

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 765 524 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/06**, G21F 9/14

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE95/00724

(21) Anmeldenummer: **95920750.7**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **02.06.1995**

WO 95/34900 (21.12.1995 Gazette 1995/54)

(54) VERFAHREN ZUR VOLUMENREDUZIERUNG EINER MISCHUNG AUS PULVERHARZEN UND INERTEN KUNSTSTOFFASERN

METHOD OF REDUCING THE VOLUME OF A MIXTURE OF RESIN POWDER AND INERT SYNTHETIC FIBRES

PROCEDE POUR REDUIRE LE VOLUME D'UN MELANGE DE RESINE EN POUDRE ET DE FIBRES DE MATIERE PLASTIQUE INERTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE ES FR GB LI SE

(30) Priorität: **14.06.1994 DE 4420658**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

02.04.1997 Patentblatt 1997/14

(73) Patentinhaber: **SIEMENS**

AKTIENGESELLSCHAFT

80333 München (DE)

(72) Erfinder:

• **BLINN, Klaus**

D-63322 Rödermark (DE)

• **KLEINSCHROTH, Karl-Heinz**

D-60528 Frankfurt (DE)

• **BEGE, Dietmar**

D-91056 Erlangen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 262 823

US-A- 3 791 981

• **DATABASE WPI Week 1086 Derwent**

Publications Ltd., London, GB; AN 86-065767 &

JP,A,61 017 995 (MITSUBISHI) , 25.Januar 1986

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 765 524 B1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Volumenreduzierung einer Mischung aus Filterfasern und einem pulverförmigen Ionenaustauscherharz.

In Kernkraftwerken werden pulverförmige Ionenaustauscherharze in Form von Anschwemmschichten zur Reinigung von z.B. Kondensat- und Abwasserströmen eingesetzt. Zur Verbesserung des Anschwemmverhaltens und der Standzeit der als Filter wirkenden Anschwemmschicht wird dem pulverförmigen Ionenaustauscherharz, das im folgenden auch als Pulverharz bezeichnet wird, Inertmaterial in Form kurzer, dünner Filterfasern zugesetzt. Diese Filterfasern bestehen in der Regel aus Polyacrylnitril. Beim Anschwemmen des Filters lagern sich die Fasern als ungeordnetes Haufwerk ab. Die Pulverharzpartikel sind in den Zwischenräumen des Haufwerks fixiert. Eine derart aufgebaute Anschwemmschicht weist einen niedrigen Strömungswiderstand auf und zeichnet sich dadurch aus, daß sich keine Risse ausbilden. Derartige Risse, die häufig durch Schrumpfungsprozesse hervorgerufen werden, sind häufig bei reinen Pulverharzanschwemmschichten ohne Filterfasern zu beobachten.

Den Vorteilen, die diese kombinierten Anschwemmmaterialien für den Betrieb derartiger Kraftwerksanlagen bieten, stehen jedoch gewisse Nachteile bei der Entsorgung der verbrauchten Filterstoffe entgegen. Die verbrauchten Filtermaterialien werden nämlich üblicherweise als Suspension in sogenannte "high integrity container" eingespült und dort über eingebaute Filterkerzen entwässert. Die mit den entwässerten Filterstoffen befüllten Container gelangen so zur Endlagerung. Durch die vorab schon erläuterte Struktur des Filtermaterials ist die pro Volumeneinheit einbringbare Menge an Filtermaterial sehr gering. Dabei liegt die Rütteldichte von typischen Pulverharzanschwemmmaterialien zwischen 0,37 g/cm³ und 0,42 g/cm³ im Anlieferungszustand. Eine Trocknung des Materials bewirkt zwar eine Volumenreduktion um etwa 35 %; allerdings besteht beim Eindringen von Wasser in die mit dem getrockneten Filtermaterial befüllten Container im Endlager die Gefahr einer Gebindezerstörung aufgrund des dabei auftretenden Quelldrucks.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem durch eine besonders effektive Volumenreduzierung einer Mischung aus Filterfasern und einem pulverförmigen Ionenaustauscherharz ein endlagerungsfähiges Abfallprodukt geschaffen wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Mischung ein die Filterfasern lösendes Lösungsmittel zugegeben und das dabei entstehende Gemisch zunächst getrocknet und anschließend thermisch nachbehandelt wird.

Aus der Europäischen Patentschrift 0 182 172 B1 ist auch schon ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilitätseigenschaften von verfestigten, radioaktiven Io-

nen austausch-Harzpartikeln bekannt, bei dem die Ionenaustausch-Harzpartikel durch einen Zusatz und gegebenenfalls durch thermische Behandlung derart verändert werden, daß das Quell- und Schrumpfverhalten reduziert wird. Allerdings handelt es sich hierbei um einen rein ionenaktiven Zusatz, der zum An- oder Auflösen von Filterfasern weder vorgesehen noch geeignet ist.

Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß der Anteil an inerten Filterfasern in der Mischung, d.h. in den Pulverharz-Anschwemmmaterialien, maßgeblich für die ineffektive Raumausnutzung bei der Endlagerung als radioaktives Abfallprodukt verantwortlich ist.

Der Trocknungsprozeß dient daher zunächst zur Entfernung des im Abfall enthaltenen Wassers, indem durch Zugabe der die Filterfasern an- oder auflösenden Substanz, d.h. durch Zugabe des Lösungsmittels, ein struktureller Abbau des Anteils an Filterfasern erfolgt. Daraus resultiert eine erhebliche Volumenreduzierung des Abfallprodukts. Dabei wird die Trocknung zweckmäßigerweise bei Normaldruck oder im Vakuum durchgeführt, wobei die Trocknungstemperatur zwischen 40° C und 200° C, vorzugsweise bei 60° C bis 120° C, liegt.

Der Zusatz des Lösungsmittels kann vor, während oder nach dem Trocknungsprozeß erfolgen. Zum strukturellen Abbau der in der Regel aus Polyacrylnitril bestehenden Filterfasern sind unter anderem folgende organische Stoffe als Lösungsmittel geeignet: Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Äthylencarbonat. Des weiteren sind beispielsweise folgende anorganische Stoffe als Lösungsmittel geeignet: Salze der Rhodanwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Zinkchlorid.

An den Trocknungsprozeß schließt sich die thermische Nachbehandlung an. Sie dient zur Reduzierung des Quellverhaltens oder Quellens der getrockneten Pulverharze und wird in einem Temperaturbereich zwischen 120° C und 220° C, vorzugsweise zwischen 130° C und 190° C, durchgeführt.

Werden als Lösungsmittel die genannten organischen Stoffe eingesetzt, so werden diese nach Ablauf des Trocknungsprozesses oder zu Beginn der thermischen Nachbehandlung, z.B. durch Destillation, aus dem Gemisch entfernt. Dagegen verbleiben als Lösungsmittel eingesetzte anorganische Stoffe vollständig im Abfallprodukt.

Zur Beschleunigung des Prozesses der thermischen Nachbehandlung werden den getrockneten und mit Lösungsmittel behandelten Pulverharzprodukten zweckmäßigerweise alkalisch reagierende Stoffe, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Borate in Anteilen zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent zugemischt. Alternativ können sauer reagierende Stoffe, wie z.B. Aluminium-, Zink- und Eisensalze, Borsäure oder Phosphorpentoxid, ebenfalls in Anteilen zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent, zugemischt werden.

Zur Korrektur eines möglicherweise durch die Be-

handlung hervorgerufenen und für die Endlagerung ungünstigen pH-Wertes sowie zum Verbessern des Auslaugverhaltens werden sauer reagierende Mischungen, die in diesem Behandlungsstadium im wesentlichen die Pulverharzprodukte enthalten, durch Vermischen mit Calciumoxid oder Magnesiumoxid pH-mäßig in einen neutralen bis schwach basischen Bereich abgepuffert. Dadurch wird z.B. auch eine Gebindekorrosion vermieden. Pulverharzprodukte mit stark alkalischer Reaktion werden zweckmäßigerweise mit Borsäure oder sauren Salzen der Phosphorsäure abgepuffert.

Anwendungsbeispiel:

100 g ECODEX X-203-H im Anlieferungszustand, mit einem Wassergehalt von 63,2 % und einem Rüttelvolumen von 296 ml werden in einem Ein-Liter-Rundkolben mit 50 g wasserfreiem Zinkchlorid durch intensives Schütteln vermischt. Das Gemenge wird dann in einem Ölbad bei einer Temperatur von 80° C an einem Rotationsverdampfer bei einem Druck von ca. 5 KPa (50 mbar) getrocknet. Wenn die Hauptmenge des Wassers nach einem Zeitraum von etwa einer halben Stunde überdestilliert ist, wird die Temperatur des Ölbad auf 160° C eingestellt, wobei das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Abkühlen des Rundkolbens werden 61,2 g eines krümeligen, tiefschwarzen Reaktionsprodukts isoliert. Das Volumen dieses Reaktionsprodukts wurde nach dem Zerkleinern des Grobkornanteils zu 90 ml bestimmt.

Beim Befeuchten der schwarzen Masse war keine meßbare Quellung festzustellen. Durch Vermischen von 40,5 g des Reaktionsprodukts mit 7,35 g Magnesiumoxid wird ohne Zunahme des Volumens ein dunkelgraues Pulver erzielt, das dem Einbringen von Wasser wegen der Bildung basischer Zink- und Magnesiumsalze erheblichen Widerstand entgegenstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Volumenreduzierung einer Mischung aus Filterfasern und einem pulverförmigen Ionenaustauscherharz, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Mischung ein die Filterfasern lösendes Lösungsmittel zugegeben und das dabei entstehende Gemisch zunächst getrocknet und anschließend thermisch nachbehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Behandlung von Filterfasern aus Polyacrylnitril als Lösungsmittel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulphoxid, Äthylencarbonat oder Zinkchlorid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Nachbehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 120 C und 220 C durchgeführt wird, wobei der getrockneten und mit dem Lösungsmittel behandelten Mischung zwischen 10 und 50 Gew.-% von Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Borat oder Phosphorpentoxid zugemischt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Nachbehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 130° C und 190° C durchgeführt wird, wobei der getrockneten und mit dem Lösungsmittel behandelten Mischung zwischen 10 und 50 Gew.-% von Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Borat oder Phosphorpentoxid zugemischt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sauer reagierende Mischungen zur Vermeidung von Gebindekorrosion mit Calciumoxid oder Magnesiumoxid vermischt werden bis ein neutraler bis schwach basischer pH-Wert eingestellt ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkalisch reagierende Mischungen mit Borsäure oder sauren Salzen der Phosphorsäure vermischt werden, bis ein mindestens annähernd neutraler pH-Wert eingestellt ist.

Claims

1. Method of reducing the volume of a mixture of filter fibres and a powder-form ion-exchange resin, characterized in that a solvent dissolving the filter fibres is added to the mixture and the mixture thus formed is first dried and then given an additional heat treatment.
2. Method according to Claim 1, characterized in that, in the treatment of polyacrylonitrile filter fibres, as solvent, use is made of dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulphoxide, ethylene carbonate or zinc chloride.
3. Method according to either Claim 1 or 2, characterized in that the additional heat treatment is carried out in a temperature range between 120°C and 220°C, between 10 and 50 % by weight of sodium hydroxide, potassium carbonate, calcium oxide, calcium hydroxide, borate or phosphorus pentoxide being added to the dried, solvent-treated mixture.
4. Method according to one of Claims 1 to 3, charac-

terized in that the additional heat treatment is carried out in a temperature range between 130°C and 190°C, between 10 and 50 % by weight of sodium hydroxide, potassium carbonate, calcium oxide, calcium hydroxide, borate or phosphorus pentoxide being added to the dried, solvent-treated mixture.

5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that acidic mixtures, to avoid package corrosion, are mixed with calcium oxide or magnesium oxide until a neutral to slightly basic pH is established.

6. Method according to one of Claims 1 to 5, characterized in that alkaline mixtures are mixed with boric acid or acidic phosphate until an at least approximately neutral pH is established.

de jusqu'à ce que le pH devienne neutre à faiblement alcalin.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on mélange de l'acide borique ou des sels acides de l'acide phosphorique aux mélanges à réaction alcaline, jusqu'à obtention d'un pH au moins approximativement neutre.

Revendications

1. Procédé pour réduire le volume d'un mélange de fibres filtrantes et d'une résine échangeuse d'ions en poudre, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange un solvant qui dissout les fibres filtrantes, le mélange qui se forme à cette occasion étant d'abord séché, puis soumis à un traitement thermique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lors du traitement de fibres filtrantes en polyacrylonitrile, on utilise en tant que solvant le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, le carbonate d'éthylène ou le chlorure de zinc.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le post-traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 120 et 220°C, en ajoutant au mélange séché et traité par le solvant une quantité de 10 à 50 % en poids d'hydroxyde de sodium, de carbonate de potassium, d'oxyde de calcium, d'hydroxyde de calcium, d'un borate ou de pentoxyde de phosphore.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le post-traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 130 et 190°C, en ajoutant au mélange séché et traité par le solvant une quantité de 10 à 50 % en poids d'hydroxyde de sodium, de carbonate de potassium, d'oxyde de calcium, d'hydroxyde de calcium, d'un borate ou de pentoxyde de phosphore.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, pour éviter une corrosion des bidons, on mélange de l'oxyde de calcium ou de l'oxyde de magnésium aux mélanges à réaction aci-