

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 31 12021 A 1**

51 Int. Cl. 3:

G 21 F 9/06

C 02 F 1/58

C 02 F 1/52

21 Aktenzeichen:

P 31 12 021.0

22 Anmeldetag:

26. 3. 81

43 Offenlegungstag:

9. 6. 82

Behördeneigentum

30 Unionspriorität: 32 33 31

28.03.80 GB 8010559

71 Anmelder:

British Nuclear Fuels Ltd., Risley, Warrington, Cheshire, GB

74 Vertreter:

Berg, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Stapf, O., Dipl.-Ing.;
Schwabe, H., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur.
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Douglas, Davies, Abingdon, Oxfordshire, GB; Hooper,
Edward Walter, Emmer Green, Reading, GB

54 **Verfahren zur Dekontaminierung flüssiger radioaktiver Abwässer**

Verfahren zur Dekontaminierung flüssiger radioaktiver Abwässer, bei dem eine bisher unausgenutzt gebliebene zusätzliche Kapazität schon vorher ausgefallter Niederschläge zur Bindung von Radionukliden in frischen flüssigen radioaktiven Abwässern ausgenutzt wird, das die Stufen

I) Erzeugung von Niederschlägen in dem Abwasser unter Extraktion der Radionuklide aus dem Abwasser in die Niederschläge;

II) Abtrennung der vereinigten Niederschläge aus dem Abwasser;

III) Zusammenbringen der abgetrennten vereinigten Niederschläge mit frischem radioaktiven Abwasser und Extraktion der Radionuklide aus dem frischen Abwasser in die vereinigten Niederschläge;

IV) Entfernung des auf Stufe III) entstandenen überstehenden Abwassers und Erzeugung von Niederschlägen in diesem unter Extraktion der Radionuklide aus diesem Abwasser in die erzeugten Niederschläge umfaßt. Von den auf Stufe IV) gebildeten Niederschlägen wird ein dekontaminiertes Abwasser abgetrennt.
(31 12 021)

DE 31 12021 A 1

DE 31 12021 A 1

Anwaltsakte: 31 475

26. März 1981

British Nuclear Fuels Limited
Risley, Warrington, Cheshire,
Großbritannien

Verfahren zur Dekontaminierung flüssiger
radioaktiver Abwässer

Patentansprüche

- ①. Verfahren zur Dekontaminierung flüssiger radioaktiver
Abwässer, gekennzeichnet durch die Stufen:
- (I) Erzeugung von Niederschlägen in dem Abwasser unter
Extraktion der Radionuklide aus dem Abwasser in die
Niederschläge;
 - (II) Abtrennung der vereinigten Niederschläge aus dem
Abwasser;
 - (III) Zusammenbringen der abgetrennten vereinigten Nieder-
schläge mit frischem radioaktivem Abwasser und

- Extraktion der Radionuklide aus dem frischen Abwasser in die vereinigten Niederschläge;
- (IV) Entfernung des auf Stufe (III) entstandenen überstehenden Abwassers und Erzeugung von Niederschlägen in diesem unter Extraktion der Radionuklide aus diesem Abwasser in die erzeugten Niederschläge.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierte Abwasser von den aus Stufe (IV) gebildeten Niederschlägen abgetrennt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontaminierung von flüssigen radioaktiven Abwässern.

In flüssigen radioaktiven Abwässern, wie Abwässern aus der Wiederaufbereitung von bestrahlten Kernbrennstoffen, vorhandene Radionuklide wurden aus zwei Gründen ausgefällt, nämlich erstens, um die Radioaktivität in dem Abwasser bis auf einen Grad zu reduzieren, mit dem diese abgeleitet werden können, z.B. ins Meer, sowie zweitens, um die Radionuklide zu Lagerungszwecken in so kleinen wie nur möglich Volumina zu konzentrieren. Das britische Patent Nr. 1,211,816 beschreibt ein Verfahren zur Dekontaminierung von flüssigen radioaktiven Abwässern durch - gegebenenfalls nach Oxidation des Abwassers - stufenweise Bildung von Niederschlägen von Eisensulfid und Hydroxid, Bariumsulfat und einem Ferrocyanid eines Übergangselements in situ ohne Abtrennung der entsprechenden Niederschläge, wobei der pH-Wert am Ende der Behandlung zwischen 7 und 9 liegt und durch Abtrennung der vereinigten Niederschläge aus dem dekontaminierten Abwasser nach der Behandlung. Ein Teil des Radionuklidgehalts des Abwassers wird dabei durch Prozesse wie Adsorption an der Oberfläche des Niederschlags, Mitausfällung durch Isomorphie und Ionenaustausch an den Niederschlägen in die Niederschläge eingeschlossen:

Wenn das geschilderte Verfahren benutzt wird, um ein Abwasser zu behandeln, das eine Lösung enthält, die durch Auflösung von bestrahlten Mg/Zr-Legierungs-Brennstoffhülsen in Salpetersäure erhalten wurde, wird im allgemeinen gefunden, daß für β, γ -strahlende Radionuklide Dekontaminierungsfaktoren von etwa 150 erzielt werden können, und für α -strahlende Radionuklide Dekontaminierungsfaktoren von > 1000 . Um jedoch ein behandeltes Abwasser ins Meer ablassen zu können, sind üblicherweise Dekontaminierungsfaktoren in der Größenordnung von 1000 erforderlich.

Es wurde nun gemäß der vorliegenden Erfindung überraschenderweise gefunden, daß die in Dekontaminierungsverfahren der oben beschriebenen Art erhaltenen Niederschläge eine zusätzliche Kapazität zum Einschluß von Radionukliden aufweisen und somit diese Kapazität zur Dekontaminierung von weiteren flüssigen radioaktiven Abwässern benutzt werden kann, um die oben genannten Anforderungen an ein gereinigtes Abwasser zu erfüllen. Damit betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Dekontaminierung flüssiger radioaktiver Abwässer, gekennzeichnet durch die Stufen:

- (I) Erzeugung von Niederschlägen in dem Abwasser unter Extraktion der Radionuklide aus dem Abwasser in die Niederschläge;
- (II) Abtrennung der vereinigten Niederschläge aus dem Abwasser;
- (III) Zusammenbringen der abgetrennten vereinigten Niederschläge mit frischem radioaktivem Abwasser und Extraktion der Radionuklide aus dem frischen Abwasser in die vereinigten Niederschläge;
- (V) Entfernung des auf Stufe (III) entstandenen überstehenden Abwassers und Erzeugung von Niederschlägen in diesem unter Extraktion der Radionuklide aus diesem Abwasser in die erzeugten Niederschläge.

Die Niederschläge können dann abgetrennt werden, und es wird ein dekontaminiertes Abwasser erhalten.

In einer Reihe von Testversuchen wurden Dekontaminierungsfaktoren für die Radionuklide Cs, Sr und Ce gefunden, die gegenüber den nach dem Stand der Technik erreichbaren um einen Faktor von 2-30 verbessert waren. Nach der Erfindung können daher behandelte Abwässer erhalten werden, die besser geeignet sind, sicher abgeführt zu werden, als bisher. Die Erfindung nutzt darüberhinaus die Kapazität der Niederschläge zur Aufnahme von Radionukliden in effektiverer Weise aus und ist deshalb geeignet, Niederschläge von einem verminderten Volumen zu erzeugen, z.B. von einem nur halb so großen Volumen

wie bisher. Eine derartige Volumenverminderung ist aber erstrebenswert, da derartige Niederschläge letzten Endes in einer Sicherheitsumgebung weiterbehandelt und gelagert werden müssen.

Ein Beispiel für ein flüssiges radioaktives Abwasser, für dessen Behandlung die vorliegende Erfindung verwendet werden kann, ist das Abwasser, das im Ergebnis der Behandlung von bestrahlten Brennelementen der ersten Generation der britischen Kernkraftwerke erhalten wurde. Dabei wird das strahlende Uranbrennelement, das in einer Magnesiumlegierung (Magnox) eingekapselt ist, freigelegt und die abgetrennte Magnoxhülse wird in Salpetersäure aufgelöst; Feststoffe werden daraufhin entfernt und ein Großteil des U- und Pu-Gehalts der erhaltenen Lösung wird durch Solvensextraktion nach bekannten Methoden extrahiert. Die zurückbleibende wässrige Lösung bildet ein flüssiges radioaktives Abwasser und kann z.B. Ionen von Mg, Al, Fe, Ca, U, Pu, Sb, Ce, Sr, Cs und Ru enthalten, wobei besonders die Radionuklide Ce^{144} , Sr^{90} , Cs^{137} und Ru^{106} als radioaktive Schmutzstoffe zu erwähnen sind.

Dabei stammt der Mg- und Al-Anteil aus dem Hülsmaterial. Fe und Ca stammt aus zufälligen Zusätzen während der Lagerung und U und Pu werden durch Brennelementrückstände gebildet, die während des mechanischen Öffnungsprozesses der Magnoxhülsen an diesen haftengeblieben sind und die nur unvollständig während der obenerwähnten Solvensextraktion extrahiert wurden. Sb, Ce, Sr, Cs und Ru entstehen als Spaltprodukte des ursprünglichen Strahlungsprozesses.

Die auf Stufe (I) und Stufe (IV) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Niederschläge können Niederschläge sein, wie sie bei nach dem Stand der Technik bekannten Methoden der Entfernung radioaktiver Nuklide aus flüssigen radioaktiven Ab-

wässern erhalten werden, wobei die Reihenfolge ihrer Bildung und die Bedingungen, unter denen sie gebildet werden (z.B. der pH-Wert) so gewählt werden können, daß die Entfernung der jeweiligen Radionuklide aus dem Abwasser unter optimalen Bedingungen erfolgt. Die Auswahl der Niederschläge und ihre Bildungsbedingungen werden durch die Zusammensetzung der flüssigen radioaktiven Abwässer bestimmt. Wenn ein Abwasser von der ersten Generation britischer Kernkraftwerke stammt und wie oben angegeben aufgebaut ist, können zu Beginn Sulfationen zugegeben werden, sodaß daraufhin BaSO_4 ausgefällt wird. Ein Übergangsmetall- (z.B. Ni-) ferrocyanid kann dann ausgefällt werden; dabei wird Cs entfernt, wahrscheinlich durch einen Ionenaustauschmechanismus. Als nächstes können Sulphidionen verwendet sowie Ba^{++} -Ionen zugegeben werden, um BaSO_4 auszufällen und Sr durch isomorphe Ausfällung von SrSO_4 zu entfernen. Co^{++} -Ionen können zugegeben werden, um CoS auszufällen, durch das Ru durch Ionenaustausch entfernt wird. $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird auf einer der Stufen während der Zugabe von OH-Ionen ausgefällt und es wird angenommen, daß dadurch wahrscheinlich Ce entfernt wird, möglicherweise durch eine Mitausfällung oder durch Adsorption an dem $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Es wurde gefunden, daß eine Steigerung des pH-Wertes auf etwa 6,5 während Stufe (III) die Dekontaminierungsfaktoren von Ce, Sr, Cs und Ru steigert.

Die Erfindung wird nunmehr nachfolgend anhand eines möglichen Ausführungsbeispiels detailliert beschrieben.

Beispiel

Ein bestimmtes Volumen (100 bis 200 ml) einer simulierten flüssigen radioaktiven Abwasser-Lösung in 0,5 m HNO_3 der folgenden Zusammensetzung wurde hergestellt:

| | | | | | |
|----|----|-----|----|------|------|
| Mg | 20 | g/l | Cs | 1,16 | mg/l |
|----|----|-----|----|------|------|

| | | | | | |
|----|------|-----|----|------|------|
| Al | 0,14 | g/l | Sr | 0,35 | mg/l |
| Fe | 0,35 | g/l | Ru | 0,95 | mg/l |
| Ca | 0,5 | g/l | Ce | 0,97 | mg/l |

Die angeführten Elemente waren natürlich in Ionenform vorhanden. Geringe Mengen der radioaktiven Nuklide Cs^{137} , Sr^{85} , Ru^{103} und Ce^{144} wurden in Form ihrer Chloride zugesetzt, d.h. die Lösung war "gespickt".

Stufe (I)

Die simulierte Lösung wurde dann mit den nachfolgend aufgeführten Zusätzen in der Reihenfolge: SO_4^{2-} , OH^- , Ni^{2+} und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, OH^- , S^{2-} , Ba^{2+} , Co^{2+} , OH^- , Flockungshilfsmittel behandelt. Dabei entstanden Niederschläge, die $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, BaSO_4 und CoS enthielten.

Nach eineinhalb Stunden des Absitzens wurden nach Standardmethoden die Dekontaminierungsfaktoren bezüglich von Ce, Ru, Sr und Cs bestimmt, wonach zusätzliches Ba^{2+} zusammen mit einem Flockungshilfsmittel zugegeben wurden, um weiteres BaSO_4 auszufällen. Nach eineinhalb Stunden des Absitzens wurden die Dekontaminierungsfaktoren wieder bestimmt.

Stufe (II)

Die überstehende Flüssigkeit wurde abgezogen, um die Niederschläge zu separieren.

Stufe (III)

Die Niederschläge wurden für eine Stunde mit einem ähnlichen Volumen eines frischen simulierten radioaktiven Abwassers gerührt, wobei der pH-Wert auf 6,5 eingestellt wurde, um die Hydroxide von Al und Fe auszufällen. Nach zwei Stunden Absitzen wurden die Dekontaminierungsfaktoren wieder bestimmt.

Stufe (IV)

Die überstehende Flüssigkeit von Stufe (III) wurde abgezogen, wieder "gespickt" und derselben Behandlung, wie oben in Stufe (I) beschrieben, unterworfen.

Eine abschließende Messung der Dekontaminierungsfaktoren wurde nach einer weiteren Absitzzeit von zwei Stunden durchgeführt.

Die erhaltenen Werte für den Dekontaminierungsfaktor (oder DF) sind in der untenstehenden Tabelle unter Bezugnahme auf zwei getrennte Experimente zusammengefaßt, wobei die beiden Experimente als 1 und 2 bezeichnet sind. Unter dem Dekontaminierungsfaktor bezüglich eines speziellen Nuklids versteht man das Verhältnis seiner totalen Aktivität vor einer speziellen Behandlung zu der danach noch vorhandenen. Es muß erwähnt werden, daß angesichts der geringen Konzentration der Radionuklide in der Lösung die statistische Genauigkeit der Dekontaminierungsfaktoren nicht hoch ist und daß somit notwendigerweise eine gewisse Streuung der Ergebnisse von einem Experiment zum anderen zu beobachten ist. Die in der Tabelle angegebenen Stufen entsprechen denen in der obigen Beschreibung, und die Messungen wurden jeweils im oben beschriebenen Stadium gemacht.

RADIONUKLIDE UND EXPERIMENTNUMMER

| Stufe | Ce | | Ru | | Sr | | Cs | |
|--------------------------------------|----------|------|----------|------|---------|------|----------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| (I) | | | | | | | | |
| vor Ba ²⁺ -Zugabe | 263 | 383 | 1600 | 1145 | 44 | 52 | 740 | 926 |
| nach Ba ²⁺ -Zugabe | 1380 | 1400 | 1910 | 859 | 1560 | 1390 | 2130 | 1900 |
| (III) | 102 | 103 | 491 | 554 | 28 | 25 | 487 | 584 |
| (IV) | | | | | | | | |
| vor Ba ²⁺ -Zugabe | 66 | 101 | 115 | 97 | 87 | 53 | 227 | 245 |
| nach Ba ²⁺ -Zugabe | 322 | 277 | 124 | 85 | 326 | 245 | 157 | 123 |
| Abschlußmessung | 372 | 319 | 124 | 91 | 304 | 318 | 167 | 140 |
| Gesamt-DF | | | | | | | | |
| Produkt der Stufen (III) und (IV) | ~ 35,000 | | ~ 50,000 | | ~ 8,000 | | ~ 75,000 | |

Es wurden eine Reihe von zusätzlichen Experimenten durchgeführt, die zeigen, daß gemäß der vorliegenden Erfindung die Ausfällungsreagenzien in vernünftiger wirtschaftlicher Weise ausgenutzt werden können, wobei gleichzeitig im Ergebnis trotzdem ein Abwasser erhalten wird, das Dekontaminierungsfaktoren aufweist, die in zulässigen Grenzen liegen, sodaß das Abwasser ins Meer abgeführt werden kann.

Ende der Beschreibung