



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84944

C (45) *Patent* *hallitus* *10* *02* *1993*

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

G 21F 9/34

(21) Patentihakemus - Patentansökning	880932
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.02.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.08.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.02.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.91
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	SE86/00387

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

30.08.85 SE 8504045 P

(71) Hakija - Sökande

1. Höglund, Lars-Olov, Stockholmsvägen 44, Stocksund, Sverige, (SE)
2. Eschrich, Hubert, Engelandlaan 1, Geel, Belgium, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Höglund, Lars-Olov, Stockholmsvägen 44, Stocksund, Sverige, (SE)
2. Eschrich, Hubert, Engelandlaan 1, Geel, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Ky

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kapseloidun ioninvaihtohartsin valmistamiseksi
Sätt att framställa inkapslat jonbytarharts

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 2116355 (G 21F 9/28)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kiinteä bitumituote, johon on upotettu tai kapseloitu rae-
maista ja/tai jauhemaista ioninvaihtohartsia, jolloin ionin-
vaihtohartsin on läsnä paisuneessa, vesipitoisessa muodossa.
Tuote valmistetaan siten, että ioninvaihtohartsin sekoite-
taan/yhdistetään bitumi-vesi-emulsion kanssa ja kosteaa tai
kuivaa ioninvaihtohartsia lisätään emulsion määrättyyn mää-
rään sellaisena määränä, että saavutetaan emulsion rikkoutu-
mispiste, niin että saadaan kiinteä tuote. Tuotetta käyte-
tään ioninvaihtohartsin sidottujen radioaktiivisten ainei-
den pitkäaikaiseen varastointiin.

En fast bitumenprodukt uppvisande ett granulärt eller pulver-
formigt jonbytarharts inbäddat eller inkapslat däri, vilket
jonbytarharts föreligger i uppsvälld, vattenhaltig form.
Produkten framställs genom att man blandar/kombinerar jonby-
tarhartset med en emulsion av bitumen och vatten, och till-
sätter en given del av emulsionen fuktigt eller torrt jonby-
tarharts i tillräckligt stor mängd för att brytningspunkten
hos emulsionen skall nås, varvid en fast produkt erhålles.
Produkten används för långtidsupplevelse av radioaktiva
ämnen bundna i jonbytarhartset.

Menetelmä kapseloidun ioninvaihtohartsin valmistamiseksi

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä sellaisen kiinteän bitumituotteen valmistamiseksi, johon on upotettu tai kapseloitu raemaista ja/tai jauhemaista ioninvaihtohartsia, joka on ainakin osittain kyllästetty radioaktiivisilla ioneilla. Keksintö koskee myös menetelmän käyttöä alhaisen ja keski-suuren aktiivisuuden omaavan radioaktiivisen jätteen pitkäaikaista varastointia varten.

Voimalat tuottavat suuria määriä radioaktiivista jätettä, joka on muunnettava sopivaan muotoon pitkäaikaista varastointia varten. Suurin osa tästä jättemäärästä käsittää alhaisen tai keskisuuren aktiivisuuden omaavaa jätettä. Suurin osa tästä jätteestä konsentroidaan ioninvaihtimissa, kun taas pienekö osa konsentroidaan haihduttimissa. Tällä tavalla saadaan suuri määrä radioaktiivisia ioninvaihtimia rakeisessa ja/tai jauhemaisessa muodossa. Haihdutusjäännökset voidaan muuntaa myös rakeiseen tai jauhemaiseen muotoon.

Ne ioninvaihtimet, jotka saadaan toteutettaessa käytännössä tunnettuja menetelmiä, kuivatetaan ja sekoitetaan sitten nestemäisen bitumin kanssa, tavallisesti 130°C:n minimilämpötilassa. Saatava seos siirretään tavallisesti astioihin, joiden tilavuus on esim. 200 l ja joissa seoksen annetaan jähmettyä ja jäähtyä ympäristön lämpötilaan, minkä jälkeen astiat suljetaan. Astiat sijoitetaan sitten erityisen rakenteen omaaviin pitkäaikaisiin varastointipaikkoihin, esim. kallio-onkaloihin.

Tunnettuun menetelmään, jossa kuiva ioninvaihtohartsi upotetaan bitumiin korkeissa lämpötiloissa, liittyy useita haittoja, joista vakavin on tulipalovaara käytettäessä bitumia korkeissa lämpötiloissa ja se seikka, että ioninvaihtimet ovat kuivassa tilassa. Kuivat ioninvaihtimet paisuvat huomattavasti tullessaan kosketuksiin veden kanssa. Siten, jos bitumiin upotettu ioninvaihdin pääsisi kosketuksiin veden kanssa, mikä on ainakin teoreettisesti mahdollista, kehit-

tyisi äärimmäisen korkea paisuntapaine, joka riittää räjäyttämään kapselointiastian ja levittämään radioaktiivisuutta ympäristöön. Tämä vaara yhdessä palovaaran kanssa on ollut osalle viranomaisista kritiikin aiheena. Koska nestemäisen bitumin lämpötila on korkea, tavallisesti yli 150°C, ioninvaihtohartsissa läsnä oleva vesi eroaa hartsin tullessa kosketuksiin bitumin kanssa, jolloin hartsi menettää suurimman osan vesipitoisuudestaan. Vettä eroaa myös esikuumennettaessa ioninvaihtohartsi ennen sekoitusprosessia. Siten toteutettaessa käytännössä tunnettuja menetelmiä jähmettyneeseen bitumiin upotetun ioninvaihtohartsin on mahdotonta kostua.

Muita tunnettuja menetelmiä ja prosesseja radioaktiivisen materiaalin käsittelemiseksi on esitetty julkaisuissa GB-A-959 751, CH-A-549 265 ja FR-A-2 289 034, jolloin näissä tapauksissa radioaktiivinen materiaali sekoitetaan bitumi- ja vesiemulsion kanssa. Seosta kuumennetaan sitten jäljellä olevan veden poistamiseksi ja siten radioaktiivinen materiaali on läsnä bitumissa kuivassa tilassa.

Julkaisussa GB-A-2 116 355 on esitetty menetelmä, jossa ioninvaihtohartsi, johon on absorboitu radioaktiivisia ioneja, on kapseloitu bitumiin. Radioaktiivista ioninvaihtohartsia ja bitumia kuumennetaan veden poistamiseksi niistä.

Tämän keksinnön tehtävänä on välttää edellä mainitut epäkohdat ja saada aikaan uusi ja parannettu menetelmä ioninvaihtohartsin kapseloimiseksi kiinteään bitumimatriisiin, jossa menetelmässä kapseloinnin jälkeen ioninvaihdin on märässä, paisuneessa muodossa ja jossa menetelmässä ei ole palovaaraa varsinaisen käsittelytoiminnan aikana, ja mahdollistaa muodostetun tuotteen käyttämisen alhaisen ja keskisuuren aktiivisuuden omaavan radioaktiivisen jätteen pitkäaikaisessa varastoinnissa.

Tämä saadaan keksinnön mukaisesti aikaan siten, että ioninvaihtohartsi sekoitetaan/yhdistetään bitumi-vesi-emulsion kanssa ja ioninvaihtohartsia ja mahdollisesti jättemateriaa-

lia lisätään määrättyyn emulsiomäärään sellaisena määränä, että saavutetaan emulsion rikkoutumispiste ja seos muuttuu kiinteäksi tuotteeksi, jossa ioninvaihtohartsin on läsnä painesuhteessa, vesipitoisessa muodossa.

Keksinnön mukainen menetelmä saa aikaan useita etuja tunnettuihin menetelmiin verrattuna siten, että on mahdollista käyttää kosteaa ioninvaihdinta, jolloin ei ole tarpeen kuivattaa ioninvaihdinta ennen sen upottamista. On myös kuitenkin mahdollista käyttää kuivaa ioninvaihdinta, joka paisuu, kun se tulee kosketuksiin vesipitoisessa emulsiossa olevan veden kanssa. Vesipitoista emulsiota voidaan käyttää ympäristön lämpötiloissa, jolloin bitumia ei tarvitse kuumentaa.

Eräs toinen etu on se, että ioninvaihdin ja bitumi voidaan sekoittaa käyttämällä olemassa olevaa laitetta ja varusteita, joskin tässä tapauksessa syöttämättä lämpöenergiaa tai toisarvoisia energiamuotoja järjestelmään sen varmistamiseksi, ettei mitään emulsion vesipitoisuuden suurehkoa haihtumista tapahdu. Sekoituslaitteita ei tarvitse käyttää kuitenkaan, koska ioninvaihdin voidaan lisätä emulsioon sekoittamatta näitä kahta yhteen.

Keksinnön edullisia suoritusmuotoja on esitetty alivaatimuksissa.

Keksintöä selitetään nyt lähemmin viittaamalla muutamaan edulliseen suoritusmuotoon.

Oheisen piirustuksen ainoa kuvio esittää kaaviomaisesti ioninvaihtohartsin upottamista bitumiin tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Piirustuksessa viitenumerolla 1 on merkitty sekoitussäiliötä jauhemaisen ioninvaihtohartsin, haihdutinkonsentraatin ja raemaisen ioninvaihtohartsin sekoittamiseksi yhteen, jotka toimitetaan säiliöön putken 2 kautta. Sekoitussäiliö 1 on varustettu kuumennusvaipalla 3, jonka avulla kuiva ioninvaihdin esilämmitetään höyryllä. Moottorilla varustettu se-

koitin 4 on järjestetty säiliöön. Esilämmitetty ioninvaihtoharts kulkee putken 5 läpi, jossa on venttiili, toiseen sekoitussäiliöön 11, joka on varustettu kuumennusvaipalla 13 ja sekoittimella 14. Säiliötä 11 lämmitetään höyryllä.

Nestemäinen bitumi kulkee bitumisäiliöstä 21 toiseen sekoitussäiliöön 11 lämmitetyn putken 22 kautta. Sekoitussäiliössä 11 saatu upotettu ioninvaihtoharts siirretään varastointiasiaan 41 putken 25 läpi. Kun astiat ovat täynnä, ne siirretään toiselle sivulle bitumin ja ioninvaihtohartsin jäädyttämiseksi. Astiat suljetaan sitten vastaavalla kannella ja astian sisältöjen aktiivisuus mitataan, minkä jälkeen astiat siirretään niiden varastointipaikkaan. Bitumisäiliöstä 21 tulevan bitumin lämpötila on vähintään 130°C, tavallisesti 150°C tai korkeampi. Tässä on havaittu ioninvaihtohartsin osittaista hajaantumista.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetään veden ja bitumin emulsiota nestemäisen bitumin sijasta, jolloin emulsio sisältää myös emulsion stabilointiaineita. Tällaiset emulsiot ovat tunnettuja alalla ja niitä on saatavilla eri tavaramerkeillä. Eräänä tällaisena mainittakoon Shellin emulsio "CARILLAS". Tämä emulsio on kationinen emulsio, joka sisältää korkeintaan 30 paino-% vettä ja jonka pH on korkeintaan 4. Emulsion vesipitoisuus vaihtelee määrältään. Muut samanlaiset emulsiot, sekä anioniset että kationiset, voivat sisältää jopa 50 paino-% vettä.

Käytettävä ioninvaihtoharts voi olla joko kationinen tai anioninen sen mukaan, käsitelläänkö anioneja vai kationeja. Tavallisesti käytetään sekaioninvaihdinta, s.o. kationinvaihtimen ja anioninvaihtimen seosta eri määräsuhteissa.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti kuiva tai kostea ioninvaihtoharts lisätään määrättyyn emulsiomäärään, kunnes emulsion rikkoutumispiste saavutetaan, jolloin saadaan jäähmettyvä bitumimassa, joka kapseloi rakeisen ja/tai jauhemaisen materiaalin ja mahdollisesti erottuneen veden. Tämä vesi

poistetaan ja käsitellään ioninvaihtimessa läsnä olevien radioaktiivisten ionien poistamiseksi tai haihdutetaan pois. Muita rakeisia ja/tai jauhemaisia jätemateriaaleja, mieluummin radioaktiivista jätettä voidaan myös lisätä yhdessä ioninvaihtohartsin kanssa.

Kun käytetään kuivaa ioninvaihtohartsia, emulsion vesipitoisuus on mieluummin korkeampi kuin käytettäessä kosteaa ioninvaihdinta, koska tullessaan kosketuksiin veden kanssa kuiva ioninvaihdin absorboi vettä ja paisuu. Panostettaessa kuivia ioninvaihtimia järjestelmään kehittyy lämpöä, joka tyhjökuivatetun Dowex 50H⁺:n ollessa kyseessä muodostaa n. 30 kal/g ioninvaihdinta.

Erään erityisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti emulsion vesipitoisuus ja ioninvaihtohartsin kosteuspitoisuus on sovitettu siten, että olennaisesti yhtään vettä ei eroa bitumin jähmettyessä. Toisin sanoen ioninvaihtohartsi, kunnes se on kyllästetty ja paisunut, absorboi rikkoutuneesta bitumi-emulsiosta tarkalleen niin paljon vettä, ettei yhtään vettä jää lopulliseen tuotteeseen.

Menetelmä voidaan suorittaa edullisesti olemassa olevilla varusteilla ja laitteella, kuten kuviossa esitetyllä laitteella. Tässä tapauksessa kuitenkin vaipoitettuja säiliöitä 1 ja 11 käytetään vedellä höyryn sijasta tai mieluummin ei käytetä mitään kuumennusvaihetta. Ioninvaihtohartsi kuljetaan esilämmittämättä suoraan säiliöön 11, mahdollisesti yhdessä muun mainitun hartsin kanssa upotettavan jätemateriaalin kanssa. Bitumin sijasta säiliö 21 sisältää veden ja bitumin emulsion (esim. "CARILAS"), kun käytetty ioninvaihdin on kationinvaihdin, jota pidetään eräänä parhaista. Ioninvaihdin ja emulsio voidaan syöttää prosessiin yhtäjaksoisesti tai erittäin ja bitumimatriisi voidaan poistaa kapseloidun ioninvaihtimen kanssa säiliöstä 11 ja toimittaa astiaan 41 joko keskeytymättä tai erittäin. Vesi, joka mahdollisesti erottuu järjestelmästä säiliössä 11, voidaan poistaa keskeytymättä.

Erään erittäin edullisen suoritusmuodon mukaisesti ioninvaihtohartsia lisätään emulsioon määränä, joka saa aikaan jähmettymisen, jolloin ioninvaihtohartsia lisätään mahdollisesti yhdessä muun kapseloitavan materiaalin, kuten radioaktiivisen tai toksisen materiaalin, tai materiaalin kanssa, joka on jollakin muulla tavalla vahingollista. Mahdollisesti muodostuva vesi poistetaan ennen astian sulkemista sen lopullista varastointia varten.

Menetelmä suoritetaan $1 - 90^{\circ}$, mieluummin $5 - 60^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Eräs edullinen lämpötila tässä suhteessa on huoneen lämpötila tai ympäristön lämpötila, jonka on oltava korkeampi kuin 1°C , mieluummin yli 5°C . Näin ei tarvitse esilämmitellä järjestelmän komponentteja.

Upotusprosessista saatava kiinteä tuote voidaan kuumentaa tai pitää $50 - 60^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa tuotteen jähmettämiseksi tarvittavan ajan lyhentämiseksi. Tuotteen tällainen käsittely ei ole kuitenkaan välttämätöntä.

Toteutettaessa käytännössä tämän keksinnön mukaista menetelmää ioninvaihdin voi olla jauhemaisessa muodossa tai raemaisessa muodossa ja etenkin käytetään kosteaa ioninvaihdinta. Jauhemaisia ja raemaisia haihdutusjäännöksiä voidaan myös sisällyttää ioninvaihtohartsiin. On todettu, että muodostuva tuote voi sisältää yli 50 tilavuus-% hiukkasmaista materiaalia.

On todettu, että mitään huomattavia vesihäviöitä ei havaita ioninvaihtohartsissa, jos muodostuvaa, täysin jähmettynyttä tuotetta kuumennetaan kahden tunnin ajan 150°C :ssa. Toisaalta bitumin haihtuva fraktio höyrystyy.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sellaisen kiinteän bitumituotteen valmistamiseksi, johon on upotettu tai kapseloitu rakeista ja/tai jauhemaista ioninvaihtohartsia, joka on ainakin osittain kylästetty radioaktiivisilla ioneilla, t u n n e t t u siitä, että ioninvaihtohartsi sekoitetaan/yhdistetään bitumi-vesiemulsion kanssa, ja että ioninvaihtohartsia lisätään emulsion määrättyyn määrään sellaisena määränä, että saavutetaan emulsion rikkoutumispiste ja seos muuttuu kiinteäksi tuotteeksi, jossa ioninvaihtohartsi on läsnä paisuneessa, vesipitoisessa muodossa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan/yhdistetään kostea, paisunut ioninvaihtohartsi.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan/yhdistetään kuiva ioninvaihtohartsi.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä suoritetaan 1...90°, edullisesti 5...60°C:ssa, etenkin huoneen lämpötilassa.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan/yhdistetään sekaioninvaihtohartsi, joka on ainakin osittain kylästetty radioaktiivisilla ioneilla, kationisen emulsion kanssa, jonka pH-arvo on alhainen, korkeintaan 4.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään emulsiota, jonka vesipitoisuus on korkeintaan 50 paino-%, edullisesti 10...30 paino-%.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettäessä kuivaa ioninvaihtohartsia.

tohartsia käytetään korkean vesipitoisuuden omaavaa emulsiota ja että käytettäessä kosteaa ioninvaihdinta käytetään alhaisen vesipitoisuuden omaavaa emulsiota.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän käyttö radioaktiivisen jätteen pitkäaikaista varastointia varten.

Patentkrav:

1. Sätt att framställa ett alster av fast bitumen med inbäddad eller inkapslad korn- och/eller pulverformig jonbytarmassa som åtminstone partiellt är mättad med radioaktiva joner, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar/sammanför jonbytarmassan med en emulsion av bitumen och vatten, att man till en given mängd emulsion sätter så mycket av jonbytarmassan att emulsionens brytpunkt uppnås och blandningen övergår till en fast produkt i vilken jonbytarmassan föreligger i svälld, vattenhaltig form.
2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar/sammanför fuktig, svälld jonbytarmassa.
3. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar/sammanför torr jonbytarmassa.
4. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det genomförs vid en temperatur av mellan 1 och 90°C, företrädesvis vid mellan 5 och 60°C, speciellt vid rumstemperatur.
5. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar/sammanför en blandjonbytare, som åtminstone partiellt är mättad med radioaktiva joner, med en katjonisk emulsion, företrädesvis med ett pH-värde av högst 4.
6. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att emulsionen har en vattenhalt av högst 50 viktprocent, företrädesvis av mellan 10 och 30 viktprocent.
7. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man vid användning av torr jonbytarmassa använder en emulsion med högre vattenhalt och vid användning av fuktig jonbytare använder en emulsion med lägre vattenhalt.

8. Användning av sättet enligt patentkrav 1, för långtids-lagring av radioaktivt avfall.

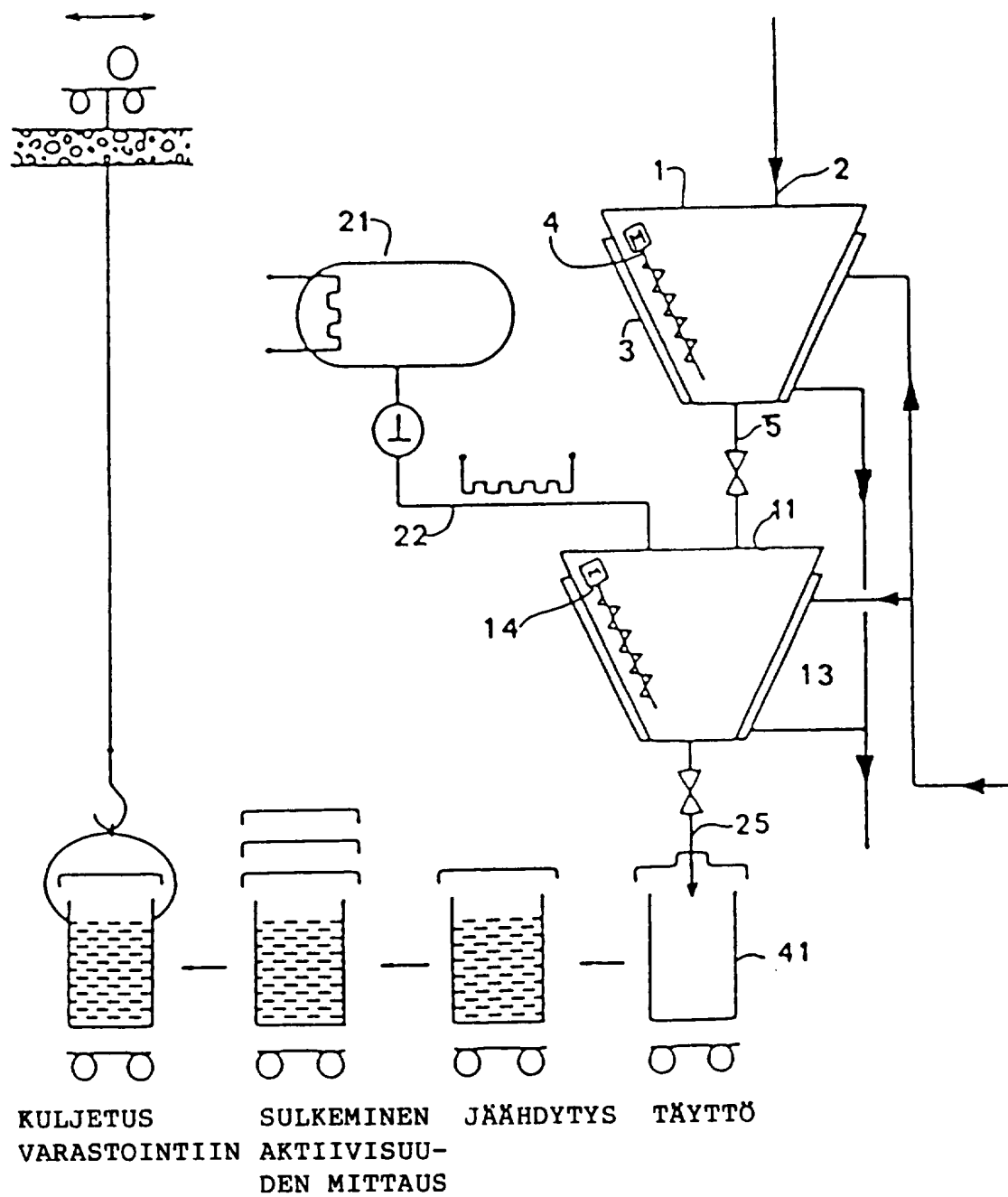


FIG.1