



(10) 授权公告号 CN 112655055 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 15

(21) 申请号 201980058122.7

(22) 申请日 2019.11.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112655055 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(30) 优先权数据
102018131902.9 2018.12.12 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/082826 2019.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/120143 DE 2020.06.18

(73) 专利权人 法玛通有限公司
地址 德国埃尔朗根

(72) 发明人 格特·塞伯特 罗伯特·莱尔
伯特拉姆·泽勒 菲利普·舒伯特
斯特芬·魏斯

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290
专利代理师 陈桂香 曹正建

(51) Int.Cl.
G21F 9/12 (2006.01)
G21F 9/28 (2006.01)
G21F 9/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103183320 A, 2013.07.03
CN 107004450 A, 2017.08.01
CN 108231235 A, 2018.06.29
EP 1786000 A1, 2007.05.16
JP 2003050296 A, 2003.02.21
JP H10204206 A, 1998.08.04
程娟; 李全伟. 放射性废树脂氧化分解处理
技术. 同位素. 2012, 第25卷 (第2期), 第124-128
页.

审查员 孙娜

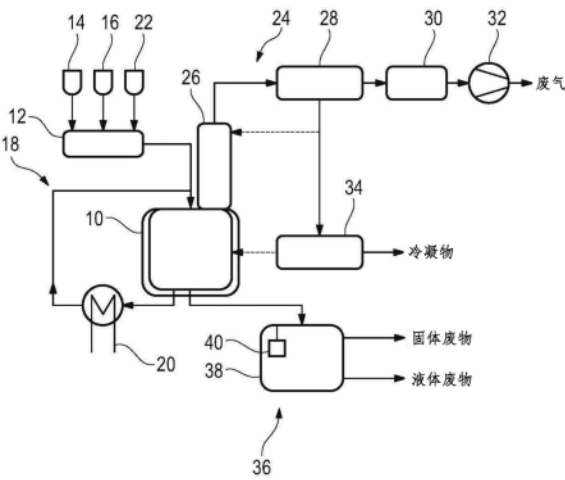
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

调节离子交换树脂的方法和实施该方法的
装置

(57) 摘要

本发明涉及一种调节来自核设施的废离子
交换树脂的方法, 其包括以下步骤: 将所述废离
子交换树脂与水混合以形成反应混合物; 将所述
反应混合物的pH值调节在1.0至3.5的范围内, 优
选在2.0至3.0的范围内, 并进行监测; 向所述反
应混合物中添加氧化剂, 其中, 所述反应混合物
的温度保持在90℃以下, 使得所述废离子交换树
脂和所述氧化剂相互反应以形成包括所述废离
子交换树脂的有机反应产物的含水反应溶液; 并
且电化学氧化所述有机反应产物, 其中, 产生二
氧化碳, 并获得总有机碳值小于50ppm的贫碳含
水反应溶液。本发明还涉及一种用于调节来自核
设施的废离子交换树脂的装置。



1. 一种调节来自核设施的废离子交换树脂的方法,其包括以下步骤:
将所述废离子交换树脂与水混合以形成反应混合物;
将所述反应混合物的pH值设置在1.0至3.5的范围内,并进行监测;
向所述反应混合物中添加氧化剂,所述反应混合物的温度保持在90℃以下,使得所述废离子交换树脂和所述氧化剂相互反应以形成包括所述废离子交换树脂的有机反应产物的含水反应溶液;并且
利用掺硼金刚石电极(40)电化学氧化所述反应溶液中的所述有机反应产物,其中,产生二氧化碳,并获得总有机碳值小于50ppm的贫碳含水反应溶液。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述反应混合物的pH值设置在2.0至3.0的范围内,并进行监测。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,向所述反应混合物中添加氧化剂,所述反应混合物的温度保持在85℃以下。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化剂为过氧化氢的水溶液。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述废离子交换树脂包括有机络合剂。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应混合物包含体积比为3:1至1.5:1的水和废离子交换树脂。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述反应混合物包含体积比为2.5:1至2:1的水和废离子交换树脂。
8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述反应混合物包含体积比为2:1的水和废离子交换树脂。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应混合物的温度保持在60至90℃的范围内。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述反应混合物的温度保持在70至85℃的范围内。
11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述反应混合物的温度保持在70至80℃的范围内。
12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过添加无机酸来设置和控制所述反应混合物的pH值。
13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,通过添加硫酸或硝酸来设置和控制所述反应混合物的pH值。
14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过添加无机碱来设置和控制所述反应混合物的pH值。
15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,通过添加碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物来设置和控制所述反应混合物的pH值。
16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化剂是浓度为30至35重量百分比的过氧化氢的水溶液。
17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,将所述过氧化氢添加到所述反应混合物中,使得所述反应混合物中的过氧化氢的浓度为至少20000ppm。
18. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,不向所述反应混合物中添加消泡剂。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 当所述含水反应溶液变成澄清透明的溶液时, 终止所述氧化剂的添加并开始电化学氧化。

20. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在5V以下的电压下进行所述电化学氧化。

21. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在所述电化学氧化之前, 通过真空蒸馏从所述反应溶液中除去来自所述反应混合物和/或所述含水反应溶液的水。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其特征在于, 利用反渗透净化所述通过真空蒸馏除去的水以含有挥发性有机物质, 并且将所述挥发性有机物质返回到所述反应混合物和/或所述含水反应溶液中。

23. 一种用于调节废离子交换树脂的装置, 其包括:

反应容器(10), 其用于容纳所述废离子交换树脂和水;

氧化剂源(22), 其与所述反应容器(10)相连;

真空蒸馏单元(24), 其包括连接到所述反应容器(10)和冷凝器(28)的喷雾柱(26); 以及

电化学氧化单元(36), 其布置在所述反应容器(10)内或与所述反应容器(10)相连, 所述电化学氧化单元(36)具有掺硼金刚石电极。

24. 根据权利要求23所述的装置, 其特征在于, 所述冷凝器(28)与反渗透单元(34)相连。

25. 根据权利要求23所述的装置, 其特征在于, 所述电化学氧化单元(36)包括反应器(38)和掺硼金刚石电极(40), 其中, 所述反应器(38)连接到所述反应容器(10), 并且所述掺硼金刚石电极(40)布置在所述反应器(38)中。

调节离子交换树脂的方法和实施该方法的装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于调节来自核设施的废离子交换树脂的方法以及一种用于调节废离子交换树脂的装置。

背景技术

[0002] 离子交换树脂通常以大致球形的颗粒形式存在,并且例如在核设施运行期间用于净化主系统的冷却剂,即水。该净化的目的是避免在初级回路组件的表面上出现不希望有的沉积物、避免腐蚀并减少设施初级回路中污染的形成。在该净化过程中,使用酸性阳离子交换剂和碱性阴离子交换剂,前者保留金属阳离子,而后者保留例如金属络合物等阴离子化合物。另外,废离子交换树脂上可能存在例如络合剂等其他有机物质。

[0003] 由于一些金属是放射性核素,所以用过或负荷过的离子交换剂是放射性废料,必须进行过渡性或永久性存储。放射性污染的离子交换树脂也会在核设施的净化过程中累积,例如在初级回路净化过程中累积。在这种处理中,存在于初级回路组件表面上的金属氧化层通过净化溶液分离,在净化期间或之后,溶液通过离子交换剂以去除其中含有的活性或金属阳离子。

[0004] 对于永久性或过渡性存储,主要为带有酸性或碱性基团的有机树脂的被污染的离子交换剂必须进行调节。调节通常包括将放射性废料转化成可储存的形式。

[0005] 通常,例如通过埋入混凝土中,将离子交换树脂干燥并埋在固体基质中以永久性存储。然而,这需要大量的固体基质,通常是离子交换树脂体积的六倍以上,从而产生大量的废物,这导致过渡性和永久性存储的高成本。

[0006] 为了减少废物量,可以对离子交换树脂进行氧化处理。R.G.Charman和M.A.Twissell在1999年的European Commission EUR 19064上的文章“Wet oxidation mobile pilot plant demonstration on organic radioactive wastes”中,描述了有机放射性废料的湿式氧化的现行工业标准。根据用于大规模应用的技术的情况,离子交换树脂的分解在水的沸腾温度和大气压下进行,即约100℃下进行。主要是50%的过氧化氢作为氧化剂,催化量约为200ppm或0.2mol/L的诸如Fe(II)或Cu(II)等金属离子,以及在分解过程中必须连续添加的消泡剂被用于分解。在整个分解过程中,由氧化剂引入的水量必须蒸馏掉。氧化剂的添加量线性增加,直至最大剂量率约为每小时35公斤。pH值保持在3.4到4之间。通过这种方法,大约95%的有机物质可以被破坏,相当于大约50000ppm的TOC(总有机碳)值。该技术的技术问题或增加的风险是:50%的过氧化氢的处理,以放射性馏出物和馏出物中的有机物质的形式产生的放射性二次废物的累积,泡沫的形成以及消泡剂的连续添加,氧化剂的添加速度缓慢且受限制,TOC分解不足(<99%),以及反应控制不充分的风险。

[0007] EP 22248134 B1公开了一种用于调节放射性污染的离子交换树脂的方法,该方法是将其与水混合,并通过添加到水中的氧化剂而至少部分地将其分解为水溶性片段。以这种方式形成的水溶液用粘合剂固化,如果可以的话,接下来可通过蒸发水浓缩。执行此方法后,有机物质的大部分保留在待处理的放射性废料中。因此,处置和储放射性的废料的费用

是不可接受的。

[0008] 从US 4437999中已知一种工艺,其中,以有机树脂或含污染材料的生物物质形式的不溶性有机材料,例如来自核设施的放射性废料或来自实验室或医疗机构中处理动物或植物组织的废物,被引入含水容器中。在搅拌水的同时,该材料暴露于紫外线和臭氧中。臭氧氧化有机树脂或生物材料,该有机树脂或生物材料在氧化过程中主要分解成水和二氧化碳。在用紫外线和臭氧处理预定时间之后,基本上没有树脂或生物材料残留。被污染的材料可能以沉淀物存在于残留水中,或以溶液形式存在,或以气体形式逸出。因此,可以以任何方式将被污染的材料与水分离以进行处置或进一步处理。该文献中描述的方法是光催化湿式氧化法。其没有对水溶液进行后处理,也没有给出关于放射性废料的TOC含量的信息。

[0009] 另一种解决方案是用氧化剂将离子交换树脂完全氧化。DE602004003464T2示出了一种方法,其中,利用过氧化氢并且在高温下将离子交换树脂在硫酸铁(II)的溶液中分解。然后,溶液中残留的金属离子可以通过沉淀为金属盐的形式完全矿化。该方法尤其包括以下步骤:

[0010] 将离子交换树脂添加到硫酸铁溶液中,并在搅拌的同时将溶液加热至高于90℃且低于溶液沸点的温度;

[0011] 将水性过氧化氢加入溶液中,并用硫酸或氢氧化钡将所得混合物的pH值调至适合于湿式氧化的pH值范围;

[0012] 在湿式氧化完成后,将氢氧化钡加入溶液中,以增加溶液的pH值,并通过溶液中的硫酸盐生产硫酸钡。同时,这允许铵离子以氢氧化铵或氨气的形式从溶液中逸出;并且

[0013] 在硫酸钡浆液中加入固化剂并均匀混合,然后静置混合物直至固化。

[0014] 由于该方法是在溶液的沸点附近进行的,因此在分解反应过程中会产生大量泡沫,从而阻碍了工业应用和/或需要添加大量的消泡剂。另外,该方法只能在实验室规模上使用,而不能在工业规模上使用。此外,在高负荷的离子交换树脂中,例如通过化学净化,由于用于催化氧化的过氧化氢分解,不能实现TOC的充分降低。金属络合物也不能通过这种方法可靠地分解。

[0015] 可以将以下提到的出版物视为对放射性废料进行湿式化学处理的技术背景。例如,JP2000-065986A描述了一种方法,该方法可防止氧化分解反应的中间产物移动到冷凝物中,并使冷凝物无需任何后处理即可重复使用或释放。该方法包括:在水性介质中存在铁离子和/或铜离子的情况下,使放射性有机废物与过氧化氢反应,以氧化分解有机废物。为此,将水蒸气和含有至少一种低分子量有机酸、胺、氨、氰基化合物和烃的中间产物的混合物从氧化反应罐中移出并加热。然后将混合物送入配备有氧化催化剂的燃烧装置。在该装置中,供应氧气以用于中间产物的二次氧化分解。从燃烧装置获得的废气在冷凝器中冷却,以获得无害无味的废气和不再包含任何含碳材料的冷凝物。

[0016] JP 2003-057395涉及一种可用于放射性有机废物的氧化分解的放射性有机废物的处置方法和处置设施。当在反应罐中利用过氧化氢的放射性有机废物的氧化分解的反应速度从反应期间的中间起降低时,由放射性有机废物的氧化分解而产生的诸如二氧化碳等废气的量也减少了。废气检测器和水蒸气检测器监视废气的产生量和水蒸气的产生量,并在检测到产生的废气量或产生的水蒸气量减少时向控制器发送信号。然后,控制器使新鲜的催化剂被供应到反应罐。

[0017] L.J.Xu等人的文章“Treatment of spent radioactive cationic exchange resins used in nuclear power plants by Fenton-like oxidation process”,E-Journal of Advanced Maintenance,卷9-2(2017)145-151,描述了芬顿(Fenton)和类芬顿(Fenton-like)的氧化过程,其旨在有效分解和矿化核电厂用过的放射性离子交换树脂。在该文中,研究了通过类芬顿处理分解废阳离子树脂,以去除化学需氧量(COD)和减少废物的重量。特别是,研究了初始pH值、 Cu^{2+} 浓度和 H_2O_2 剂量对树脂分解的影响。结果表明,反应溶液的较低的初始pH值会带来较高的COD沉积速率。随着 Cu^{2+} 浓度和 H_2O_2 剂量的增加,树脂的COD去除率先增加后下降。使用0.2M Cu^{2+} 和35ml的30% H_2O_2 的反应溶液在0.75的pH值和95℃的温度下,树脂的分解效率(相对于COD分解速率)和重量减轻分别为99%和39%。

[0018] C.Srinivas等人的文章“Management of Spent Organic Ion-Exchange Resins by Photochemical Oxidation”,WM'03会议,2003年2月23日至27日,美国亚利桑那州图森市,描述了废离子交换树脂的湿式氧化,之后进行光芬顿处理。光芬顿处理是在室温下进行的,并且据说只需要化学计量的过氧化氢,而在90-95℃的芬顿氧化条件下进行化学湿式氧化则需要70-200%的过量过氧化氢。

[0019] DE 102014002450 A1公开了一种通过使用金刚石电极作为阳极(A)和阴极(C)的对电极的电化学处理来氧化分解核设施废水中的含氮化合物的方法。通过在处理的第一阶段中在阳极(A)处设置第一电流密度以氧化含氮化合物,然后设置低于第一电流密度的第二电流密度,同时实现含氮化合物的破坏和总氮含量的降低,从而通过释放分子氮来减少溶解的总氮含量。它还指出,金刚石电极用于处理废水以降低总有机碳(TOC)含量。然而,该文件未涉及对核设施中的废离子交换树脂的处理。

发明内容

[0020] 本发明的目的是提供一种在工业规模上调节废离子交换树脂的方法,其成本更低并且可以得到更好的控制。

[0021] 根据本发明,该目的通过一种用于调节来自核设施的废离子交换树脂的方法来实现,该方法包括以下步骤:

[0022] 将所述废离子交换树脂与水混合以形成反应混合物;

[0023] 将所述反应混合物的pH值设置在1.0至3.5的范围内,优选在2.0至3.0的范围内,并进行监测;

[0024] 向所述反应混合物中添加氧化剂,优选为过氧化氢水溶液,所述反应混合物的温度保持在90℃以下,优选在85℃以下,使得所述废离子交换树脂和所述氧化剂相互反应以形成包括所述废离子交换树脂的有机反应产物的含水反应溶液;并且

[0025] 电化学氧化所述反应溶液中的所述有机反应产物,由此产生二氧化碳,并获得TOC(总有机碳)值小于50ppm的贫碳含水反应溶液。

[0026] 通过利用几个连续的氧化步骤,在湿式化学氧化步骤中使离子交换树脂与氧化剂反应,并在第二步骤中将所得的反应产物进行电化学氧化,可以使工业规模的离子交换树脂实现几乎完全反应,使得最终获得了TOC值(表明溶液中的总有机碳含量)小于50ppm的含水反应溶液。

[0027] 离子交换树脂的完全矿化是减少放射性废料的体积、破坏有机络合剂和金属络合

物以及获得用于永久性存储的几乎无碳的放射性废料的优良方式。另外,第一氧化步骤在90℃以下的低温下进行,优选在85℃以下的低温下进行。由于使用水作为溶剂,因此反应混合物在这样的低温下不会沸腾,从而在有机离子交换树脂与过氧化氢的放热反应期间也极大减少了泡沫的形成。这允许受控的过程管理,并且消泡剂的使用可以极大减少或完全不用。这也减少了二次废物的量。

[0028] 受控的反应管理降低了过程中断的风险,使得可以较少中断地执行该方法,因而更经济。

[0029] 另外,低的反应温度意味着氧化剂(特别是过氧化氢水溶液)表现出较少的自分解。因此,为了使离子交换树脂完全分解,需要更少量的氧化剂。

[0030] 通过使用多阶段氧化方法,可以在过程中将氧化步骤的两个分步骤分开,因此使得能够提高调节废离子交换树脂的相应设施的利用率。

[0031] 离子交换树脂还可以含有有机络合剂(例如游离形式或与离子交换树脂结合的金属络合物形式)以及其他有机物质。特别地,有机络合剂可以用作诸如混凝土等固定废物中放射性物质的螯合剂,从而增大其迁移率。一些有机物质类别也可能对混凝土的强度产生负面影响。这降低了固化废物的长期稳定性,从而增加了过渡性和/或永久性存储中地下水污染的危险。因此,根据本发明的方法优选地被设计用于调节还包含其他有机化合物(特别是有机络合剂)的废离子交换树脂。

[0032] 用于湿式化学氧化的反应混合物可以包括体积比为3:1至1.5:1的水和废离子交换树脂,体积比优选为2.5:1至2:1,特别优选为大约2:1。由于也可以使用高的水/离子交换树脂体积比,所以离子交换树脂能够与水一起已经被转移到反应容器中,而不必在湿式化学氧化之前除去大量的过量水。体积比过低会导致泡沫增加,并使分解反应的控制变得困难,较高的体积比会导致批量大小减小。

[0033] 优选地,反应混合物的温度保持在60至90℃的范围内,优选为70至85℃,特别优选在70至80℃的范围内。因此,一方面,可以利用足够高的温度用于快速反应过程,另一方面,可以防止泡沫的形成。同时,低温限制了氧化剂的自氧化,特别是在过氧化氢水溶液作为氧化剂的情况下,使得可以使用较少量的氧化剂。

[0034] 由于分解反应是高度放热的,因此可以将反应容器连接至根据需要使反应混合物被加热或冷却的加热冷却回路,以保持反应混合物的温度稳定。在受控的反应管理中,至少在氧化反应开始时,也可以通过反应热专门设定所需温度。

[0035] 可以通过加入无机酸(优选硫酸或硝酸)或碱(优选碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠的形式,或碱土金属氢氧化物)来设置和控制反应混合物的pH值。如此,可以将反应混合物的pH值设置在1.0至3.5的范围内,优选在2.0至3.0的范围内,并且连续地重新调节。在反应混合物的pH值大于3.5时,存在溶解在反应混合物中的铁盐或可选添加的催化剂沉淀的风险。在pH值低于1.0至2.0时,由于反应速度明显降低,因此该方法无法经济地实施。

[0036] 作为氧化剂,可以使用浓度为30-35重量百分比的过氧化氢水溶液。由于与过氧化氢的反应高度放热,因此已经可以通过反应热达到并保持所需的反应温度。同时,有利的是,在反应开始时不使用具有大于40重量百分比的过氧化氢的较高浓度的溶液,这是因为反应将更加难以控制。根据优选的实施例,在氧化反应开始时,优选在至少一半的反应时段内,使用具有30-35重量百分比的过氧化氢的较低浓度的溶液,并且在反应混合物的温度已

经稳定后,将使用更高浓度的溶液,例如具有至多50重量百分比的过氧化氢。因此,可以添加较少量的氧化剂。

[0037] 优选地,将过氧化氢的水溶液作为氧化剂加入到反应混合物中,使得反应混合物中的过氧化氢的浓度至少为20000ppm。因此,确保存在足够高的浓度以完全分解废离子交换树脂。

[0038] 在优选的实施例中,不将消泡剂加入反应混合物中。这节省了消泡剂的成本和额外的添加支出。

[0039] 当含水反应溶液变为澄清且优选为透明的溶液时,可以终止氧化剂的添加并开始电化学氧化。此时,原始的离子交换树脂已经完全分解成可溶的低分子量有机化合物,使得在随后的电化学氧化步骤中没有更大的离子交换树脂的颗粒可以阻塞电极。同时,用这种方式可以容易地确定离子交换树脂已完全分解的点。与光催化分解相反,电化学氧化不需要透明的射线可透溶液。

[0040] 一批100L至500L的有机离子交换树脂的湿式化学氧化通常在8小时内完成,与所提供的离子交换树脂的体积相比,需要35百分比过氧化氢溶液的大约十至二十倍的体积。反应容器的体积必须具有相应的尺寸。在该过程的这一点上,反应溶液的TOC值已经降低。然而,发明人已经认识到,不能无休止地通过使用过氧化氢的湿式化学氧化来降低碳含量。不过,由于有机成分会在最终获得的放射性废料中放射性分解并且能够影响其存储稳定性,因此期望TOC值尽可能低。

[0041] 因此,根据本发明,用过氧化氢进行湿式化学氧化,之后,进行电化学氧化,该电化学氧化优选通过掺硼金刚石电极进行,更优选在5V以下的电压下进行。掺硼金刚石电极可以从水中产生羟基自由基,其可用于进一步氧化湿式化学氧化产生的有机反应产物。根据本发明,在电化学氧化过程中不需要添加额外的氧化剂,也没有提供额外的氧化剂。同时,电化学氧化允许使用在电极处产生二氧化碳作为气态反应产物所需的相对较大的超压。然而,所选的超压不应太高,否则水会电解分解为氢和氧,从而导致不受控制的氢氧反应。

[0042] 将通过湿式化学氧化的离子交换树脂的分解与通过电化学氧化的TOC降低脱离开也可以显著减少执行该方法所需的时间。另外,还可以通过电化学氧化可靠地调节高负荷的离子交换树脂。

[0043] 有利地,在电化学氧化之前,可以通过真空蒸馏从反应容器中除去从反应混合物和/或通过添加过氧化氢从含水反应溶液中引入的水。优选地,真空蒸馏可以已经在利用过氧化氢的湿式化学氧化的过程中进行。这减小了用于电化学氧化的反应体积,使得用于电化学氧化的反应器具具有较小的尺寸。

[0044] 同时,真空蒸馏用于除去已经产生的二氧化碳和其他无害的气态反应产物。此外,可以设置附加的空气颗粒过滤器以净化提取的气体。与在大气压下进行蒸馏相比,真空蒸馏可以产生更高的产量,由此可以缩短相应的处理步骤。

[0045] 除了反应混合物中的水和/或含水反应溶液中的水外,还通过真空蒸馏将高度易挥发的有机物质蒸发。然而,由于这些至少部分地被进一步分解以形成二氧化碳,因此有利的是在循环过程中将它们返回到反应混合物和/或反应溶液。因此,通过真空蒸馏除去的水可以另外通过反渗透来净化,以分离出挥发性有机物质并将它们返回到反应混合物和/或含水反应溶液中。同时,可以通过反渗透在净化条件下获得蒸馏出的水,然后将其处理掉。

- [0046] 本发明的另一个目的是一种用于调节废离子交换树脂的装置,其包括:
- [0047] 反应容器,其用于容纳废离子交换树脂和水;
- [0048] 氧化剂源,其与所述反应容器相连;
- [0049] 真空蒸馏单元,其包括连接到所述反应容器和冷凝器的喷雾柱;和
- [0050] 电化学氧化单元,其布置在所述反应容器内或与其相连,所述电化学氧化单元具有掺硼金刚石电极。
- [0051] 湿式化学氧化可以在反应容器中进行,而氧化剂,特别是过氧化氢水溶液,是通过氧化剂源来添加。即使在湿式化学氧化期间,也可以通过真空蒸馏单元从反应混合物和/或反应溶液中除去过量的水和气态反应产物。
- [0052] 反应容器被设计成容纳来自核设施或净化设施的冷却剂再处理系统的一批离子交换树脂。通常,处理100升至500升体积的离子交换树脂。特别是来自核设施的净化的废料可能会富含有机络合剂和其他有机物质。
- [0053] 与水一起蒸发的高挥发性有机物质在经过冷凝器重新液化后,可以通过喷雾柱返回到反应混合物和/或反应溶液中,以在再利用过程中进行进一步的反应。
- [0054] 通常,可以使用其它的柱代替喷雾柱,可以根据所需的分离效果进行选择。
- [0055] 电化学氧化单元具有掺硼金刚石电极,并且布置在反应容器中或与其相连,电化学氧化单元能够在第二步骤中对湿式化学氧化后获得的反应溶液进行电化学氧化,使得能够获得总碳含量(TOC值)小于50ppm的含水反应溶液。
- [0056] 有利地,该装置还具有连接到冷凝器的反渗透单元。因此,与水一起蒸馏掉的挥发性有机物质在冷凝器中重新液化,并且随后可以通过反渗透单元从水中去除,并返回到反应混合物和/或反应溶液中,同时,可以除去蒸馏出的水。
- [0057] 所述电化学氧化单元可以包括反应器和掺硼金刚石电极,其中所述反应器连接至反应容器,并且所述掺硼金刚石电极布置在反应器中。因此,将从湿式化学氧化获得的含水反应溶液转移到反应器中,然后利用掺硼金刚石电极进行进一步电化学处理。
- [0058] 除了用于湿式化学氧化的反应容器之外,还可以设置用于电化学氧化的反应器来将两个处理步骤分开,因此使得设施的运行特别经济。
- [0059] 通常,电极也可以布置在反应容器中,使得电化学氧化不需要单独的反应器。

附图说明

- [0060] 图1是用于执行根据本发明的方法的装置的示意图。

具体实施方式

- [0061] 从所参照的随后描述的优选实施例和附图中可以看出本发明的更多的优点和特征。但是,它们不应被解释为限制性的。
- [0062] 唯一的附图示出了反应容器10,其中通过计量单元12将废离子交换树脂与水一起计量加入反应容器10中,以在反应容器10内获得反应混合物。特别地,废离子交换树脂可以包含有机络合剂。具有废离子交换树脂的第一存储容器14和具有水的第二存储容器16可以连接至计量单元12。所获得的反应混合物通过搅拌器被不断地搅拌。
- [0063] 在所提供的反应混合物中,水与离子交换树脂之间的体积比优选为约2:1,更优选

为约3:1至1.5:1。

[0064] 反应容器10通过热交换器20与加热冷却回路18连接。反应容器10优选以双壁反应容器10的形式存在,由此加热冷却回路18的冷却剂在双壁内通过。

[0065] 例如以200ppm的量,可以将少量的铁(II)或铜(II)盐作为催化剂添加到反应容器10中的反应混合物中。

[0066] 通过例如硫酸或硝酸等无机酸和/或例如氢氧化钠等碱,将反应混合物的pH值设置为2.5至3,并不断检查。

[0067] 然后,通过计量单元12将氧化剂从氧化剂源22添加到反应混合物中。

[0068] 在下文中,使用过氧化氢水溶液作为氧化剂。但是,通常也可以使用诸如臭氧等其他氧化剂。

[0069] 首先,将具有35重量百分比的过氧化氢的过氧化氢水溶液加入到反应混合物中,开始时其加料速度例如为每小时每升离子交换树脂200g溶液。建立平衡后,可以不断提高加料速度。在已加入所需过氧化氢的大约一半之后,其在氧化溶液中的浓度可以增加至50重量百分比的过氧化氢。

[0070] 反应混合物的温度设定为60至90℃,优选为70至80℃。然而,应避免反应混合物沸腾,以便在离子交换树脂的湿式化学氧化过程中不出现泡沫或只出现很少的泡沫,因此不必添加消泡剂。然而,通常可以根据需要通过计量单元12添加消泡剂。

[0071] 加热到反应温度可以仅由于放热反应产生的热量而进行,并且在达到期望的反应温度之后通过加热冷却回路18进行控制。

[0072] 反应容器10的尺寸使得可以容纳所有需要的体积。当使用过氧化氢含量为35重量百分比的过氧化氢水溶液时,必须添加所提供的离子交换树脂的体积的至少十至二十倍。

[0073] 继续进行湿式化学氧化,直到反应混合物变成透明澄清的反应溶液为止。此时,最初提供的离子交换树脂已经完全分解成低分子量的可溶有机物质。这需要大约8个小时的湿式化学氧化。

[0074] 在湿式化学氧化之后,反应溶液的TOC值优选为至多100g/L或更低,更优选为至多75g/L,特别优选为至多50g/L。

[0075] 包括喷雾柱26、冷凝器28以及布置在冷凝器28和真空泵32之间的空气颗粒过滤器30的真空蒸馏单元24连接到反应容器10,喷雾柱26连接到反应容器10。真空蒸馏单元24可以在湿式化学氧化过程中运行。

[0076] 来自反应混合物和/或反应溶液的上升蒸气包含水、氧气、二氧化碳和高挥发性有机化合物。后者可以通过在喷雾柱26内的整流而已经部分地重新冷凝,并流回到反应容器10中。

[0077] 水和高挥发性有机化合物在通过喷雾柱26已完全上升后,在冷凝器28中再冷凝,而氧气和二氧化碳则由真空泵32提取。

[0078] 另外,可以设置例如HEPA过滤器等空气颗粒过滤器30来净化废气,以防止蒸气的其他成分与氧气和二氧化碳一起被提取。

[0079] 所获得的冷凝物可通过喷雾柱26从冷凝器28返回至反应容器10。

[0080] 此外,可以设置连接到冷凝器28和反应容器10的反渗透单元34。可以通过反渗透单元34净化从冷凝器28获得的冷凝物。仍然包含在其中的挥发性有机化合物通过反渗透从

冷凝物中去除,并返回到反应容器10中。然后,可以处理净化的冷凝物,使得可以减小反应容器10中反应混合物和/或反应溶液的总体积。

[0081] 然后,将从湿式化学氧化获得的反应溶液转移到电化学氧化单元36,电化学氧化单元36包括反应器38和掺硼金刚石电极40。

[0082] 在另一个实施例中,可以将电化学氧化单元36与反应器38和掺硼金刚石电极40一起布置在反应容器10内。因此,在湿式化学氧化后获得的反应溶液不必转移到单独的反应器38。

[0083] 来自湿式化学氧化的有机反应产物在反应器38内被电化学氧化。为此,优选将约5V的电压施加到掺硼金刚石电极40上,并使用约200mA/cm²的电流。在电化学氧化中,由湿式化学氧化的反应产物产生二氧化碳,并且获得最终总碳含量(TOC)小于50ppm的贫碳含水反应溶液。

[0084] 掺硼金刚石电极40具有至少约1m²的活性表面。优选地,使用具有最多5m²的活性表面的掺硼金刚石电极40。所选择的掺硼金刚石电极40的活性表面越大,可以越快完成电化学氧化。优选地,掺硼金刚石电极40是栅电极。

[0085] 在理想条件下,电化学氧化大约花费8个小时,使得整个过程可以在大约16个小时内完成。如果反应器38独立于反应容器10运行,则可以在前一批的电化学氧化正在反应器38中进行的同时,在反应容器10中用下一批的离子交换树脂已经进行了湿式化学氧化。通过这种并行步骤,装置可以被更好地利用,因而更经济地运行。

[0086] 随后,可以对贫碳反应溶液进行后处理,其中,可以以少量固体废物的形式获得所含的放射性金属。为此,例如可以使金属沉淀并且可以将过量的水蒸馏掉。或者,可以将过量的水直接用于胶凝含有放射性金属的贫碳反应溶液。总的来说,与直接胶凝离子交换树脂相比,通过使用该方法可以将废物量减少5到20倍。由此获得的放射性废物几乎不含碳,特别是不含有机络合剂,因此储存稳定。

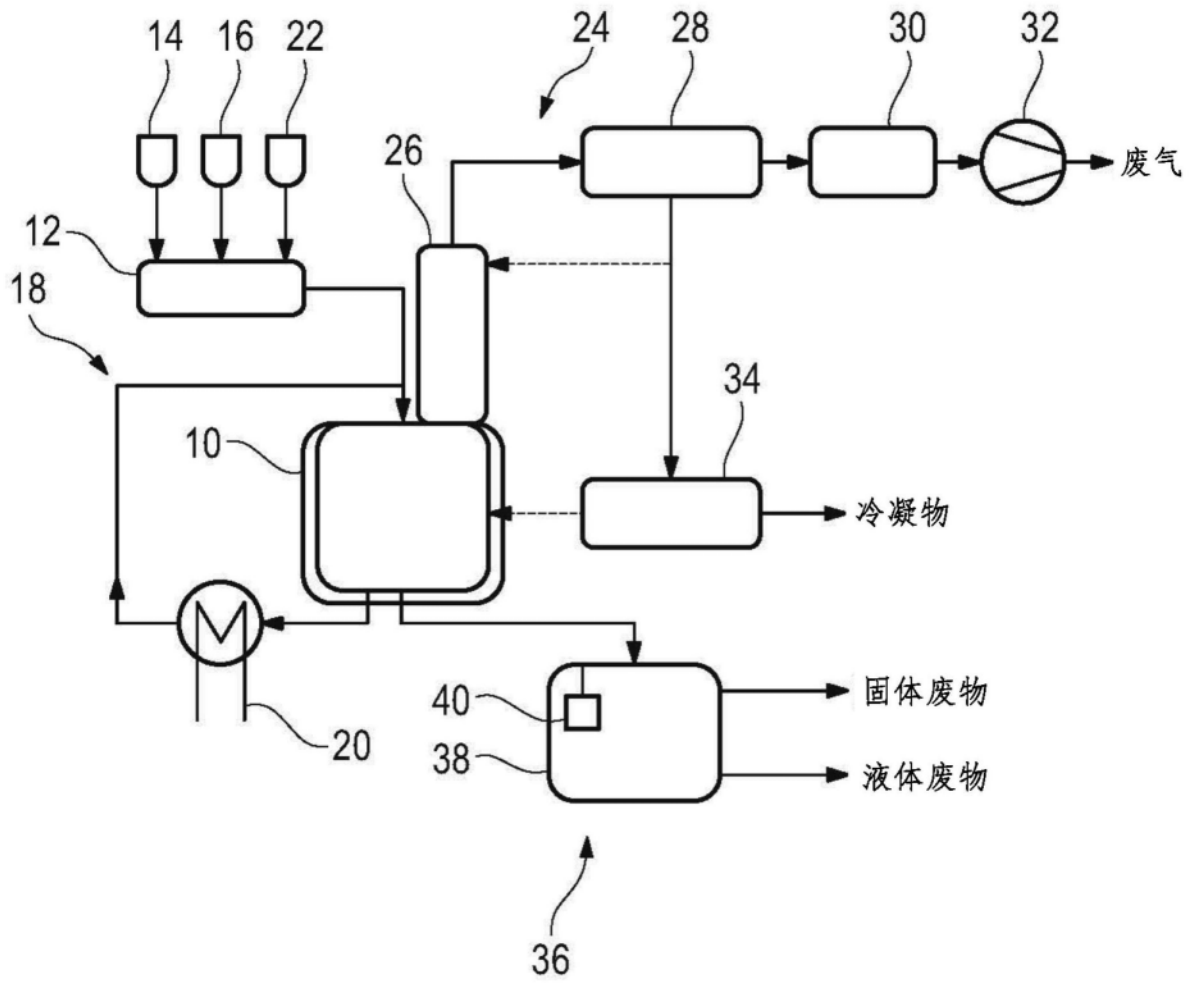


图1