

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3243841 A1**

51 Int. Cl. 3:
G21 F 9/06
C 02 F 1/62
A 62 D 3/00

21 Aktenzeichen: P 32 43 841.9
22 Anmeldetag: 26. 11. 82
43 Offenlegungstag: 30. 5. 84

DE 3243841 A1

71 Anmelder:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

72 Erfinder:
Gompper, Klaus, Dr., 7500 Karlsruhe, DE



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Denitrierung von salpetersauren, Aktiniden enthaltenden Abfall-Lösungen unter gleichzeitiger Abtrennung der Aktiniden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Denitrierung wäßriger, salpetersaurer, salzhaltiger Abfall-Lösungen, welche Aktiniden enthalten, unter gleichzeitiger Abtrennung der Aktiniden.

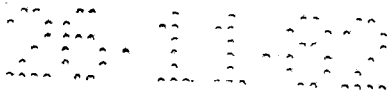
Die Erfindung soll den Säure- und Nitratgehalt von salpetersauren Abfall-Lösungen weitgehendst reduzieren, den Gesamtsalzgehalt der Abfall-Lösung verringern, die in ihr enthaltenen Aktiniden mit Hilfe einer Fällung entfernen und die α -Radioaktivität in der verbleibenden Lösung verringern, ohne daß heftige Reaktionen oder eine Vergrößerung des Volumens der Abfall-Lösung befürchtet werden muß. Dies erreicht die Erfindung dadurch, daß die Abfall-Lösung bei Raumtemperatur mit Diethyloxalat vermischt und die Mischung auf mindestens 80° C erwärmt wird.

DE 3243841 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI 04. 84 408 022/170

5/60



3243841

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 1002597

Karlsruhe, den 15.11.82
PLA 8268 Gl/he

Patentanspruch:

Verfahren zur Denitrierung wäßriger, salpetersaurer, salzhaltiger Abfall-Lösungen, welche Aktiniden enthalten, unter gleichzeitiger Abtrennung der Aktiniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfall-Lösung bei Raumtemperatur mit Diethyloxalat vermischt und die Mischung auf mindestens 80°C erwärmt wird.

3243841

3243841

2

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 1002597

Karlsruhe, den 15.11.82
PLA 8268 Gl/he

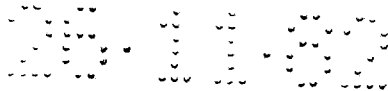
Verfahren zur Denitrierung von salpeter-
saurén, Aktiniden enthaltenden Abfall-
Lösungen unter gleichzeitiger Abtrennung
der Aktiniden

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Denitrierung wäßriger, salpetersaurer, salzhaltiger Abfall-Lösungen, welche Aktiniden enthalten, unter gleichzeitiger Abtrennung der Aktiniden.

Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter bzw. abgebrannter Brenn- und/oder Brutelemente entstehen wäßrige, radioaktive Abfall-Lösungen, die eine Reihe von Salzen mit sich führen. U.a. enthalten diese Lösungen Aktiniden-Salze, die vor einer weiteren Behandlung der Abfall-Lösungen, beispielsweise einer die Verfestigung von radioaktiven Spaltnukliden bezweckenden Maßnahme, aus diesen Lösungen entfernt werden müssen. Dies könnte beispielsweise durch Fällung mit Oxalsäure geschehen, wenn das Löslichkeitsprodukt der Aktiniden-Oxalate, z.B. des Plutoniumoxalats, überschritten werden kann. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die in hoher Konzentration vorliegende Salpetersäure praktisch vollständig zerstört wird.

Zur Beseitigung hoch radioaktiver Abfall-Lösungen wurden bisher eine Reihe von Denitrierungs-Verfahren vorgeschlagen. Einige dieser Verfahren seien hier genannt:



3243841

4

R.C.Forsman, G.C.Oberg (Formaldehyde Treatment of Purex-Radioactive Waste) beschrieben in ihrem US AEC-Bericht der Hanford-Works HW-79622, Oct.1963, die Denitrierung mit Formaldehyd.

S.Drobnik zerstörte die Salpetersäure mit Ameisensäure (DE-PS 19 35 273).

Über die Denitrierung mit Zucker berichteten L.A.Bray und E.C.Martin (US-PS 3,158,577).

Mit Phosphor denitrierten W.Boccola und A.Donato (siehe DE-PS 21 25 915).

Die Zerstörung des Salpetersäureüberschusses in radioaktiven Abfall-Lösungen mit Hilfe von Glycerin und die anschließende Verfestigung des Rückstandes als Alkydharz beschrieben H.Richter und H.Sorantin in einem Bericht der österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH (Seibersdorf) SGAE Ber.Nr. 2252 ST 23/74, März 1974.

Die genannten Verfahren weisen folgende Nachteile auf:

Die Denitrierung mit Formaldehyd oder Ameisensäure:

Salpetersäure Lösung und Denitrierungsreagenz können nicht vor der Reaktion gemischt werden, da sonst beim Erhitzen die Denitrierungsreaktion zu heftig verläuft. Das Denitrierungsreagenz muß während der Reaktion zudosiert werden. Die Abtrennung von überschüssigem Reagenz ist problematisch.

Die Denitrierung mit Zucker:

Zucker wird als wäßrige Lösung zugegeben. Dadurch wird das Volumen der Abfall-Lösung zusätzlich vergrößert.

Die Denitrierung mit Phosphor:

Dabei werden u.a. nichtflüchtige Phosphorsäuren gebildet, die in der denitrierten Lösung verbleiben.

Die Denitrierung mit Glycerin:

Die Reaktion zeigt eine Induktionszeit, die von der Temperatur abhängig ist. Auch hier wird das Denitrierungsreagenz während der Reaktion zudosiert.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, den Säure- und Nitratgehalt von salpetersauren Abfall-Lösungen weitgehendst zu reduzieren, den Gesamtsalzgehalt der Abfall-Lösung zu verringern, die in ihr enthaltenen Aktiniden mit Hilfe einer Fällung zu entfernen und die α -Radioaktivität in der verbleibenden Lösung zu verringern, ohne daß heftige Reaktionen oder eine Vergrößerung des Volumens der Abfall-Lösung befürchtet werden muß.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Abfall-Lösung bei Raumtemperatur mit Diethyloxalat vermischt und die Mischung auf mindestens 80°C erwärmt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt folgende Vorteile mit sich:

Die salpetersaure Abfall-Lösung und das Denitrierungsreagenz können bereits bei Raumtemperatur miteinander vermischt werden. Die Denitrierungsreaktion beginnt bei ca. 80 bis 90°C. Durch die Hydrolyse des Diethyloxalats unter dem Einfluß der H⁺-Ionen zu Oxalsäure und Ethylalkohol werden die Aktiniden als Oxalate gleichzeitig, d.h. während der Denitrierung, ausgefällt. Anstelle der bei den bekannten Verfahren benötigten zwei Verfahrensschritte kommt das erfindungsgemäße Verfahren mit lediglich einem Schritt aus. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist nur die Zugabe von einem Reagenz erforderlich. Eine gewisse Induktionszeit für die gewünschte Reaktion (wie bei der Denitrierung mit Glycerin) tritt beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf. Überschüssiger Ethylalkohol aus dem Denitrierungsreagenz kann durch Destillation entfernt werden. Das gemeinsame Fäll- und Denitrierungsreagenz ist flüssig und muß deshalb vor der Denitrierung/Fällung nicht aufgelöst werden. Dadurch wird eine zusätzliche Volumenvergrößerung der Abfall-Lösungen vermieden. Es wurde festgestellt, daß ein Molverhältnis von weniger als 1 : 1 Denitrierungsreagenz zu Salpetersäure für eine weitgehende Denitrierung ausreicht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Durchführungsbeispiels näher erläutert.

Beispiel:

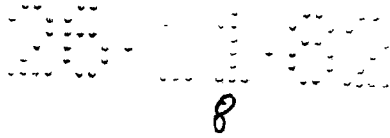
Apparatur: Rundkolben mit aufgesetztem Kühler (einerseits Liebig-Kühler andererseits Rückflußkühler), Magnetrührer, Thermometer und Heizpilz.

Durchführung:

Eine simulierte, salpetersaure Abfall-Lösung wurde mit Cer (III)-Nitrat als Simulat für Aktiniden und mit Diethyloxalat (Molverhältnis HNO_3 /Diethyloxalat = 2 zu 1) versetzt. Die anfänglich trübe Lösung (Diethyloxalat mischt sich bei RT nicht mit der Abfall-Lösung) wurde beim Erwärmen zunächst klar. (Hydrolyse des Diethyloxalats). Bei ca. 80°C fiel Ce-oxalat aus und Gasentwicklung setzte ein.

Die Reaktionslösung begann zu sieden und wurde weiter bis ca. $95 - 100^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten.

Nach Abkühlen wurde der Ce-oxalat-Niederschlag abfiltriert und im Filtrat die Restsäurekonzentration durch Titration mit Natronlauge bestimmt.



3243841

8

Zusammensetzung der verwendeten, simulierten Abfall-Lösungen:

Lsg. 1: HNO_3 : 1 Mol/l
Na : 81 g/l
Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg,
Mn, Mo, Ni, Ru, Zn, Cs, Sr : 24 g/l (gesamt)
Nitrat: 251 g/l

Lsg. 2: wie Lsg. 1
zusätzlich:
Na-Oxalat, Na-tartrat,
Na-citrat, NaH_2PO_4 , NaF,
EDTA : 31 g/l (gesamt)
TBP, DBP, Kerosin : 0,4 g/l (gesamt)

Die Metalle wurden in Form ihrer Nitratsalze eingesetzt.

Ergebnis:

- a) Lsg 1: Kühler: Liebig
Denitrierungsreagenz: Diethyloxalat, im Molverhältnis HNO_3 zu Diethyloxalat 2:1
Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

Zeit [min]	45	60	90	135	190	240	360	450	595
% der urspr. vorhand. HNO_3 zersetzt	26	39	46	62	74	84	91	93	94,5

b) Lsg. 2: Kühler: Liebig

Denitrierungsreagenz : Diethyloxalat, im Molverhältnis HNO_3 zu Diethyloxalat 2:1

Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

Zeit [min]	45	60	90	120	180	240	360
% der urspr. vorhand. HNO_3 zersetzt	37	58	70,5	80	86	93	98

c) Lsg. 1: Kühler: Rückfluß

Denitrierungsreagenz: Diethyloxalat, im Molverhältnis HNO_3 zu Diethyloxalat 2:1

Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

Zeit [min]	90	180	240
% der urspr. vorhand. HNO_3 zersetzt.	75	95,5	95,5