

⑤1

Int. Cl. 2:

G 21 C 19-46

④9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigentum

DT 1592410 B2

①1

Auslegeschrift 15 92 410

②1

Aktenzeichen: P 15 92 410.4-41

④2

Anmeldetag: 10. 3. 65

④3

Offenlegungstag: 17. 12. 70

④4

Bekanntmachungstag: 22. 5. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zum chemischen Aufarbeiten bestrahlter, insbesondere uranhaltiger Kernbrennstoffe

⑦1

Anmelder: Gesellschaft für Kernforschung mbH, 7500 Karlsruhe

⑦2

Erfinder: Koch, Günter, Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., 7501 Grünwettersbach

⑤6

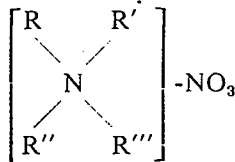
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 29 10 442

Proc. Seond UN Intern. Conf. Reaceful Uses of Atomic Energy, 1958, S. 168/171

Patentansprüche:

1. Verfahren zum chemischen Aufarbeiten bestrahlter, insbesondere uranhaltiger, Kernbrennstoffe, bei welchem die Kernbrennstoffe aus einer wäßrigen, salpetersauren Lösung mit einem quartären Ammoniumnitrat hohen Molekulargewichts in einem organischen Verdünnungsmittel extrahiert werden, die organische Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt wird und die Kernbrennstoffe anschließend aus der organischen Phase mit einer wäßrigen, verdünnte Säure enthaltenden Lösung wieder rückextrahiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß als quartäres Ammoniumnitrat hohen Molekulargewichtes ein solches verwendet wird, das der allgemeinen Formel



entspricht, wobei R, R' und R'' aliphatische Reste, R''' ein Methylrest bedeutet und die Summe der C-Atome größer als 16 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R, R' und R'' aliphatische Reste aus der Gruppe C₈H₁₇ und C₁₀H₂₁ sind.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum chemischen Aufarbeiten bestrahlter, insbesondere uranhaltiger, Kernbrennstoffe, bei welchem die Kernbrennstoffe aus einer wäßrigen, salpetersauren Lösung mit einem quartären Ammoniumnitrat hohen Molekulargewichts in einem organischen Verdünnungsmittel extrahiert werden, die organische Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt wird und die Kernbrennstoffe anschließend aus der organischen Phase mit einer wäßrigen, verdünnte Säure enthaltenden Lösung wieder rückextrahiert werden.

Es ist seit längerem bekannt, Kernbrennstoffe in Säuren, speziell in Salpetersäure, aufzuschließen. Bei diesem Aufschlußprozeß gehen mit dem Kernbrennstoff auch die Spaltprodukte in Lösung. Aus der Lösung wird der Kernbrennstoff im allgemeinen entweder durch Ionenaustausch oder durch Extraktion von den Spaltprodukten getrennt. Die Extraktionsmittel sind meist in organischen Verdünnungsmitteln gelöst, von denen dann auch der Kernbrennstoff aufgenommen wird. Aus der organischen Phase wird der Kernbrennstoff beispielsweise mit verdünnter Salpetersäure in die wäßrige Phase zurückextrahiert, aus der Uran z. B. mit Ammoniak als Ammoniumdiuranat ausgefällt werden kann. Plutonium muß zu Pu(III) reduziert werden, bevor es von Säure aufgenommen und aus dieser z. B. als Oxalat ausgefällt werden kann.

Dieses Verfahren arbeitet zwar mit einem billigen Extraktionsmittel (Tributylphosphat), das aber nicht strahlenbeständig ist und sich deshalb nur zum Aufarbeiten von Brennstoffen mit niedrigem Abbrand eignet. Bei hohem Abbrand wird das Extraktions-

mittel durch die hohe Spaltproduktkonzentration schnell zerstört.

Bei einem anderen bekannten Verfahren zum Aufarbeiten von Pu-Brennstoffen wird das IV-wertige Pu mit Amin-Lösungen hohen Molekulargewichts aus der wäßrigen Salpetersäure aufgenommen. Dabei bleibt aber mit den Spaltprodukten auch das Uran in der wäßrigen Phase. Zur Wiedergewinnung von Uran ist dieses Verfahren also nicht geeignet.

Es ist auch schon ein Aufarbeitungsverfahren mit einem tertiären Amin als Extraktionsmittel bekannt geworden, bei dem der Kernbrennstoff aus der wäßrigen Lösung durch Aussalzen der Lösung mit Aluminiumnitrat in die organische Phase gedrängt wird. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß das Aussalzmittel nicht wiedergewonnen werden kann und mit den radioaktiven Abfallprodukten gelagert werden muß.

Weiterhin wurden zur Verbesserung der Extraktionswirksamkeit von Extraktionsmitteln, die in ihrer chemischen Struktur ein Elektronenpaar-Donatoratom aufweisen, geringe Zusätze von organischen Aminen oder Amin-Salzen (im Bereich von 0,1 bis 1 Mol), wie z. B. Tetrabutylammoniumnitrat, Octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Salze von Methyl-isobutyl-ketazin, Hexylpyridinnitrat, Di-2-äthylhexyl-äthanolamin, Tri-n-butyl-amin, Di-2-äthylhexyl-amin u. a. vorgeschlagen (US-PS 29 10 442). Allerdings wurden in dieser Druckschrift nur Untersuchungen beschrieben, die wäßrige Ausgangs-Lösungen mit einzelnen Aktiniden, wie U, Pu Th, Np, meist nur in Spuren-Konzentrationen, oder Pu-Lösungen mit einzelnen Spaltproduktelementen, aus der Gruppe Zirkonium, Ruthenium oder Cer, verwendeten. Wäßrige Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe, die mehr als 2molar an Salpetersäure sind und in welchen mehrere Kernbrennstoffe, wie beispielsweise Uran und Plutonium, und ein übliches Spaltproduktgemisch, das auch Strontium-90 und Cäsium-137 enthält, vorhanden sind, wurden nicht untersucht. Gemeinsam war diesen Untersuchungen, daß die wäßrigen Ausgangslösungen Aussalzmittel in Konzentrations-Bereichen zwischen 0,2 und 8 M enthielten, wobei festgestellt wurde, daß mit ansteigender Molarität der Aussalzmittel die Extraktionswirksamkeit für beispielsweise Plutonium erhöht wurde. Die Verwendung solcher Aussalzmittel bringt aber große Nachteile mit sich, insbesondere für die Beseitigung und Lagerung radioaktiver Abfälle.

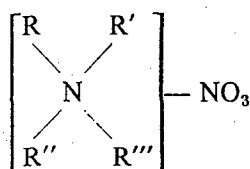
Schließlich wurden Untersuchungen bekannt, bei welchen die Verteilungskoeffizienten für Pu(IV)-, U(VI)- oder Th(IV)-nitrate zwischen organischer und wäßriger Phase jeweils in reinen Lösungen der einzelnen Species dieser Salze, sowie für Pu auch in einer Lösung mit geringen Mengen an Zirkonium, Ruthenium, Cer, Molybdän, Eisen und Kobalt gemessen wurden (R. S. Winchester, W. J. Maraman, Proc. Second UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 1958, Vol. 17, S. 168/171). Die wäßrigen Phasen waren salpetersauer mit Aciditäten im Bereich zwischen 6,3 und 11,0 M für die reinen Lösungen und mit Aciditäten von 8,0 M für die Pu und Zr usw. enthaltenden Lösungen. Die organischen Phasen bestanden aus Kerosin-Lösungen von Tri-n-butylphosphat, von primären, sekundären oder tertiären Aminen, oder aus Lösungen eines nicht näher definierten Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorids (quartäres Ammoniumsalz), das in die Nitratform

überführt worden war. Die sekundären, tertiären und quartären Ammoniumsalzlösungen enthielten einen Zusatz von 10 Volumprozent Däcylalkohol.

Gemeinsame Extraktionen mehrerer bestrahlter Kernbrennstoffe, insbesondere von Uran und Plutonium, aus salpetersauren Lösungen, die übliche Spaltproduktgemische, die auch Stronzium-90 und Cäsium-137 aufweisen, enthalten, in die organische Phase wurden nicht untersucht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein chemisches Aufbereitungsverfahren für bestrahlte, insbesondere uranhaltige Kernbrennstoffe zu schaffen, das sich zum Aufarbeiten von stark ausgebrannten Kernbrennstoffen eignet, wie sie bei modernen Brutreaktoren anfallen.

Die Aufgabe wird in überraschend einfacher Weise erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als quartäres Ammoniumnitrat hohen Molekulargewichts ein solches verwendet wird, das der allgemeinen Formel



entspricht, wobei R, R' und R'' aliphatische Reste, R''' ein Methylrest bedeutet und die Summe der C-Atome größer als 16 ist. Aus der verdünnten Säure der Rückextraktionslösung kann Uran z. B. nach bekannten Verfahren mit Ammoniak als Ammoniumdiuranat ausgefällt werden. Plutonium und Thorium verbleiben zunächst in der organischen Phase, da Pu in Säure nämlich erst nach Reduktion des IV-wertigen Pu zu III-wertigem Pu in die wäßrige Salpetersäure geht. Dann kann Pu auf die gleiche Weise wie Uran aus der organischen Phase extrahiert und aus dem Extraktionsmittel beispielsweise als Plutoniumoxalat ausgefällt werden. Als quartäre Ammoniumnitrate hohen Molekulargewichts wurden mit gutem Erfolg solche Verbindungen verwendet, bei welchen R, R' und R'' aliphatische Reste aus der Gruppe C₈H₁₇ und C₁₀H₂₁ sind.

Die organischen Verdünnungsmittel bestehen aus aromatischen und/oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit hohen Flammpunkt- und Siedepunkten. In jedem Falle können die organischen Verdünnungsmittel löslichkeitserhöhende Zusätze, z. B. langkettige Alkohole, aufweisen.

Die Rückextraktion aus der organischen Phase wird mittels verdünnter Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Essigsäure durchgeführt.

Zur Herstellung der Extraktionsmittellösung kann ein quartäres Ammoniumnitrat direkt im organischen Verdünnungsmittel gelöst werden. Man kann aber auch ein anderes quartäres Ammoniumsalz (z. B. das Chlorid) im organischen Verdünnungsmittel lösen und durch vorzugsweise mehrfachen Austausch mit wäßriger Salpetersäure oder Nitrat-Lösung (z. B. NaNO₃, NH₄NO₃) in das quartäre Ammoniumnitrat überführen.

Die die Kernbrennstoffe und die Spaltprodukte enthaltende salpetersaure Lösung wird mit der Extraktionsmittellösung z. B. durch Rühren, Schütteln oder Durchströmen einer Kolonne innig gemischt, wobei der Kernbrennstoff in die Extraktionsmittellösung übergeht. Zur Erzielung einer guten Extraktionswirkung ist es vorteilhaft, in mehreren Stufen zu extrahieren. Dann läßt man die beiden Phasen sich entmischen und trennt die organische Phase mit dem Kernbrennstoff ab. Aus der organischen Phase kann der Kernbrennstoff nach bekannten Verfahren mit verdünnter Salpetersäure rückextrahiert werden. Plutonium kann nach Reduktion zu Pu(III), Thorium z. B. durch Rückextrahieren mit H₂SO₄ isoliert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

50 ml 5 M Salpetersäure, die 1,2 g Uran, 4,2 mg Plutonium (IV) und Tracerkonzentrationen der Spaltprodukte Sr/Y-90, Zr/Nb-95, Ru-106, Cs-137 und C₂-144 mit einer γ -Aktivitätsrate von $1,726 \cdot 10^7$ I/min enthielt, wurden mit 50 ml 30 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat in Diäthylbenzol extrahiert. Nach dem Absitzen enthielt die wäßrige Phase 0,106 g Uran, 0,01 mg Plutonium und $1,65 \cdot 10^7$ I/min γ -Aktivität. Die organische Phase enthielt 1,09 g Uran, 4,2 mg Plutonium und $7,25 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität. Daraus folgt, daß Uran und Plutonium weitgehend in die organische Phase gehen, während die Spaltprodukte überwiegend in der wäßrigen Phase verbleiben. Die organische Phase wurde abgetrennt und 4mal mit je 50 ml einer wäßrigen Lösung rückextrahiert, die 0,01 M an Uran(IV)-nitrat, 0,1 M an Salpetersäure und 0,1 M an Hydrazin-nitrat war. In der wäßrigen Phase fanden sich danach 1,33 g Uran, 4,2 mg Plutonium und $6,3 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität. Daraus folgt, daß Uran und Plutonium praktisch quantitativ rückextrahiert wurden.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch wurden Uran und Plutonium folgendermaßen getrennt: Die uran- und plutoniumhaltige organische Phase wurde 4mal mit je 50 ml 0,3 M Salpetersäure rückextrahiert. Hierbei ging nur das Uran praktisch quantitativ in die wäßrige Phase. Die Rückextraktion des Plutoniums wurde wie in Beispiel 1 mit 0,01 M Uran(IV)/0,1 M HNO₃/0,1 M Hydrazinnitrat durchgeführt.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2, lediglich unter Einsatz von 0,6 g Thorium an Stelle des Plutoniums.

Zur Rückextraktion des Thoriums wurde die thoriumhaltige organische Phase 4mal mit je 50 ml 0,4 M Schwefelsäure rückextrahiert.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1, jedoch wurde an Stelle von 30 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat eine Lösung von 30 Volumprozent Trilaurylmethylammoniumnitrat in Diäthylbenzol als Extraktionsmittel verwendet. Nach der Extraktion enthielt die wäßrige Phase 0,13 g Uran, 0,015 mg Plutonium und $1,67 \cdot 10^7$ I/min γ -Aktivität, die organische Phase enthielt 1,07 g Uran, 4,18 mg Plutonium und $6,92 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität. Die organische Phase wurde abgetrennt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, Uran und Plutonium rückextrahiert. In der wäßrigen Phase fanden sich danach 1,26 g Uran, 4,15 mg Plutonium und $6,14 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1, jedoch wurde an Stelle von 30 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat eine Lösung von 30 Volumprozent Tri-decyl-methyl-ammoniumnitrat $[(C_{10}H_{21})_3CH_3N]^{(+)}NO_3^{(-)}$ in Diäthylbenzol als Extraktionsmittel verwendet. Nach der Extraktion enthielt die wäßrige Phase 0,115 g Uran, 0,013 mg Plutonium und $1,62 \cdot 10^7$ I/min γ -Aktivität, die organische Phase enthielt 1,08 g Uran, 4,2 mg Plutonium und $7,45 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität. Die organische Phase wurde abgetrennt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, Uran und Plutonium rückextrahiert. In der wäßrigen Phase befanden sich danach 1,24 g Uran, 4,15 mg Plutonium und $6,42 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität.

Beispiel 6

Die Überlegenheit der hier beanspruchten Trialkylmethylammoniumnitrate als Extraktionsmittel für U und Pu gegenüber den zum Stand der Technik gehörenden Benzoldimethylalkylammoniumnitratem geht aus dem folgenden Beispiel hervor: 50 ml einer wäßrigen Speiselösung wie in Beispiel 1 wurden mit 50 ml

30 Volumprozent Benzyl-dimethyl-hexadecylammoniumnitrat in Diäthylbenzol extrahiert. Nach dem Absetzen enthielt die wäßrige Phase noch 0,25 g Uran, 0,03 mg Plutonium und $1,63 \cdot 10^7$ I/min γ -Aktivität, die organische Phase enthielt 0,95 g Uran, 4,2 mg Plutonium und $8,42 \cdot 10^5$ I/min γ -Aktivität. Daraus folgt, daß Uran wesentlich schlechter (Verteilungskoeffizient 3,8) extrahiert wird als mit Trialkylmethylammoniumnitratem (Verteilungskoeffizient 10,3 in Beispiel 1 bzw. 8,2 in Beispiel 4 bzw. 9,4 in Beispiel 5).

Anschließend wurde versucht, Uran und Plutonium entsprechend wie in Beispiel 2 zu trennen, indem die uran- und plutoniumhaltige organische Phase mit 50 ml 0,3 M Salpetersäure in Kontakt gebracht wurde. Während des wie in Beispiel 2 durchgeführten Mischvorgangs bildete sich eine sehr stabile Emulsion, welche sich auch nach 3 Stunden noch nicht in eine wäßrige und eine organische Phase getrennt hatte. Daraus geht hervor, daß dieses Extraktionsmittel in den in der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung üblichen Extraktionsapparaten (gepulste Siebbodenkolonnen oder Mischabsetzer) mit Stufen-Verweilzeiten von wenigen Minuten nicht eingesetzt werden kann.