

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **81105437.8**

⑤① Int. Cl.³: **G 21 F 9/14**

㉔ Anmeldetag: **11.07.81**

③① Priorität: **25.07.80 DE 3028193**

⑦① Anmelder: **Nukem GmbH, Rodenbacher
Chaussee 6 Postfach 11 00 80, D-6450 Hanau 11 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.02.82**
Patentblatt 82/5

⑦② Erfinder: **Hofmann, Jürgen, Dr., Dipl.-Chem., An der
Heppenmauer 23, D-6482 Bad Orb (DE)**
Erfinder: **Huschka, Hans, Dr., Dipl.-Chem.,
Grünaustrasse 5, D-6450 Hanau 9 (DE)**
Erfinder: **Neupert, Daniel, Dr., Dipl.-Chem., Mühlweg 7,
D-8757 Karlstein 2 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden organischen Substanzen.**

⑤⑦ Verfahren und Vorrichtung zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden organischen Substanzen.

Zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden, insbesondere radioaktiv kontaminierten organischen Substanzen bei 300 bis 800 °C in einem Reaktor wird ein Verfahren und eine Vorrichtung benötigt, bei denen keine korrosiven Sekundärprodukte, minimale Abgasmengen, geringe Staubmengen und gut konditionierbare aktive Festabfälle entstehen. Das erreicht man, indem man die Substanzen in einem überstöchiometrischen Verhältnis mit basischen Verbindungen mischt und in Form einer Suspension von oben in einen Festbettreaktor (4) einbringt, der mit mechanisch bewegten, weitgehend kugelförmigen keramischen Gebilden (7) beschickt ist.

EP 0 044 991 A1

N U K E M GmbH

6450 Hanau 11

Verfahren und Vorrichtung zur pyrolytischen Zersetzung
von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden organischen
Substanzen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden, radioaktiv kontaminierten organischen Substanzen bei 300 bis 800 °C in einem Reaktor.

In der Kerntechnik fällt eine Reihe radioaktiv kontaminierter organischer Lösungs- und Extraktionsmittel an, die beseitigt werden müssen.

Die Hauptmenge der kontaminierten organischen Substanzen, die beseitigt werden müssen, besteht aus einem Gemisch von Tributylphosphat (TBP) und Kerosin, das beispielsweise im Volumenverhältnis 30:70 als Extraktionsmittel bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente nach dem PUREX-Prozeß eingesetzt wird.

An anderen Stellen in der Nukleartechnik, z. B. bei der organischen Konversion von UF_6 zu UF_4 , fällt Perchlor-

äthylen im Gemisch mit teilweise fluorierten Produkten als Abfall an, der ebenfalls beseitigt werden muß.

Aber auch im konventionellen Bereich gibt es Abfälle von fluorierten, chlorierten und phosphorhaltigen Lösungsmitteln, die nicht problemlos verbrannt oder, wenn sie nicht brennbar sind, pyrolysiert werden können, da sie in diesem Fall - zumal in der Hitze - außerordentlich korrosiv und umweltfeindlich wirkende Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff entwickeln.

Im konventionellen Bereich erfolgt die Beseitigung dieser Stoffe im allgemeinen umweltfeindlich durch Verbrennung auf Hochseeschiffen. Im Falle radioaktiv kontaminierter Abfälle ist eine Hochseeverbrennung in umweltpolitischer Hinsicht noch wesentlich untragbarer.

Abfälle aus der Nukleartechnik müssen deshalb unter wesentlich stärkeren Sicherheitsvorkehrungen in einen endlagerfähigen Zustand überführt werden. Zu diesen Sicherheitsvorkehrungen gehört, daß die Abfälle einerseits auf ein möglichst geringes Volumen reduziert werden müssen und andererseits die Verfahren zur Reduktion mit hohen Dekontaminationsfaktoren und möglichst geringem Sekundärwasteanfall arbeiten. Die in der Kerntechnik auftretenden Abfälle der angesprochenen Kategorien bestehen im wesentlichen aus TBP/Kerosin.

Speziell zur Beseitigung von TBP/Kerosin sind mehrere Verfahren oder Verfahrensvarianten beschrieben und getestet worden.

Nachteilig ist, daß bei der Verbrennung einerseits P_2O_5 entsteht, das ein Glasbildner ist und durch Bildung von Phosphatgläsern sehr schnell zu Verstopfungen im Abluftsystem der Verbrennungsanlage führt. Andererseits bildet sich im mittleren Temperaturbereich durch Umsetzung mit dem entstehenden Reduktionswasser Phosphorsäure, die aufgrund ihrer außerordentlichen Korrosivität Schäden insbesondere an metallischen Anlagenteilen verursacht (W. Bähr, W. Hempelmann und H. Krause, KfK-2418, Februar 1977).

Weiterhin wurde die Verbrennung in einer Na_2CO_3 -Schmelze zur Beseitigung des TBP bzw. TBP/Kerosingemisches versucht. Hierbei erfolgt eine in-situ-Neutralisation des P_2O_5 bzw. der Phosphor-Säure. Es entstehen jedoch hochschmelzende Metaphosphate, die zu Handhabungsproblemen führen können (D.L. Ziegler, A.J. Johnson, Proceedings 14th ERDA Air Cleaning Conference, Februar 1977).

In der GB-PS 15 17 014 wird ein Verfahren zur Behandlung von kontaminierten TBP/Kerosin-Abfällen beschrieben, bei dem zunächst das TBP mit Phosphorsäure von Kerosin abgetrennt und dann das entstehende Addukt thermisch

bei ca. 200 °C zu Phosphorsäure und Buten zersetzt wird. Buten wird verbrannt, die hochaktive Phosphorsäure wird mit Calciumhydroxid gefällt und das entstehende Ca-Phosphat der Endlagerung zugeführt. Die für die Adduktbildung erforderliche zusätzliche Einbringung von Phosphorsäure in das Verfahren erzeugt zusätzlichen Sekundärabfall, was ein besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist.

Außerdem ist ein Verfahren beschrieben worden, (DE-OS 28 55 650), bei dem das TBP/Kerosin-Gemisch in einem Wirbelbett, das überhitzten Wasserdampf als Wirbelgas bei gleichzeitiger Vorlage eines basischen Granulates als Wirbelgut benutzt, umgesetzt wird. Hierbei erfolgt Umsetzung des TBP zu Phosphorsäure und einem Gemisch von Buten und Butanol. Kerosin destilliert ab und kann in Gegenwart des überschüssigen Warm-Dampfes zusammen mit Buten und Butanol verbrannt werden. Die Phosphorsäure wird durch die als Wirbelgut vorgelegten basischen Substanzen- vorzugsweise CaO oder Ca(OH)_2 - zu schwerlöslichen Phosphaten gebunden, die aus dem Wirbelschichtreaktor abgezogen und der Endlagerung zugeführt werden. Allerdings ist in einem Wirbelbett normalerweise eine erhöhte Menge an Reaktionsgas erforderlich, was zu einer erhöhten Abgasmenge und zu Staubentwicklung im Reaktionsraum führt, die einen nicht unwesentlichen Einfluß auf die Standzeit der Filterkerzen am Reaktorausgang haben kann. Außerdem

wird radioaktiv verseuchtes Wasser erzeugt, das in einem zusätzlichen Verfahrensschritt aufgearbeitet werden muß.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur pyrolytischen Zersetzung von Halogen und/oder Phosphor enthaltenden, insbesondere radioaktiv kontaminierten organischen Substanzen bei 300 bis 800 °C in einem Reaktor zu finden, so daß alle organischen Substanzgemische ohne Entstehung korrosiver Sekundärprodukte, bei minimaler Abgasmenge, geringer Staubentwicklung im Reaktor und gleichzeitig hohen Dekontaminationsfaktoren verarbeitet werden können. Ferner sollte als Rückstand im Reaktor ein möglichst inertes, anorganisches, vorzugsweise in Zement gut konditionierbares Produkt erhalten werden.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Substanzen in einem überstöchiometrischen Verhältnis mit basischen Verbindungen gemischt und in Form einer Suspension von oben in einen Festbett-Reaktor eingebracht werden, der mit mechanisch bewegten, weitgehend kugelförmigen keramischen Gebilden beschickt ist.

Anhand der Abbildung soll das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft näher erläutert werden, wobei eine bevorzugte Vorrichtung verwendet wird:

Das Flüssigabfallgemisch, z. B. TBP/Kerosin, wird in einem Mischbehälter (1) mit einer knapp überstöchiometrischen Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu einer Suspension verrührt und die Suspension mit Hilfe eines Rührwerkes (2) aufrecht erhalten. Durch eine Dosierpumpe (3) wird die Abfallsuspension über eine Zuführungsleitung (17) in einen Festbett-Reaktor (4) von oben her eingespeist. Der Festbett-Reaktor wird über einen Widerstandsofen (5) von außen her indirekt beheizt. Im unteren Teil des Reaktors ist ein Siebblech (6) angebracht. Auf diesem Siebblech befindet sich eine Schüttung aus kugelförmigen keramischen Gebilden (7), vorzugsweise aus Blähton. Während der Abfalleinspeisung wird die Blähtonschüttung mittels des Rührers (8) ständig leicht bewegt, und um die gasförmigen Bestandteile in Richtung Nachverbrennungskammer (11) zu fördern, wird ein Stickstoffstrom bei einer Geschwindigkeit von 3 - 5 cm/sec über die Zuführungsleitung (16) durch den Reaktor (4) geleitet. In und an der Blähtonschüttung (7) erfolgt die Umsetzung der phosphor-und/oder halogenhaltigen Flüssigabfälle zu Calciumphosphat, -chlorid bzw. -fluorid. Die Umsetzungsprodukte der im freien Zustand stark korrosiv wirkenden Phosphorsäure, des Chlorwasserstoffes und des Fluorwasserstoffes rieseln in pulveriger Form durch die Blähtonschüttung (7) und das Siebblech (6) hindurch und können am unteren Teil des Festbett-Reaktors (4) diskontinuierlich über die zwischen den beiden Kugel-

0044991

hähnen (9) liegende Schleuse (10) abgezogen werden. Die Reaktionsgase gelangen in die Nachbrennkammer (11), wo sie mit einer knapp überstöchiometrischen Menge an Luft oder Sauerstoff zu CO_2 und Wasser verbrannt werden, vorzugsweise bei etwa 1000°C .

Der Nachbrennkammer (11) ist zur Sicherheit ein Wäscher (12) nachgeschaltet, der bei einem pH-Wert von etwa 5 arbeitet, um evtl. im Abgas vorhandene geringe Mengen an HCl und/oder HF abzuscheiden, während CO_2 bei diesem pH-Wert den Wäscher passiert. In der nachfolgenden Kondensatorkammer (13) erfolgt die Kondensation des vorhandenen restlichen Wasserdampfes, und die restlichen Wasser-Aerosole werden am Fasertiefbettfilter (14) abgeschieden. Das nunmehr über ein S-Filter (15) abzugebende Abgas besteht nur aus CO_2 .

Als basische Verbindungen haben sich vor allem Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid bewährt. Die keramische Schüttung besteht weitgehend aus kugelförmigen Teilchen, doch können auch Teilchen verwendet werden, die von der kugelförmigen Form abweichen und beispielsweise ellipsenförmig sind. Die Teilchen haben vorteilhafterweise eine Größe von 10 - 30 mm. Die Umsetzungsprodukte setzen sich infolge der mechanischen Bewegung der Teilchen nicht auf diesen ab, sondern fallen durch die Schüttung und können am unteren Teil des Festbett-Reaktors abgezogen werden.

Vorzugsweise verwendet man für die Schüttung Blähton, allerdings können auch andere keramische Materialien eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Im Mischbehälter (1) werden 10 l TBP/Kerosin (30/70), die mit 3,6 g hochangereichertem Uran (93 % u-235) in Form einer Uranylнитratlösung dotiert sind, mit 1000 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver zu einer Suspension verrührt und mit Hilfe der Dosierpumpe (3) im Verlaufe von 2 Stunden in den auf einer Reaktionstemperatur von 500 °C befindlichen Reaktor (4) eindosiert. Im Reaktor (4) befinden sich 2 kg einer Schüttung von Blähtonkugeln (2) mit einem Durchmesser von 15 - 30 mm, die mit Hilfe des Rührwerkes (8) mit 1 Umdrehung pro Minute leicht bewegt werden. Nach Beendigung des Versuchs haben sich, über die Schleuse (10) abgezogen, 1,5 kg einer vornehmlich aus Calciumdiphosphat bestehenden Asche im Aschesammelbehälter angesammelt.

Die aus dem Reaktor entweichenden brennbaren Abgase werden in der Nachverbrennungskammer (11) mit geringem Luftüberschuß nachverbrannt und die Nachverbrennungsgase im Wäscher (12) mit Wasser gewaschen. Nach Versuchsende

haben sich im Kreislaufwasser des Wäschers (12) 0,015 % der in Form von hochangereichertem Uran in den Reaktor (4) eingespeisten Aktivität angesammelt. Der Phosphatgehalt im Waschkreislauf liegt bei 30 ppm. Die radiometrischen Aktivitätsmessungen im Abluftkanal hinter dem S-Filter (15) liegen im Bereich des Nullpegels.

Beispiel 2

Im Vorlagebehälter (1) werden 10 kg des Fluorkohlenwasserstoffes $C_2F_2Cl_4$ mit 11,5 kg $Ca(OH)_2$ zu einer Suspension verrührt. Diese Suspension wird mit 3,6 g hochangereichertem Uran (93 % U-235) in Form einer Uranylinitratlösung dotiert und anschließend über die Dosierpumpe (3) im Verlauf von 2 Stunden in den auf einer Reaktionstemperatur von 570 °C befindlichen Reaktor (7) eingespeist. Im Reaktor (4) befinden sich 2 kg einer Schüttung von Blähtonkugeln (7) mit einem Durchmesser von 15 - 30 mm, die mit Hilfe des Rührwerkes (8) bewegt werden. Nach Beendigung des Versuches haben sich, über die Schleuse (10) abgezogen, 15,5 kg vornehmlich aus $CaCl_2$ und CaF_2 sowie überschüssigem Calciumoxid bestehender Asche im Aschesammelbehälter angesammelt.

Die aus dem Reaktor entweichenden brennbaren Abgase werden in der Nachverbrennungskammer (11) mit geringem Luftüberschuß verbrannt und die aus der Nachverbrennungskammer entweichenden Abgase im Wäscher (12) mit Wasser ausgewaschen.

Nach Versuchsende haben sich im Kreislaufwasser des Wäschers (12) 0,02 % der in Form von hochangereichertem Uran in den Reaktor (4) eingespeisten Aktivität angesammelt. Im Abluftkanal hinter dem S-Filter (15) liegen die radiometrischen Aktivitätsmessungen im Bereich des Nullpegels.

N U K E M GmbH

6450 Hanau 11

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene
und/oder Phosphor-enthaltenden, insbesondere radioaktiv
kontaminierten organischen Substanzen bei 300 bis 800 °C
in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß die Sub-
stanzen in einem überstöchiometrischen Verhältnis mit
10 basischen Verbindungen ~~gemischt~~ und in Form einer Suspen-
sion von oben in einen Festbett-Reaktor eingebracht
werden, der mit mechanisch bewegten, weitgehend kugel-
förmigen keramischen Gebilden beschickt ist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als basische Verbindungen Calciumhydroxid, Calciumoxid,
Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid verwendet werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die kugelförmigen keramischen Gebilde aus Blähton
bestehen und einen Durchmesser von 10 - 30 mm haben.

- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase aus dem Festbett-Reaktor bei etwa 1000 °C nachverbrannt und bei pH-5 mit Wasser gewaschen werden.
- 10 5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4, im wesentlichen bestehend aus einem Festbett-Reaktor mit einer Schüttung weitgehend kugelförmiger keramischer Gebilde, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Körper (7) auf einem Siebblech (6)
- 15 ruhen, mit Hilfe eines Rührorganes (8) mechanisch bewegt werden, die Abfallzuführung (17) senkrecht von oben erfolgt und die Reaktionsgase und die entstehenden festen Umsetzungsprodukte getrennt am unteren Teil des Festbett-Reaktors (4) abgezogen werden.
- 20 6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Festbett-Reaktor (4) ein Mischgefäß (1) und eine Dosierpumpe (3) für die Abfallsuspension vorgeschaltet sind und daß an den Festbett-Reaktor (4) eine Nachbrennkammer (11), ein Wäscher (12) ein Kondensator (13) und
- 25 eine Filtereinrichtung, bestehend aus einem Aerosolfilter (14) und einem S-Filter (15), angeschlossen sind.

0044991/1

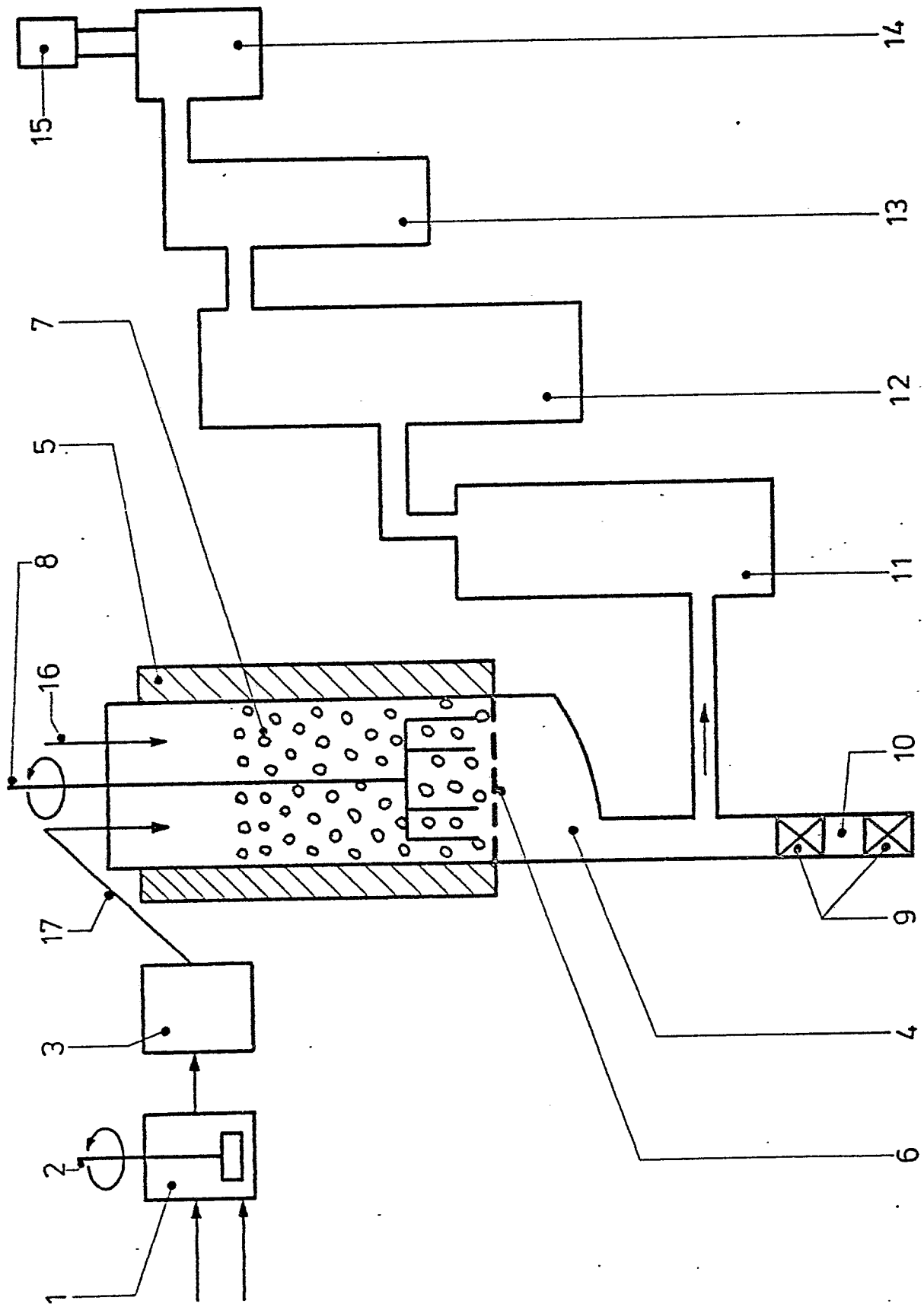


Abb.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 1 495 622 (C.E.A.)</u> * Zusammenfassung 1; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 1-9 *	1,2	G 21 F 9/14
	--		
D	<u>DE - A - 2 855 650 (NUKEM)</u> * Ansprüche 1-3,7 *	1,2,4,6	
	--		
A	<u>GB - A - 1 116 319 (EUROCHEMIC)</u> * Anspruch 1 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 21 F 9/00 9/06 9/08 9/14
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	02-11-1981	NICOLAS	