(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 444 702 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.06.2010 Patentblatt 2010/26

(21) Anmeldenummer: **02803027.8**

(22) Anmeldetag: **14.11.2002**

(51) Int Cl.:
G21F 9/06 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/012772

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/043027 (22.05.2003 Gazette 2003/21)

(54) **VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON 10BOR ODER DEKONTAMINATION VON BOR AUS VERDAMPFERKONZENTRATEN VON DRUCKWASSERREAKTOREN**

METHOD FOR RECOVERING sp 10 /sp BORON OR DECONTAMINATING BORON FROM EVAPORATOR BOTTOMS FROM PRESSURIZED WATER REACTORS

PROCEDE DE RECUPERATION DE sp 10 /sp BORE OU DE DECONTAMINATION DU BORE CONTENU DANS DES CONCENTRES D'EVAPORATION DE REACTEURS A EAU PRESSURISEE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR LI

(30) Priorität: **15.11.2001 DE 10156119**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.2004 Patentblatt 2004/33

(73) Patentinhaber:
- **Krumpholz, Udo**
  89355 Grundremmingen (DE)
- **Lasch, Manfried**
  89364 Rettenbach (DE)

(72) Erfinder:
- **Krumpholz, Udo**
  89355 Grundremmingen (DE)
- **Lasch, Manfried**
  89364 Rettenbach (DE)

(74) Vertreter: **Barz, Peter**
Patentanwalt
Kaiserplatz 2
80803 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 950 601
DE-C- 19 913 103
GB-A- 1 221 328
US-A- 4 444 680

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

EP 1 444 702 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von ^{10}Bor oder Dekontamination von Bor aus Verdampferkonzentraten von Kernkraftwerken, insbesondere Druckwasserreaktoren, bei dem Borsäure in dekontaminierter Form gewonnen wird. Durch Kopplung an einen Natriumsulfat-Dekontaminationsprozess ist eine äußerst wirtschaftliche Aufbereitung von Verdampferkonzentraten aus Druckwasserreaktoren möglich.

[0002] In Druckwasserreaktoren wird ein Teil der Überschußreaktivität durch einen im Hauptkühlmittel homogen verteilten Neutronenabsorber kompensiert. Hierzu wird die in Wasser lösliche Borsäure H_3BO_3 verwendet, die den Neutronenabsorber ^{10}B enthält. Im natürlichen. Bor-Isotopengemisch ist das neutronenwirksame ^{10}B zu etwa 20% neben etwa 80% ^{11}B vorhanden. Zur Leistungsregulierung des Reaktors wird jedoch in erster Linie ^{10}B benötigt, dessen Neutronen-Einfangsquerschnitt um den Faktor 10^6 größer ist als der von ^{11}B. Durch Zugabe von isotopenreinem ^{10}B wird daher vielfach das Isotopenverhältnis auf 30% ^{10}B und 70% ^{11}B angehoben. In neueren Reaktor-Baulinien kommt nur isotopenreines ^{10}B zum Einsatz. Die Beschaffungkosten für isotopenreine ^{10}B-Borsäure sind recht hoch, so dass eine Rückgewinnung und Wiederverwendung der Borsäure von hohem wirtschaftlichen Interesse sind.

[0003] Borhaltiges Abwasser gelangt über das Abwasser-Sammelsystem in die Verdampferanlagen der nuklearen Wasseraufbereitung. Die dort anfallenden Verdampferkonzentrate enthalten zu einem hohen Massenanteil (20 bis 25%) inaktive Salze, zum Großteil Borsäure, die im neutralen pH-Bereich der Konzentratbehälter in Form gelöster Natriumborate vorliegt. Deren Anteil entspricht ca. 80 bis 90% der Konzentrat-Trockensubstanz. Diese Borverbindungen sind nicht radioaktiv, werden jedoch nach gängiger Praxis konditioniert und im Gemisch mit Aktivitätsträgern (z.B. aktivierte Korrosions- und Spaltprodukte) der teuren Entsorgung zugeführt. Eine. Minimierung der endzulagernden Abfallmengen durch vorherige Trennung aktiv/inaktiv wird gewöhnlich nicht vorgenommen.

[0004] Es hat bereits Versuche gegeben, die Borsäure durch einen Veresterungsprozeß in Form von flüchtigem Borsäuremethylester aus den Verdampferkonzentraten abzutrennen und wiederzuverwerten. Diese Versuche führten jedoch zu keinem ökonomisch nutzbaren Verfahren.

[0005] Aus der EP-A-911834 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Bor aus dem Primärkühlkreis eines Druckwasserreaktors bekannt, bei dem Kühlwasser aus dem Primärkühlkreis entnommen und durch ein Elektrolysemodul geleitet wird, in dem Bor mittels anionenselektiver Membranen und Membranelektrolyse aus dem Kühlwasser abgetrennt wird, ohne dass gleichzeitig mittels neben den anionenselektiven Membranen angeordneter kationen selektiver Membranen ^{7}Li durch Membranelektrolyse abgetrennt wird, und bei dem man das aus dem Elektrolysemodul austretende Diluat in den Primärkühlkreis zurückspeist. Auch dieses Membranelektrolyseverfahren ermöglicht jedoch keine wirtschaftliche Rückgewinnung und Wiederverwendung von Borsäure.

[0006] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein ökonomisch und ökologisch sinnvolles Verfahren zur Rückgewinnung von Borsäure aus Verdampferkonzentraten von Kernkraftwerken, insbesondere Druckwasserreaktoren, bereitzustellen.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von ^{10}Bor oder Dekontamination von Bor aus Verdampferkonzentraten von Kernkraftwerken, insbesondere Druckwasserreaktoren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

(a) das Verdampferkonzentrat, das hauptsächlich Natriumborate als Borverbindungen enthält, mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 ansäuert,

(b) die entstehende Borsäure bei einer Temperatur im Bereich von 2 bis 5°C auskristallisiert und abtrennt,

(c) die zurückbleibende Natriumsulfat-Lösung neutralisiert und entweder

(i) eindampft oder

(ii) aufkonzentriert und das Natriumsulfat auskristallisiert und

(d) das Natriumsulfat gewinnt.

[0008] Im folgenden wird die Erfindung in näheren Einzelheiten anhand bevorzugter Ausführungsformen erläutert.

[0009] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die anfallenden Verdampferkonzentrate zunächst von etwa vorhandenen unlöslichen Feststoffen befreit, z.B. durch herkömmliche Separation, Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren. Hierbei werden auch aktivierte oder kontaminierte Korrosionsprodukte, z.B. Metalloxide wie Eisen- und Cobaltoxide, abgetrennt.

[0010] Das Verdampferkonzentrat enthält gewöhnlich 20 bis 25 Gew.% gelöste Feststoffe, wovon 80 bis 90 Gew.% auf Natriumborate (einschließlich Meta-, Ortho-, Oligo-, Poly- und Hydroxoborate) bzw. Borsäure entfallen. Die Borverbindungen können hierbei das natürliche Isotopenverhältnis (20% ^{10}B / 80% ^{11}B), aufweise oder aber ^{10}B-angereichert sein. In einer speziellen Ausführungsform kann auch isotopenreines ^{10}B eingesetzt werden.

[0011] Das schwebstofffreie Verdampferkonzentrat, dessen pH-Wert üblicherweise im Neutralbereich (6,5 bis 7,5) liegt oder auf diesen Bereich eingestellt worden ist, wird dann mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5 und insbesondere ca. pH 4, angesäuert. Hierbei beginnt ab ca. pH 5,5 reine Borsäure als weißer Niederschlag auszufallen.

[0012] Um eine vollständige Auskristallisation der Borsäure zu erzielen, wird das Konzentrat auf eine Temperatur von 2 bis 5°C abgekühlt, wobei das Konzentrat bewegt (z.B. gerührt) werden kann, um die Bildung eines feinkristallinen Niederschlags zu begünstigen. Die auskristallisierte Borsäure wird dann auf übliche Weise abgetrennt, z.B. durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren.

[0013] Auf diese Weise erhält man Borsäure in sehr hoher Reinheit und hoher Ausbeute (ca. 90%). Der Dekontfaktor liegt nach dieser ersten Auskristallisation bei ca. 80. Soll die Radioaktivität weiter reduziert werden, kann man die auskristallisierte Borsäure ein- oder mehrmals umkristallisieren, indem man die Borsäure in Wasser löst und durch erneutes Abkühlen auf 2 bis 5°C auskristallisiert. Hierdurch lassen sich nach einmaliger Umkristallisation Dekontfaktoren um 140 erzielen.

[0014] Je nach Reinigungs- bzw. Dekontaminationsgrad kann die gewonnene Borsäure somit im Kreislauf wieder in den Reaktor zurückgeführt und als Neutronenabsorber eingesetzt werden oder aber sie kann, gegebenenfalls durch zusätzliches Umkristallisieren, bis unter die Toleranzgrenzen dekontaminiert und als inaktiver oder schwach aktiver Abfall der Entsorgung zugeführt werden. Die Wiederverwendung im Primärkühlkreis ist vor allem dann von größter wirtschaftlicher Bedeutung, wenn zur Leistungsregulierung des Reaktors reines ^{10}B zum Einsatz kommt.

[0015] Die nach der Abtrennung der Borsäure zurückbleibende Natriumsulfat-Lösung wird neutralisiert und kann dann zur Gewinnung des Natriumsulfats eingedampft werden, das der End- oder Zwischenlagerung zugeführt wird.

[0016] Da hierbei keine Dekontaminationswirkung erzielt wird, ist eine alternative Verfahrensweise bevorzugt, bei der man die Natriumsulfat-Lösung aufkonzentriert, z.B. von ursprünglich 3 bis 5 Gew.% auf 15 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 20 bis 25 Gew.%, und dann das Natriumsulfat auskristallisiert. Hierbei wendet man vorzugsweise eine Kühlkristallisation unter Bildung des gut kristallisierbaren Glaubersalzes ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) an. Zu diesem Zweck kühlt man die aufkonzentrierte Natriumsulfat-Lösung auf eine Temperatur von -5°C bis 0°C, vorzugsweise -2°C bis 0°C, ab und trennt das auskristallisierte Glaubersalz auf übliche Weise ab, z.B. durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren. Hierbei wird Natriumsulfat in dekontaminierter Form gewonnen, das anschließend der konventionellen Entsorgung zugeführt werden kann.

[0017] Um eine besonders hohe Dekontaminationswirkung zu erzielen und den Einschluß radioaktiver Komponenten in die Glaubersalz-Kristalle zu minimieren, ist es besonders bevorzugt, die Kühlkristallisation mit Hilfe eines Eintauchkühlers durchzuführen.

[0018] Hierzu bedient man sich einer Kristallisationsvorrichtung, die einen Behälter zum Aufnehmen der aufkonzentrierten Natriumsulfat-Lösung und einen Eintauchkühler umfaßt, der einen oder mehrere Einlässe und Auslässe für ein Kühl- bzw. Heizmedium aufweist und mit einem Kühl- bzw. Heizaggregat verbunden ist, welches das Kühl- bzw. Heizmedium bereitstellt. Der Eintauchkühler wird durch eine Hebevorrichtung, z.B. einen Flaschenzug, von oben in die in den Behälter eingebrachte Natriumsulfat-Lösung eingetaucht, nachdem der Kühler durch Einleiten eines Kühlmediums aus dem Kühl- bzw. Heizaggregat, z.B. Ethylenglycol/Wasser oder Salzlösung, auf ca. 0°C abkühlt worden ist. Die Natriumsulfat-Lösung wird während der Kühlkristallisation nicht bewegt oder gerührt.

[0019] Unter den genannten Bedingungen kristallisiert das Natriumsulfat als Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) aus der übersättigten Lösung aus und bildet auf der Kühlfläche des Eintauchkühlers gleichmäßige Kristallschichten, die in Abhängigkeit von der Kristalltracht noch bis zu ca. 10% Mutterlauge enthalten können. Die Bildung übermäßig dicker Kristallschichten sollte vermieden werden. Gewöhnlich beendet man die Kristallisation nach einer Dauer von ca. 8 Stunden bzw. einer maximalen Kristallschichtdicke von ca. 5 cm.

[0020] Der Eintauchkühler mit der abgeschiedenen Kristallschicht wird dann aus der Natriumsulfat-Lösung gehoben und noch ca. 30 Minuten über dem Behälter belassen, um die anhaftende Mutterlauge abtropfen zu lassen. Üblicherweise werden bei dieser Kühlkristallisation Dekontaminationsfaktoren von ca. 10 bis 20 erreicht; d.h. die spezifische Aktivität der Glaubersalz-Kristalle ist um den Faktor 10 bis 20 geringer als die der Mutterlauge.

[0021] Falls dies bei hohen Ausgangsaktivitäten nicht ausreichend ist, um inaktives Natriumsulfat zu erhalten, kann eine anschließende Umkristallisation durchgeführt werden, z.B. in Form einer Kühlkristallisation oder anderen geeigneten Kristallisationsart. Vorzugsweise wird eine Kühlkristallisation angewandt. Zu diesem Zweck wird der Eintauchkühler mit den abgeschiedenen Glaubersalz-Kristallen über ein Bad aus deionisiertem (z.B. destilliertem) Wasser gebracht und durch Einleiten eines Heizmediums (z.B. warmes Wasser) auf ca. 33-40°C (z.B. 35°C) erwärmt.

[0022] Hierbei schmelzen die Glaubersalz-Kristalle in ihrem eigenen Kristallwasser, gleiten in das Wasserbad und lösen sich darin auf. Die Wassermenge wird vorzugsweise so gewählt, daß die Natriumsulfat-Konzentration nahe dem Sättigungsbereich liegt, d.h. bei ca. 20 bis 30 Gew.-%.

[0023] Im Anschluß darin wird der Kühlkristallisationsschritt auf die oben beschriebene Weise wiederholt, d.h. der Eintauchkühler wird durch Einleiten eines Kühlmediums auf ca. 0°C gebracht und in die erhaltene Natriumsulfat-Lösung getaucht. Auch hier erhält man nach ca. 8 Stunden eine gediegene Kristallschicht aus nurmehr gereinigte Glaubersalz.

[0024] Die Gewinnung des auf dem Eintauchkühler abgeschiedenen Glaubersalzes kann durch erneutes Erwärmen des Eintauchkühlers auf >33°C erfolgen, wobei das Salz in seinem eigenen Kristallwasser schmilzt und in ein Auffanggefäß fällt.

[0025] Die beschriebene Umkristallisation durch Kühl- oder Verdampfungskristallisatidn kann ein- oder mehrmals wiederholt werden: In der Praxis hat sich gezeigt, daß normalerweise zwei Umkristallisationen genügen, um einen ausreichend hohen Dekontaminationsfaktor von 1000 bis 4000 zu erzielen. Generell wird die Umkristallisation solange wiederholt, bis die gewünschte Restaktivität erreicht ist.

[0026] Das so erhaltene weiße, inaktive Natriumsulfat kann auf konventionelle Weise verwertet werden und muß nicht auf kostspielige Weise als radioaktiver Betriebsabfall entsorgt werden.

[0027] Durch die erfindungsgemäße zweistufige Verdampferkonzentrat-Aufbereitung, umfassend (1) die Auskristallisation und Abtrennung von Borsäure zur Wiederverwendung oder Entsorgung; und (2) die Kühlkristallisation des Natriumsulfats mit anschließender konventioneller Entsorgung, können die endzulagernden Abfallmengen aus Druckwasserreaktoren um mehr als 70% reduziert werden.

[0028] Die zurückbleibende Mutterlauge enthält nahezu die gesamte Radioaktivität des behandelten Verdampferkonzentrats und kann dem Verdampfungssystem der kerntechnischen Anlage zugeführt und dort auf z.B. 20-25 Vol% eingeengt werden. Das aufkonzentrierte Verdampferkonzentrat wird anschließend einer Abklinglagerung unterzogen und kann zu einem späteren Zeitpunkt zur Effizienzsteigerung erneut angewandt werden. Alternativ kann man den radioaktiven Betriebsabfall auch konditionieren und der Endlagerung zuführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von ^{10}Bor oder Dekontamination von Bor aus Verdampferkonzentraten von Kernkraftwerken, insbesondere Druckwasserreaktoren, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

   (a) das Verdampferkonzentrat, das hauptsächlich Natriumborate als Borverbindungen enthält, mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 ansäuert,
   (b) die entstehende Borsäure bei einer Temperatur im Bereich von 2 bis 5°C auskristallisiert und abtrennt,
   (c) die zurückbleibende Natriumsulfat-Lösung neutralisiert und entweder

      (i) eindampft oder
      (ii) aufkonzentriert und das Natriumsulfat auskristallisiert und

   (d) das Natriumsulfat gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verdampferkonzentrat mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 4 eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die abgetrennte Borsäure ein- oder mehrmals umkristallisiert wird.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Natriumsulfat in Variante (ii) durch Kühlkristallisation in Form von Glaubersalz gewonnen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kühlkristallisation bei Temperaturen von -5°C bis 0°C, vorzugsweise -2°C bis 0°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kühtkristallisation mit Hilfe eines Eintauchkühlers durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das an dem Eintauchkühler abgeschiedene Glaubersalz umkristallisiert wird, indem man in den Eintauchkühler abwechselnd ein Heiz- oder Kühlmedium einleitet.

Claims

1. A method for recovering ^{10}boron or decontamination of boron from evaporator concentrates of nuclear power plants, in particular pressurized water reactors, **characterized in that**

   (a) the evaporator concentrate which mainly contains sodium borates as boron compounds, is acidified to a pH value in the range of 3.5 to 5.5 by sulfuric acid,
   (b) the resulting boric acid is crystallized and separated out at a temperature in the range of 2 to 5° C,
   (c) the remaining sodium sulfate solution is neutralized and either

      (i) evaporated or
      (ii) concentrated, and the sodium sulfate is crystallized out, and

   (d) the sodium sulphate is recovered.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the evaporator concentrate is adjusted to a pH value of about 4 by sulfuric acid.

3. The method according to claim 1 or 3, **characterized in that** the separated boric acid is recrystallized one or more times.

4. The method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the sodium sulfate in variant (ii) is obtained in the form of Glauber salt by cooling crystallization.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** the cooling crystallization is performed at temperatures from -5° C to 0° C, preferably -2° C to 0° C.

6. The method according to claim 4 or 5, **characterized in that** the cooling crystallization is performed using an immersion cooler.

7. The method according to claim 6, **characterized in that** the Glauber salt deposited on the immersion cooler is recrystallized by alternately introducing a heating or cooling medium into the immersion cooler.

Revendications

1. Un procédé de récupération de ^{10}bore ou de décontamination de bore à partir de concentrés d'évaporateurs de centrales nucléaires, en particulier réacteurs à eau sous pression, **caractérisé en ce qu'**on

   (a) acidifie le concentré d'évaporateur qui contient principalement des borates de sodium en tant que composés de bore, à une valeur pH dans la plage de 3,5 à 5,5 à l'aide d'acide sulfurique,
   (b) fait cristalliser et sépare l'acide borique formé à une température dans la plage de 2° à 5°C,
   (c) neutralise la solution de sulfate de sodium résiduelle et soit

      (i) l'évapore, soit
      (ii) la concentre et fait cristalliser le sulfate de sodium, et

   (d) extrait le sulfate de sodium.

2. Le procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le concentré d'évaporateur est ajusté à une valeur pH d'environ 4 à l'aide d'acide sulfurique.

3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'acide borique séparé est recristallisé une ou plusieurs fois.

4. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le sulfate de sodium dans la variante (ii) est extrait sous forme de sel de Glauber par cristallisation par refroidissement.

5. Le procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la cristallisation par refroidissement est conduite à des températures de -5°C à 0°C, de préférence de -2°C à 0°C.

6. Le procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la cristallisation par refroidissement est conduite moyennant un condenseur à immersion.

7. Le procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le sel de Glauber déposé sur le condenseur à immersion est recristallisé **en ce qu'**on introduit en alternance un fluide de chauffage ou de réfrigération dans le condenseur à immersion.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 911834 A **[0005]**