

(19)



(11)

EP 2 876 644 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.10.2017 Patentblatt 2017/41

(51) Int Cl.:
G21F 9/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13194136.1**

(22) Anmeldetag: **22.11.2013**

(54) Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung

Method for disposing of a radioactively contaminated aqueous salt solution

Procédé d'élimination d'une solution saline aqueuse radioactive contaminée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.2015 Patentblatt 2015/22

(73) Patentinhaber: **GNS Gesellschaft für
Nuklear-Service mbH
45127 Essen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pederzani, Souad
45357 Essen (DE)**

- **Oehmigen, Steffen
45147 Essen (DE)**
- **Scherer, Ulrich
52428 Jülich (DE)**
- **Ambos, Frank
67577 Alsheim (DE)**

(74) Vertreter: **Rohmann, Michael
Andrejewski - Honke
Patent- und Rechtsanwälte
An der Reichsbank 8
45127 Essen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A2-2006/082346 DE-A1- 2 228 938
FR-A1- 2 621 260 US-A- 5 645 518**

EP 2 876 644 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung in einen Feststoff bzw. im Wesentlichen in einen Feststoff überführt wird.

[0002] Radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösungen entstehen insbesondere bei der Lagerung bzw. Endlagerung radioaktiver Abfälle im Erdboden. Bei derartigen Endlagerstätten handelt es sich häufig um ehemalige Bergwerke bzw. Salzbergwerke. Wenn Wasser in ein solches Bergwerk bzw. Salzbergwerk mit darin gelagerten radioaktiven Abfällen eintritt, ist es nicht ausgeschlossen, dass radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösungen entstehen. In einem solchen Fall müssen die kontaminierten Salzlösungen bzw. Salzlaugen entsorgt werden bzw. in einen unkritischen Zustand überführt werden.

Aus der Praxis ist es bislang u. a. bekannt die radioaktiv kontaminierten Lösungen bzw. Laugen zu trocknen. Damit sind eine nachteilhaft lange Trocknungszeit sowie hohe Kosten verbunden. Weiterhin ist es bekannt die radioaktiv kontaminierten Salzlösungen mit Hilfe von Beton zu verfestigen. Die WO 2006/082346 beschreibt beispielsweise die Verfestigung radioaktiv kontaminierter Salzlösungen durch ein hydraulisches Bindemittel auf Basis von Hochofenasche. Dabei fallen nachteilhaft voluminöse Produkte an und dieses Verfahren ist aufwendig und ebenfalls sehr kostspielig.

Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Entsorgung von radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösungen anzugeben, bei dem die vorstehend beschriebenen Nachteile effektiv vermieden werden können.

[0003] Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge - insbesondere einer gesättigten radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge - wobei die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil sowie zudem Magnesiumsulfat und Natriumchlorid enthält, wobei zur Verfestigung der Salzlösung Dolomitkalkhydrat zu der Lösung gegeben wird, so dass ein verfestigtes Produkt bzw. Zwischenprodukt entsteht. - Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das verfestigte Produkt/Zwischenprodukt endgelagert werden bzw. der Endlagerung zugeführt werden. - Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht ein fester radioaktiver Abfall und zwar im Vergleich zu beispielsweise bekannten Zementierungsverfahren mit einer geringeren Vergrößerung des Abfallvolumens. Weiterhin werden zusätzliche nachteilige radioaktive Nebenprodukte - wie bei den bekannten Trocknungsverfahren - nicht erzeugt.

[0004] Bei der wässrigen Salzlösung handelt es sich um eine typische, insbesondere in Salzbergwerken oder dgl. vorkommende Salzlösung. Statt des Begriffes Salz-

lösung wird hier und nachfolgend auch verkürzt der Begriff Lösung verwendet. Dass die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil enthält, meint im Rahmen der Erfindung insbesondere, dass die Lösung mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-% Magnesiumchlorid enthält. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass Dolomitkalkhydrat als Bindemittel zur Verfestigung der Salzlösung eingesetzt wird. Dolomitkalkhydrat besteht überwiegend aus Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid.

[0005] Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass die erfindungsgemäß behandelte radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung 200 bis 800 g/l Magnesiumchlorid, 20 bis 50 g/l Magnesiumsulfat und 5 bis 11 g/l, bevorzugt 6 bis 10 g/l Natriumchlorid enthält. Nach besonders bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Salzlösung 220 bis 720 g/l Magnesiumchlorid, 25 bis 45 g/l Magnesiumsulfat und 7 bis 9 g/l Natriumchlorid. Die Mengenangaben beziehen sich dabei insbesondere auf eine Temperatur von 30°C und auf Normaldruck.

[0006] Zweckmäßigerweise wird das Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugefügt, dass die Salzlösung über 9 Gew.-% und bevorzugt unter 18 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält. Es empfiehlt sich, dass Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugeführt wird, dass die Salzlösung zwischen 11 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 11,5 und 14,5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 12 und 13,5 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält. Der Erfindung liegt insoweit die Erkenntnis zugrunde, dass für den erfindungsgemäßen Erfolg eine überraschend geringe Menge an Dolomitkalkhydrat ausreicht. Dabei werden Verfestigungsprodukte mit vorteilhaft geringem Volumen erhalten.

[0007] Nach bewährter Ausführungsform der Erfindung wird die Zugabe des Dolomitkalkhydrats und zweckmäßigerweise auch die anschließende Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur kleiner 50°C, vorzugsweise kleiner 40°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 35°C durchgeführt. Eine sehr empfohlene Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Dolomitkalkhydrats und vorzugsweise auch die anschließende Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur von 30°C bzw. bei einer Temperatur von etwa 30°C durchgeführt wird. Zweckmäßigerweise wird die Salzlösung bei der Zugabe des Dolomitkalkhydrats und bevorzugt auch bei der weiteren Verfestigung temperiert, beispielsweise in einem Thermostatbad temperiert.

[0008] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Salzlösung bzw. die nach Zugabe des Dolomitkalkhydrats resultierende Suspension zumindest während der Zugabe des Dolomitkalkhydrats gerührt. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, dass das Dolomitkalkhydrat langsam in die Salzlösung eingerührt wird und insbesondere innerhalb von 2 bis 8 Minuten, bevorzugt innerhalb von 3 bis 7 Minuten und beispielsweise innerhalb von 5 Minuten

der Lösung zugefügt wird. Dabei wird die Salzlösung während der Zugabe bevorzugt kontinuierlich gerührt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Salzlösung ab Beginn der Zugabe des Dolomitkalkhydrats bis zu 45 Minuten, insbesondere bis zu 30 Minuten gerührt wird. Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass zumindest unmittelbar danach die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension nicht mehr gerührt wird.

[0009] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Salzlösung bzw. die daraus resultierende Suspension 2 bis 8 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats zumindest einmal aufgerührt wird. Eine Ausführungsvariante zeichnet sich dadurch aus, dass die Salzlösung bzw. die daraus resultierende Suspension nach 3,5 bis 4,5 Stunden, beispielsweise nach 4 Stunden einmal aufgerührt wird. Vorzugsweise wird die Salzlösung bzw. Suspension nach dem Aufrühren bzw. nach dem letzten Aufrühren in ein lagerfähiges/endlagerfähiges Gebinde überführt.

[0010] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Salzlösung bzw. die Suspension innerhalb von 20 bis 30 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats, insbesondere innerhalb von 22 bis 26 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats aushärtet. Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass die ausgehärtete/verfestigte Salzlösung bzw. das ausgehärtete/verfestigte Endprodukt ein lediglich geringfügig größeres Volumen hat als die ursprüngliche Salzlösung. Dabei ist das Volumen des resultierenden Feststoffes insbesondere um lediglich ungefähr 5% größer als die ursprünglich eingesetzte Salzlösung.

[0011] Zweckmäßigerweise ist das Natriumchlorid in Form von Steinsalz und Kochsalz in der Salzlösung enthalten. Steinsalz besteht überwiegend aus Natriumchlorid, enthält jedoch auch Spuren von Calciumsulfat und dergleichen Salzen. Vorzugsweise enthält die radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung 5,2 bis 5,6 g/l Steinsalz und 2 bis 3 g/l Kochsalz.

[0012] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr effektive und wenig aufwendige Entsorgung von radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösungen bzw. Salzlauge n möglich ist. Zunächst ist es überraschend, dass mit relativ geringen Mengen Dolomitkalkhydrat ein verhältnismäßig großer Anteil von wässriger Salzlösung verfestigt werden kann. Weiterhin ist von Vorteil, dass die Aushärtreaktion bzw. Verfestigungsreaktion als endotherme Reaktion abläuft und somit optimal kontrollierbar ist. Andere Reaktionen zur Entsorgung von kontaminierten wässrigen Salzlösungen laufen in nachteilhafter Weise exotherm bzw. stark exotherm ab. Vorteilhaft ist fernerhin, dass die Verfestigungsreaktion bei üblichen Temperaturen - insbesondere bei 30°C - durchgeführt werden kann. Hervorzuheben ist außerdem, dass im Gegensatz zu aus der Praxis bekannten Maßnahmen das verfestigte/ausgehärtete Endprodukt ein relativ geringes

Volumen aufweist und somit problemlos bzw. relativ problemlos lagerbar bzw. endlagerbar ist. Zu betonen ist weiterhin, dass die Aushärtung bzw. Verfestigung der radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum realisiert werden kann. Zusammenfassend ist festzustellen, dass das erfindungsgemäße Verfahren ein schnelles volumenoptimiertes Konditionierungsverfahren zur Verfügung stellt und im Übrigen mit relativ geringen Kosten durchführbar ist. Nachteilhafte Begleiterscheinungen durch chemische Abfallprodukte oder dergleichen sind nicht zu beobachten.

[0013] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

[0014] Es wurde eine wässrige Salzlösung eingesetzt, die 468 g/l Magnesiumchlorid, 35,6 g/l Magnesiumsulfat, 5,4 g/l Kochsalz und 2,5 g/l Steinsalz enthielt. Diese wässrige Salzlösung wurde in einem Thermostatbad auf 30,5°C temperiert. In 200 ml der Lösung wurde Dolomitkalkhydrat als Bindemittel innerhalb etwa 5 Minuten eingetragen und dabei bzw. danach für 30 Minuten bei 125 rpm kontinuierlich gerührt.

[0015] Eine erste Probe enthielt 10 Gew.-% Dolomitkalkhydrat. Nach etwa 24 Stunden war die Salzlösung größtenteils verfestigt. Lediglich eine geringe Flüssigkeitsmenge war als Überstand noch erkennbar.

[0016] Eine zweite Probe enthielt 13 Gew.-% Dolomitkalkhydrat. Etwa 5 Stunden nach dem Einrühren des Bindemittels wurde die Probe durch Schwenken aufgeschlämmt. Nach 24 Stunden war keine Flüssigkeit mehr über der verfestigten Salzlösung bzw. über der verfestigten Masse erkennbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung, insbesondere einer gesättigten Salzlösung, wobei die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil sowie zudem Magnesiumsulfat und Natriumchlorid enthält, wobei zur Verfestigung der Salzlösung Dolomitkalkhydrat zu der Lösung gegeben wird, so dass ein verfestigtes Produkt bzw. Zwischenprodukt entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Magnesiumchlorid in einer Menge von 200 bis 800 g/l, Magnesiumsulfat in einer Menge von 20 bis 50 g/l und Natriumchlorid in einer Menge von 5 bis 11 g/l, bevorzugt in einer Menge von 6 bis 10 g/l enthalten ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Salzlösung 220 bis 720 g/l Magnesiumchlorid, 25 bis 45 g/l Magnesiumsulfat und 7 bis 9 g/l Natriumchlorid enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugefügt wird, dass die Salzlösung über 9 Gew.-% und bevorzugt unter 18 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugeführt wird, dass die Salzlösung zwischen 11 und 15 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Zugabe von Dolomitkalkhydrat und zweckmäßigerweise auch die Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur kleiner 50°C, vorzugsweise kleiner 40°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 35°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension zumindest während der Zugabe des Dolomitkalkhydrats gerührt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats zumindest einmal aufgerührt bzw. wieder aufgerührt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Salzlösung bzw. die Suspension nach dem Aufrühren bzw. nach dem letzten Aufrühren in ein lagerfähiges bzw. endlagerfähiges Gebinde überführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Natriumchlorid in Form von Steinsalz und Kochsalz in der Salzlösung enthalten ist.

Claims

1. A method for disposing of a radioactively contaminated aqueous salt solution, in particular a saturated salt solution, wherein the salt solution contains magnesium chloride as main constituent and in addition magnesium sulphate and sodium chloride, wherein dolomitic hydrated lime is added to the solution to solidify the salt solution, so that a solidified product or intermediate product is created.
2. The method according to claim 1, wherein magnesium chloride is contained in an amount of from 200 to 800 g/l, magnesium sulphate is contained in an amount of from 20 to 50 g/l, and sodium chloride is contained in an amount of from 5 to 11 g/l, preferably in an amount of from 6 to 10 g/l.
3. The method according to either one of claims 1 or 2, wherein the salt solution contains 220 to 720 g/l

magnesium chloride, 25 to 45 g/l magnesium sulphate, and 7 to 9 g/l sodium chloride.

4. The method according to any one of claims 1 to 3, wherein dolomitic hydrated lime is added on the proviso that the salt solution contains more than 9 wt. % and preferably less than 18 wt. % of dolomitic hydrated lime.
5. The method according to any one of claims 1 to 4, wherein dolomitic hydrated lime is added on the proviso that the salt solution contains between 11 and 15 wt. % of dolomitic hydrated lime.
6. The method according to any one of claims 1 to 5, wherein the addition of dolomitic hydrated lime and expediently also the solidification of the salt solution is performed at a temperature less than 50°C, preferably less than 40°C, and particularly preferably at a temperature of from 25 to 35°C.
7. The method according to any one of claims 1 to 6, wherein the salt solution or the resultant suspension is stirred at least during the addition of the dolomitic hydrated lime.
8. The method according to any one of claims 1 to 7, wherein the salt solution or the resultant suspension is agitated at least once or is agitated again 2 to 8 hours, preferably 3 to 6 hours, after the addition of the dolomitic hydrated lime.
9. The method according to claim 8, wherein the salt solution or the suspension, after the agitation or after the last agitation, is transferred into a container that is suitable for storage or permanent storage.
10. The method according to any one of claims 1 to 9, wherein the sodium chloride is contained in the salt solution the form of rock salt and sodium chloride.

Revendications

1. Procédé pour l'élimination d'une solution saline aqueuse contaminée radioactive, en particulier d'une solution saline saturée, dans lequel la solution saline contient du chlorure de magnésium comme composant principal ainsi que sulfate de magnésium et du chlorure de sodium, dans lequel de l'hydrate de chaux dolomitique est ajouté à la solution pour solidifier la solution saline, de manière à obtenir un produit ou un produit intermédiaire solidifié.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel du chlorure de magnésium est contenu dans une quantité de 200 à 800 g/l, du sulfate de magnésium dans une quantité de 20 à 50 g/l et du chlorure de sodium

dans une quantité de 5 à 11 g/l, de préférence dans une quantité de 6 à 10 g/l.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la solution saline contient 220 à 720 g/l de chlorure de magnésium, 25 à 45 g/l de sulfate de magnésium et 7 à 9 g/l de chlorure de sodium. 5
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel de l'hydrate de chaux dolomitique est ajouté à condition que la solution saline contienne plus de 9% en poids et de préférence moins de 18% en poids d'hydrate de chaux dolomitique. 10
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel de l'hydrate de chaux dolomitique est ajouté à condition que la solution saline contienne entre 11 et 15% en poids d'hydrate de chaux dolomitique. 15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'ajout d'hydrate de chaux dolomitique et avantageusement également la solidification de la solution saline sont effectués à une température inférieure à 50°C, de préférence inférieure à 40°C et de manière particulièrement préférée à une température de 25°C à 35°C. 20 25
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la solution saline ou la suspension résultante est mélangée au moins pendant l'ajout de l'hydrate de chaux dolomitique. 30
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la solution saline ou la solution résultante est agitée au moins une fois ou de nouveau agitée 2 à 8 heures, de préférence 3 à 6 heures après l'ajout de l'hydrate de chaux dolomitique. 35
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la solution saline ou la suspension résultante est transférée dans un récipient apte au stockage ou apte au stockage définitif après l'agitation ou après la dernière agitation. 40
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le chlorure de sodium est contenu dans la solution saline sous forme de sel gemme ou de sel de cuisine. 45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006082346 A [0002]