

⑱ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3243841 C2

⑳ Aktenzeichen: P 32 43 841.9-33
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 82
㉒ Offenlegungstag: 30. 5. 84
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 2. 86

⑤① Int. Cl. 4:
G21 F 9/06
C 02 F 1/62
A 62 D 3/00

DE 3243841 C2

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

⑦③ Patentinhaber:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

⑦② Erfinder:

Gompper, Klaus, Dr., 7500 Karlsruhe, DE

⑤⑥ im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS	21 25 915
DE-PS	19 35 273
US	37 25 293
US	31 58 577

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

DE 3243841 C2

32 43 841

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 Diäthyloxalat vermischt und die Mischung auf mindestens 80° C erwärmt wird.

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 Spalt nukliden 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:

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 31 58 577).

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.

Außerdem ist ein einstufiges Verfahren zur Umwandlung einer wäßrigen Lösung eines Kernbrennstoff-Metall-nitrates zu einem im wesentlichen wasserfreien Brennstoffmetalloxid, welches ohne Mahlen pelletisierbar ist, aus der US-PS 37 25 293 bekannt geworden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zu der genannten Lösung reduzierendes Material aus der Gruppe Hydrazin und wasserlösliche nitratreduzierende, hydroxylierte organische Verbindungen, welche nur aus Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen, hinzugefügt wird, die resultierende Lösung bei einer erhöhten Temperatur im Bereich zwischen 120 und 250° C unter Druck (zwischen 1,03 bar und 41,3 bar) gehalten wird, um einen Schlamm von im wesentlichen wasserfreiem Brennstoffmetalloxid zu erhalten und die Entfernung dieses Metalloxyds. Als reduzierendes Material wird u. a. Äthylalkohol verwendet, sowohl zur Reduktion der Spaltstoff-Ionen als auch zur Reduktion der Nitrationen. Die Reduktionsmaßnahmen werden durchgeführt, um Spaltstoffoxide zu erhalten, welche anschließend zu Kernbrennstofftablets weiterverarbeitet werden. Hieraus geht hervor, daß die zu behandelnden Lösungen sehr reine Lösungen sein müssen, ohne Fremdionengehalte, da sonst die Kernbrennstofftablets mit Verunreinigungen hergestellt werden würden. Zwar wird bei diesem Verfahren nach der US-Patentschrift auch Äthylalkohol verwendet, doch muß die Reduktionsreaktion in einem geschlossenen System unter bestimmten Drücken und bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Hierbei wird ein Autoklav nach dessen Beschickung mit dem wäßrigen Reaktionsgemisch zunächst auf einen Druck von 6,2 bar gebracht, bevor der Autoklav auf ungefähr 255° C erhitzt wird. Für eine gewisse Zeitdauer wird danach die Temperatur in einem Bereich von 252 bis 264° C gehalten. Hierbei steigt der Druck im Autoklaven bis auf 62 bis 80 bar an.

Die genannten Verfahren weisen folgende Nachteile auf:

Die Denitrierung mit Formaldehyd oder Ameisensäure:

Salpetersaure Lösungen 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.

Die gemeinsame Reduktion der Spaltstoffionen und Nitrationen nach der US-PS 37 25 293 besitzt den großen

32 43 841

Nachteil, daß sie in einem Autoklaven ausgeführt werden muß.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, den Säure- und Nitratgehalt von salpetersauren Abfall-Lösungen weitgehendst zu reduzieren, den Gesamtsalzgehalt der Abfall-Lösungen 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 Diäthyl-oxalat 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 Diäthyl-oxalats unter dem Einfluß der H⁺-Ionen zu Oxalsäure und Äthylalkohol 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 Äthylalkohol 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 Diäthyl-oxalat (Molverhältnis HNO₃/Diäthyl-oxalat = 2 zu 1) versetzt. Die anfänglich trübe Lösung (Diäthyl-oxalat mischt sich bei RT nicht mit der Abfall-Lösung) wurde beim Erwärmen zunächst klar. (Hydrolyse des Diäthyl-oxalats). Bei ca. 80° C fiel Ce-oxalat aus und Gasentwicklung setzte ein.

Die Reaktionslösung begann zu kochen und wurde weiter bis ca. 95–100° 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.

Zusammensetzung der verwendeten, simulierten Abfall-Lösungen:

Lösung 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

Lösung 2: wie Lösung 1

zusätzlich:

Na-Oxalat, Na-tartrat, Na-citrat, NaH ₂ PO 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) Lösung 1: Kühler: Liebig

Denitrierungsreagenz: Diäthyl-oxalat, im Molverhältnis HNO₃ zu Diäthyl-oxalat 2 : 1

Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

Zeit (min)	45	60	90	135	190	240	360	450	595
% der ursprünglich vorhandenen HNO ₃ zersetzt	26	39	46	62	74	84	91	93	94,5

b) Lösung 2: Kühler: Liebig

Denitrierungsreagenz: Diäthyl-oxalat, im Molverhältnis HNO₃ zu Diäthyl-oxalat 2 : 1

Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

32 43 841

Zeit (min)	45	60	90	120	180	240	360
% der ursprünglich vorhandenen HNO_3 zersetzt	37	58	70,5	80	86	93	98

c) Lösung 1: Kühler: Rückfluß

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

Ansatz: 200 ml simulierte Abfall-Lösung

Zeit (min)	90	180	240
% der ursprünglich vorhandenen HNO_3 zersetzt	75	95,5	95,5