



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.12.2019 Patentblatt 2019/52

(51) Int Cl.:
G21F 9/04 (2006.01) G21F 9/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19179905.5**

(22) Anmeldetag: **13.06.2019**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **18.06.2018 DE 102018114550**

(71) Anmelder: **Nukem Technologies Engineering Services GmbH**
63755 Alzenau (DE)

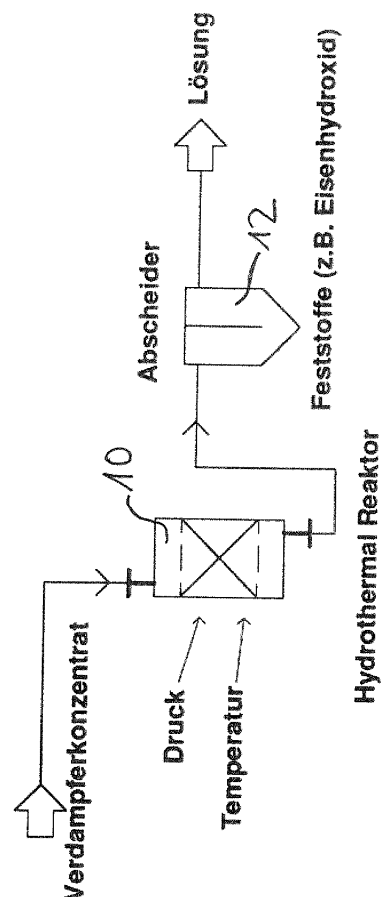
(72) Erfinder:
• **SLAMETSCHKA, Rainer**
63526 Erlensee (DE)
• **BRÄHLER, Georg**
63549 Freigericht (DE)
• **ZULAUF, Alexander**
63755 Alzenau (DE)

(74) Vertreter: **Stoffregen, Hans-Herbert**
Patentanwalt
Friedrich-Ebert-Anlage 11b
63450 Hanau (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM VORREINIGEN VON RADIONUKLIDE ENTHALTENDEN LÖSUNGEN**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Vorreinigen von Radionuklide, wie Co-60, enthaltenden Lösungen, wie Verdampferkonzentraten kerntechnischer Anlagen, durch Ausfällen von nichtaktiven Nukliden in einem hydrothermalen Prozess und anschließendes Abtrennen der ausgefällten Feststoffe.

milder hydrothermaler Schritt



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Vorreinigen von Radionuklide, wie Co-60, enthaltenden Lösungen, wie Verdampferkonzentraten kerntechnischer Anlagen.

[0002] Bei der Aufarbeitung von insbesondere aus kerntechnischen Anlagen stammenden Lösungen, wie Verdampferkonzentraten, können unterschiedliche Verfahren zur Abscheidung von komplex gebundenen Radionukliden zum Einsatz gelangen. Hierzu gehört die Behandlung in überkritischem Wasser, die Behandlung mit Diamantelektroden und Ionenaustauschern oder die Behandlung mit Ozon und Ionenaustauschern.

[0003] Nachteil der bekannten Verfahren ist grundsätzlich, dass auch nichtaktive Nuklide bei den entsprechenden Verfahren mit entfernt werden, die in einer ungleich höheren Konzentration in der Lösung als die radioaktiven Nuklide vorliegen, so dass z. B. bei einem Einsatz von Ionentauschern oder Adsorbern ein häufiger Wechsel des Ionentauscher- bzw. Adsorbermaterials oder bei Einsatz von Elektroden deren Erneuerung erforderlich ist.

[0004] Dabei ist als Hauptträger der Radioaktivität Co-60 zu nennen, dessen Komplex mit EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) von außergewöhnlicher Stabilität ist. Mit den entsprechenden Verfahren insbesondere unter Einsatz von Ionentauschern bzw. Adsorbern können entsprechende Komplexe zerstört und Co-60 abgeschieden werden. Allerdings erfolgt eine unerwünschte Belastung durch Abscheiden von nichtaktiven Nukliden und weiteren radioaktiven Nukliden, so dass der angesprochene häufige Wechsel der Materialien erforderlich ist.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass es ermöglicht, dass dann, wenn aus der Lösung Radionuklide abgeschieden werden sollen, der Anteil an nichtaktiven Nukliden reduziert ist.

[0006] Zur Lösung der Aufgabe der Erfindung sieht die Erfindung ein Verfahren zum Vorreinigen von Radionuklide enthaltenden Lösungen durch Ausfällen von zumindest nichtaktiven Nukliden in einem hydrothermalen Prozess und anschließendes Abtrennen der ausgefallten Nuklide vor, wobei ein Zerstören von Co-60-Komplexen, insbesondere EDTA-Komplexen, grundsätzlich unterbleibt.

[0007] Selbstverständlich werden nach dem erfindungsgemäßen im Vergleich zum Abscheiden von Co-60 verwendeten Verfahren als milden hydrothermalen Prozess zu bezeichnendes erfindungsgemäße Verfahren auch radioaktive Nuklide der schwachen Komplexe von Fe, Cr, Ni, etc. abgeschieden, deren Beitrag zur Radioaktivität gering ist. Bei der Vorreinigung fallen entsprechende radioaktive Nuklide schwacher Komplexe gleichfalls an.

[0008] Aufgrund der erfindungsgemäßen Lehre besteht die Möglichkeit, die im mehrfach größeren Umfang in der Lösung enthaltenen nichtaktiven Nuklide zu ent-

fernen, so dass das anschließende Entfernen insbesondere des Radionuklids Co-60 kostengünstiger und effektiver gestaltbar ist.

[0009] Insbesondere ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass Citrate, Oxalate oder EDTA Komplexe von Fe, Mn, Ni und Cr bei dem hydrothermalen Prozess zerstört werden und als Hydroxide ausfallen, die sodann z.B. durch Filtrierung oder Zentrifugieren aus der Lösung entfernt werden.

[0010] Das Hydrothermalverfahren wird insbesondere derart durchgeführt, dass die Lösung in einem Druckbehälter einer Temperatur T mit insbesondere $150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 220^{\circ}\text{C}$ über eine Zeit t ausgesetzt wird, wobei die Zeit zwischen 5 Min. und 15 Min., insbesondere in einem Bereich zwischen 8 und 12 Minuten liegen kann.

[0011] Durch die eingestellte Temperatur in dem Druckbehälter wird gleichzeitig ein Druck für die Zerstörung von u. a. den Komplexen der nichtaktiven Nuklide und zum Ausfällen dieser auf einen Wert von ca. 1,5 MPa aufgebaut.

[0012] Bei entsprechenden Bedingungen wird der stabile Co-60/EDTA-Komplex nicht zerstört. Die nach dem Filtrieren der dem hydrothermalen Vorreinigungsprozess unterzogene Lösung wird sodann eingangs genannter Verfahren ausgesetzt, um die stabilen Co-60-Komplexe zu zerstören und das Radionuklid abzuscheiden.

[0013] Um die Abscheideleistung in dem hydrothermalen Vorreinigungsprozess zu erhöhen besteht die Möglichkeit, in dem Behälter, in dem die Vorreinigung durchgeführt wird, den Druck über den sich durch die Temperatur ergebenden Wert zu erhöhen.

[0014] Während des hydrothermalen Prozesses bedarf es zum Ausfällen der Nuklide keiner weiteren Maßnahmen, insbesondere des Einsatzes weder anorganischer Matrixmaterialien, die ansonsten zum Abscheiden von Nukliden eingesetzt werden, noch von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid.

[0015] Insbesondere ist vorgesehen, dass die Lösung in dem Druckbehälter auf einen pH-Wert mit $\text{pH} \geq 7$ eingestellt wird. Bei höheren pH-Werten kann das Ausfällen der nichtaktiven Nuklide verbessert werden.

[0016] Das Ausfällen der nichtaktiven Nuklide kann kontinuierlich oder im Batch-Verfahren durchgeführt werden.

[0017] Des Weiteren ist durch den hydrothermalen Prozess die Möglichkeit gegeben, organische Inhaltsstoffe, wie Feststoffe, insbesondere Baumwollflusen oder Papierteilchen, zu zerstören, wodurch die Belastung von Hilfsmitteln, wie Schüttungen von Oxiden, wie TiO_2 , oder Ionentauschermaterialien beim Entfernen der Radionuklide in einem nachfolgenden Verfahrensschritt zusätzlich verringert wird.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Entfernen von Komplexen von Radionukliden, insbesondere EDTA-Komplexen von Co-60, aus Lösungen, wie Verdampferkonzentraten kerntechnischer Anlagen, umfassend die Verfahrensschritte

- Vorreinigen der Lösung durch Ausfällen von zumindest nichtaktiven Nukliden in einem hydrothermalen Prozess unter Vermeidung des Zerstörens von Komplexen von zumindest Co-60 und anschließendes Abtrennen der in der Vorreinigung ausgefällten Feststoffe und
- anschließendes Zerstören zumindest der Komplexe von Co-60 und Abscheiden von Co-60.

[0019] Dabei kann das Vorreinigen der Lösung gemäß einer oder mehrerer der zuvor erläuterten Möglichkeiten durchgeführt werden.

[0020] Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen -für sich und/oder in Kombination-, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung.

[0021] In der einzigen Figur ist Prinzipdarstellung der Verfahrensablauf zum Vorreinigen einer Radionuklide enthaltenden Lösung, wie Verdampferkonzentrat einer kerntechnischen Anlage, dargestellt. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Verdampferkonzentrat einem Autoklaven 10, also Druckbehälter, zugeführt wird, in dem die Lösung auf eine Temperatur von in etwa 200°C erhitzt und bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von ca. 10 Min. gehalten wird. Durch die Temperatur von 200°C stellt sich somit oberhalb der Lösung ein Druck von ca. 15 bar ein. Es besteht jedoch die Möglichkeit, den Druck durch z. B. geeignete Pumpen zu erhöhen.

[0022] Durch diesen hydrothermalen Prozess werden in der Lösung z. B. Citrate, Oxalate oder deren Komplexe, wie auch EDTA Komplexe, in denen nichtaktive Nuklide vorliegen, zerstört und die Nuklide in Form von Hydroxiden ausgefällt, wobei es sich insbesondere um Hydroxide von Fe, Mn, Ni und Cr handelt. Auch werde organische Inhaltsstoffe wie Baumwollflusen oder Papierteilchen zerstört.

[0023] Die durch den hydrothermalen Prozess entstandene Suspension wird nach dem Abkühlen einem Abscheider 12 zugeführt, bei dem es sich z. B. um eine Zentrifuge oder einen Filter handelt. Die abgeschiedenen Feststoffe werden entfernt, um sodann die von den Feststoffen befreite Lösung einem weiteren Prozess zum Entfernen von Radionukliden zuzuführen. Hierbei kann es sich um ein Verfahren wie Behandlung in überkritischem Wasser, Behandlung mit Diamantelektroden und Ionenaustauschern oder Behandlung mit Ozon und Ionentauschern handeln.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vorreinigen von Radionuklide, wie Co-60, enthaltenden Lösungen, wie Verdampferkonzentraten kerntechnischer Anlagen, durch Ausfällen von nichtaktiven Nukliden in einem hydrothermalen Prozess und anschließendes Abtrennen der ausgefällten Feststoffe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, eine oder mehrere nichtaktive Nuklide aus der Gruppe Fe, Mn, Ni, Cr ausgefällt werden, insbesondere als Hydroxide.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** in der Lösung vorhandene organische Stoffe, insbesondere Feststoffe, wie Baumwollflusen und/oder Papierteilchen, zerstört werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung während des Ausfällens einem Druck p mit $p \leq 1,8 \text{ MPa}$, insbesondere $1,0 \text{ MPa} \leq p \leq 1,8 \text{ MPa}$, vorzugsweise $1,0 \leq p \leq 1,6 \text{ MPa}$, ausgesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung in einem Druckbehälter (10) auf eine Temperatur mit $T \geq 150^\circ\text{C}$, insbesondere mit $150^\circ\text{C} \leq T \leq 220^\circ\text{C}$, eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung in einem Druckbehälter über eine Zeit t bei der Temperatur T gehalten wird, wobei $t \geq 5 \text{ min.}$, insbesondere $5 \text{ min.} \leq t \leq 20 \text{ min.}$, besonders bevorzugt $5 \text{ min.} \leq t \leq 15 \text{ min.}$, vorzugsweise $8 \text{ min.} \leq t \leq 12 \text{ min.}$, ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung auf einen pH-Wert mit $\text{pH} \geq 7$ eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** im Batch- oder kontinuierlichen Verfahren die Vorreinigung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** zumindest die ausgefällten Nuklide durch Filtrierung und/oder Zentrifugieren entfernt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** nach dem Ausfällen und Entfernen nichtaktiver

Nuklide aus der Lösung Radionuklide entfernt werden.

11. Verfahren zum Entfernen von Komplexen von Radionukliden, insbesondere EDTA-Komplexen von Co-60, aus Lösungen, wie Verdampferkonzentraten kerntechnischer Anlagen, umfassend die Verfahrensschritte 5
- Vorreinigen der Lösung durch Ausfällen von zumindest nichtaktiven Nukliden in einem hydrothermalen Prozess unter Vermeidung des Zerstörens von Komplexen von zumindest Co-60 und anschließendes Abtrennen der in der Vorreinigung ausgefallten Feststoffe und 10
 - anschließendes Zerstören zumindest der Komplexe von Co-60 und Abscheiden von Co-60. 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Vorreinigen der Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 erfolgt. 20

25

30

35

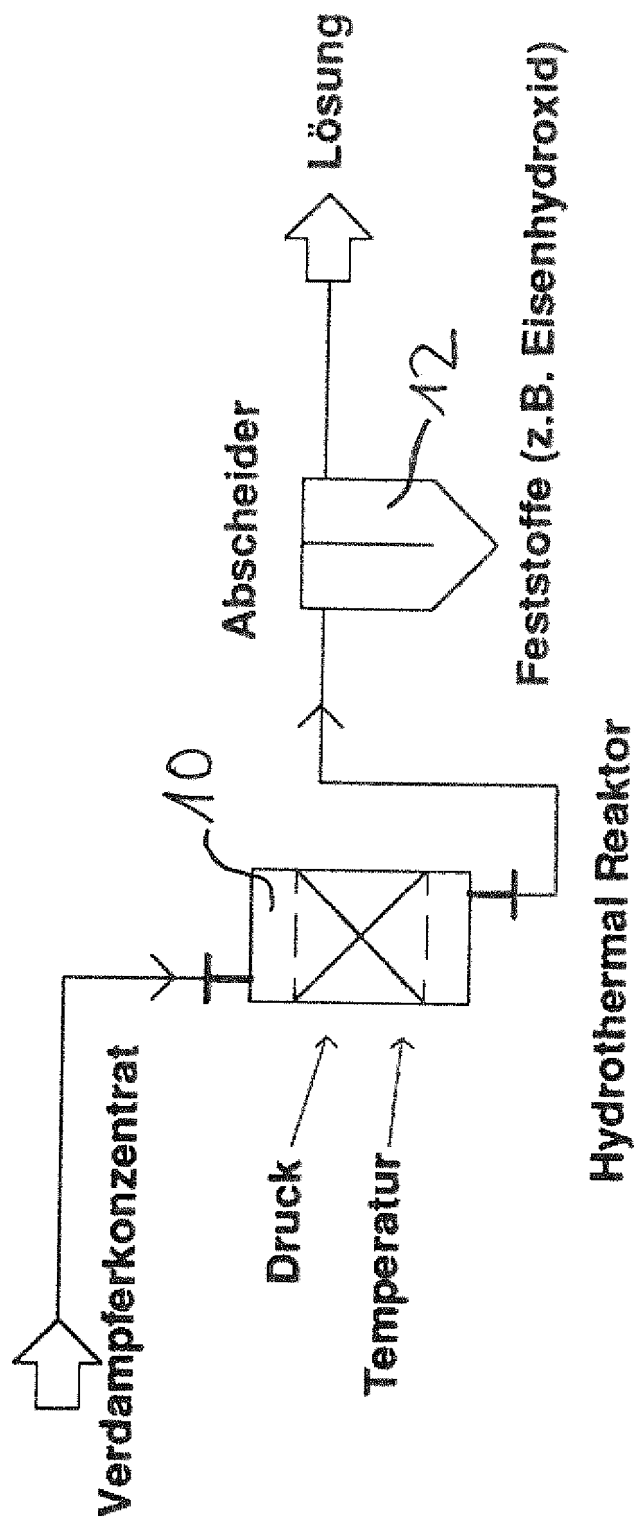
40

45

50

55

milder hydrothermaler Schritt





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 17 9905

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)
X	WO 2013/145237 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND MECHATRONICS SYSTEMS LTD [JP] ET AL.) 3. Oktober 2013 (2013-10-03)	1,3-10	INV. G21F9/04 G21F9/10
Y	* Absätze [0002], [0024], [0025],	2	
A	[0028] - [0030]; Abbildung 1 *	11,12	
A	DE 10 2004 045524 A1 (KERNKRAFTWERK GUNDREMMINGEN GM [DE]) 6. April 2006 (2006-04-06) * Absätze [0009] - [0022] *	1-12	
A	WO 2004/049352 A1 (RWE NUKEM GMBH [DE]; ROSENBERGER STEFAN [DE]; HESSE KLAUS [DE]) 10. Juni 2004 (2004-06-10) * Seite 5, Zeilen 1-13; Abbildung 1 *	1-12	
A	WO 03/043027 A1 (KRUMPHOLZ UDO [DE]; LASCH MANFRIED [DE]) 22. Mai 2003 (2003-05-22) * Seite 3, Zeilen 4-27 *	1-12	
X	EP 2 747 089 A1 (CDM CONSULTING CO LTD [JP]; RADWASTE AND DECOMMISSIONING CT [JP]) 25. Juni 2014 (2014-06-25) * Absätze [0016] - [0067] *	1,3-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) G21F
Y		2	
A		11,12	
A	JP 2009 162646 A (TOSHIBA CORP) 23. Juli 2009 (2009-07-23) * Zusammenfassung *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 15. November 2019	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 19 17 9905

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

15-11-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013145237 A1	03-10-2013	JP 5769874 B2	26-08-2015
		JP WO2013145237 A1	03-08-2015
		WO 2013145237 A1	03-10-2013
DE 102004045524 A1	06-04-2006	KEINE	
WO 2004049352 A1	10-06-2004	AT 407432 T	15-09-2008
		AU 2003288164 A1	18-06-2004
		DE 10255064 A1	17-06-2004
		EP 1565918 A1	24-08-2005
		RU 2301465 C2	20-06-2007
		SI 1565918 T1	28-02-2009
		WO 2004049352 A1	10-06-2004
WO 03043027 A1	22-05-2003	DE 10156119 A1	05-06-2003
		EP 1444702 A1	11-08-2004
		WO 03043027 A1	22-05-2003
EP 2747089 A1	25-06-2014	CN 103733269 A	16-04-2014
		EP 2747089 A1	25-06-2014
		RU 2014108422 A	10-09-2015
		US 2014228612 A1	14-08-2014
		WO 2013021954 A1	14-02-2013
JP 2009162646 A	23-07-2009	KEINE	

EPO FORM P0461

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