



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0153 015

Int.Cl.³

3(51) G 21 F 9/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

 21) WP G 21 F/ 223 731 (22) 05.09.80 (44) 16.12.81

- 71) STAATLICHES AMT FUER ATOMSICHERHEIT UND STRAHLENSCHUTZ DER DDR;DD;
 72) JOHANNSEN, KLAUS-H.,DR. DIPL. - ING.;DD;
 73) siehe (72)
 74) MELZER, WILFRIED; STAATL. AMT FUER ATOMSICHERHEIT UND STRAHLENSCHUTZ, BFN/BFS;
 1157 BERLIN, WALDOWALLEE 117
-

 54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON BORSAEURE DURCH PERMEATIVE ABTRENNUNG

57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Borsaeure durch permeative Abtrennung von Borsaeure aus waessrigen Loesungen. Es findet vorzugsweise Verwendung zur Rueckgewinnung der Borsaeure aus verunreinigten Waessern des 1. Kreislaufes von Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren und anderen borsaeurehaltigen Waessern dieser Kernkraftwerkstypen. Ausser der Reinigung borsaeurehaltiger Kernkraftwerksabwaesser besteht die Moeglichkeit eines Einsatzes des Reinigungsverfahrens zur Abtrennung von Borsaeure aus borsaeurehaltigen waessrigen Elektrolytloesungen. Es wird ein Verfahren beschrieben, das bei Raumtemperatur und hohen Durchsatzraten in Form eines Teilentsalzungsverfahrens effektiv Borsaeure von Salzen starker Elektrolyte aus waessrigen Loesungen abtrennt. Erfindungsgemaess wird dies dadurch geloest, dass die borsaeurehaltige waessrige Elektrolytloesung durch polymere Membrananordnungen mit umkehrosmotischen Eigenschaften unter Druck gepresst wird. Dabei kommt es zu einer Abreicherung der die Borsaeure verunreinigenden Salze im Permeat, da freie Borsaeure gut und Mineralsalze wenig durch Polymermembranen fuer Umkehrosmose permeieren.

Titel

Verfahren zur Reinigung von Borsäure durch permeative
Abtrennung

Anwendungsgebiet

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur permeativen Rei-
nigung von wäßrigen Borsäurelösungen. Es findet vorzugsweise
Verwendung zur Abtrennung der Borsäure aus Wässern, die Salze,
Spaltprodukte und aktivierte Korrosionsprodukte in hochver-
dünnten Konzentrationen enthalten, wie sie z. B. in den Pri-
10 märkreislaufwässern und Lagerbecken von Kernkraftwerken mit
Druckwasserreaktoren anfallen.
Ein weiteres Anwendungsgebiet des Verfahrens besteht in der
Anreicherung der Borsäure aus borsäurehaltigen Salzlaugen
von Mineralien und Abprodukten.
- 15 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen
Für die Behandlung radionuklidhaltiger Borsäureabwässer
wurden verschiedene Verdampfungsverfahren entwickelt und
eingesetzt, vorzugsweise mit dem Ziel der Volumenreduktion
zur Lagerung der Konzentrate in Behältern als Borat oder
20 der weiteren Eindickung bis zum Feststoff und Abtransport
in ein Lager für radioaktive Abfälle (DE 2705470, DE
1767184). Dabei wird auf eine Rückgewinnung der Borsäure
von vornherein verzichtet und ein erheblich größeres Ab-
fallaufkommen akzeptiert. Auch wurden Verdampfungsverfahren
25 mit dem Ziel der Borsäurerückgewinnung beschrieben, wobei

die Umsetzung der Borsäure mit Methanol zu Borsäuremethylester und deren anschließende Verseifung genutzt werden (DE 2252712, DE 2723025). Obgleich das Verfahren hohe Ausbeuten an Borsäure bei hoher Reinheit liefern kann, handelt es sich um ein sehr aufwendiges, mehrstufiges Verfahren. Ionenaustauschverfahren unter Einsatz schwach und stark dissozierender Harze sind nur für bestimmte nicht stark verschmutzte Borsäurewässer geeignet. Sehr nachteilig wirken sich auf die Wirtschaftlichkeit der Regeneriermittelbedarf und die sich daraus ergebenden Abfallmengen aus. Die Extraktion (DE 2607027), Fällung und Umkristallisation der Borsäure sind für kerntechnische Betriebsbedingungen nicht geeignet oder nicht zufriedenstellend.

40 Zweck der Erfindung

Zweck der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu beseitigen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Borsäure aus wäßrigen radionuklid- und salzhaltigen Lösungen durch Teilentsalzung zu schaffen, welches keine zusätzlichen Abfallstoffe schafft sowie die bei Umgebungstemperaturen für eine Wiederverwendung der Borsäure geforderten Reinigungsfaktoren liefert.

50 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mittels einer an sich bekannten scharfen mechanischen Filtration die zu reinigende Borsäure von nicht echt gelösten Anteilen $\cong 5\%$ befreit wird (Anschwemmfiltration mit Cellulose).

55 Es erfolgt eine pH-Wert-Kontrolle und gegebenenfalls eine
Korrektur der Lösung auf pH $6 \pm 0,5$.
Die Borsäurelösung wird einer an sich bekannten typischen
Umkehrosmoseeinheit mit Permeatoren aus Celluloseacetat
oder Polyamid zugeleitet. Bei entsprechendem Druck ($p \sim 3$ fach
60 osmotischer Druck der Borsäurelösung) und max. Temperatur
von 35°C entsteht als Permeat eine verdünnte Borsäure, die
gegenüber der Ausgangslösung stark an Verunreinigungen
abgereichert ist. Um eine hohe Borsäurerückgewinnung bei
hoher Reinheit zu erhalten, ist die Verschaltung der Per-
65 meatoren in einer Kaskade vorzunehmen. Trennfaktor und Zahl
der Trennstufen hängen von der Leistungsfähigkeit der einge-
setzten Permeatoren, der Konzentration an Verunreinigungen
und den Reinheitsforderungen des Betreibers ab. Geeignete
Membranen sind solche, die ein Rückhaltevermögen für Bor-
70 säure von höchstens $R_{\text{H}_3\text{BO}_3} \leq 25\%$ und für Salze starker
Elektrolyte von mindestens $R_{\text{NaCl}} \leq 85\%$ aufweisen.
Die gereinigte Borsäure wird in herkömmlicher Weise durch
Verdampfung aufkonzentriert und das erhaltene Kondensat
der Kondensatwirtschaft zugeführt. Das Konzentrat wird als
75 Abfall behandelt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll am Beispiel der Reinigung eines mit Mine-
ralsalzen und Uran-Spaltprodukten verunreinigten borsäure-
haltigen Kondensats des 1. Kreislaufes eines Kernkraftwer-
80 kes mit Druckwasserreaktor näher erläutert werden. Das
schmutzige Kondensat enthält beispielsweise $10\text{ g/l H}_3\text{BO}_3$,
 $0,05\text{ g/l NaCl}$ als Mineralsalz und 4 MBq/l ($10 \cdot 10^{-5}\text{ Ci/l}$)
natürliche Spaltprodukte.

Zur Vorreinigung des schmutzigen Kondensats zur Entfernung
85 suspendierter Trübstoffe erfolgt eine Anschwemmfiltration
mit Cellulose als Filtermittel in herkömmlicher Weise.

Enthält das Kondensat freie Alkalisierungsmittel wie NH_4OH , LiOH , KOH , sind diese in herkömmlicher Weise durch Ionenaustausch mittels schwach saurer Carbonsäureharze, z. B.

90 Wofatit CA-20, zu entfernen.

Anschließend erfolgt eine pH-Wert-Kontrolle und, falls erforderlich, eine Korrektur auf $\text{pH } 6 \pm 0,5$. Das Kondensat durchströmt ein Sicherheitsfilter mit Filterkerzen der Porenweite von 10μ .

95 Nach dieser Konditionierung wird das borsäurehaltige Kondensat über eine Hochdruckpumpe auf einen hydrostatischen Druck von 2 - 3 MPa gebracht und einer typischen Umkehrosmoseeinheit zugeführt. Die Anströmgeschwindigkeit des Permeators liegt bei 1200 l/h. Die Permeatmenge beträgt 100 l/h.

100 Bei Betriebsbedingungen von 20°C und 2 MPa werden folgende Rückhaltegrade für ein Modul Typ Roga SW-4101 erhalten:

$$R_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 20 \%, R_{\text{NaCl}} = 90 \%, R_{\text{Spaltprodukte}} = 95 \%$$

Zur Erzielung einer Permeatausbeute von 60 - 80 % ist eine Kaskadenschaltung für die Konzentratseite erforderlich.

105 Die Ausbeute an gereinigter Borsäure hängt von der Stufenzahl und den Reinheitsforderungen ab.

Um z. B. Borsäure aus borathaltigen Mineralsalzlösungen (Mutterlaugen) oder aus Abproduktauslaugungen (Braunkohlefilteraschen) abzutrennen, ist in gleicher Weise zu ver-

110 fahren, wobei die freie Borsäure vor Permeation durch Entzug der Kationen mittels Ionenaustausch (Kationit H-Form) erreicht wird.

Es ist zu beachten, daß die Gesamtkonzentration der Ausgangslösung 30 g/l wegen des begrenzten Betriebsdruckes

115 nicht überschreitet.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Reinigung von Borsäure durch permeative
Abtrennung, gekennzeichnet dadurch, daß eine Teilent-
scheidung einer verunreinigten Borsäurelösung durch Ein-
5 sätze von Umkehrosiosepermeatoren im pH-Bereich 5 - 6,5
und Umgebungstemperatur erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die
Umkehrosiosepermeatoren zu einer Trennkaskade verschal-
tet werden.
- 10 3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in
Vorbehandlung die verunreinigte Borsäurelösung durch
Anschwemmfiltration von Trübstoffen und durch Filtra-
tion über schwach sauren Ionenaustauscher von freier
Alkalität befreit wird.
- 15 4. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß
die gereinigte Borsäurelösung durch Verdampfung oder
Ionenaustausch aufkonzentriert wird.
- 20 5. Verfahren nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch,
daß die Konzentrate der Umkehrosiose durch Verdampfung
eingedickt und als radioaktiver Abfall beseitigt werden.