

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 2831316 C2

51 Int. Cl. 3:  
G21F 9/08  
G 21 F 9/16

21 Aktenzeichen: P 28 31 316.8-33  
22 Anmeldetag: 17. 7. 78  
43 Offenlegungstag: 31. 1. 80  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 12. 84

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 5170 Jülich, DE

72 Erfinder:  
Thiele, Dietrich, Dipl.-Chem. Dr., 5170 Jülich, DE

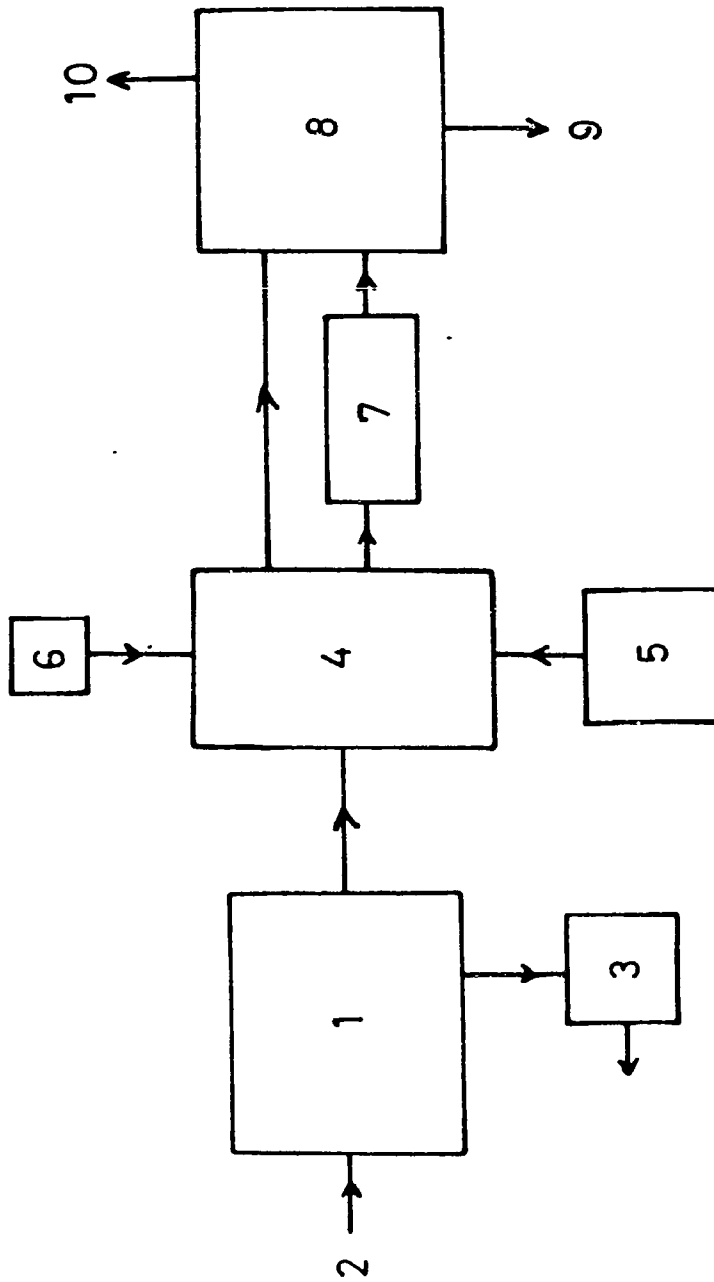
56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-AS 12 28 009  
DE-OS 26 32 910  
DE-OS 26 15 669  
DE-OS 26 09 299

»Chemie in unserer Zeit« 12 (1978) 3, S.82-88;  
C.B. Amphlett: »Treatment and Disposal of  
Radioactive Wastes«, Pergamon Press (1961)  
S.55-59;

54 Abfallbeseitigungsverfahren für rutheniumhaltige salpetersaure Spaltproduktlösungen

DE 2831316 C2



## Patentansprüche:

1. Abfallbeseitigungsverfahren für rutheniumhaltige, salpetersaure Spaltproduktlösungen mit Einengen unter vermindertem Druck und mit reduzierender Nitratzersetzung im Konzentrat, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mit einem Wischblattverdampfer bei einem Druck von höchstens 70 mbar unter Vermeidung von Krustenbildung bis zur möglichst weitgehenden Abtrennung der Salpetersäure auf Feststoffgehalte von zumindest 15% eingengt und der Einengungsrückstand unter Zusatz von Glasbildnern und von zum nitrosefreien Nitratabbau befähigten Ammoniakderivaten im Ofen unter Nitratzersetzung verglast bzw. keramikartig verfestigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Wiederholung der Einengung nach Rückverdünnung des Einengungsrückstandes mit Wasser.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ammoniakderivat Harnstoff in einer Menge von 20 bis 300% bezogen auf den Nitratgehalt des durch Einengen erhaltenen Konzentrats verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Harnstoff versetzte Lösung von der Verglasung auf einem Walzentrockner getrocknet wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Abfallbeseitigungsverfahren für rutheniumhaltige, salpetersaure Spaltproduktlösungen mit Einengen unter vermindertem Druck und mit reduzierender Nitratzersetzung im Konzentrat. Bei der Wiederaufarbeitung von hoch abgebranntem Kernbrennstoff hinterbleibt nach der Abtrennung von Uran und Thorium mit organischen Extraktionsmitteln üblicherweise eine salpetersaure wäßrige Phase mit den gesamten Spaltprodukten. Dabei erhält man pro Tonne Schwermetall z. B. 7,3 m<sup>3</sup> Lösung mit einem Glührückstand von 1,6% und einer Acidität von 1,45 mol/l Salpetersäure.

Diese Lösungen, die aufgrund ihrer hohen Radioaktivität nicht einfach beseitigt werden können, werden für eine Endlagerung eingengt und durch Kalzinieren und/oder Einbringen in Glas, Glasmetalprodukte oder Glaskeramik in möglichst auslaugbeständiger Form verfestigt.

Diese im Prinzip einfache Operation wird durch die Anwesenheit von Nitrat und insbesondere Salpetersäure erschwert, da die darauf zurückgehenden oxidierenden Bedingungen bei erhöhten Temperaturen zur Verflüchtigung von Ruthenium-106 in Form von Rutheniumtetroxid führen und im übrigen korrosiv wirkende giftige stickoxidhaltige Abgase entstehen, die zusätzliche Probleme aufgeben. Die Rutheniumverflüchtigung tritt insbesondere bereits beim Einengen der Lösungen durch Destillation oder ähnliche Einengungsverfahren auf. Allerdings wird schon in »Treatment and Disposal of Radioactive Wastes« von C. B. Amphlett, Pergamon Press, 1961, auf Seite 56 erwähnt, daß die Ruthenium-Verdampfungsverluste vermieden werden können, wenn man die Verdampfung bei niedrigeren Temperaturen unter vermindertem Druck durchführt und für Säuregehalte unter 12 N sorgt. Da Salpetersäure bekanntermaßen mit Wasser eine 69,2%ige (~ 16 molare) azeotrope Mischung bildet, erscheinen danach der Aufkonzentrierung von salpetersauren Lösungen Grenzen gesetzt, wenn Rutheniumverluste vermieden werden sollen. Von Amphlett wird vorgeschlagen, salpetersaure Lösungen um einen Faktor von 50 einzuengen und dann vorsichtig unter Vermeidung von Schaumbildungen in der Siedehitze mit Formalin zu denitrieren und schließlich als Konzentrat zu lagern.

Da die Flüssiglagerung hochaktiver Abfälle problematisch ist, werden in jüngerer Zeit Verfahren zur Aufbereitung von Spaltproduktlösungen zu einer endlagerfähigen Form favorisiert, bei denen das Material abschließend bei hohen Temperaturen verfestigt wird. Auch hier stört weiter die gleichzeitige Anwesenheit von Ruthenium und Nitrat, insbesondere in der Hitze, weshalb entweder noch in wäßriger Form denitriert oder beim Trocknen und Kalzinieren durch Anwesenheit von Denitrierungsmitteln dafür gesorgt wird, daß Ruthenium sich nicht verflüchtigt.

So wird gemäß der DE-OS 26 15 669 mit insbesondere leicht überschüssigem Harnstoff (zur Vermeidung giftiger Stickoxide) versetzt und dann zur Trocknung erhitzt und kalziniert, und gemäß der DE-OS 26 09 299 werden die Denitrierung mit Ameisensäure, Trocknung und Kalzinierung gemeinsam im Sprühofen vorgenommen unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Zerstäubungsmittel und das mit Glasbildnersubstanzen vermischte Kalzinat aufgeschmolzen und verglast.

In beiden Fällen sind erhebliche Mengen Denitrierungsmittel notwendig sowie Vorsichtsmaßnahmen zur Steuerung von Schaumbildungen und heftigen Reaktionen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Abfallbeseitigungsverfahren für rutheniumhaltige, salpetersaure Spaltproduktlösungen vorzusehen, bei dem der Reduktionsmittelverbrauch vermindert ist, ohne daß Rutheniumverluste auftreten, und bei dem eine möglichst einfache und störungsfreie Verfahrensführung möglich ist.

Das zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mit einem Wischblattverdampfer bei einem Druck von höchstens 70 mbar unter Vermeidung von Krustenbildung bis zur möglichst weitgehenden Abtrennung der Salpetersäure auf Feststoffgehalte von zumindest 15% eingengt und der Einengungsrückstand unter Zusatz von Glasbildnern und von zum nitrosefreien Nitratabbau befähigten Ammoniakderivaten im Ofen unter Nitratzersetzung verglast bzw. keramikartig verfestigt wird. Vorteilhaftige Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 4 angegeben.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß Ruthenium beim Einengen von salpetersauren Spaltproduktlösungen mit einem Wischblattverdampfer im Vakuum bei Drucken unter 70 mbar (bei den entsprechend zugehörigen niedrigen Temperaturen) nicht verflüchtigt wird, selbst wenn sehr stark eingengt wird, so

daß die Aufkonzentration der Flüssigkeit auf diese Weise sehr weit getrieben und die enthaltene Salpetersäure weitgehend entfernt werden kann. Für die Zersetzung des restlichen Nitrats wird dann weniger Denitrierungsmittel benötigt.

Das nach weitgehender Abtrennung der Salpetersäure verbleibende Konzentrat reagiert weniger lebhaft mit dem Denitrierungsmittel und kann daher — vermischt mit dem für die Denitrierungsreaktion beim Aufheizen als Inertmaterial anzusehenden Glasbildner und mit noch verbliebenen Restmengen an Wasser — unmittelbar in den (Glas)schmelzofen eindosiert werden. Trotz der allgemein bekannten Gefährlichkeit von Harnstoff/Nitratgemischen kann durch die Anwesenheit des Restwassers und des wärmeaufnehmenden Glasbildners ein Außerkontrollgeraten der Reaktion vermieden werden.

Bei der Vakuum-Einengung findet sich weniger als 1 ppm Ruthenium im Säurekondensat, und die abgetrennte Salpetersäure kann relativ einfach rückgewonnen werden. Das nach der Vakuum-Einengung anfallende Konzentrat kann zwischengelagert werden; zweckmäßigerweise schließt sich jedoch die denitrierende Verfestigung, insbesondere Verglasung, unmittelbar an.

Zur Verfestigung wird das Konzentrat mit üblichen Glasbildnern und mit Ammoniakderivaten, wie etwa Calciumcyanamid oder speziell Harnstoff versetzt, die mit Nitrat unter Bildung von Stickstoff, Lachgas, Kohlenoxid usw. reagieren, während der Nitrogehalt des Abgases gering bleiben soll. Bei einer solchen Verglasung des Konzentrats unter Zusatz von Glasbildnern und ggf. Zwischentrocknung wird das Auftreten von nitrosen Gasen im Ofenabgas vermieden.

Gemäß der Erfindung wird eine wesentliche Vereinfachung der Aufbereitung von salpetersauren Spaltproduktlösungen erreicht, indem das sonst übliche Denitrieren, Konzentrieren, Trocknen und Schmelzen unter Rückhaltung nitrosen Gase durch die Schritte Vakuum-Einengen unter einfacher Rückgewinnung von Salpetersäure, ggf. Trocknen und Schmelzen unter Ammoniakderivat- insbesondere Harnstoffzusatz ersetzt wird.

Im einzelnen wird dabei insbesondere wie folgt verfahren:

#### 1) Vakuum-Einengung

Das Abtrennen der Salpetersäure aus der Spaltproduktlösung erfolgt vorzugsweise in einem Wischblattverdampfer, System-Sambay, bei etwa 27 mbar (entsprechend 35 bis 40°C Brüdentemperatur). Beim Einengen auf  $\frac{1}{10}$  des Ausgangsvolumens werden gut 40% der Gesamtnitratmenge als Salpetersäure ausgetrieben. Vorzugsweise wird der erhaltene Einengungsrest mit Wasser (etwa im Verhältnis 1 : 1) rückverdünnt und nochmals wie zuvor eingengt, wodurch sich die Salpetersäureabtrennung auf gut 70% steigern läßt. Im Säurekondensat (Dekontaminationsfaktor:  $10^3$ ) nachweisbar. Bis zu einem Feststoffgehalt von 25% fließt das Konzentrat störungsfrei und ohne Krustenbildung ab. Der Nitratgehalt liegt bei etwa 9 mol/l, wovon etwa  $\frac{1}{3}$  als schwerzersetztliches Nitrat vorliegt.

Das Konzentrat wird dann nach Zusatz von Harnstoff und den entsprechenden Glasbildnern direkt einem nachgeordneten Verfestigungsprozeß, insbesondere Trocken- und Glasschmelzprozeß zugeführt werden. In Anpassung an bewährte und praktizierte Technologien kann dabei eine Trocknung mittels eines Walzentrockners vorgesehen werden. Die Harnstoffzugabe kann vor dem Trocknen oder unmittelbar vor dem Schmelzen erfolgen. Auch eine Flüssigdosierung von Waste-Glasbildner-Harnstoff-Suspension in den Schmelzofen ist möglich.

Die abgetrennte Säure kann nach Aufkonzentrieren in der Auflöse-Prozeß zurückgegeben werden.

#### 2) Verglasen, speziell unter Harnstoffzusatz

Das gemäß (1) erhaltene Spaltproduktkonzentrat wird entsprechend der jeweiligen Rezeptur mit Glasbildnern vermischt sowie mit einer Harnstoffmenge, die je nach dem Gesamt-Nitratgehalt und dem Verhältnis von Nitrat zu freier Säure bei etwa 20 bis 300% des Nitratgehaltes liegt. Ausschlaggebend ist der Nitrogehalt des Schmelzabgases, der unter 3 Vol% NO liegen soll. Die so erhaltenen Mischungen lassen sich ohne Schwierigkeiten, z. B. auf einem Walzentrockner, entwässern und liefern ein weniger staubendes, mehr körniges Produkt, das in der Schmelzapparatur leicht und störungsfrei einer sauberen Glasmasse eingeschmolzen werden kann.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

#### Beispiel

12 l Spaltproduktlösung (mit rund 1,5 mol/l Nitrat und 1,6% Spaltproduktoxid) mit 17,9 mol Nitrat wurden bei 55 mbar und einer entsprechenden Brüdentemperatur von 44°C in einem Wischblattverdampfer eingengt unter Erzielung von 1,083 l Konzentrat (mit 9,35 mol/l Nitrat und 11,7% Spaltproduktoxid) sowie 10,4 l Destillat (mit einem Säuregehalt von 0,7 mol/l). Der Einengungsgrad (12 l : 1,083 l) lag bei 11.

Die Nitratbilanz errechnet sich wie folgt:

Die Ausgangslösung mit 17,9 mol Nitrat geht ein ein Konzentrat mit 10,1 mol Nitrat über entsprechend einer rund 44%igen Verminderung; im Destillat finden sich 7,28 mol Nitrat.

Das Konzentrat wurde mit Wasser (1 : 1) rückverdünnt und erneut unter den gleichen Bedingungen eingedampft und lieferte so 520 ml Konzentrat (mit 9,82 mol/l Nitrat und 24,6% Spaltproduktoxid) sowie 1460 ml Destillat (mit einem Säuregehalt von 2,6 mol/l) bei einem Einengungsgrad (insgesamt) von 23. Die Nitratbilanz dieser zweistufigen Behandlung ergibt:

Ausgangslösung	Konzentrat 2	Destillat 1 u. 2
17,9 mol Nitrat	5,1 mol Nitrat	7,28 + 3,80 mol = 11,1 mol Nitrat

5 d. h., eine Abnahme um 71,5% der Ausgangsnitratmenge.

10 100 g Spaltproduktkonzentrat (mit 9,36 mol/l Nitrat und 20% Spaltproduktoxid) wurden unter Wasserzusatz mit 38 g Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>), 30 g Borax, 11 g Boroxid und 15 g Calciumoxid vermengt und im Verhältnis Nitrat : Harnstoff = 3 : 1 mit 15 g Harnstoff versetzt. Das Gemisch wurde getrocknet und kontinuierlich in einen 1100°C heißen Schmelztiegel dosiert. Das aufgefangene Abgas enthielt 3 Vol% NO, 10% CO<sub>2</sub> und 10,8% CO sowie unbekannte Mengen N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O aus der Reaktion zwischen Nitrat und Harnstoff und war nahezu farblos. Das erschmolzene Glas war gelblich-grau, keramikartig und »homogen« (d. h. in sich einheitlich).

15 Die zum Teil schon weiter oben genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen eine Verminderung der Verfahrensstufen, eine weitergehende Rückgewinnung von Säure, geringere Anwendung von Reduktionsmitteln sowie eine Vereinfachung der Abgasbehandlung.

20 Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen kombinierten Verfahrens der Vakuum-Einengung und Verglasung unter nitrosetreiem Nitratabbau insbesondere unter Harnstoffzusatz wird in Form eines Fließbildes durch die Zeichnung veranschaulicht: Ein ggf. zweistufiger Vakuumverdampfer 1 wird mit der salpetersauren Spaltproduktlösung beschickt, die hier unter Gewinnung von Säurekondensat bei 3 (das zur Brennstoffauflösung zurückgeschickt werden kann) eingengt wird. Das Konzentrat wird in der Mischeinrichtung 4 mit Glasbildnern (Zugabe 5) und Nitrater-setzer, insbesondere Harnstoff (Zugabe 6) vermischt und gelangt entweder direkt oder nach Zwischentrocknung bei 7 in den Glasofen 8. Im Ofen 8 findet die Verglasung der Masse unter gleichzeitiger Nitrater-setzung statt. Das verglaste Material verläßt den Ofen bei 9, während die praktisch nitrosetreien Abgase bei 10 abgegeben werden.

25

hierzu 1 Blatt Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65