
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006748**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de terugwinning van boorzuur uit een afvalwaterconcentraat van een kerncentrale.**
- ⑤1 Int.CP.: C01B 35/10, G21C 19/30.
- ⑦1 Aanvrager: Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk Aktiengesellschaft te Essen, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦2 Uitvinder(s): - -
- ⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8006748.
- ②2 Ingediend 12 december 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 15 december 1979.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2950601 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de terugwinning van boorzuur uit een afvalwaterconcentraat van een kerncentrale.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de terugwinning van boorzuur uit een boorzuur, radioactieve nucleïden en chemische residuen bevattend afvalwaterconcentraat van een kerncentrale door neerslaan van het boorzuur uit het afvalwaterconcentraat en daarop volgende isolatie van het boorzuur.

Afvalwaterconcentraat van een kerncentrale met genoemde samenstelling wordt hoofdzakelijk door opwerking van afvalwater in een verdampingsinrichting verkregen, waarbij de verzamelde boorzuurhoudende lekvloeistof van de primaire systemen en eventueel ander afvalwater tot aan de oplosbaarheids grens van het boorzuur wordt ingedampt, en bevat bijvoorbeeld Cr-51, Mn-54, Co-58, Co-60, Sb-124, Cs-134 en Cs-137 als radioactieve nucleïden, en corrosieproducten, zwevende bestanddelen, tensiden alsmede complex vormende verbindingen als chemische residuen. Het gehalte aan boorzuur in het ongeveer neutrale afvalwaterconcentraat is in het algemeen ongeveer 40 g/l. In de praktijk wordt dit radioactieve afvalwaterconcentraat tot nu in zijn geheel afgevoerd, hetgeen extreem kostbaar is.

Uit het Duitse Offenlegeschrift 27 23 025 is reeds bekend het in de primaire systemen van de kerncentrale opnieuw bruikbare boorzuur aan het afvalwaterconcentraat te onttrekken om de hoeveelheid af te voeren radioactief afval te verminderen. Hiertoe wordt volgens een werkwijze van de in de aanhef genoemde soort het afvalwaterconcentraat eerst tot droog ingedampt en wordt vervolgens het in het ingedampte concentraat aanwezige boorzuur met methanol in boorzuurtrimethylester omgezet, dat daarop wordt afgedestilleerd en hydrolytisch in boorzuur en methanol wordt ontleed. Hoewel het geïsoleerde boorzuur een zo hoge zuiverheid heeft, dat het zonder meer in de primaire systemen opnieuw kan worden gebruikt, heeft de werkwijze echter in de praktijk geen ingang kunnen vinden, omdat op grond van het met het gebruik van methanol gepaard gaande brand- en explosiegevaar aanzienlijke veiligheidsbezwaren bestaan. Bovendien is de afvoer van het methanol

niet zonder problemen. Tenslotte kunnen in aanwezigheid van organische oplosmiddelen moeilijkheden optreden met betrekking tot het vasthouden van jodium in de filters.

De uitvinding beoogt een werkwijze van de in de aanwezigheid van de genoemde soort te verschaffen, waartegen bij toepassing in een kerncentrale geen veiligheidstechnische bezwaren bestaan.

Daartoe verschaft de uitvinding een werkwijze, met het kenmerk, dat het boorzuur door aanzuren van het afvalwaterconcentraat met zwavelzuur, zoutzuur, salpeterzuur en/of azijnzuur wordt neergeslagen, daarna uit het afvalwaterconcentraat wordt verwijderd, en tenslotte tenminste eenmaal wordt omgekristalliseerd.

Bij de eerste stap van de werkwijze wordt gebruik gemaakt van het feit, dat de oplosbaarheid van boorzuur in water bij toenemende aanzuring met de genoemde zuren onder overigens gelijke omstandigheden zeer sterk daalt. Tegen de verwachting bevat het na de afscheiding, bijvoorbeeld door filtreren, overblijvende ruwe boorzuur nog slechts ongeveer 1/5 van de oorspronkelijke radioactiviteit en andere chemische residuen. Het op deze manier als het ware voorgezuiverde boorzuur hoeft daarna in de regel nog slechts een enkele keer te worden omgekristalliseerd, waarbij ondanks de geringe uitgangsvaardigheid van de radioactieve nucleïden nog een verrassend succesvolle zuivering tot aan 99,9% voor de belangrijke radioactieve nucleïden wordt bereikt. Het omgekristalliseerde boorzuur is in ieder geval praktisch zuiver en van vrijwel alle verontreinigingen ontdaan, en kan daarop bijvoorbeeld zonder meer in de primaire systemen van de kerncentrale opnieuw worden gebruikt.

De uitvinding biedt ten opzichte van de bekende soortgelijke werkwijzen de voordelen, dat voor de terugwinning van het boorzuur slechts in waterig medium moet worden gewerkt, waardoor geen veiligheidstechnische bezwaren bestaan, en dat de af te voeren volumes radioactief afval nog aanzienlijk kleiner zijn. De uitvinding biedt verder het voordeel, dat de uitvoering van de werkwijze met in verhouding eenvoudige technische middelen mogelijk is, die voor het grootste deel toch al in een kerncentrale beschikbaar zijn.

Meerdere uitvoeringsvormen in het kader van de uit-

8006748

vinding zijn mogelijk. Voor een zo omvangrijk mogelijk boorzuurneerslag verdient het aanbeveling de temperatuur van het afvalwaterconcentraat bij en/of na het aanzuren te verlagen, bij voorkeur tot 10°C. Met hetzelfde doel verdient het volgens
5 de uitvinding aanbeveling aan het afvalwaterconcentraat vlak voor of tijdens het aanzuren een de oplosbaarheid van boorzuur in water verlagend zout, in het bijzonder lithiumchloride, toe te voegen. Bij voorkeur wordt het afvalwaterconcentraat bij een temperatuur niet hoger dan kamertemperatuur tot een pH-
10 waarde van ongeveer 2 aangezuurd; met de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen zo opbrengsten aan boorzuur tot aan 70% worden bereikt. De omkristallisatie wordt op de meest eenvoudige wijze uitgevoerd door het uit het afvalwaterconcentraat verwijderde boorzuur in heet water
15 op te lossen en de verkregen boorzuoeroplossing voor het uitkristalliseren van het boorzuur af te koelen. Afhankelijk van de samenstelling wordt per omkristallisatie een chemische opbrengst aan boorzuur tussen 60 en 90% bereikt.

Zoals boven reeds werd vermeld, is in de regel een
20 enkele omkristallisatie van het uit het afvalwaterconcentraat neergeslagen boorzuur voldoende om het laatste in gereinigde, opnieuw bruikbare vorm te verkrijgen. Bij onvoldoende zuivering kan een tweede en derde keer worden omgekristalliseerd. Mocht dit voor bepaalde radioactieve nucleïden geen succes
25 hebben, dan verdient het volgens de uitvinding aanbeveling, dat de vaste stoffen in het afvalwaterconcentraat voor het aanzuren door filtratie worden verwijderd. Deze filtratie wordt ^{gelijk} een na het aanzuren uit te voeren filtratie, bij voorkeur over een filter met porieopeningen van 10 tot 25 μm
30 verricht. Ook kan het nog aanbeveling verdienen het boorzuur tenslotte met een ionenwisselaar te behandelen. Voor een verdere zuivering van het omgekristalliseerde boorzuur en ook als alternatief voor de omkristallisatie zelf kan onder omstandigheden waterdampdestillatie en/of vorming (door toe-
35 voeging van NaF resp. CaF_2 en H_2SO_4) alsmede daaropvolgende ontleding van boriumtrifluoride in aanmerking komen. De ontleding van boriumtrifluoride wordt eenvoudig door inleiding in water bereikt.

De uitvinding wordt aan de hand van het volgende
40 voorbeeld nader toegelicht.

8006748

Voorbeeld

Een afvalwaterconcentraat uit een kerncentrale bevatte naast een grote hoeveelheid zwevende bestanddelen 42 g/l boorzuur en de volgende radioactieve nucleïden: 6×10^{-3} Ci/m³ Cr-51, 4×10^{-3} Ci/m³ Mn-54, 9×10^{-3} Ci/m³ Co-58, $1,9 \times 10^{-1}$ Ci/m³ Co-60, $1,2 \times 10^{-2}$ Ci/m³ Sb-124, $9,4 \times 10^{-3}$ Ci/m³ Cs-134 en $2,9 \times 10^{-2}$ Ci/m³ Cs-137. De pH van het afvalwaterconcentraat bedroeg 7,5.

Bij een temperatuur van 20°C werd dit afvalwaterconcentraat ongefiltreerd met zwavelzuur tot een pH van 2 aangezuurd, waarbij het boorzuur neersloeg. Daarop werd het geheel over een vaste-stoffilter (10 µm) gefiltreerd. De verkregen filterkoek bevatte het boorzuur met een chemische opbrengst van 70,9%. De activiteit bedroeg nog maar 20% van de uitgangsvan activiteit.

Daarop werd het boorzuur in heet water van 95°C opgelost en door afkoeling weer neergeslagen. De chemische opbrengst aan boorzuur bedroeg 70,9%. De activiteit van de gezamenlijke radioactieve nucleïden lag onder de voor lozing in een rivier voorgeschreven grenzen.

Bij wijze van proef werd het boorzuur nog eenmaal op dezelfde manier omgekristalliseerd. De activiteit van de meeste radioactieve nucleïden veranderde daarbij nog maar in relatief onbelangrijke mate.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de terugwinning van boorzuur uit een boorzuur, radioactieve nucleïden en chemische residuen bevattend afvalwaterconcentraat van een kerncentrale door neerslaan van het boorzuur uit het afvalwaterconcentraat en daarop volgende isolatie van het boorzuur, met het kenmerk, dat het boorzuur door aanzuren van het afvalwaterconcentraat met zwavelzuur, zoutzuur, salpeterzuur en/of azijnzuur wordt neergeslagen, daarop uit het afvalwaterconcentraat wordt verwijderd, en tenslotte tenminste eenmaal wordt omgekristalliseerd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de temperatuur van het afvalwaterconcentraat bij en/of na het aanzuren wordt verlaagd.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de temperatuur van het afvalwaterconcentraat tot 10°C wordt verlaagd.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat vlak voor of tijdens het aanzuren aan het afvalwaterconcentraat een de oplosbaarheid van boorzuur in water verlagend zout wordt toegevoegd.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat dit zout lithiumchloride is.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het afvalwaterconcentraat bij een temperatuur niet hoger dan kamertemperatuur tot aan een pH-waarde van ongeveer 2 wordt aangezuurd.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het uit het afvalwaterconcentraat verwijderde boorzuur ter omkristallisatie in heet water wordt opgelost en de verkregen boorzuroplossing voor de uitkristallisatie van het boorzuur wordt afgekoeld.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat vaste stoffen in het afvalwaterconcentraat vóór het aanzuren door filtratie worden verwijderd.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat filtraties van het afvalwaterconcentraat over een filter met porieopeningen van 10 tot 25 μm worden verricht.

8006748

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, m e t
h e t k e n m e r k, dat het omgekristalliseerde boorzuur
tenslotte met een ionenwisselaar wordt behandeld.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, m e t
5 h e t k e n m e r k, dat het omgekristalliseerde boorzuur
door waterdampdestillatie verder wordt gezuiverd.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, m e t
h e t k e n m e r k, dat het omgekristalliseerde boorzuur
door vorming en daarop volgende ontleding van boriumtrifluo-
10 r i d e verder wordt gezuiverd.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, m e t h e t
k e n m e r k, dat het boriumtrifluoride door inleiding in
water wordt ontleed.
14. Werkwijze volgens een der conclusies 1-13, m e t
15 h e t k e n m e r k, dat het na de verwijdering van het neer-
geslagen boorzuur overgebleven afvalwaterconcentraat aan af-
valwater wordt toegevoegd, dat door verdamping tot een nieuw
afvalwaterconcentraat kan worden opgewerkt.