



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 219 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
 Patentgesetz der DDR  
 vom 27.10.1983  
 in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
 Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 21 F 9/08  
 C 02 F 9/00  
 C 01 B 35:10  
 B 01 D 3:36  
 C 07 F 5:04

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD G 21 F / 335 508 3	(22) 11.12.89	(44) 22.08.91
(31) P3842655.2	(32) 14.12.88	(33) DE

(71) siehe (73)  
 (72) Dörr, Alois, Dipl.-Ing.; Rose, Klaus, Dipl.-Ing.; Kälberer, Uwe, Dipl.-Ing., DE  
 (73) Noell GMBH, Würzburg, DE  
 (74) Patentanwalt U. Effert, Drosselweg 36, D-1422 Stolpe-Süd, DE

## (54) Verfahren zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionukliden enthaltendem Abwasser

(55) Aufbereiten; Abwasser; Borverbindung; Radionuklide; n-Butanol; Konzentrat; Borsäureester; Veresterung; Siedepunkt; Azeotrop; Wasser; Alkohol  
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionuklide enthaltendem Abwasser. Zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionuklide enthaltendem Abwasser wird vorgeschlagen, das Abwasser im wesentlichen bis zur Trockne zu einem Konzentrat einzudampfen, in einer weiteren Zwischenstufe durch Zugabe von Butylalkohol, vorzugsweise n-Butanol oder anderem primärem längerkettigem Alkohol Borsäureester zu erzeugen, der von den übrigen Stoffen getrennt und verseift wird. Danach können die kristallin anfallende Borsäure und der Alkohol zur Wiederverwendung abgetrennt werden. Durch Verwendung von beispielsweise n-Butanol lässt sich nach der Veresterung das anfallende Wasser und überschüssiger Alkohol abdestillieren und die beiden Phasen wiedergewinnen. Durch die deutliche thermische Spreizung der Siedepunkte zwischen dem Azeotrop/Alkohol und dem danach abzudestillierenden Borsäureester lässt sich das Verfahren sicher beherrschen und die verbleibenden Rückstände können endgelagert werden. Das Verfahren lässt sich schnell und ohne Rücksicht auf die Halbwertzeiten der Radionuklide durchführen. Es zeichnet sich durch eine umweltschonende Verfahrensweise und eine sehr geringe endlagerfähige Rückstandsmasse aus.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionuklide enthaltendem Abwasser, wobei das Abwasser im wesentlichen bis zur Trockne zu einem Konzentrat eingedampft, in einer weiteren Zwischenstufenreaktion durch Zugabe von Alkohol Borsäureester erzeugt, von den übrigen Rückständen getrennt und die Radionuklide enthaltenden Rückstände entsorgt werden, dadurch gekennzeichnet, daß
  - eine vollständige Veresterung durch Zugabe eines Überschusses an Butylalkohol, vorzugsweise n-Butanol, oder längerkettigem Alkohol durchgeführt wird, nachdem das Konzentrat zuvor auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes eines Azeotropes aus Wasser und dem Alkohol abgekühlt wurde,
  - nach der Veresterung des Azeotrop,
  - dann restlicher Alkohol,
  - schließlich der Borsäureester abdestilliert und
  - der verbleibende Rückstand entsorgt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  - das Azeotrop in Alkohol und Wasser getrennt,
  - der Alkohol zur Veresterung weiteren Konzentrates rückgeführt,
  - das Wasser auf Radionuklid-Haltigkeit geprüft und
  - entsorgt oder zur Verseifung des Borsäureesters benutzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Verseifung des Borsäureesters gewonnener Alkohol zur Veresterung von weiterem Konzentrat rückgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Verseifung des Borsäureesters gewonnene Borsäure für die Konditionierung von Primärwasser eines Kernkraftwerkes eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Entsorgung aus den Rückständen nicht-radioaktive Salze entfernt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Drücken unterhalb des Atmosphärendruckes erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß alkalische Konzentrate vor der Abkühlung neutralisiert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Abwasser vor dem Eindampfen, Feststoffe ausgefiltert werden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionuklide enthaltendem Abwasser und findet vorrangig Anwendung für Verdampferkonzentrat in Kernkraftwerken, die mit einem Druckwasserreaktor ausgestattet sind.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Entsorgung radioaktiven Materials ist es notwendig, zu einer größtmöglichen Volumenreduktion zu kommen, da der Lagerraum knapp ist. Dies gilt insbesondere für radioaktive Abwässer.

Es ist bekannt (DE-OS 1767999), radioaktive Abwässer einzudampfen oder die radioaktiven Nuklide eines Abwassers chemisch auszufällen.

Bei Abwässer, die einen hohen Gehalt an Borsäure haben, führt jedoch das Eindampfen nicht zum gewünschten Erfolg, da in den verbleibenden Reststoffen noch große Mengen an nicht radioaktiven Salzen enthalten sind, die schwerlich auszufällen sind. Große Probleme bereitet dabei das komplexbildende radioaktive Antimon (Sb-124), das eine Halbwertzeit von etwa sechzig Tagen hat.

Es ist bekannt (DE-A-27 23025 und ABC-Chemie, Band 1, 2. Auflage, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt, 1970, S. 198), Borsäure mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator und Methanol zu Borsäuretrimethylester und Wasser auszureagieren und den Borsäuretrimethylester wieder durch Wasser hydrolytisch in Borsäure und Methanol zu spalten. Dieses Verfahren wurde benutzt, um radioaktive Abwässer aus Kernkraftwerken, die Borsäure und radioaktives Antimon enthalten, aufzubereiten. Es ist in mehrfacher Hinsicht unbefriedigend: Methanol bildet mit Luft und Ester ein explosives Gemisch, das in weiten Grenzen zündfähig ist. Methanol selbst ist leicht flüchtig und giftig und darf daher nur in sehr geringer Konzentration am Arbeitsplatz zugelassen werden. Weiterhin bilden Methanol und Borsäureester ein Azeotrop, das nur sehr aufwendig wieder thermisch getrennt werden kann. Letztlich stellt auch die Schwefelsäure ein Problem dar. Da sich alle Nuklide sowie die nicht radioaktiven Spurenelemente in der Schwefelsäure sammeln, müssen diese Inhaltsstoffe aus der Schwefelsäure wieder entfernt werden. Darüber hinaus ist Schwefelsäure aggressiv und teuer.

Aus der EP-A-O 125017 ist bekannt, Methanol, Äthanol, Propanol oder Isopropanol bei der Aufbereitung von radioaktivem Abwasser und Wiedergewinnung von Borsäure anzuwenden. Die entstehenden Azeotrope Alkohol/Ester sind nur sehr aufwendig voneinander zu trennen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbereiten von Borverbindungen und Radionuklide enthaltendem Abwasser zu entwickeln, welches durch kostengünstige und umweltschonende Verfahrensweise eine geringe endlagerfähige Rückstandsmasse erzeugt.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbereitung und Entsorgung von Abwässern, die Borsäure und andere Borverbindungen und Radionuklide, insbesondere auch radioaktives Antimon enthalten, vorzuschlagen, bei dem die letztendlich durch vereinfachte Verfahrensführung und Einsatz von für diese Zwecke bisher nicht verwendeter Mittel die nicht verwertbaren Bestandteile des Abwassers im Volumen sehr stark reduziert werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Ansprüche 1 bis 8 gelöst.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß Azeotrope aus Methanol bzw. Äthanol und Borsäureester schwierig zu trennen sind und daher möglichst vermieden werden sollten, während Azeotrope aus Wasser und Alkoholen leicht trennbar sind. Im Gegensatz zu Methanol bedarf es für n-Butanol bei der Veresterung nicht des Katalysators Schwefelsäure und daher können größere Salzmengen vermieden und nicht mit den Radionukliden kontaminiert werden.

Dazu wird erfindungsgemäß das Abwasser im wesentlichen bis zu Trockne eingedampft bzw. bereits eingedampftes Abwasser aus Zwischenlagern mit längerkettigen Einfachalkoholen, also nicht Methanol, beispielsweise aber n-Butanol zur vollständigen Veresterung der Borsäure mit Alkohol versetzt werden und das gebildete Reaktionswasser und der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, während der gebildete Borsäureester in dieser Destillationsstufe zunächst im Sumpf verbleibt. Das Azeotrop aus Butanol und Wasser hat einen Siedepunkt von knapp 93°C, der noch durch eine Destillation unterhalb des Atmosphärendruckes abgesenkt werden kann. Nachdem auch der restliche reine Alkohol (bei 117,5°C) abdestilliert ist, kann der Ester durch weiteres Erhöhen der Prozeßtemperatur oder weiteres Absenken des Prozeßdruckes ebenfalls abdestilliert werden. Da der Siedepunkt von Butylester bei 227°C liegt, ist die Temperaturspanne groß genug, um das Verfahren sicher zu beherrschen. Nachdem auch der Borsäureester abdestilliert ist, bleiben alle nicht flüchtigen Bestandteile im Sumpf als feste Produkte zurück. In diesem festen Rückstand sind alle Radionuklide sowie auch alle nicht radioaktiven Verunreinigungen des Konzentrates eingebunden und somit endlagerfähig.

Durch die besondere Verfahrensweise erübrigt sich die Zwischenlagerung der Antimonaktivität abzuwarten, bevor die Radionuklide chemisch gefällt werden können. Dies erspart riesige Zwischenlager für Verdampferkonzentrate und auch für Schwefelsäure. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man also wahlweise Verdampferkonzentrate beziehungsweise Abwässer sofort oder auch erst nach längerer Lagerzeit aufarbeiten.

Wie beim Stand der Technik, ist auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Möglichkeit gegeben, den bei der Verseifung des Borsäureesters zurückgewonnenen Alkohol im Kreislauf zu fahren und bei der erneuten Veresterung weiterer Konzentrate zu verwenden.

Darüber hinaus kann auch der Alkohol aus dem zunächst abdestillierten Azeotrop getrennt werden und zur weiteren Veresterung zurückgeführt werden.

Gleiches gilt für die Borsäure, die analysenrein bei der Verseifung wiedergewonnen wird und nach Wasser-Abtrennung ohne weitere Reinigung dem Primärwasser des Kernreaktors wieder zugeführt werden kann.

Eine sehr preiswerte Trennung des Azeotrops kann durch einfache Kondensation des Azeotrops in der ersten Stufe und anschließender Trennung des Zweiphasengemisches beispielsweise in einem Dekanter ausgeführt werden. Die zu entsorgenden Rückstände können noch dadurch verringert werden, indem durch übliche chemische Verfahren die nicht-radioaktiven Salze zuvor ausgefällt werden.

Prinzipiell ist auch die Verwendung sekundärer oder tertiärer Alkohole für die Veresterung der Borsäure möglich, jedoch würden da bei der Verseifung des Borsäureesters weitere Katalysatoren benötigt.

Gegebenenfalls kann das Abwasser vor dem Eindampfen noch gefiltert und die Feststoffe separat konditioniert werden. Bei Verwendung alkalisch betriebener Verdampfer muß vor Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens das Konzentrat noch neutralisiert werden.

### Ausführungsbeispiel

Im folgenden soll die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele erläutert werden:

#### Beispiel 1

Aus einem Kernkraftwerk stammendes vorkonzentriertes Abwasser besitzt einen Borsäuregehalt von 10 Gew.-% sowie eine spezifische Gammaaktivität von 0,5 Ci/t, von denen der größte Anteil auf Antimon 124 und auf die radioaktiven Nuklide Kobalt und Mangan zurückgeht. Dieses Konzentrat wird in einem Verdampfer bis fast zur Trockne konzentriert. Zu diesem Konzentrat wird n-Butanol in mehrfachem Überschuß allmählich hinzugegeben. Unter Rückfluß wird die Reaktion mehrere Stunden bei Siedetemperatur betrieben, um einen vollständigen Umsatz zu Borsäureester zu erreichen. Anschließend wird das Restwasser, das erzeugte Reaktionswasser sowie der überschüssige Butylalkohol als azeotropisches Gemisch abdestilliert. Im Sumpf

verbleibt ein Rest aus unlöslichen Salzen und Borsäuretributylester. Aus diesem Rest wird nach Abdestillieren des Azeotropes bei einem Absolutdruck von 800 hPa der Tributylester ausgetrieben.

Der verbleibende Rückstand ist nun praktisch frei von Borsäure und kann direkt in entsprechende Endlagerbehälter eingebbracht werden. Das zu entsorgende Volumen lässt sich mit dem erfundungsgemäßen Verfahren, je nach Ausgangskonzentration der Verunreinigungen im Wasser, auf etwa 1% der Konzentratmasse reduzieren.

Das abdestillierte Azeotrop aus Butanol und Wasser sowie das reine Butanol wird danach zunächst kondensiert und anschließend in einem Dekanter in die zwei Phasen Butanol und Wasser zerlegt. Das Wasser kann zur Verseifung des Borsäureesters eingesetzt werden, während das Butanol zur erneuten Veresterung zur Verfügung steht.

Der Borsäuretributylester wird mit Wasser hydrolysiert und die dabei kristallin ausfallende Borsäure mittels eines Abscheiders vom übrigen Wasser getrennt und aus dem Prozeß ausgeschleust, um zur Konditionierung des Primärwassers des Druckwasserreaktors eingesetzt zu werden. Das restliche Wasser (Überschuss) kann im Kreislauf gefahren werden; der bei der Verseifung angefallene Alkohol wird ebenfalls abgetrennt und für die weitere Veresterung von Konzentraten rückgeführt.

#### Beispiel 2

Ein spezieller Voreindampfer in einem Kernkraftwerk wird mittels Natronlauge betrieben. In dem Konzentrat liegt das Bor als Natriumborat vor. Zur Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens wird zunächst das Verdampferkonzentrat mit Salzsäure neutralisiert. Das Verfahren läuft weiter ab wie in Beispiel 1 dargestellt. In diesem Fall ist durch die Neutralisierung jedoch noch eine größere Menge Natriumchlorit auszufällen und separat zu entsorgen oder gemeinsam mit den kontaminierten Bestandteilen der Rückstände endzulagern. In derartigen Fällen mit alkalischem Konzentrat als Ausgangsmasse verbleibt als Rückstand erfahrungsgemäß noch eine Restmenge von ca. 10% der ursprünglichen Konzentratmenge.