

51

Int. Cl. 2:

**G 21 F 9/06**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 27 23 025 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 23 025**

21

Aktenzeichen: P 27 23 025.7-33

22

Anmeldetag: 21. 5. 77

43

Offenlegungstag: 23. 11. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

**Bezeichnung:** Verfahren zum Aufbereiten von Borsäure, radioaktives Antimon und weitere radioaktive Nuklide enthaltenden Abwässern u.dgl., insbesondere von in Kernkraftwerken anfallenden Verdampferkonzentraten

71

**Anmelder:** Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG, 4300 Essen

72

**Erfinder:** Dörr, Aloys, Ing.(grad.), 6843 Biblis

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DE 27 23 025 A 1**

**Andrejewski, Honke, Gesthuysen & Masch, Patentanwälte in Essen**

- ✓ -

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum Aufbereiten von Borsäure, radioaktives Antimon und weitere radioaktive Nuklide enthaltenden Abwässern und dgl., insbes. von in Kernkraftwerken anfallenden Verdampferkonzentraten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Abwasser im wesentlichen bis zur Trockne eingedampft wird, daß das eingedampfte Abwasser mit konzentrierter Schwefelsäure und im abgekühlten Zustand mit Methanol versetzt wird, daß dabei gebildetes Borsäuretrimethylester abdestilliert wird und der Rückstand bis zum Abklingen der Antimonaktivität gelagert wird, und daß aus dem gelagerten Rückstand die weiteren radioaktiven Nuklide chemisch gefällt und die radioaktiven Fällungsniederschläge abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Abdestillieren des Borsäuretrimethylesters vorhandenes Wasser abdestilliert wird und der Rückstand vor seiner Lagerung durch zumindest einmalige Rückführung in die Aufbereitung eines weiteren Abwassers als konzentrierte Schwefelsäure mit den radioaktiven Nukliden angereichert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das abdestillierte Borsäuretrimethylester mit Wasser versetzt wird, und daß dabei entstandenes Methanol abdestilliert und in die Aufbereitung eines weiteren Abwassers zur Borsäuretrimethylesterbildung rückgeführt wird.

809847/0554

ORIGINAL INSPECTED

<sup>2</sup>  
**Andrejewski, Honke, Gesthuysen & Masch, Patentanwälte in Essen**

- 8 -

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Versetzen des abdestillierten Borsäuretrimethylesters mit Wasser kristallin ausfallende Borsäure zur Wiederverwendung abgetrennt und ggf. getrocknet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallin ausfallende Borsäure durch Zentrifugieren oder Pressen abgetrennt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die radioaktiven Fällungsniederschläge durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden.

---

Diplom-Physiker  
**Dr. Walter Andrejewski**  
Diplom-Ingenieur  
**Dr.-Ing. Manfred Honke**  
Diplom-Ingenieur  
**Hans Dieter Gesthuysen**  
Diplom-Physiker  
**Dr. Karl Gerhard Masch**

---

**Anwaltsakte:**

49 886/Sch-ma

43 Essen 1, Theaterplatz 3, Postf. 789

29. April 1977

**Patentanmeldung**

Rheinisch-Westfälisches  
Elektrizitätswerk AG  
Kruppstraße 5, 4300 Essen 1

Verfahren zum Aufbereiten von Borsäure, radioaktives Antimon und weitere radioaktive Nuklide enthaltenden Abwässern und dgl., insbes. von in Kernkraftwerken anfallenden Verdampferkonzentraten.

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten von Borsäure, radioaktives Antimon und weitere radioaktive Nuklide enthaltenden Abwässern und dgl., insbes. von in Kernkraftwerken anfallenden Verdampferkonzentraten.

Bekannte Abwässer bzw. Verdampferkonzentrate dieser Art sind bisher als Ganzes, d. h. ohne Aufbereitung entsorgt worden.

809847/0554

4

**Andrejewski, Honke, Gesthuysen & Masch, Patentanwälte in Essen**

- 2 -

Die Entsorgungskosten sind jedoch in den letzten Jahren beachtlich gestiegen. Für die Zukunft sind weitere erhebliche Kostensteigerungen zu befürchten. Darüber hinaus muß aus Gründen des Umweltschutzes mit wachsendem Widerstand gegen den im Zuge der Entsorgung erforderlichen Transport großer Mengen radioaktiver Flüssigkeiten gerechnet werden.

Um bei radioaktiven Abwässern im allgemeinen das Volumen des zu entsorgenden radioaktiven Materials und damit die Entsorgungskosten zu vermindern, sind im Stand der Technik verschiedene Maßnahmen bekannt: So hat man schon radioaktive Abwässer eingedampft oder die radioaktiven Nuklide eines Abwassers chemisch ausgefällt (DT-OS 17 67 999). Bei den eingangs genannten Abwässern bzw. Verdampferkonzentraten führt jedoch die weitere Eindampfung nicht zum gewünschten Erfolg, da weiterhin neben den radioaktiven Nukliden auch alle anderen nichtradioaktiven Salze des Abwassers mit entsorgt werden müssen. Versuche, bei einem derartigen Abwasser bzw. Verdampferkonzentrat die radioaktiven Nuklide mittels chemischer Fällung abzutrennen, sind aufgrund unzureichender Dekontaminationswerte insbes. hinsichtlich des radioaktiven Antimons gescheitert; offensichtlich wird die chemische Fällung bestimmter radioaktiver Nuklide durch die Gegenwart von Salzen und anderen radioaktiven Nukliden gestört.

Es ist zwar auch bekannt (ABC Chemie, Band 1, A-K, 2. verb. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main und Zürich, 1975, Seite 198), daß man Borsäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Methanol zu Borsäuretrimethylester plus

- 2 -

Wasser umsetzen kann, und daß Borsäuretrimethylester durch Wasser hydrolytisch zu Borsäure und Methanol zersetzt wird. Die Probleme um die Aufbereitung der eingangs genannten Abwässer bzw. Verdampferkonzentrate sind hierdurch bisher nicht beeinflußt worden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Aufbereitungsverfahren der eingangs genannten Gattung anzugeben, bei dem die radioaktiven Nuklide in im Verhältnis zum Ausgangsvolumen des Abwassers bzw. Verdampferkonzentrates kleinen Volumenchargen anfallen und damit preiswert zu entsorgen sind.

Gemäß der Erfindung besteht die Lösung dieser Aufgabe darin, daß das Abwasser im wesentlichen bis zur Trockne eingedampft wird, daß das eingedampfte Abwasser mit konzentrierter Schwefelsäure und im abgekühlten Zustand mit Methanol versetzt wird, daß dabei gebildetes Borsäuretrimethylester abdestilliert wird und der Rückstand bis zum Abklingen der Antimonaktivität gelagert wird, und daß aus dem gelagerten Rückstand die weiteren radioaktiven Nuklide chemisch gefällt und die radioaktiven Fällungsniederschläge abgetrennt werden.

Beim erfindungsgemäßen Aufbereitungsverfahren wird also zunächst in einer ersten Stufe die Borsäure in Form von Borsäuretrimethylester aus dem Abwasser bzw. Verdampferkonzentrat entfernt. Der Rückstand aus der ersten Stufe mit den radioaktiven Nukliden wird dann in einer zweiten Stufe bis zum Abklingen der Antimonaktivität gelagert, weil eine gemeinsame chemische Fällung des radioaktiven Antimons mit den weiteren radioaktiven

- 4 -

Nukliden praktisch nicht durchführbar ist. Die Lagerung des Rückstandes ist unproblematisch, weil Antimon (Sb-124) eine Halbwertszeit von 60,3 Tagen besitzt und daher die Antimonaktivität nach einem Jahr auf etwa 1,6 % bzw. nach zwei Jahren auf etwa 0,02 % ihres Ausgangswertes abgeklungen ist. In der abschließenden dritten Verfahrensstufe werden schließlich die weiteren radioaktiven Nuklide chemisch ausgefällt. Diese Ausfällung erfolgt überraschenderweise praktisch quantitativ, weil die radioaktiven Nuklide des Antimons mehr oder weniger in Nullkonzentration und die weiteren radioaktiven Nuklide in hoher Konzentration vorliegen. Die abgetrennten radioaktiven Fällungsniederschläge machen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bezogen auf das Ausgangsvolumen des Abwassers bzw. Verdampferkonzentrates höchstens ein Volumenprozent aus, so daß nennenswerte Entsorgungskosten nicht mehr anfallen.

Im Ergebnis sind die durch die Erfindung erreichten Vorteile in den niedrigen Aufbereitungskosten zu sehen.

Für die weitere Ausgestaltung bestehen im Rahmen der Erfindung mehrere Möglichkeiten. Enthält das Abwasser neben der Borsäure noch größere Mengen Natronlauge, wie es bei den in Kernkraftwerken anfallenden Verdampferkonzentraten vorkommen kann, liegt die Borsäure in Form von Natriumdihydrogenborat vor; der Rückstand aus der ersten Verfahrensstufe besteht dann neben den radioaktiven Nukliden im wesentlichen aus Schwefelsäure, Natriumsulfat und Wasser. Enthält das Abwasser bzw. Verdampferkonzentrat dagegen keine Natronlauge, kann das erfindungsgemäße Verfahren sehr vorteilhaft weiterentwickelt werden. Hierzu lehrt die Erfindung, daß nach dem Abdestillieren des Borsäuretri-

- 8 -

methylesters vorhandenes Wasser abdestilliert wird und der Rückstand vor seiner Lagerung durch zumindest einmalige Rückführung in die Aufbereitung eines weiteren Abwassers als konzentrierte Schwefelsäure mit den radioaktiven Nukliden angereichert wird. Nach der Abdestillation des bei der Borsäure/Methanol-Reaktion entstandenen Reaktionswassers besteht nämlich der Rückstand nur noch aus konzentrierter Schwefelsäure und den radioaktiven Nukliden, d. h. aus einer gleichsam verunreinigten konzentrierten Schwefelsäure, die nach der ggf. mehrmaligen Rückführung mit den radioaktiven Nukliden hoch angereichert ist. Im Ergebnis werden durch die beschriebenen Maßnahmen nicht nur der Schwefelsäureverbrauch in der ersten Verfahrensstufe, sondern auch das Volumen der radioaktiven Fällungsniederschläge beachtlich reduziert. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das abdestillierte Borsäuretrimethylester mit Wasser versetzt wird, und daß dabei entstandenes Methanol abdestilliert und in die Aufbereitung eines weiteren Abwassers zur Borsäuretrimethylesterbildung rückgeführt wird. Auf diese Weise wird ein praktisch verlustfrei arbeitender Methanolkreislauf verwirklicht, der die Chemikalienkosten in der ersten Stufe des Verfahrens nochmals beachtlich reduziert. Die beim Versetzen des abdestillierten Borsäuretrimethylesters mit Wasser kristallin ausfallende Borsäure kann durch Abtrennen, vorzugsweise Zentrifugieren oder Pressen, ebenfalls rückgewonnen und wiederverwendet werden; sie fällt nämlich überraschenderweise analysenrein an. Die zu entsorgenden radioaktiven Fällungsniederschläge werden vorteilhafterweise durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren aus dem abgelagerten Rückstand abgetrennt.

809847/0554



- 8 -

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Ein in einem Kernkraftwerk angefallenes Verdampferkonzentrat (1 t) besaß einen Borsäuregehalt von etwa 10 Gew.-% sowie eine spezifische Gammaaktivität von 0,25 Ci/t, von der etwa 70 % auf Sb-124 und der Rest im wesentlichen auf radioaktive Nuklide des Cäsiums, Kobalt und Mangans zurückging. Das Verdampferkonzentrat wurde im wesentlichen bis zur Trockne eingedampft und mit 16 kg konzentrierter Schwefelsäure und darüber hinaus nach Abkühlung mit 155 kg Methanol versetzt, wobei Borsäuretrimethylester und Reaktionswasser entstand. Das Borsäuretrimethylester wurde bei einer Temperatur von 68,75 °C in eine Wasservorlage abdestilliert. Anschließend wurde auch das Wasser abdestilliert. Der Rückstand (16 kg) wurde jeweils bei der entsprechenden Aufbereitung weiterer Verdampferkonzentratchargen als konzentrierte Schwefelsäure verwendet, und zwar so oft, bis der Rückstand bis zu einer spezifischen Gammaaktivität von 100 Ci/t mit den radioaktiven Nukliden angereichert war. Der angereicherte Rückstand wurde dem Schwefelsäurekreislauf unter gleichzeitiger Ergänzung von frischer konzentrierter Schwefelsäure entzogen und ist solange zu lagern, bis die Antimonaktivität auf 0,02 % ihres Ausgangswertes abgeklungen ist. Danach sind die weiteren radioaktiven Nuklide des Cäsiums, Kobalts und Mangans chemisch zu fällen. Die radioaktiven Fällungsniederschläge sind abzutrennen sowie anschließend zu entsorgen. Bezogen auf das Ausgangsvolumen machen die Fällungsniederschläge höchstens ein Prozent aus.

- 7 -

Das in die Wasservorlage abdestillierte Borsäuretrimethylester zersetzte sich in Methanol und Borsäure. Das Methanol wurde abdestilliert und für die Borsäure/Methanol-Reaktion in einer nachfolgenden Verdampferkonzentrataufbereitung wiederverwendet. Die kristallin ausgefallene Borsäure wurde durch Zentrifugieren abgetrennt; sie besaß eine Reinheit von 99,9 % und konnte daher ohne weiteres in einem Primärsystem des Kernkraftwerkes erneut eingesetzt werden.