(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juni 2020 (18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/120143 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G21F 9/12 (2006.01) *G21F 9/30* (2006.01)
G21F 9/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/082826

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2019 (28.11.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 131 902.9
12. Dezember 2018 (12.12.2018) DE

(71) Anmelder: **FRAMATOME GMBH** [DE/DE]; Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE).

(72) Erfinder: **SEYBERT, Gert**; c/o Framatome GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE). **LEHR, Robert**; c/o Framatome GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE). **ZEILER, Bertram**; c/o Framatome GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE). **SCHUBERTH, Philip**; c/o Framatome GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE). **WEISS, Steffen**; c/o Framatome GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, 91052 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **PRINZ & PARTNER MBB PATENT- UND RECHTSANWÄLTE**; Rundfunkplatz 2, 80335 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,

(54) **Title:** METHOD FOR CONDITIONING ION EXCHANGE RESINS AND APPARATUS FOR CARRYING OUT THE METHOD

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR KONDITIONIERUNG VON IONENAUSTAUSCHERHARZEN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for conditioning consumed ion exchange resins from nuclear plants, comprising the following steps: mixing the consumed ion exchange resins with water to form a reaction mixture; adjusting and monitoring the pH of the reaction mixture in a range of from 1.0 to 3.5, preferably in a range of from 2.0 to 3.0; adding an oxidant to the reaction mixture, wherein the temperature of the reaction mixture is kept at 90°C or less, such that the consumed ion exchange resin and the oxidant react with each other in order to form an aqueous reaction solution, which comprises organic reaction products of the consumed ion exchange resin; and electrochemically oxidizing the organic reaction products, wherein carbon dioxide is formed and a carbon-depleted, aqueous reaction solution having a TOC value (total organic carbon) of less than 50 ppm is obtained. The invention further relates to an apparatus

WO 2020/120143 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

for conditioning consumed ion exchange resins from nuclear plants.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen aus kerntechnischen Anlagen umfasst folgende Schritte: Vermischen der verbrauchten Ionenaustauscherharze mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch; Einstellen und Überwachendes pH-Werts des Reaktionsgemisches in einem Bereich von 1,0 bis 3,5, bevorzugt in einem Bereich von 2,0 bis 3,0; Hinzufügen eines Oxidationsmittels zum Reaktionsgemisch, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 90°C oder weniger gehalten wird, sodass das verbrauchte Ionenaustauscherharz und das Oxidationsmittel miteinander reagieren, um eine wässrige Reaktionslösung zu bilden, die organische Reaktionsprodukte des verbrauchten Ionenaustauscherharzes umfasst; und elektrochemische Oxidation der organischen Reaktionsprodukte, wobei Kohlenstoffdioxid gebildet und eine kohlenstoffabgereicherte, wässrige Reaktionslösung mit einem TOC-Wert (gesamter organischer Kohlenstoff) von weniger als 50 ppm erhalten wird. Ferner wird eine Vorrichtung zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen aus kerntechnischen Anlagen beschrieben.

Verfahren zur Konditionierung von Ionenaustauscherharzen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauschharzen aus kerntechnischen Anlagen sowie eine Vorrichtung zur Konditionierung verbrauchter Ionenaustauschharze.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Ionenaustauscherharze, die in der Regel als etwa kugelförmige Partikel vorliegen, werden beispielsweise beim Betrieb kerntechnischer Anlagen dazu verwendet, das Kühlmittel des Primärsystems, also Wasser, zu reinigen. Ziel dieser Reinigung ist die Vermeidung von nicht gewünschten Ablagerungen auf den Oberflächen der Primärkreiskomponenten, die Vermeidung von Korrosionen sowie die Verminderung des Kontaminationsaufbaus im Primärkreislauf der Anlage. Bei dieser Reinigung werden sowohl saure Kationentauscher als auch basische Anionentauscher eingesetzt, wobei erstere Metallkationen und letztere anionische Verbindungen, beispielsweise Metallkomplexe, zurückhalten. Daneben könen auf den verbrauchten Ionenaustauscherharzen auch andere organsiche Stoffe wie Komplexbildner vorliegen.

Da es sich bei einem Teil der Metalle um Radionuklide handelt, sind verbrauchte bzw. beladene Ionenaustauscher radioaktiver Abfall und müssen einer Zwischen- oder Endlagerung zugeführt werden. Radioaktiv kontaminierte Ionenaustauscherharze fallen auch bei der Dekontamination kerntechnischer Anlagen, z.B. bei der Primärkreisdekontamination an. Bei einem solchen Verfahren werden an den Oberflächen der Primärkreiskomponenten vorhandene Metalloxidschichten mit Hilfe von Dekontaminationslösungen abgelöst, wobei die Lösungen während oder nach der Dekontamination über Ionenaustauscher geleitet werden, um darin enthaltene Aktivität bzw. Metallkationen zu entfernen.

Zur End- oder Zwischenlagerung müssen kontaminierte Ionenaustauscher, bei denen es sich im Wesentlichen um organische Harze mit sauren oder basischen Gruppen handelt, konditioniert werden. Unter einer Konditionierung ist dabei allgemein die Überführung eines radioaktiven Abfalls in eine lagerungsfähige Form zu verstehen.

Klassischerweise werden Ionenaustauscherharze getrocknet und zur dauerhaften Lagerung in eine feste Matrix eingebettet, beispielsweise einzementiert. Dabei wird jedoch ein großes Volumen an fester Matrix benötigt, üblicherweise mehr als das sechsfache des Volumens an Ionenaustauscherharz. Dadurch fallen große Mengen an Abfall an, die hohe Kosten in der Zwischen- und Endlagerung verursachen.

Zur Verringerung des Abfallvolumens können die Ionenaustauscherharze einer Oxidationsbehandlung unterzogen werden. Der Artikel von R. G. Charman und M. A. Twissell, „Wet oxidation mobile pilot plant demonstration on organic radioactive wastes“, European Commission EUR 19064, 1999 beschreibt den derzeitigen industriellen Standard für die Nassoxidation organischer radioaktiver Abfälle. Stand der Technik bei der großtechnischen Anwendung ist hierbei, dass die Zersetzung der Ionenaustauscherharze bei der Siedetemperatur von Wasser und Atmosphärendruck, also etwa 100 °C stattfindet. Für die Zersetzung werden vorwiegend 50 %iges Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, katalytische Mengen von etwa 200 ppm bzw. 0,2 mol/L an Metallionen wie Fe(II) oder Cu(II) sowie ein Antischaummittel eingesetzt, das während der Zersetzung permanent zugegeben werden muss. Während der gesamten Zersetzungsdauer ist das Abdestillieren des Wasservolumens vorgesehen, welches über das Oxidationsmittel eingetragen wird. Die Zugabe von Oxidationsmittel wird linear erhöht bis zu einer maximalen Dosierrate von etwa 35 kg pro Stunde. Der pH-Wert wird zwischen 3,4 und 4 gehalten. Mit dieser Methode lassen sich etwa 95 % des organischen Materials zerstören was einem TOC-Wert (gesamter organischer Kohlenstoff) von etwa 50.000 ppm entspricht. Technische Probleme bzw. erhöhte Risiken bei dieser Technologie sind die Handhabung von 50 %igem Wasserstoffperoxid, die Bildung von radioaktivem Sekundärabfall in Form von radioaktivem Destillat und organischen Stoffen im Destillat, Schaumbildung und ständiges Dosieren von Schauminhibitoren, eine langsame und begrenzte

Dosierleistung des Oxidationsmittels, ein ungenügender TOC-Abbau (< 99%) sowie das Risiko einer ungenügenden Reaktionskontrolle

Die EP 2 2 248 134 B1 offenbart ein Verfahren zur Konditionierung eines radioaktiv kontaminierten Ionenaustauscherharzes, bei dem dieses mit Wasser vermischt und mit Hilfe eines dem Wasser zugesetzten Oxidationsmittels zumindest teilweise in wasserlösliche Fragmente zerlegt wird. Die dabei entstehende wässrige Lösung wird mit einem Bindemittel, gegebenenfalls nach Konzentration durch Verdampfung von Wasser, verfestigt. Nach der Durchführung dieses Verfahrens verbleibt ein erheblicher Teil der organischen Substanz im zu entsorgenden radioaktiven Abfall. Daher sind die Kosten für die Entsorgung und Lagerung des radioaktiven Abfalls nicht akzeptabel.

Aus der US 4 437 999 A ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein unlösliches organisches Material in Form eines organischen Harzes oder einer biologischen Substanz, die kontaminiertes Material enthält, wie beispielsweise radioaktive Abfälle aus einer kerntechnischen Einrichtung oder Abfälle aus der Behandlung von tierischem oder pflanzlichem Gewebe in einem Labor oder einer medizinischen Einrichtung, in einen wasserführenden Behälter eingebracht wird. Während das Wasser bewegt wird, lässt man ultraviolettes Licht und Ozon auf das Material einwirken. Das Ozon oxidiert das organische Harz oder biologische Material, das bei der Oxidation im Wesentlichen in Wasser und Kohlendioxid zerfällt, wobei nach der Behandlung mit UV-Licht und Ozon für einen vorbestimmten Zeitraum im Wesentlichen kein Harz oder biologisches Material zurückbleibt. Das kontaminierte Material kann als Niederschlag oder in Lösung im Restwasser vorliegen oder als Gas entweichen. Dadurch kann das kontaminierte Material in jeder Form vom Wasser zur Entsorgung oder zur weiteren Behandlung getrennt werden. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist ein photokatalytisches Nassoxidationsverfahren. Es wird keine Nachbehandlung der wässrigen Lösung durchgeführt, und es werden auch keine Informationen über den TOC-Gehalt des radioaktiven Abfalls angegeben.

Eine alternative Lösung besteht in der vollständigen Oxidation der Ionenaustauscherharze durch ein Oxidationsmittel. In der DE 60 2004 003 464 T2 ist ein Verfahren gezeigt, bei dem das Ionenaustauscherharz in einer Lösung von Eisen(II)-Sulfat mit Wasserstoffperoxid und hohen Temperaturen zersetzt wird.

Anschließend kann eine vollständige Mineralisierung der in der Lösung zurückbleibenden Metallionen erfolgen, indem diese als Metallsalze ausgefällt werden. Das Verfahren umfasst insbesondere die folgenden Schritte:

- Zugabe von Ionenaustauscherharzen in eine Lösung von Eisensulfat und Erwärmen der Lösung unter Rühren auf eine Temperatur, die höher als 90° C und niedriger als der Siedepunkt der Lösung ist;

- Zugabe von wässrigem Wasserstoffperoxid in die Lösung und Einstellen des pH-Wertes der resultierenden Mischung mit Schwefelsäure oder Bariumhydroxid auf einen für die Nassoxidation geeigneten pH-Bereich;

- Zugabe von Bariumhydroxid in die Lösung, nach Abschluss der Nassoxidation, um den pH-Wert der Lösung zu erhöhen, und Bildung von Bariumsulfat mit Sulfat in der Lösung, wobei gleichzeitig den Ammoniumionen ermöglicht wird, aus der Lösung als Ammoniumhydroxid oder Ammoniakgas auszutreten; und

- Zugabe eines Verfestigungsmittels zur Bariumsulfataufschlämmung und homogenes Mischen, und danach Stehenlassen der Mischung bis zur Verfestigung.

Da das Verfahren nahe am Siedepunkt der Lösung durchgeführt wird, kommt es zu einer starken Schaumbildung während der Zersetzungsreaktion, die eine industrielle Anwendung erschwert, und/oder es muss ein Schauminhibitor in erheblicher Menge zugegeben werden. Darüber hinaus ist das Verfahren nur im Labormaßstab durchführbar, kann aber nicht industriell eingesetzt werden. Bei hochbeladenen Ionenaustauscherharzen, beispielsweise aus einer chemischen Dekontamination, kann auch keine ausreichende Reduktion des TOC erzielt werden, da sich das zur Oxidation eingesetzte Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt. Metallkomplexe können mit diesem Verfahren ebenfalls nicht zuverlässig zersetzt werden.

Die nachfolgend genannten Veröffentlichungen können als technischer Hintergrund für die nasschemische Konditionierung von radioaktiven Abfällen angesehen werden. So beschreibt die JP 2000-065986 A ein Verfahren, mit dem verhindert werden soll, dass Zwischenprodukte einer oxidativen Zersetzungsreaktion in ein Kondensat gelangen und das Kondensat ohne

Nachbehandlung wiederverwendet oder freigesetzt werden kann. Das Verfahren umfasst die Umsetzung von radioaktivem organischem Abfall mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Eisenionen und/oder Kupferionen in einem wässrigen Medium, um den organischen Abfall oxidativ zu zersetzen. Dabei wird eine Mischung aus Dampf und einem Zwischenprodukt, das mindestens eine niedermolekulare organische Säure, Amine, Ammoniak, eine Cyanverbindung und Kohlenwasserstoffe enthält, aus einem Oxidationsreaktionstank entnommen und erwärmt, und dann wird die Mischung zu einer mit einem oxidativen Katalysator ausgestatteten Verbrennungsvorrichtung geleitet. In der Vorrichtung wird Sauerstoff zugeführt, um das Zwischenprodukt sekundär oxidativ zu zersetzen. Das aus der Verbrennungsvorrichtung erhaltene Abgas wird in einem Kondensator gekühlt, um ein harmloses und geruchloses Abgas und ein Kondensat zu erhalten, das kein kohlenstoffhaltiges Material mehr enthält.

Die JP 2003-057395 betrifft ein Entsorgungsverfahren und eine Entsorgungsvorrichtung für radioaktive organische Abfälle, mit denen eine oxidative Zersetzung der radioaktiven organischen Abfälle durchgeführt werden kann. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Zersetzung der radioaktiven organischen Abfälle durch Wasserstoffperoxid im Reaktionstank ab der Mitte der Reaktionszeit abnimmt, verringert sich auch die Menge der Abgase wie Kohlendioxid, die durch die oxidative Zersetzung der radioaktiven organischen Abfälle entstehen. Ein Abgasdetektor und ein Dampfdetektor überwachen die gebildete Abgasmenge und die erzeugte Dampfmenge und senden Signale an eine Steuervorrichtung, wenn sie eine Abnahme der erzeugten Abgasmenge oder der erzeugten Dampfmenge feststellen. Die Steuervorrichtung veranlasst daraufhin, dass frischer Katalysator in den Reaktionstank zugeführt wird.

In einem Artikel von L. J. Xu, et al., „Treatment of spent radioactive cationic exchange resins used in nuclear power plants by Fenton-like oxidation process", E-Journal of Advanced Maintenance Vol.9-2 (2017) 145-151 werden Fenton- und Fenton-ähnliche Oxidationsprozesse beschrieben, die entwickelt wurden, um verbrauchte radioaktive Ionenaustauscherharze aus Kernkraftwerken effektiv zu zersetzen und zu mineralisieren. In dem Artikel wird der Abbau von verbrauchten kationischen Harzen durch ein Fenton-ähnliches Verfahren zur Entfernung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und zur Gewichtsreduzierung des Abfalls untersucht. Insbesondere werden die Auswirkungen der anfänglichen pH-Werte,

der Cu^{2+}-Konzentration und der H_2O_2-Dosierung auf den Harzabbau betrachtet. Die Ergebnisse zeigten, dass ein niedrigerer anfänglicher pH-Wert der Reaktionslösung eine höhere CSB-Abscheidungsrate mit sich brachte. Mit zunehmender Cu^{2+}-Konzentration und H_2O_2-Dosierung stieg die CSB-Entfernungsrate der Harze zunächst an und nahm dann jedoch ab. Die Effizienz der Harzzersetzung (in Bezug auf die CSB-Abbaurate) und die Gewichtsreduktion betrug 99% bzw. 39% bei pH 0,75 und einer Temperatur von 95 °C unter Verwendung einer Reaktionslösung mit 0,2 M Cu^{2+} und 35 mL 30%igem H_2O_2.

In dem Artikel von C. Srinivas, et al., "Management of Spent Organic Ion-Exchange Resins by Photochemical Oxidation", WM'03 Konferenz, 23. bis 27. Februar 2003, Tucson, Arizona (USA) ist die Nassoxidation von verbrauchtem Ionenaustauscherharz beschrieben, gefolgt von einem Photo-Fenton-Prozess. Der Photo-Fenton-Prozess wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und soll nur eine stöchiometrische Menge an Wasserstoffperoxid erfordern, während eine chemische Nassoxidation unter Fenton-Oxidationsbedingungen bei 90-95 °C einen Überschuss an Wasserstoffperoxid von 70-200% erfordert.

Die DE10 2014 002 450 A1 offenbart ein Verfahren zum oxidativen Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen im Abwasser einer kerntechnischen Anlage durch eine elektrochemische Behandlung mit einer Diamantelektrode als Anode (A) und einer Kathode (K) als Gegenelektrode. Die Zerstörung der stickstoffhaltigen Verbindungen und eine Reduzierung des Gesamtstickstoffgehalts wird gleichzeitig dadurch erreicht, dass in einer ersten Stufe des Prozesses eine erste Stromdichte an der Anode (A) eingestellt wird, um die stickstoffhaltigen Verbindungen zu oxidieren, und dann eine zweite Stromdichte eingestellt wird, die niedriger ist als die erste Stromdichte, wodurch der gelöste Gesamtstickstoffgehalt durch Freisetzung von molekularem Stickstoff reduziert wird. Es wird auch darauf hingewiesen, dass Diamantelektroden für die Behandlung von Abwasser verwendet werden, um den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) zu reduzieren. Die Behandlung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen aus kerntechnischen Anlagen ist in dem Dokument jedoch nicht angesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen im industriellen Maßstab bereitzustellen, die kostengünstiger und besser kontrollierbar ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen aus kerntechnischen Anlagen, umfassend folgende Schritte:

- Vermischen der verbrauchten Ionenaustauscherharze mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch;
- Einstellen und Überwachen des pH-Werts des Reaktionsgemisches in einem Bereich von 1,0 bis 3,5, bevorzugt in einem Bereich von 2,0 bis 3,0;
- Hinzufügen eines Oxidationsmittels, bevorzugt einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, zum Reaktionsgemisch, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 90 °C oder weniger, bevorzugt bei 85 °C oder weniger, gehalten wird, sodass das verbrauchte Ionenaustauscherharz und das Oxidationsmittel miteinander reagieren, um eine wässrige Reaktionslösung zu bilden, die organische Reaktionsprodukte des verbrauchten Ionenaustauscherharzes umfasst; und
- Elektrochemische Oxidation der organischen Reaktionsprodukte in der Reaktionslösung, wobei Kohlenstoffdioxid gebildet und eine kohlenstoffabgereicherte, wässrige Reaktionslösung mit einem TOC-Wert (gesamter organischer Kohlenstoff) von weniger als 50 ppm erhalten wird.

Durch die Verwendung mehrerer Oxidationsschritte nacheinander, wobei zunächst das Ionenaustauscherharz mit einem Oxidationsmittel in einem nasschemischen Oxidationsschritt umgesetzt wird und die daraus hervorgehenden Reaktionsprodukte in einem zweiten Schritt elektrochemisch oxidiert werden, kann eine nahezu vollständige Umsetzung des Ionenaustauscherharzes im industriellen Großmaßstab gewährleistet werden, sodass am Ende eine wässrige Reaktionslösung mit einem TOC-Wert, welcher den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der Lösung angibt, von weniger als 50 ppm erhalten wird.

Die vollständige Mineralisierung der Ionenaustauscherharze stellt eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, das radioaktive Abfallvolumen zu reduzieren, organische Komplexbildner und Metallkomplexe zu zerstören und einen nahezu kohlenstofffreien radioaktiven Abfall zur Endlagerung zu erhalten. Zusätzlich wird der erste Oxidationsschritt bei einer niedrigen Temperatur von 90 °C oder weniger, bevorzugt bei 85 °C oder weniger, durchgeführt. Da Wasser als Lösungsmittel benutzt wird, siedet die Reaktionsmischung bei diesen niedrigen Temperaturen nicht. Dadurch wird Schaumbildung, auch während der exothermen Reaktion der organischen Ionenaustauscherharze mit Wasserstoffperoxid, deutlich minimiert. Dies ermöglicht eine kontrollierte Prozessführung, und der Einsatz von Schauminhibitoren kann deutlich reduziert bzw. es kann komplett auf den Einsatz von Schauminhibitoren verzichtet werden. Dadurch wird auch die Menge an Sekundärabfall reduziert.

Durch die kontrollierte Reaktionsführung wird das Risiko von Prozessunterbrechungen vermindert, sodass das Verfahren mit weniger Unterbrechungen und somit wirtschaftlicher betrieben werden kann.

Des Weiteren sorgen die niedrigen Reaktionstemperaturen dafür, dass das Oxidationsmittel, insbesondere eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid, weniger Selbstzersetzung zeigt. Dadurch wird eine geringere Menge des Oxidationsmittels zur vollständigen Zersetzung der Ionenaustauscherharze benötigt.

Durch die Verwendung eines mehrstufigen Oxidationsverfahrens können die beiden Teilschritte des Oxidationsvorgangs prozesstechnisch voneinander getrennt werden. Dadurch wird eine höhere Auslastung einer entsprechenden Anlage zur Konditionierung verbrauchter Ionenaustauscherharze ermöglicht.

Die Ionenaustauscherharze können ferner organische Komplexbildner, beispielsweise in freier Form oder in Form von an die Ionenaustauscherharte gebundenen Metallkomplexen, sowie weitere organische Stoffe enthalten. Insbesondere organische Komplexbildner können in immobilisiertem Abfall, beispielsweise in Beton, als Chelatbildner für radioaktive Stoffe dienen und so deren Mobilität erhöhen. Auch können sich einige organische Substanzklassen negativ auf die Festigkeit des Betons auswirken. Dadurch wird die Langzeitstabilität des verfestigten Abfalls reduziert, wodurch die Gefahr einer

Grundwasserkontamination in der Zwischen- und/oder Endlagerung größer wird. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt dafür ausgelegt, verbrauchte Ionenaustauscherharze zu konditionieren, in denen auch weitere organische Verbindungen, insbesondere organische Komplexbildner, enthalten sind.

Das Reaktionsgemisch zur nasschemischen Oxidation kann Wasser und verbrauchtes Ionenaustauscherharz in einem Volumenverhältnis von 3:1 bis 1,5:1, bevorzugt von 2,5:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt von etwa 2:1, umfassen. Da auch hohe Volumenverhältnisse von Wasser zu Ionenaustauscherharz verwendet werden können, kann das Ionenaustauscherharz bereits mit Wasser in das Reaktionsgefäß überführt werden, ohne dass überschüssiges Wasser in größerer Menge vor der nasschemischen Oxidation entfernt werden müsste. Ein zu geringes Volumenverhältnis führt zu einem stärkeren Schäumen und einer schwierigen Kontrollierbarkeit der Zersetzungsreaktion, und ein höheres Volumenverhältnis zu einer Verringerung der Ansatzgröße.

Bevorzugt wird die Temperatur des Reaktionsgemisches in einem Bereich von 60 bis 90 °C, bevorzugt von 70 bis 85 °C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 80 °C gehalten. Dadurch kann zum einen eine ausreichend hohe Temperatur für einen raschen Reaktionsverlauf ausgenutzt und zum anderen die Schaumbildung unterbunden werden. Zugleich begrenzt eine niedrigere Temperatur die Selbstoxidation des Oxidationsmittels, insbesondere im Fall einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, sodass ein geringerer Überschuss an Oxidationsmittel verwendet werden kann.

Da die Zersetzungsreaktion stark exotherm ist, kann das Reaktionsgefäß an einen Wärme-Kühlkreislauf angeschlossen sein. Dadurch kann je nach Bedarf das Reaktionsgemisch erhitzt oder gekühlt werden, um die Temperatur des Reaktionsgemisches stabil zu halten. Bei kontrollierter Reaktionsführung kann auch ausschließlich durch die Reaktionswärme die gewünschte Temperatur eingestellt werden, zumindest zu Anfang der Oxidationsreaktion.

Der pH-Wert des Reaktionsgemisches kann eingestellt und kontrolliert werden durch Zugabe einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder einer Base, bevorzugt einem Alkalihydroxid, beispielsweise in Form von Natronlauge, oder Erdalkalihydroxiden. Dadurch kann der pH-Wert des

Reaktionsgemisches in einem Bereich von 1,0 bis 3,5, bevorzugt in einem Bereich von 2,0 bis 3,0, eingestellt und stetig nachjustiert werden. Bei einem pH-Wert des Reaktionsgemischs von über 3,5 besteht die Gefahr, dass die im Reaktionsgemisch gelösten Eisensalze oder ein wahlweise zugegebener Katalysator ausfallen. Bei pH-Werten unterhalb von 1,0 bis 2,0 kann das Verfahren aufgrund der deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr wirtschaftlich durchgeführt werden.

Als Oxidationsmittel kann eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 30 bis 35 Gewichtsprozent genutzt werden. Die Reaktion mit Wasserstoffperoxid ist stark exotherm, wodurch bereits über die Reaktionswärme die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht und gehalten werden kann. Gleichzeitig ist es vorteilhaft, keine höher konzentrierten Lösungen mit mehr als 40 Gewichtsprozent von Wasserstoffperoxid zu Beginn der Reaktion zu nutzen, da die Reaktion dann schwieriger zu kontrollieren wäre. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass zu Anfang der Oxidationsreaktion, bevorzugt über mindestens die Hälfte der Reaktionszeit, eine niedriger konzentrierte Lösung mit 30 bis 35 Gewichtsprozent an Wasserstoffperoxid genutzt wird und, nachdem sich die Temperatur des Reaktionsgemisches stabilisiert hat, eine höher konzentrierte Lösung, beispielsweise mit bis zu 50 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid, eingesetzt wird. Auf diese Weise kann ein geringeres Volumen an Oxidationsmittel zugegeben werden.

Eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wird vorteilhafterweise so zum Reaktionsgemisch hinzugefügt, dass die Konzentration von Wasserstoffperoxid im Reaktionsgemisch wenigstens 20.000 ppm beträgt. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass eine ausreichend hohe Konzentration zur vollständigen Zersetzung des verbrauchten Ionenaustauscherharzes vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird kein Schauminhibitor zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dies spart die Kosten für den Schauminhibitor sowie den zusätzlichen Dosieraufwand ein.

Die Zugabe des Oxidationsmittels kann beendet und die elektrochemische Oxidation gestartet werden, wenn die wässrige Reaktionslösung zu einer klaren und vorzugsweise durchsichtigen Lösung wird. An diesem Punkt hat sich das

ursprüngliche Ionenaustauscherharz vollständig zu löslichen, niedermolekularen organischen Verbindungen zersetzt, sodass keine größeren Partikel des Ionenaustauscherharzes die Elektroden im folgenden elektrochemischen Oxidationsschritt blockieren können. Zugleich kann der Punkt, an dem das Ionenaustauscherharz vollständig zersetzt wurde, auf diese Weise einfach bestimmt werden. Im Gegensatz zur photokatalytischen Zersetzung muss für die elektrochemische Oxidation aber keine transparente, durchstrahlbare Lösung vorliegen.

Die nasschemische Oxidation einer Charge von 100 bis 500 L eines organischen Ionenaustauscherharzes ist üblicherweise innerhalb von 8 Stunden abgeschlossen und benötigt etwa das zehn- bis zwanzigfache Volumen an 35-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung im Vergleich zum vorgelegten Volumen des Ionenaustauscherharzes. Das Volumen des Reaktionsgefäßes muss entsprechend groß ausgelegt sein. An diesem Punkt des Verfahrens ist bereits der TOC-Wert in der Reaktionslösung erniedrigt. Die Erfinder haben jedoch erkannt, dass eine Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes durch nasschemische Oxidation mit Wasserstoffperoxid nicht beliebig weit durchgeführt werden kann. Ein möglichst niedriger TOC-Wert ist jedoch wünschenswert, da organische Bestandteile im letztlich erhaltenen radioaktiven Abfall radiolysieren und dessen Lagerstabilität negativ beeinflussen können.

Daher wird an die nasschemische Oxidation mit Wasserstoffperoxid erfindungsgemäß eine elektrochemische Oxidation angeschlossen, welche bevorzugt mittels einer bordotierten Diamantelektrode durchgeführt wird, weiter bevorzugt bei einer Spannung von 5 V oder weniger. Eine bordotierte Diamantelektrode kann Hydroxyl-Radikale aus Wasser erzeugen, welche zur weiteren Oxidation der organischen Reaktionsprodukte aus der nasschemischen Oxidation genutzt werden können. Eine Zugabe von zusätzlichem Oxidationsmittel ist während der elektrochemischen Oxidation nicht erforderlich und erfindungsgemäß nicht vorgesehen. Gleichzeitig ermöglicht die elektrochemische Oxidation die Anwendung relativ großer Überspannungen, welche benötigt werden, um Kohlenstoffdioxid als gasförmiges Reaktionsprodukt an der Elektrode zu erzeugen. Die Überspannung sollte jedoch nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten die elektrolytische Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff auftreten kann, wodurch unkontrollierte Knallgasreaktionen ermöglicht würden.

Die Entkopplung der Zersetzung der Ionenaustauscherharze durch nasschemischen Oxidation und der TOC-Reduzierung durch elektrochemische Oxidation kann ferner die zur Durchführung des Verfahrens benötigte Zeit deutlich reduziert werden. Außerdem lassen sich auch hochbeladene Ionenaustauscherharze durch die elektrochemische Oxidation zuverlässig konditionieren.

Vorteilhafterweise wird vor der elektrochemischen Oxidation das durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid eingetragene Wasser aus dem Reaktionsgemisch und/oder der wässrigen Reaktionslösung mittels Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Die Vakuumdestillation kann vorzugsweise bereits während der nasschemischen Oxidation mit Wasserstoffperoxid durchgeführt werden. Dadurch wird das Reaktionsvolumen für die elektrochemische Oxidation verringert, wodurch der für die elektrochemische Oxidation zu benutzende Reaktor kleiner ausgelegt werden kann.

Zugleich dient die Vakuumdestillation zum Entfernen des bereits entstandenen Kohlenstoffdioxids und anderen, unbedenklichen gasförmigen Reaktionsprodukten. Dabei kann zusätzlich ein Schwebstofffilter vorgesehen sein, der das abgesaugte Gas reinigt. Mittels Vakuumdestillation lässt sich im Vergleich zu einer Destillation bei Atmosphärendruck ein höherer Durchsatz erzeugen, wodurch der entsprechende Prozessschritt verkürzt werden kann.

Durch die Vakuumdestillation werden neben dem Wasser des Reaktionsgemisches und/oder der wässrigen Reaktionslösung auch leichtflüchtige organische Stoffe verdampft. Da diese jedoch zumindest teilweise weiter bis zu Kohlenstoffdioxid zersetzt werden sollen, ist es vorteilhaft, diese in einem Kreislaufprozess dem Reaktionsgemisch und/oder der Reaktionslösung wieder zuzuführen. Daher kann das mittels Vakuumdestillation entfernte Wasser zusätzlich mittels Umkehrosmose gereinigt werden, um flüchtige organische Stoffe abzutrennen und diese dem Reaktionsgemisch und/oder der wässrigen Reaktionslösung wieder zuzuführen. Gleichzeitig kann das abdestillierte Wasser gereinigt aus der Umkehrosmose erhalten und anschließend entsorgt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Konditionierung verbrauchter Ionenaustauscherharze, umfassend

- ein Reaktionsgefäß zur Aufnahme verbrauchter Ionenaustauscherharze und Wasser;
- eine Oxidationsmittelzufuhr, die mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist;
- eine Vakuumdestillationseinheit umfassend eine Sprühkolonne, die mit dem Reaktionsgefäß und einem Kondensator verbunden ist, und
- eine Einheit zur elektrochemischen Oxidation, die innerhalb des Reaktionsgefäßes angeordnet oder mit diesem verbunden ist, wobei die Einheit zur elektrochemischen Oxidation eine bordotierte Diamantelektrode aufweist.

Im Reaktionsgefäß kann die nasschemische Oxidation stattfinden, wobei das Oxidationsmittel, insbesondere eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid, mittels der Oxidationsmittelzufuhr dosiert werden kann. Mittels einer Vakuumdestillationseinheit kann, auch bereits während der nasschemischen Oxidation, überschüssiges Wasser sowie gasförmige Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch und/oder der Reaktionslösung entfernt werden.

Das Reaktionsgefäß ist dazu ausgelegt, eine Charge von Ionenaustauscherharz aus dem Kühlmittelaufbereitungssystem einer kerntechnischen Anlage oder einer Dekontaminationsvorrichtung aufzunehmen. Typischerweise werden Volumina von 100 bis 500 L an Ionenaustauscherharzen verarbeitet. Insbesondere die Abfälle aus der Dekontamination von kerntechnischen Anlagen können stark mit organischen Komplexbildnern und anderen organischen Stoffen beladen sein.

Eine Sprühkolonne ermöglicht es, leichtflüchtige organische Stoffe, die durch die Vakuumdestillation zusammen mit dem Wasser verdampft wurden, zur weiteren Reaktion in einem Kreislaufprozess wieder in das Reaktionsgemisch und/oder die Reaktionslösung zurückzuführen, nachdem sie im Kondensator wieder verflüssigt wurden.

Grundsätzlich können auch andere Kolonnen anstelle der Sprühkolonne verwendet werden, wobei die Auswahl auf Basis der gewünschten Trennwirkung stattfinden kann.

Eine Einheit zur elektrochemischen Oxidation, die eine bordotierte Diamantelektrode aufweist und innerhalb des Reaktionsgefäßes angeordnet oder mit diesem verbunden ist, kann nach der nasschemischen Oxidation die erhaltene wässrige Reaktionslösung in einem zweiten Schritt elektrochemisch oxidieren, sodass eine wässrige Reaktionslösung mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC-Wert) von weniger als 50 ppm erhalten werden kann.

Die Vorrichtung weist vorteilhafterweise zusätzlich eine Umkehrosmoseeinheit auf, die mit dem Kondensator verbunden ist. Auf diese Weise werden flüchtige organische Stoffe, die zusammen mit dem Wasser abdestilliert wurden, im Kondensator wieder verflüssigt, und können anschließend über die Umkehrosmoseeinheit aus dem Wasser entfernt und in das Reaktionsgemisch und/oder die Reaktionslösung zurückgeführt werden, während gleichzeitig das abdestillierte Wasser entfernt werden kann.

Die Einheit zur elektrochemischen Oxidation kann einen Reaktor und eine bordotierte Diamantelektrode umfassen, wobei der Reaktor mit dem Reaktionsgefäß verbunden und die bordotierte Diamantelektrode in dem Reaktor angeordnet ist. Auf diese Weise kann die wässrige Reaktionslösung, welche aus der nasschemischen Oxidation erhalten wird, in den Reaktor überführt und anschließend mittels der bordotierten Diamantelektrode elektrochemisch weiter behandelt werden.

Die Bereitstellung eines Reaktors für die elektrochemische Oxidation zusätzlich zum Reaktionsgefäß für die nasschemische Oxidation kann zur prozesstechnischen Trennung der beiden Verfahrensschritte genutzt werden. Dadurch wird ein besonders wirtschaftlicher Betrieb der Vorrichtung ermöglicht.

Grundsätzlich kann die Elektrode jedoch auch in dem Reaktionsgefäß angeordnet sein, sodass kein eigener Reaktor für die elektrochemische Oxidation benötigt wird.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

In der beigefügten Zeichnung zeigt:

- Figur 1 ein Schema einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

Weitere Vorteile und Eigenschaften der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform und der Zeichnung, auf die Bezug genommen wird. Diese sollen jedoch nicht in einem einschränkenden Sinn verstanden werden.

Die einzige Zeichnungsfigur zeigt ein Reaktionsgefäß 10, in das mittels einer Dosiereinheit 12 verbrauchtes Ionenaustauscherharz zusammen mit Wasser dosiert wird, um ein Reaktionsgemisch innerhalb des Reaktionsgefäßes 10 zu erhalten. Das verbrauchte Ionenaustauscherharz kann insbesondere organische Komplexbildner enthalten. An die Dosiereinheit 12 kann ein erster Vorratsbehälter 14 mit verbrauchtem Ionenaustauscherharz und ein zweiter Vorratsbehälter 16 mit Wasser angeschlossen sein. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mittels eines Rührers stetig gerührt.

Das Volumenverhältnis zwischen Wasser und Ionenaustauscherharz beträgt im vorgelegten Reaktionsgemisch vorteilhafterweise etwa 2:1, weiter bevorzugt zwischen etwa 3:1 und 1,5:1.

Das Reaktionsgefäß 10 ist an einen Wärme-Kühlkreislauf 18 mit einem Wärmetauscher 20 angeschlossen. Das Reaktionsgefäß 10 liegt vorteilhaft als doppelwandiges Reaktionsgefäß 10 vor, wobei innerhalb der Doppelwand ein Kühlmittel des Wärme-Kühlkreislaufs 18 geführt wird.

Zum Reaktionsgemisch innerhalb des Reaktionsgefäßes 10 kann als Katalysator eine geringe Menge eines Eisen(II)- oder Kupfer(II)-Salzes hinzugefügt werden, beispielsweise in einer Menge von 200 ppm.

Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird mittels einer Mineralsäure, beispielsweise Schwefel- oder Salpetersäure, und/oder einer Base, beispielsweise Natronlauge, auf einen Wert von 2,5 bis 3 eingestellt und stetig kontrolliert.

Anschließend wird damit begonnen, mittels der Dosiereinheit 12 aus einer Oxidationsmittelzufuhr 22 ein Oxidationsmittel zum Reaktionsgemisch hinzuzufügen.

Im Folgenden dient eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, wobei grundsätzlich auch andere Oxidationsmittel benutzt werden können, wie beispielsweise Ozon.

Zunächst wird eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid mit 35 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Dabei wird mit einer Dosiergeschwindigkeit von beispielsweise 200 g Lösung pro Liter Ionenaustauscherharz und Stunde begonnen. Die Dosiergeschwindigkeit kann nach Einstellen eines Gleichgewichts stetig erhöht werden. Nachdem etwa die Hälfte des benötigten Wasserstoffperoxids zugegeben wurde, kann dessen Konzentration in der Oxidationslösung auf bis zu 50 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid erhöht werden.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dabei auf 60 bis 90 °C, bevorzugt auf 70 bis 80 °C, eingestellt. Jedoch soll verhindert werden, dass das Reaktionsgemisch siedet, sodass keine oder nur eine geringe Schaumbildung während der nasschemischen Oxidation des Ionenaustauscherharzes auftritt, und somit auf die Zugabe eines Schauminhibitors verzichtet werden kann. Grundsätzlich könnte jedoch auch über die Dosiereinheit 12 zusätzlich ein Schauminhibitor bei Bedarf zugesetzt werden.

Das Erwärmen auf die Reaktionstemperatur kann ausschließlich aufgrund der durch die exotherme Reaktion entstehende Wärme erfolgen und nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur mittels des Wärme-Kühlkreislaufs 18 kontrolliert werden.

Das Reaktionsgefäß 10 wird so groß ausgelegt, dass alle benötigten Volumina aufgenommen werden können. Bei Verwenden einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid mit einem Gehalt von 35 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid muss etwa das zehn- bis zwanzigfache Volumen des vorgelegten Ionenaustauscherharzes zugegeben werden.

Die nasschemische Oxidation wird fortgesetzt, bis das Reaktionsgemisch zu einer transparenten und klaren Reaktionslösung wird. An diesem Punkt ist das ursprünglich vorgelegte Ionenaustauscherharz vollständig zu niedermolekularen, löslichen organischen Stoffen zersetzt worden. Die nasschemische Oxidation benötigt dafür etwa 8 Stunden.

Nach der nasschemischen Oxidation beträgt der TOC-Wert der Reaktionslösung vorzugsweise höchstens 100 g/L oder weniger, bevorzugt höchstens 75 g/L und besonders bevorzugt höchstens 50 g/L.

Am Reaktionsgefäß 10 ist eine Vakuumdestillationseinheit 24 angeschlossen, umfassend eine Sprühkolonne 26, die mit dem Reaktionsgefäß 10 und einem Kondensator 28 verbunden ist, sowie einen Schwebstofffilter 30, der zwischen dem Kondensator 28 und einer Vakuumpumpe 32 angeordnet ist. Die Vakuumdestillationseinheit 24 kann bereits während der nasschemischen Oxidation betrieben werden.

Der aufsteigende Dampf aus dem Reaktionsgemisch und/oder der Reaktionslösung enthält Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid sowie leichtflüchtige organische Verbindungen. Letztere können bereits teilweise durch eine Rektifikation innerhalb der Sprühkolonne 26 wieder kondensieren und in das Reaktionsgefäß 10 zurückfließen.

Das Wasser und die leichtflüchtigen organischen Verbindungen kondensieren, nachdem sie vollständig durch die Sprühkolonne 26 hindurch aufgestiegen sind, anschließend im Kondensator 28 wieder aus, während der Sauerstoff und das Kohlenstoffdioxid über die Vakuumpumpe 32 abgesaugt werden.

Zusätzlich kann ein Schwebstofffilter 30, beispielsweise ein HEPA-Filter, zur Reinigung des Abgases vorgesehen sein, um zu verhindern das zusammen mit dem Sauerstoff und dem Kohlenstoffdioxid weitere Bestandteile Dampfes abgesaugt werden.

Das erhaltene Kondensat kann aus dem Kondensator 28 über die Sprühkolonne 26 wieder in das Reaktionsgefäß 10 zurückgeführt werden.

Des Weiteren kann eine Umkehrosmoseeinheit 34 vorgesehen sein, welche mit dem Kondensator 28 und dem Reaktionsgefäß 10 verbunden ist. Das aus dem Kondensator 28 erhaltene Kondensat kann mithilfe der Umkehrosmoseeinheit 34 aufgereinigt werden. Dabei werden noch enthaltene flüchtige organische Verbindungen mittels Umkehrosmose aus dem Kondensat entfernt und in das Reaktionsgefäß 10 zurückgeführt. Das aufgereinigte Kondensat kann anschließend entsorgt werden, sodass das Gesamtvolumen des

Reaktionsgemisches und/oder der Reaktionslösung im Reaktionsgefäß 10 verringert werden kann.

Die erhaltene Reaktionslösung aus der nasschemischen Oxidation wird anschließend in eine Einheit zur elektrochemischen Oxidation 36, welche einen Reaktor 38 sowie eine bordotierte Diamantelektrode 40 umfasst, überführt.

In einer alternativen Ausführungsform ist es möglich, dass die Einheit zur elektrochemischen Oxidation 36 mit dem Reaktor 38 und der bordotierten Diamantelektrode 40 innerhalb des Reaktionsgefäßes 10 angeordnet ist. Dadurch muss die nach der nasschemischen Oxidation erhaltene Reaktionslösung nicht in einen eigenen Reaktor 38 überführt werden.

Die organischen Reaktionsprodukte aus der nasschemischen Oxidation werden innerhalb des Reaktors 38 elektrochemisch oxidiert. Dafür wird bevorzugt eine Spannung von etwa 5 V an der bordotierten Diamantelektrode 40 angelegt und mit einer Stromstärke von etwa 200 mA/cm^2 gearbeitet. Bei der elektrochemischen Oxidation wird aus den organischen Reaktionsprodukten der nasschemischen Oxidation Kohlenstoffdioxid gebildet und eine kohlenstoffabgereicherte, wässrige Reaktionslösung mit einem finalen Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC-Wert) von weniger als 50 ppm erhalten.

Die bordotierte Diamantelektrode 40 weist eine aktive Fläche von mindestens etwa 1 m^2 auf. Bevorzugt wird eine bordotierte Diamantelektrode 40 mit einer aktiven Fläche von bis zu 5 m^2 genutzt. Je größer die aktive Fläche der bordotierten Diamantelektrode 40 gewählt wird, desto schneller kann die elektrochemische Oxidation abgeschlossen werden. Bevorzugt ist die bordotierte Diamantelektrode 40 eine Gitterelektrode.

Die elektrochemische Oxidation benötigt unter idealen Bedingungen etwa 8 Stunden, sodass das gesamte Verfahren in etwa 16 Stunden abgeschlossen werden kann. Wenn der Reaktor 38 unabhängig vom Reaktionsgefäß 10 betrieben wird, ist es möglich, dass bereits eine nasschemische Oxidation mit einem nächsten Batch an Ionenaustauscherharz im Reaktionsgefäß 10 durchgeführt wird, während die elektrochemische Oxidation des vorherigen Ansatzes innerhalb des Reaktors 38 erfolgt. Durch diese parallele Verfahrensweise kann die Vorrichtung stärker ausgelastet und somit wirtschaftlicher betrieben werden.

Die kohlenstoffabgereicherte Reaktionslösung kann anschließend einer Nachbehandlung zugeführt werden, in der die enthaltenen radioaktiven Metalle als Feststoffabfall mit geringem Volumen erhalten werden können. Dazu können die Metalle beispielsweise ausgefällt und das überschüssige Wasser abdestilliert werden. Alternativ kann das überschüssige Wasser direkt für die Zementierung der kohlenstoffabgereicherten Reaktionslösung eingesetzt werden, welche die radioaktiven Metalle enthält. Insgesamt lässt sich durch das Verfahren eine Abfallvolumenreduzierung im Vergleich zur direkten Zementierung des Ionenaustauscherharzes um einen Faktor 5 bis 20 erzielen. Der so erhaltene radioaktive Abfall ist nahezu kohlenstofffrei, insbesondere frei von organischen Komplexbildnern, und damit lagerstabil.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konditionierung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen aus kerntechnischen Anlagen, umfassend folgende Schritte:

- Vermischen der verbrauchten Ionenaustauscherharze mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch;
- Einstellen und Überwachen des pH-Werts des Reaktionsgemisches in einem Bereich von 1,0 bis 3,5, bevorzugt in einem Bereich von 2,0 bis 3,0;
- Hinzufügen eines Oxidationsmittels, bevorzugt einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, zum Reaktionsgemisch, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 90 °C oder weniger, bevorzugt bei 85 °C oder weniger, gehalten wird, sodass das verbrauchte Ionenaustauscherharz und das Oxidationsmittel miteinander reagieren, um eine wässrige Reaktionslösung zu bilden, die organische Reaktionsprodukte des verbrauchten Ionenaustauscherharzes umfasst; und
- Elektrochemische Oxidation der organischen Reaktionsprodukte in der Reaktionslösung, wobei Kohlenstoffdioxid gebildet und eine kohlenstoffabgereicherte, wässrige Reaktionslösung mit einem TOC-Wert (gesamter organischer Kohlenstoff) von weniger als 50 ppm erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauscherharze organische Komplexbildner enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch Wasser und verbrauchtes Ionenaustauscherharz in einem Volumenverhältnis von 3:1 bis 1,5:1, bevorzugt von 2,5:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt von 2:1, umfasst.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches in einem Bereich von 60 bis 90 °C, bevorzugt von 70 bis 85 °C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 80 °C gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Reaktionsgemisches eingestellt und

kontrolliert wird durch Zugabe einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder einer Base, bevorzugt einem Alkalihydroxid oder Erdalkalihydroxid.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 30 bis 35 Gewichtsprozent ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffperoxid zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wird, sodass die Konzentration von Wasserstoffperoxid im Reaktionsgemisch wenigstens 20.000 ppm beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass kein Schauminhibitor zum Reaktionsgemisch zugegeben wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Oxidationsmittels beendet und die elektrochemische Oxidation gestartet wird, wenn die wässrige Reaktionslösung eine klare und transparente Lösung wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mittels einer bordotierten Diamantelektrode (40) durchgeführt wird, bevorzugt bei einer Spannung von 5 V oder weniger.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der elektrochemischen Oxidation Wasser aus dem Reaktionsgemisch und/oder der wässrigen Reaktionslösung mittels Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mittels Vakuumdestillation entfernte Wasser mittels Umkehrosmose gereinigt wird, um flüchtige organische Stoffe zu erhalten, und die flüchtigen organischen Stoffe dem Reaktionsgemisch und/oder der wässrigen Reaktionslösung wieder zugeführt werden.

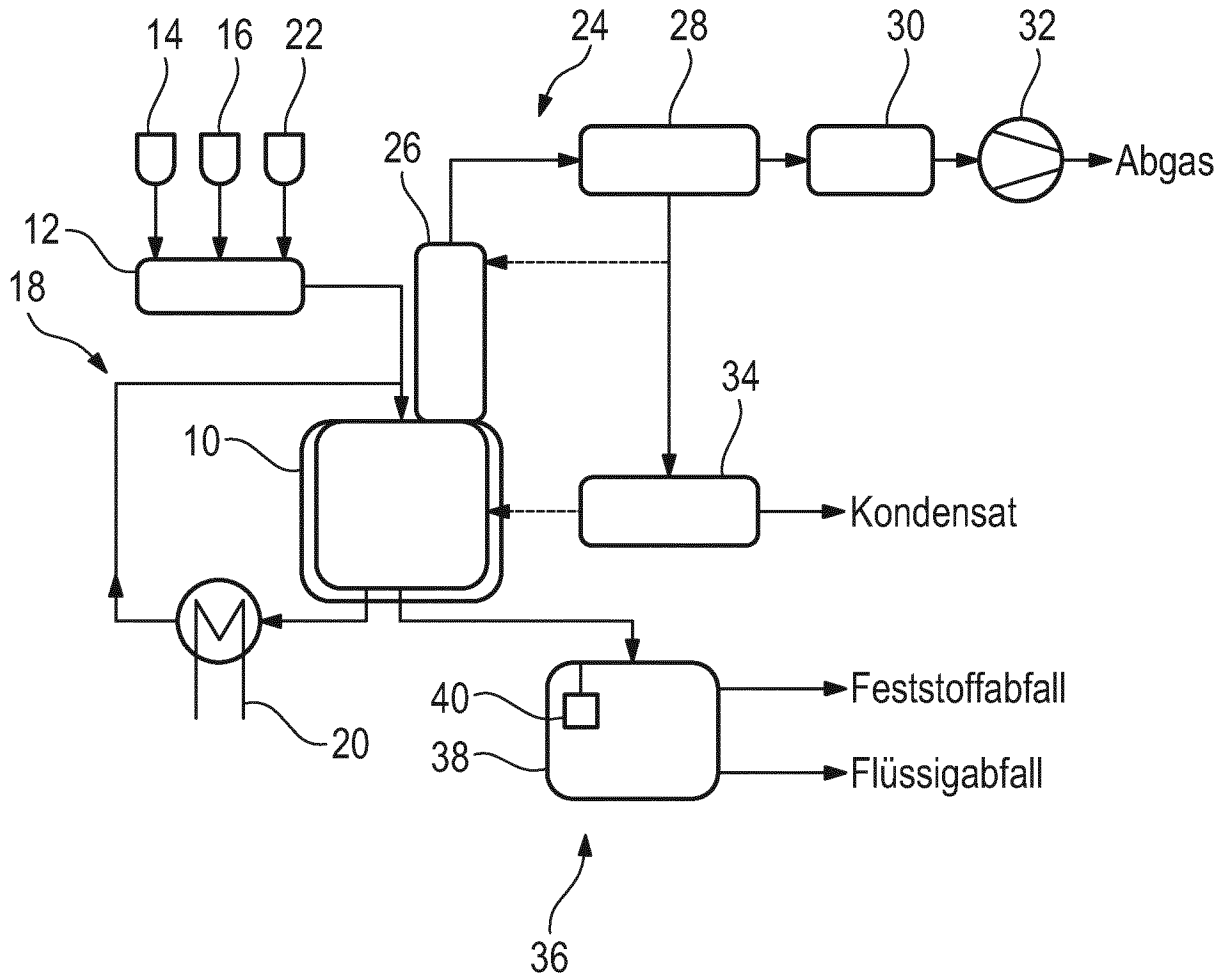
13. Vorrichtung zur Konditionierung verbrauchter Ionenaustauscherharze, umfassend

- ein Reaktionsgefäß (10) zur Aufnahme der verbrauchten Ionenaustauscherharze und Wasser;
- eine Oxidationsmittelzufuhr (22), die mit dem Reaktionsgefäß (10) verbunden ist;
- eine Vakuumdestillationseinheit (24) umfassend eine Sprühkolonne (26), die mit dem Reaktionsgefäß (10) und einem Kondensator (28) verbunden ist, und
- eine Einheit zur elektrochemischen Oxidation (36), die innerhalb des Reaktionsgefäßes (10) angeordnet oder mit diesem verbunden ist, wobei die Einheit zur elektrochemischen Oxidation (36) eine bordotierte Diamantelektrode (40) aufweist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Kondensator (28) mit einer Umkehrosmoseeinheit (34) verbunden ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit zur elektrochemischen Oxidation (36) einen Reaktor (38) und eine bordotierte Diamantelektrode (40) umfasst, wobei der Reaktor (38) mit dem Reaktionsgefäß (10) verbunden und die bordotierte Diamantelektrode (40) in dem Reaktor (38) angeordnet ist.

Fig. 1


14
16
22
24
28
30
32
26
Abgas
12
18
34
10
Kondensat
40
Feststoffabfall
38
Flüssigabfall
20
36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/082826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G21F 9/12(2006.01)i; ***G21F 9/28***(2006.01)i; ***G21F 9/30***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1786000 A1 (AREVA NP GMBH [DE]) 16 May 2007 (2007-05-16)	1-11,13,15
A	the whole document	12,14
A	CN 108231235 A (UNIV YANSHAN) 29 June 2018 (2018-06-29) paragraphs [0004], [0014] - [0023]; claims 1-4	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 2020	**25 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Lohberger, Severin**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/082826

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 1786000 A1	16 May 2007	NONE	
CN 108231235 A	29 June 2018	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/082826

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G21F9/12 G21F9/28 G21F9/30
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G21F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 1 786 000 A1 (AREVA NP GMBH [DE]) 16. Mai 2007 (2007-05-16) das ganze Dokument -----	1-11,13, 15 12,14
A	CN 108 231 235 A (UNIV YANSHAN) 29. Juni 2018 (2018-06-29) Absätze [0004], [0014] - [0023]; Ansprüche 1-4 -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. März 2020	25/03/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohberger, Severin

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/082826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1786000 A1	16-05-2007	KEINE	
CN 108231235 A	29-06-2018	KEINE	