezogen: Der Flüssigkeitsstrom teilt sich in diesem Fuß auf. Ein kleiner Teil fließt aufwärts durch die im Austragsbehälter gestauten Gelkugeln hindurch, der größere Teil strömt durch eine Rohrleitung zum Bandtrockner und fördert somit die Gelkugeln zum Trockenband. Die Anzahl der Gelkugeln, die zum Trockner gelangen, wird mit Hilfe eines Drosselventils bestimmt, das im Überlauf des Pufferbehälters an-

ordnet ist. Je mehr Flüssigkeit den Gelkugeln entgegenströmt, desto geringer ist die zum Trockner transportierte Menge.

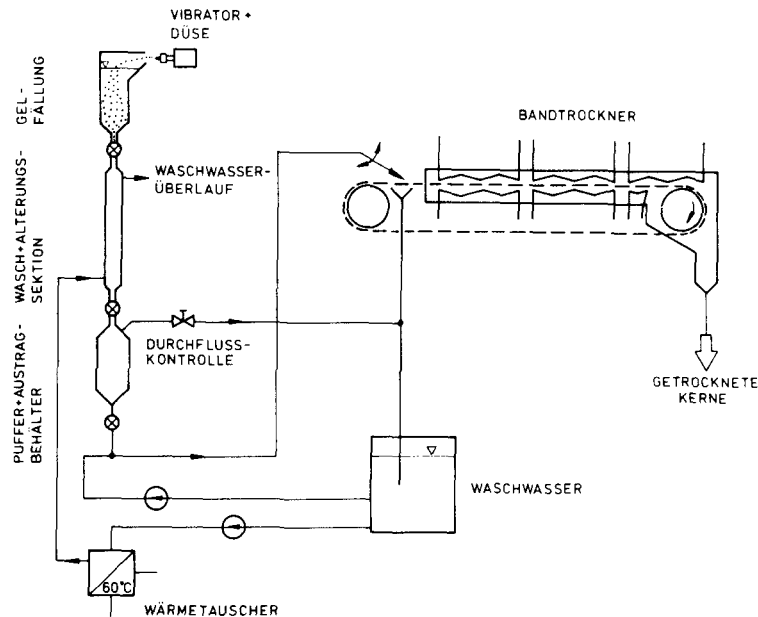


Abb. 11: Apparatefließbild einer Anlage zur Herstellung von Brenn- und Brutstoffpartikeln nach dem EGT- und EGU-Verfahren.

Diese Maßnahme regelt mit einfachen Mitteln den Partikelstrom ohne die Gelkügelchen einer mechanischen Beanspruchung, etwa durch ein Drosselorgan, auszusetzen. Zusätzlich wird durch die aufsteigende Flüssigkeit die Partikelpackung im Austragsbehälter-Ausgang aufgelockert und eingefangene Luftblasen aus diesem Bereich ausgetragen, die sonst den Partikelfluß stören.

4.4 Auftragsvorrichtung

Mit Hilfe einer Auftragsvorrichtung werden die Gelkugeln in einer gleichmäßigen einlagigen Schicht auf dem Transportband aufgetragen. Sie besteht prinzipiell aus einem Rohr, das quer zum Transportband hin und her geschwenkt wird. Die Abbildung 12 zeigt den Aufbau.

Die Gelkügelchen treten mit dem Transportfluid in ca. 10 mm

Höhe über dem Band aus dem Rohrende aus und werden von dem Drahtgewebe aufgefangen. Diese geringe mechanische Belastung überstehen sie ohne Schaden. Die Transportflüssigkeit fließt durch das Gewebe hindurch in einen Auffangtrichter und zum Sammelbehälter zurück. Eine Rollenbürste, mit Nylonborsten (90 mm Ø, Fa. MINK), die von unten gegen das Band gedrückt wird, gewährleistet den schnellen und gleichmäßigen Durchtritt der Flüssigkeit. Die Walze wird durch das Band mitgedreht, der Verschleiß der Borsten ist vernachlässigbar. Die Schwenkbewegung des Rohrendes erfolgt mit Hilfe eines Schwenkarmes, der über einen Taststift von einer Kurvenwalze bewegt wird. Die Kurve dieser Walze ist im Prinzip ein aufgewickelter Sägezahn. Dadurch wird erreicht, daß das Rohrende mit gleichmäßiger Geschwindigkeit über dem Band hin- und herbewegt wird.

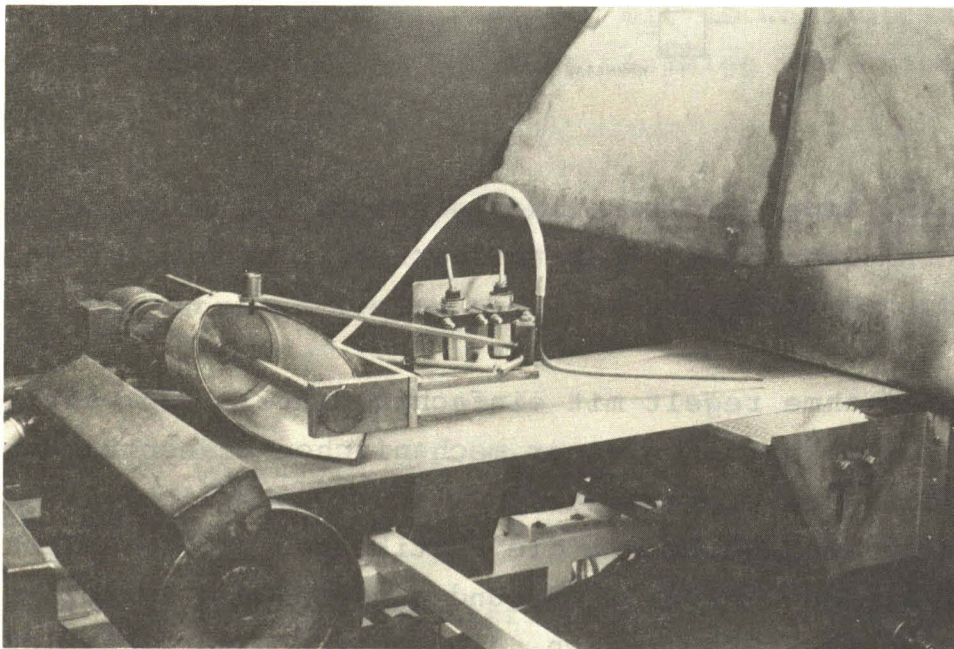


Abb. 12: Aufgabevorrichtung für Gelkugeln auf das Trockenband (Pilotanlage).

5. E r p r o b u n g d e r B a n d t r o c k n u n g s - a n l a g e

Das Fließbild der Gesamtanlage für die Herstellung kugelförmiger keramischer Partikeln aus Uran, Uran/Thorium oder Thorium ist

in der Abbildung 11 wiedergegeben. (Der Sinterofen für die Hochtemperaturbehandlung ist nicht eingezeichnet). Die Abbildung 13 zeigt die Gesamtanlage mit Gießsäule, Bandtrockner und vertikalem Sinterofen. Der Schwermetalldurchsatz der Anlage beträgt 0,3 kg/h für Urankerne von 200 μm bis zu ca. 0,8 kg/h für Mischoxid- oder Thoriumkerne von 500 μm Durchmesser. In zahlreichen Versuchsläufen wurden Erfahrungen über das Betriebsverhalten des Bandtrockners gesammelt.

5.1 Allgemeine Betriebserfahrungen

Die Aufheizzeit, bis zum Erreichen einer konstanten Betriebstemperatur von 450 $^{\circ}\text{C}$ in der ersten Zone, beträgt bei leerem Trockenraum ca. 1,2 h. Die Temperaturen stellen sich genau und ohne Schwingungsvorgänge ein. Die Temperatur an der oberen Platte einer Heizzone ist immer ca. 10 - 20 $^{\circ}\text{C}$ höher als die Temperatur an der unteren Platte. Zur Temperaturregelung dient jeweils das Thermoelement, das an der unteren Platte einer Heizzone angeordnet ist.

Während der Trockenversuche ergaben sich, nach einer Betriebsdauer von 30 - 40 Minuten, immer wieder Probleme mit dem Durchlauf der Transportflüssigkeit durch das Siebgewebe. Es bildeten sich Lachen auf dem Trockenband, wodurch die Gelkugeln ungleichmäßig verteilt wurden bzw. die Gefahr bestand, daß sie seitlich herabgeschwemmt wurden. Die Störung war erst dann wieder beseitigt, wenn das Band im trockenen Durchlauf auf ca. 400 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt wurde. Verursacht werden diese Störungen wahrscheinlich durch Rückstände der organischen Beimengung zum Waschwasser und der Transportflüssigkeit. Um ein Zusammenbacken der Partikeln beim Trocknen sicher zu vermeiden, wird nämlich der wäßrigen Ammoniaklösung SPAN 80 (ATLAS CHEMIE) in einer Konzentration von ca. 0,01 Gew. % zugesetzt. Offenbar beschichten Rückstände dieses Tensids mit der Zeit das Siebgewebe derart, daß der Durchlauf der Transportflüssigkeit behindert wird. Das Problem, von Zeit zu Zeit die organischen Rückstände des Tensids verbrennen zu müssen, wurde durch eine zusätzliche Strahlungsheizung gelöst. Über der Umlenkrolle vor der Aufgabevorrichtung wurde ein elek-

trischer Heizstab montiert, der durch eine kurze örtliche Erwärmung des Drahtgewebes auf ca. 400°C, das Band sauber hält.

Ein Teil der Transportflüssigkeit fließt beim Aufbringen der Gelkugeln auf das Siebband nicht durch dieses hindurch, sondern bleibt in den Zwischenräumen der Kugelschicht und des Drahtgewebes hängen. Dieser Anteil gelangt in den Trockenraum und wird verdampft. Der Verlust, der dem Transportkreislauf entsteht, ist etwa so groß wie das Volumen an Schwermetalllösung, das zur Herstellung der Gelkügelchen verarbeitet wurde. Bei 200 µm-Urankernen also ca. 2,2 l/h, bei 500 µm Mischoxid- oder Thoriumkernen ca. 4 l/h.

Versuche, den Bandtrockner ohne eine Bandlaufregelung zu betreiben, schlugen fehl. Es wurde deshalb eine Bandkantenregelung der Fa. FIESSLER angebracht, die die Lage der Bandkante mit zwei Lichtschranken abtastet. Die eventuell erforderliche Korrektur wird mit Hilfe eines Schubmotors und einer Lenkrolle durchgeführt. Da die Lichtschranken am Obergurt angebracht sind, die Lenkrolle aber am Untergurt, entstehen aber Schwierigkeiten für die Regelung bei der geringen Bandgeschwindigkeit von 3,5 - 300 mm/min. Regelschwingungen können aber vermieden werden, wenn ein Regler mit langer Taktzeit und kurzer Eingriffsdauer gewählt wird. Zur besseren Erfassung der Bandkanten durch die Lichtschranken der Bandlaufregelung wurden die Kanten des Siebbandes auf 20 mm Breite doppelt gelegt. Außerdem liegt das Band glatter und wirft keine Wellen am Rand, die den gleichmäßigen Auftrag der Gelkugeln beeinträchtigen können. Zur glatteren Auflage des Bandes, bei geringer Spannung, kann auch in Betracht gezogen werden, die Obergurte direkt von den unteren Heizplatten tragen zu lassen.

Wie bereits erwähnt, sollte die Registrierung des Trocknungsverlaufs mit Thermoelementen im Luftraum zwischen den Heizplatten erfolgen. Die Regelung der Heizung erfolgt aber vorteilhaft nach wie vor über die Thermoelemente in den Platten.

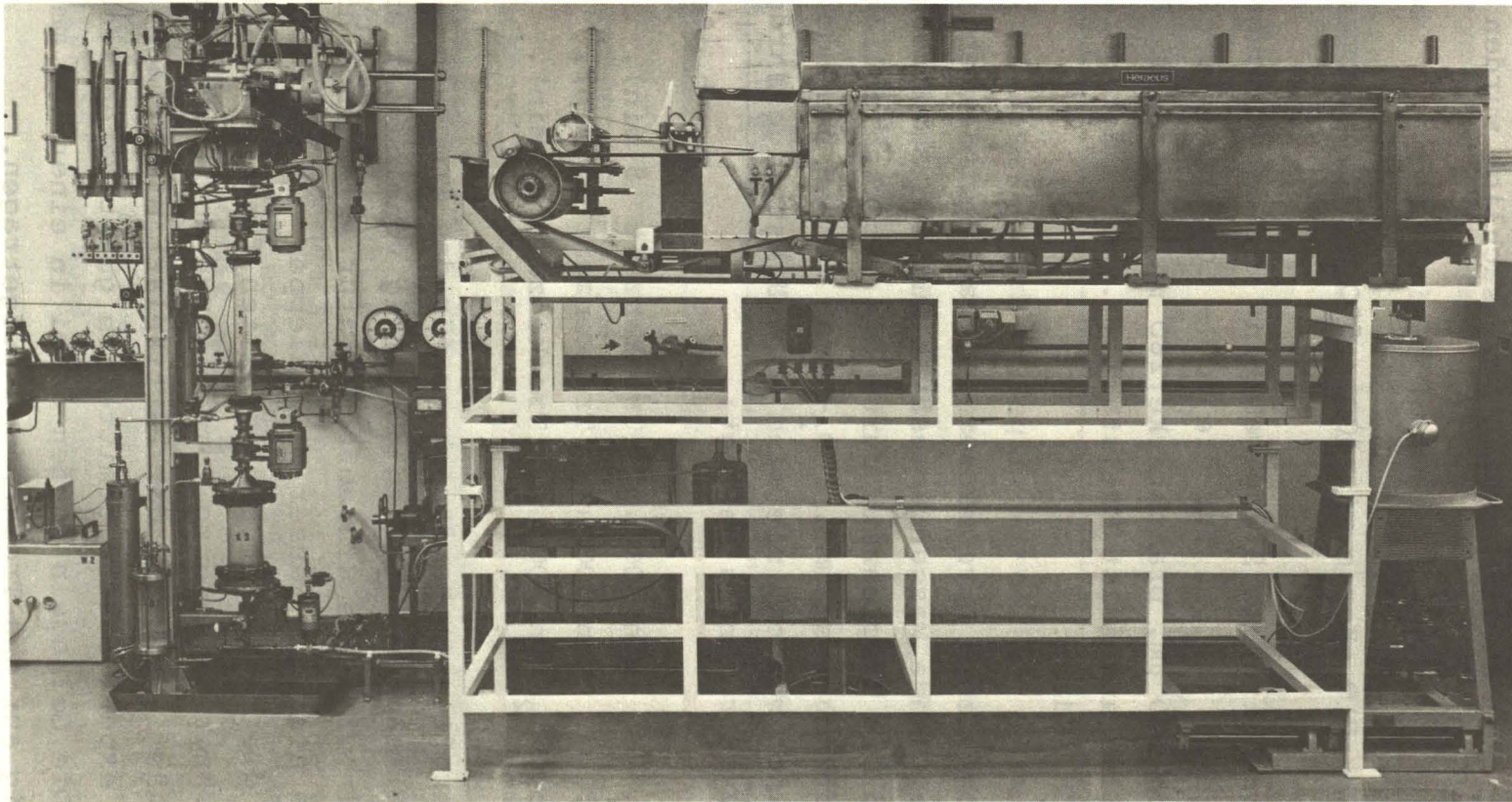


Abb. 13: Gesamtanlage für die naßchemische Herstellung von HTR-Brenn- und Brutstoffpartikeln

links: Säule für naßchemischen Prozeßteil
Mitte: Bandtrockner
rechts: vertikaler Sinterofen

5.2 Trockenkapazität und Temperaturprofil des Bandrockners

Der Bandrockner wurde zur Trocknung verschiedener Sorten von Abbrand- und Brutkernen eingesetzt; hauptsächlich wurden die folgenden Arten getrocknet:

UO₂-Kerne mit 200 µm Enddurchmesser

ThO₂- und (Th, U)O₂-Kerne mit 400 - 500 µm Enddurchmesser.

Für die Urankerne wird ein Siebgewebeband mit der Maschenweite 200 µm, Drahtstärke 125 µm, für die 400 - 500 µm-Kerne eine Maschenweite von 400 µm, Drahtstärke 260 µm eingesetzt. Der Werkstoff des Siebbandes ist Edelstahl (1.4401), der Hersteller SCHOELLER-HOESCH, Düren.

Wegen der verschiedenen Durchmesser der Partikeln ergeben sich sehr stark abweichende Massendurchsätze für den Bandrockner. Zusätzlich wird die Trockenzeit durch die unterschiedliche Partikelzusammensetzung bestimmt. ThO₂-Kerne müssen besonders vorsichtig getrocknet werden, sie sind am stärksten gefährdet. Der Durchsatz des Bandrockners beträgt:

300 g/h für UO ₂	von 200 µm, (Trockenzeit 8 min),
700 g/h für ThO ₂	von 500 µm, (Trockenzeit 13 min),
800 g/h für (Th,U)O ₂	von 500 µm, (Trockenzeit 11 min).

Die Temperaturprofile im Bandrockner für das Trocknen der verschiedenen Partikelarten weichen nur wenig voneinander ab. Bei großen Partikeln wird die Einlauftemperatur allerdings höher eingestellt, da sie mehr Wasser mitschleppen als kleine. In der Tabelle 3 sind die am Regler eingestellten Temperaturwerte und die im Bandrockner gemessenen Temperaturen der einzelnen Trockenzonen in Abhängigkeit von der Partikelart eingetragen. Diese Werte sind die experimentell ermittelten günstigsten Trockentemperaturen. Die Gelkugeln wurden dabei in einer 250 mm breiten Schicht einlagig auf das Trockenband aufgetragen.

Trockenzone des Trockners	UO ₂ -Partikeln		ThO ₂ , (Th,U)O ₂ -Partikeln	
	Temperatur [°C] eingestellt	gemessen	Temperatur [°C] eingestellt	gemessen
1	360	250	450	310
2	300	220	350	270
3	190	120	200	160

Tab. 3: Gemessene und am Regler eingestellte Temperaturen für die einzelnen Trockenzone des Bandtrockners in Abhängigkeit von der Partikelart.

6. Weiterentwicklung des Bandtrockners

6.1 Vergrößerung des Durchsatzes

Die Trockenversuche haben ergeben, daß bei einlagiger Trocknung die Verweilzeit von 8 bis 12 min nicht überschritten werden kann. Damit ist auch der maximale Durchsatz von 0,3 bis 0,8 kg/h (je nach Partikelart) bei den gegebenen Bandabmessungen festgelegt. Bei mehrlagigem Auftragen der Partikeln auf das Band steigt erfahrungsgemäß die notwendige Verweilzeit in der Trockenzone so stark an, daß damit sogar eine Verminderung des Durchsatzes verbunden ist. Die einlagige Trocknung bietet offenbar optimale Verhältnisse für die gleichmäßige, schonende und schnelle Trocknung aller auf dem Band befindlichen Partikeln.

Eine Durchsatzerhöhung kann demnach nur durch Vergrößerung der Trockenfläche erzielt werden, d. h. entweder durch Verlängerung oder Verbreitung des Bandes. Dabei ist zunächst der Verlängerung

der Vorzug zu geben; denn' längere Bänder sind leichter führbar wegen des schnelleren Laufs (bei konstanter Verweilzeit). Eine längere Heizzone bietet auch die Möglichkeit, das Temperaturprofil noch besser an die erforderlichen Trockenbedingungen anzupassen. Ein gleichmäßiges Belegen des Bandes mit Partikeln wird mit wachsender Bandbreite zudem schwieriger.

6.2 Kritikalitätsaspekte beim Bau und Betrieb eines Bandtrockners

Der in diesem Bericht beschriebene Bandtrockner wurde nicht für die Verarbeitung von angereichertem Material ausgelegt. Einmal waren bei der Konstruktion noch viele Fragen verfahrenstechnischer und maschinenbaulicher Art offen, so daß eine kritikalitätssichere Auslegung verfrüht gewesen wäre. Zweitens fehlen - zumindest in der Bundesrepublik Deutschland - verlässliche Daten über U-233, eine exakte Auslegung ist z. Z. also nicht möglich.

Dennoch wurden bei der Konstruktion Prinzipien, nach denen kritisch sichere Anlagen auszulegen sind, beachtet. Der Trockenraum den das Band durchläuft, ist als Slab von 30 mm ausgelegt. Das ist nach den jetzt verfügbaren Daten die maximale Dicke einer ²³³U-Schicht bei Anwesenheit von Wasser.

Entsprechend dem Trockenraum kann auch der Auffangtrichter, in dem die getrockneten Partikeln gesammelt werden, in kritisch sicherer Slab-Geometrie ausgebildet werden. Problematisch bezüglich Kritikalitätssicherheit ist die Auftragstelle der nassen Gelkugeln. Bei einer Störung des Bandlaufs oder der Transport- und Auftragsvorrichtung bzw. bei einem Bandriß könnte es hier zur Anhäufung von Gelkugeln kommen. Um dies mit Sicherheit zu verhindern, mußte auch dieser Bereich definiert gekapselt werden. Dies kann durch entsprechende Ausbildung der Auffangwanne für das Transportwasser und durch eine Plexiglas-Abdeckung des Partikelaufrages erreicht werden.

7. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- [1] RINGEL, H., Kontinuierliche Herstellung von ThO_2 - und $(\text{Th,U})\text{O}_2$ -Kernen für Hochtemperaturreaktoren.
KFA-JÜL-1258, Dezember 1975
- [2] ZIMMER, E., NAEFE, P., RINGEL, H., Aqueous Chemical Processes for the Preparation for High Temperature Reactor Fuel Kernels, *Radiochimica Acta* 25, 161 - 169 (1978)
- [3] BRAMBILLA, G., GERONTOPOULOS, P., NERI, D., The SNAM-Process for the Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres: Laboratory Studies, *Energia Nucleare*, Vol. 17, Nr. 4, April 1970
- [4] SENS, P. F., KANIJ, J. B. W., NATER, K. A., VERHEUGEN, H. H. N., Fabrication of Vibrasol Fuel Rods, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 20 593, (1975)
- [5] HAAS, P. A., KITTS, F. G., BEUTLER, H., Preparation of Reactor Fuels by Sol-Gel Processes, *Chemical Engineering Progress, Symposium Series New York*, 63 (80), 16 - 27, (1967)
- [6] NAEFE, P., Beitrag zur Refabrikation von Th/U-Mischdioxidkernen mit einem naßchemischen Verfahren,
KFA-JÜL-1229, August 1975
- [7] KADNER, M., BAYER, J., Über die Herstellung von Brennstoffkernen für Hochtemperaturreaktor-Brennelemente, *Kern-technik* 18. Jahrgang No. 10, 413 (1976)
- [8] MOORE, J. G., A Sol-Gel Process for Preparing ThO_2 - UO_3 Sols from Nitrate Solutions by Solvent Extraction with Amines, ORNL-4095 (1967)