



(11) **EP 2 876 644 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.05.2015 Patentblatt 2015/22

(51) Int Cl.:
G21F 9/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13194136.1**

(22) Anmeldetag: **22.11.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

- **Oehmigen, Steffen**
45147 Essen (DE)
- **Scherer, Ulrich**
52428 Jülich (DE)
- **Ambos, Frank**
67577 Alsheim (DE)

(71) Anmelder: **GNS Gesellschaft für Nuklear-Service
mbH**
45127 Essen (DE)

(74) Vertreter: **Rohmann, Michael**
Andrejewski - Honke
Patent- und Rechtsanwälte
An der Reichsbank 8
45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Pederzani, Souad**
45357 Essen (DE)

(54) **Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung**

(57) Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung, insbesondere einer gesättigten Salzlösung, wobei die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil sowie Magnesiumsulfat

und Natriumchlorid enthält. Zur Verfestigung der Salzlösung wird Dolomitkalkhydrat zu der Lösung gegeben, so dass ein verfestigtes Produkt bzw. Zwischenprodukt entsteht.

EP 2 876 644 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung in einen Feststoff bzw. im Wesentlichen in einen Feststoff überführt wird.

[0002] Radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösungen entstehen insbesondere bei der Lagerung bzw. Endlagerung radioaktiver Abfälle im Erdboden. Bei derartigen Endlagerstätten handelt es sich häufig um ehemalige Bergwerke bzw. Salzbergwerke. Wenn Wasser in ein solches Bergwerk bzw. Salzbergwerk mit darin gelagerten radioaktiven Abfällen eintritt, ist es nicht ausgeschlossen, dass radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösungen entstehen. In einem solchen Fall müssen die kontaminierten Salzlösungen bzw. Salzlaugen entsorgt werden bzw. in einen unkritischen Zustand überführt werden.

[0003] Aus der Praxis ist es bislang u. a. bekannt die radioaktiv kontaminierten Lösungen bzw. Laugen zu trocknen. Damit sind eine nachteilhaft lange Trocknungszeit sowie hohe Kosten verbunden. Weiterhin ist es bekannt die radioaktiv kontaminierten Salzlösungen mit Hilfe von Beton zu verfestigen. Dabei fallen nachteilhaft voluminöse Produkte an und dieses Verfahren ist aufwendig und ebenfalls sehr kostspielig.

[0004] Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Entsorgung von radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösungen anzugeben, bei dem die vorstehend beschriebenen Nachteile effektiv vermieden werden können.

[0005] Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge - insbesondere einer gesättigten radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung bzw. Salzlauge - wobei die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil sowie zudem Magnesiumsulfat und Natriumchlorid enthält, wobei zur Verfestigung der Salzlösung Dolomitkalkhydrat zu der Lösung gegeben wird, so dass ein verfestigtes Produkt bzw. Zwischenprodukt entsteht. - Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das verfestigte Produkt/Zwischenprodukt endgelagert werden bzw. der Endlagerung zugeführt werden. - Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht ein fester radioaktiver Abfall und zwar im Vergleich zu beispielsweise bekannten Zementierungsverfahren mit einer geringeren Vergrößerung des Abfallvolumens. Weiterhin werden zusätzliche nachteilige radioaktive Nebenprodukte - wie bei den bekannten Trocknungsverfahren - nicht erzeugt.

[0006] Bei der wässrigen Salzlösung handelt es sich um eine typische, insbesondere in Salzbergwerken oder dgl. vorkommende Salzlösung. Statt des Begriffes Salzlösung wird hier und nachfolgend auch verkürzt der Begriff Lösung verwendet. Dass die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil enthält, meint im Rah-

men der Erfindung insbesondere, dass die Lösung mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-% Magnesiumchlorid enthält. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass Dolomitkalkhydrat als Bindemittel zur Verfestigung der Salzlösung eingesetzt wird. Dolomitkalkhydrat besteht überwiegend aus Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid.

[0007] Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass die erfindungsgemäß behandelte radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung 200 bis 800 g/l Magnesiumchlorid, 20 bis 50 g/l Magnesiumsulfat und 5 bis 11 g/l, bevorzugt 6 bis 10 g/l Natriumchlorid enthält. Nach besonders bevorzugter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Salzlösung 220 bis 720 g/l Magnesiumchlorid, 25 bis 45 g/l Magnesiumsulfat und 7 bis 9 g/l Natriumchlorid. Die Mengenangaben beziehen sich dabei insbesondere auf eine Temperatur von 30°C und auf Normaldruck.

[0008] Zweckmäßigerweise wird das Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugefügt, dass die Salzlösung über 9 Gew.-% und bevorzugt unter 18 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält. Es empfiehlt sich, dass Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugeführt wird, dass die Salzlösung zwischen 11 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 11,5 und 14,5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 12 und 13,5 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält. Der Erfindung liegt insoweit die Erkenntnis zugrunde, dass für den erfindungsgemäßen Erfolg eine überraschend geringe Menge an Dolomitkalkhydrat ausreicht. Dabei werden Verfestigungsprodukte mit vorteilhaft geringem Volumen erhalten.

[0009] Nach bewährter Ausführungsform der Erfindung wird die Zugabe des Dolomitkalkhydrats und zweckmäßigerweise auch die anschließende Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur kleiner 50°C, vorzugsweise kleiner 40°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 35°C durchgeführt. Eine sehr empfohlene Ausführungsform der Erfindung ist **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe des Dolomitkalkhydrats und vorzugsweise auch die anschließende Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur von 30°C bzw. bei einer Temperatur von etwa 30°C durchgeführt wird. Zweckmäßigerweise wird die Salzlösung bei der Zugabe des Dolomitkalkhydrats und bevorzugt auch bei der weiteren Verfestigung temperiert, beispielsweise in einem Thermostatbad temperiert.

[0010] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Salzlösung bzw. die nach Zugabe des Dolomitkalkhydrats resultierende Suspension zumindest während der Zugabe des Dolomitkalkhydrats gerührt. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, dass das Dolomitkalkhydrat langsam in die Salzlösung eingerührt wird und insbesondere innerhalb von 2 bis 8 Minuten, bevorzugt innerhalb von 3 bis 7 Minuten und beispielsweise innerhalb von 5 Minuten der Lösung zugefügt wird. Dabei wird die Salzlösung während der Zugabe bevorzugt kontinuierlich gerührt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Salzlösung ab

Beginn der Zugabe des Dolomitkalkhydrats bis zu 45 Minuten, insbesondere bis zu 30 Minuten gerührt wird. Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass zumindest unmittelbar danach die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension nicht mehr gerührt wird.

[0011] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist **dadurch gekennzeichnet, dass** die Salzlösung bzw. die daraus resultierende Suspension 2 bis 8 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats zumindest einmal aufgerührt wird. Eine Ausführungsvariante zeichnet sich dadurch aus, dass die Salzlösung bzw. die daraus resultierende Suspension nach 3,5 bis 4,5 Stunden, beispielsweise nach 4 Stunden einmal aufgerührt wird. Vorzugsweise wird die Salzlösung bzw. Suspension nach dem Aufrühren bzw. nach dem letzten Aufrühren in ein lagerfähiges/endlagerfähiges Gebinde überführt.

[0012] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Salzlösung bzw. die Suspension innerhalb von 20 bis 30 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats, insbesondere innerhalb von 22 bis 26 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats aushärtet. Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass die ausgehärtete/verfestigte Salzlösung bzw. das ausgehärtete/verfestigte Endprodukt ein lediglich geringfügig größeres Volumen hat als die ursprüngliche Salzlösung. Dabei ist das Volumen des resultierenden Feststoffes insbesondere um lediglich ungefähr 5% größer als die ursprünglich eingesetzte Salzlösung.

[0013] Zweckmäßigerweise ist das Natriumchlorid in Form von Steinsalz und Kochsalz in der Salzlösung enthalten. Steinsalz besteht überwiegend aus Natriumchlorid, enthält jedoch auch Spuren von Calciumsulfat und dergleichen Salzen. Vorzugsweise enthält die radioaktiv kontaminierte wässrige Salzlösung 5,2 bis 5,6 g/l Steinsalz und 2 bis 3 g/l Kochsalz.

[0014] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr effektive und wenig aufwendige Entsorgung von radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösungen bzw. Salzlauge(n) möglich ist. Zunächst ist es überraschend, dass mit relativ geringen Mengen Dolomitkalkhydrat ein verhältnismäßig großer Anteil von wässriger Salzlösung verfestigt werden kann. Weiterhin ist von Vorteil, dass die Aushärtreaktion bzw. Verfestigungsreaktion als endotherme Reaktion abläuft und somit optimal kontrollierbar ist. Andere Reaktionen zur Entsorgung von kontaminierten wässrigen Salzlösungen laufen in nachteilhafter Weise exotherm bzw. stark exotherm ab. Vorteilhaft ist fernerhin, dass die Verfestigungsreaktion bei üblichen Temperaturen - insbesondere bei 30°C - durchgeführt werden kann. Hervorzuheben ist außerdem, dass im Gegensatz zu aus der Praxis bekannten Maßnahmen das verfestigte/ausgehärtete Endprodukt ein relativ geringes Volumen aufweist und somit problemlos bzw. relativ problemlos lagerbar bzw. endlagerbar ist. Zu betonen ist weiterhin, dass die Aushärtung bzw. Verfestigung der

radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum realisiert werden kann. Zusammenfassend ist festzustellen, dass das erfindungsgemäße Verfahren ein schnelles volumenoptimiertes Konditionierungsverfahren zur Verfügung stellt und im Übrigen mit relativ geringen Kosten durchführbar ist. Nachteilhafte Begleiterscheinungen durch chemische Abfallprodukte oder dergleichen sind nicht zu beobachten.

[0015] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

[0016] Es wurde eine wässrige Salzlösung eingesetzt, die 468 g/l Magnesiumchlorid, 35,6 g/l Magnesiumsulfat, 5,4 g/l Kochsalz und 2,5 g/l Steinsalz enthielt. Diese wässrige Salzlösung wurde in einem Thermostatbad auf 30,5°C temperiert. In 200 ml der Lösung wurde Dolomitkalkhydrat als Bindemittel innerhalb etwa 5 Minuten eingetragen und dabei bzw. danach für 30 Minuten bei 125 rpm kontinuierlich gerührt.

[0017] Eine erste Probe enthielt 10 Gew.-% Dolomitkalkhydrat. Nach etwa 24 Stunden war die Salzlösung größtenteils verfestigt. Lediglich eine geringe Flüssigkeitsmenge war als Überstand noch erkennbar.

[0018] Eine zweite Probe enthielt 13 Gew.-% Dolomitkalkhydrat. Etwa 5 Stunden nach dem Einrühren des Bindemittels wurde die Probe durch Schwenken aufgeschlämmt. Nach 24 Stunden war keine Flüssigkeit mehr über der verfestigten Salzlösung bzw. über der verfestigten Masse erkennbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entsorgung einer radioaktiv kontaminierten wässrigen Salzlösung, insbesondere einer gesättigten Salzlösung, wobei die Salzlösung Magnesiumchlorid als Hauptbestandteil sowie zudem Magnesiumsulfat und Natriumchlorid enthält, wobei zur Verfestigung der Salzlösung Dolomitkalkhydrat zu der Lösung gegeben wird, so dass ein verfestigtes Produkt bzw. Zwischenprodukt entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Magnesiumchlorid in einer Menge von 200 bis 800 g/l, Magnesiumsulfat in einer Menge von 20 bis 50 g/l und Natriumchlorid in einer Menge von 5 bis 11 g/l, bevorzugt in einer Menge von 6 bis 10 g/l enthalten ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Salzlösung 220 bis 720 g/l Magnesiumchlorid, 25 bis 45 g/l Magnesiumsulfat und 7 bis 9 g/l Natriumchlorid enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugefügt wird,

dass die Salzlösung über 9 Gew.-% und bevorzugt unter 18 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Dolomitkalkhydrat mit der Maßgabe zugeführt wird, dass die Salzlösung zwischen 11 und 15 Gew.-% Dolomitkalkhydrat enthält. 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Zugabe von Dolomitkalkhydrat und zweckmäßigerweise auch die Verfestigung der Salzlösung bei einer Temperatur kleiner 50°C, vorzugsweise kleiner 40°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 35°C durchgeführt wird. 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension zumindest während der Zugabe des Dolomitkalkhydrats gerührt wird. 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Salzlösung bzw. die resultierende Suspension 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden nach der Zugabe des Dolomitkalkhydrats zumindest einmal aufgerührt bzw. wieder aufgerührt wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Salzlösung bzw. die Suspension nach dem Aufrühren bzw. nach dem letzten Aufrühren in ein lagerfähiges bzw. endlagerfähiges Gebinde überführt wird. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Natriumchlorid in Form von Steinsalz und Kochsalz in der Salzlösung enthalten ist. 30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 13 19 4136

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	FR 2 621 260 A1 (DAVIDOVITS JOSEPH [FR]) 7. April 1989 (1989-04-07) * das ganze Dokument *	1-10	INV. G21F9/16
A	DE 22 28 938 A1 (NUKEM GMBH) 3. Januar 1974 (1974-01-03) * Ansprüche 1-8 *	1-10	
A	WO 2006/082346 A2 (INERTEC [FR]; JACQUEMMOZ CHRISTIAN [FR]; JEANPIERRE ALAIN [FR]; TEIXEI) 10. August 2006 (2006-08-10) * Ansprüche 1-22 *	1-10	
A	US 5 645 518 A (WAGH ARUN S [US] ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			G21F A62D B09B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. April 2014	Prüfer Lohberger, Severin
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 19 4136

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-04-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2621260	A1	07-04-1989	AU 2104088 A	06-04-1989
			BR 8807230 A	31-10-1989
			DK 274089 A	01-08-1989
			EP 0338060 A1	25-10-1989
			FI 892663 A	01-06-1989
			FR 2621260 A1	07-04-1989
			JP 2738853 B2	08-04-1998
			JP H03500255 A	24-01-1991
			US 4859367 A	22-08-1989
			WO 8902766 A1	06-04-1989

DE 2228938	A1	03-01-1974	KEINE	

WO 2006082346	A2	10-08-2006	FR 2881740 A1	11-08-2006
			GB 2439472 A	27-12-2007
			US 2008139864 A1	12-06-2008
			WO 2006082346 A2	10-08-2006

US 5645518	A	08-07-1997	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82