



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑪

646 543

⑯1 Gesuchsnummer: 9003/80

⑯3 Inhaber:
Aktiebolaget ASEA-Atom, Västeras (SE)

⑯2 Anmeldungsdatum: 05.12.1980

⑯3 Priorität(en): 31.01.1980 SE 8000757

⑯2 Erfinder:
Korostenski, Milan, Västeras (SE)

⑯4 Patent erteilt: 30.11.1984

⑯4 Vertreter:
Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E.
Sandmeier, Zürich

⑯5 Verfahren zur Behandlung einer in einem Reinigungskreis in einer Kernreaktoranlage angewendeten organischen Ionenaustauschmasse.

⑯6 Eine organische Ionenaustauschmasse, die eine Mischung von Körnern einer ersten Art mit Gruppen, die austauschbare Wasserstoffionen enthalten, und Körnern einer zweiten Art mit Gruppen, die austauschbare Hydroxylionen enthalten umfasst, und die in einem Reinigungskreis in einer Kernreaktoranlage verwendet worden ist, wird einer Behandlung unterzogen, bevor die Ionenaustauschmasse zur Endverwahrung der darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukte weiterbearbeitet wird. Die Behandlung besteht darin, dass Wasserstoffionen und/oder Hydroxylionen oder Gruppen, die Wasserstoffionen enthalten und/oder Gruppen, die Hydroxylionen enthalten, von den Körnern entfernt werden, wonach die Körner der ersten Art von den Körnern der zweiten Art separiert werden, bevor jede Körnerart jeweils für sich zur Endverwahrung der darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukte weiterbearbeitet wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Behandlung einer in einem Reinigungskreis in einer Kernreaktoranlage verwendeten organischen Ionenaustauschmasse, die eine Mischung von Körnern einer ersten Art mit Gruppen, die austauschbare Wasserstoffionen enthalten, und Körnern einer zweiten Art mit Gruppen, die austauschbare Hydroxylionen enthalten, umfasst, bevor die Ionenaustauschmasse zur Endverwahrung von wenigstens den darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukten weiterbearbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffionen und/oder Hydroxylionen oder Gruppen, die Wasserstoffionen enthalten und/oder Gruppen, die Hydroxylionen enthalten, von den Körnern entfernt werden, wonach die Körner der ersten Art von den Körnern der zweiten Art separiert werden, bevor jede Körnerart jeweils für sich zur Endverwahrung von wenigstens den darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukten weiterbearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschmasse mit einer Lösung aus einem Salz, einer Säure oder einem Hydroxyd zum Austausch von Wasserstoffionen in den Körnern gegen andere Kationen und/oder zum Austausch von Hydroxylionen in den Körnern gegen andere Anionen behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschmasse erhitzt wird, um Gruppen, die Wasserstoffionen enthalten und/oder Gruppen, die Hydroxylionen enthalten, von den Körnern zu entfernen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Körner der ersten Art von den Körnern der zweiten Art dadurch separiert werden, dass die Ionenaustauschmasse mit einer Flüssigkeit zusammengeführt wird, die eine Densität hat, welche zwischen der Densität der Körner der ersten Art und der Densität der Körner der zweiten Art liegt.

In Kernreaktoranlagen werden ionogene Verunreinigungen vom Wasser im Primärkreis des Reaktors normalerweise mit Hilfe von Ionenaustauschfiltern entfernt, die eine organische Ionenaustauschmasse enthalten. Auch das Wasser im Kondensatreinigungskreis und in der Abflussleitung wird normalerweise einer Reinigung in Ionenaustauschfiltern derselben Art unterzogen. Nachdem die Ionenaustauschmasse eine Zeitlang angewendet worden ist, ist sie verbraucht und muss unter sicheren Verhältnissen verwahrt werden.

Ein bekanntes Verfahren zur Verwahrung der Ionenaustauschmasse, die stark wasserhaltig ist, ist dieselbe in Aufbewahrungsbehältern, im allgemeinen kubikmetergroße Betonkokillen, mit Zement zu mischen und den Zement erstarren zu lassen. Ein anderes bekanntes Verfahren ist, die Ionenaustauschmasse nach dem Trocknen derselben mit Bitumen zu mischen und in Blechtonnen zu verwahren. Auch ist es bekannt, die radioaktiven Bestandteile auf verschiedene Arten in anorganische Produkte zu überführen oder darin zu verankern, welche Produkte dann ihrer Endverwahrung zugeführt werden.

Die üblicherweise verwendeten organischen Ionenaustauschmassen bestehen aus einer Mischung von Körnern mit chemischen Gruppen, die Wasserstoffionen (Körner des Kationentyps) enthalten, und Körnern mit chemischen Gruppen, die Hydroxylionen (Körner des Anionentyps) enthalten. Auch nach der Anwendung ist noch ein Teil solcher Gruppen vorhanden, das heißt solcher Gruppen, die nicht bei der Anwendung verbraucht worden sind. Dies hat zur Folge, dass sich die Körner der beiden Arten in der angewendeten Masse gegenseitig attrahieren und es nicht möglich ist, sollte man es

wünschen, dieselben durch einen angemessenen Arbeitseinsatz zu trennen.

Die vorliegende Erfindung gründet sich auf die Einsicht, dass man sehr grosse Vorteile erzielen kann, wenn die Körner der beiden Arten voneinander separiert werden und zur Endverwahrung jeweils für sich weiterbearbeitet werden. Die langlebigen und stark radioaktiven Isotope Strontium-90 und Cesium-137 sammeln sich nämlich nur in Körnern des Kationentyps an, während die radioaktiven Isotope, die sich in Körnern des Anionentyps ansammeln, eine bedeutend kürzere Lebensdauer und eine erheblich niedrigere Radioaktivität haben. Da die Körner des Anionentyps normalerweise ein grösseres Volumen als die Körner des Kationentyps in der gemischten Ionenaustauschmasse einnehmen und die Endverwahrung der radioaktiven Isotope in den letztgenannten Körnern grössere Massnahmen erfordert, können grosse Gewinne hinsichtlich Material und Arbeit erzielt werden, wenn nur diese letztgenannten Körner und nicht die Ionenaustauschmasse im Ganzen solchen grösseren Massnahmen unterzogen werden. Die Erfindung bedient sich dieser Vorteile dadurch, dass die Ionenaustauschmasse zuerst einer Behandlung zur Beseitigung oder Reduzierung der Attraktionskräfte zwischen den Körnern des Kationentyps und den Körnern des Anionentyps und danach einer Separation der Körner unterzogen wird, bevor jede Körnerart jeweils für sich zur Endverwahrung weiterbearbeitet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung einer in einem Reinigungskreis in einer Kernreaktoranlage verwendeten organischen Ionenaustauschmasse, die eine Mischung von Körnern einer ersten Art mit Gruppen, die austauschbare Wasserstoffionen enthalten, und Körnern einer zweiten Art mit Gruppen, die austauschbare Hydroxylionen enthalten, umfasst, bevor die Ionenaustauschmasse zur Endverwahrung von wenigstens den darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukten weiterbearbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffionen und/oder Hydroxylionen oder Gruppen, die Wasserstoffionen enthalten und/oder Gruppen, die Hydroxylionen enthalten, von den Körnern entfernt werden, wonach die Körner der ersten Art von den Körnern der zweiten Art separiert werden, bevor jede Körnerart jeweils für sich zur Endverwahrung von wenigstens den darin enthaltenen radioaktiven Abfallprodukten weiterbearbeitet wird.

Die Ionenaustauschmasse ist vorzugsweise eine Polymerart. Besonders geeignet sind Massen, die aus Kopolymerisaten aus Styrol und Divinylbenzol bestehen und Körner mit stark sauren chemischen Gruppen, wie Sulfonsäuregruppen, sowie Körner mit stark basischen Gruppen, wie quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Der Ionenaustauscher hat eine wasserdurchlässige Polymerstruktur und ist bei der Lieferung wasserhaltig.

Die Attraktionskräfte zwischen den Körnern des Kationentyps und den Körnern des Anionentyps in der angewendeten Ionenaustauschmasse können auf verschiedene Art eliminiert oder reduziert werden. Eine geeignete Art ist, die Ionenaustauschmasse mit einem Stoff zu behandeln, der Wasserstoffionen in den Körnern des Kationentyps durch andere Ionen und/oder Hydroxylionen in den Körnern des Anionentyps durch andere Ionen ersetzen kann. Beispiele für geeignete derartige Stoffe sind Salze, wie z.B. Sulfate, Chloride, Nitrate und Azetate aus Alkalimetallen, z.B. Natriumsulfat oder Natriumchlorid, in Wasser gelöst, ferner Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure sowie Hydroxide, wie z.B. Hydroxide aus Alkalimetallen, z.B. Natriumhydroxid, in Wasser gelöst. Wenn entweder die Wasserstoffionen oder die Hydroxylionen oder beide in ausreichendem Masse durch andere Ionen ersetzt werden, ist es möglich, die Körner voneinander zu separieren.

Eine andere geeignete Art zur Eliminierung oder Reduzierung der Attraktionskräfte zwischen den Körnern verschiedener Art ist, die Ionenaustauschmasse zu erhitzten, normalerweise auf über 100 °C liegende Temperaturen. Bei 130–150 °C beträgt die Behandlungszeit 15 bis 20 Stunden für die anfangs beschriebene Masse, bei niedrigeren Temperaturen ist eine längere Zeit und bei höheren Temperaturen eine kürzere Zeit erforderlich. Die Wirkung der Wärmebehandlung ist, dass chemische Gruppen, wie Sulfonsäuregruppen und quartäre Ammoniumgruppen, die Wasserstoffionen und Hydroxylionen enthalten, von den Körnern entfernt werden. Wenn jede dieser Gruppen oder beide in genügendem Masse entfernt werden, ist es möglich, die Körner voneinander zu separieren.

Nachdem die Attraktionskräfte eliminiert oder reduziert worden sind, können die Körner der beiden Arten durch verschiedene Separationsmethoden separiert werden. Eine geeignete Separationsmethode ist, die Ionenaustauschmasse mit einer Flüssigkeit zusammenzuführen, die eine Densität hat, welche zwischen der Densität für die Körner der einen Art und die Körner der anderen Art liegt. Die Körner der einen Art sinken dabei in dem verwendeten Behälter zu Boden, während sich die Körner der anderen Art auf der Oberfläche ansammeln. In beispielsweise der anfangs genannten Ionenaustauschmasse des Styrol-Divinylbenzoltyps haben die Körner des Kationentyps in nicht getrocknetem Zustand eine Densität von ungefähr 1200 kg/m³ und in getrocknetem Zustand eine Densität von ungefähr 1400 kg/m³ sowie die Körner des Anionentyps in nicht getrocknetem Zustand eine Densität von ungefähr 1060 kg/m³ und in getrocknetem Zustand eine Densität von ungefähr 970 kg/m³. Als Beispiel für geeignete Separationsflüssigkeiten können Dichlormethan und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe, Mischungen derselben mit Äthanol, Mischungen von Wasser und Glyzerin in verschiedenen Konzentrationen sowie Wasserlösungen von Saccharose in verschiedenen Konzentrationen genannt werden. Als Beispiel für andere anwendbare Arten zur Separation der Körner können Flotation und in gewissen Fällen Separation auf magnetischem oder elektrodynamischem Wege genannt werden.

Die Erfindung soll nachstehend durch die Beschreibung von Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Beispiel 1

Eine feuchte Ionenaustauschmasse (die ungefähr die gleichen Teile Trockensubstanz und Wasser enthält) des Styrol-Divinylbenzoltyps, die eine Mischung von Körnern mit Sulfonsäuregruppen und Körnern mit quartären Ammoniumgruppen in den Volumenproportionen 1:1,5 enthält, welche im Primärkreis in einem Leichtwasserreaktor verwendet wor-

den ist, wird mit 100 kg Na₂SO₄ pro m³ der Ionenaustauschmasse behandelt. Dabei wird eine 10prozentige Wasserlösung des Natriumsulfats mehrere Male durch ein Bett der Ionenaustauschmasse bei Raumtemperatur zirkuliert und danach mit Wasser gewaschen. Dabei werden die Attraktionskräfte zwischen den Körnern entfernt. Die feuchte Masse wird dann mit einer Mischung aus Äthanol und Dichlormethan mit einer Densität von 1150 kg/m³ zusammengeführt und hierin beispielsweise mit einem Umrührer gemischt und verteilt.

Wenn die Separation in einem normalerweise stillstehenden Behälter geschieht, steigen die Körner des Anionentyps an die Oberfläche der Flüssigkeit auf, während die Körner des Kationentyps auf den Boden des Behälters sinken. Die Körner der beiden Arten werden dann jeweils für sich behandelt.

Wenn die Separation mit einer Zentrifuge geschieht, so sammeln sich die Körner des Anionentyps im Zentrum des Zentrifugenbehälters und die Körner des Kationentyps an dessen Peripherie an. Dieselben werden wie vorher jeweils für sich behandelt. Die Separationsflüssigkeit kann durch Destillation aus den jeweils für sich behandelten Körnern zurückgewonnen werden.

Beispiel 2

Eine Ionenaustauschmasse derselben Art wie in Beispiel 1 wird auf 130 °C bis 150 °C während einer Zeit von 15–20 Stunden erhitzt. Dabei werden die Attraktionskräfte entfernt. Die erhaltene trockene Masse wird danach mit Dichlormethan zusammengeführt und in Körnern des Anionentyps sowie Körnern des Kationentyps auf die in Beispiel 1 beschriebene Art separiert. Die Rückgewinnung des Dichlormethans kann auch auf die in Beispiel 1 beschriebene Art geschehen.

Die in den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Körner des Anionentyps können danach zur Endverwahrung auf die anfangs beschriebene Art mit Bitumen oder mit Zement, gegebenenfalls unter erforderlichem Wasserzusatz, gemischt werden. Man kann die Körner auch mit Chemikalien behandeln und die radioaktiven Stoffe auf anorganische Ionenaustauscher, z.B. Zeolite überführen, die danach in Glas oder in andere beständige anorganische Stoffe, wie Aluminiumoxid, eingebettet werden können. Man kann auch die organischen Bestandteile fortbrennen und den Rest in anorganische Stoffe einbetten.

Die erhaltenen Körner des Kationentyps können zur Endverwahrung auf die gleiche Weise behandelt werden, wie es in dem vorstehenden Absatz beschrieben worden ist. Insbesondere in diesem Fall, wo die Körner langlebige Isotope wie Strontium-90 und Cesium-137 enthalten, ist es wünschenswert, für die Endverwahrung die beschriebenen Methoden mit Einkapselung in anorganische Stoffe zu verwenden.