



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 145 909

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11) 145 909 (44) 14.01.81 3 (51) C 01 G 55/00
C 01 G 57/00
B 01 D 11/04

21) WP C 01 G / 215 452 (22) 11.09.79

-
- 71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- 72) Gorski, Brunhilde, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Michael, Dr. Dipl.-Phys.; Hennrich, Marion, Dipl.-Chem., DD
- 73) siehe (72)
- 74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, 7050 Leipzig, Permoserstraße 15
-

- (54) Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus Kernbrennstoffwiederaufbereitungs-lösungen
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfall-lösungen der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennelemente, das die weitere Bearbeitung der Abfall-lösung nicht erschwert, beide Elemente in hoher Reinheit liefert und mit ausreichend strahlenresistenten Materialien arbeitet. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Technetium und Palladium gemeinsam mit einer Lösung von ternären Aminen in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und dann nacheinander aus dieser Lösung reextrahiert werden. Die Reextraktion des Palladiums erfolgt mit einer wäßrigen Thioharnstofflösung, die des Technetiums mit Lauge. Das Verfahren läßt sich ohne Schwierigkeiten in den Gesamtprozeß der Aufarbeitung solcher Abfall-lösungen einfügen.

215 452

-4-

Erfinder: Dr. Brunhilde Gorski
Dr. Michael Richter
Marion Hennrich

Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus
Kernbrennstoffwiederaufbereitungs-lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfall-lösungen, die bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffelementen, z. B. nach dem sog. Purex-Prozeß, anfallen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die salpetersaure (Säurekonzentration etwa 2 - 4 Mol/l) Abfall-lösung, die bei der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennstoffelemente nach dem Purex-Prozeß anfällt, enthält eine Reihe von Spaltprodukten, Transuranen und Korrosionsprodukten und besitzt eine hohe Radioaktivität. Von den Spaltprodukten kommt u. a. den Elementen Technetium und Palladium besondere Bedeutung zu, da beide unter Beachtung bestimmter Sicherheitsvorkehrungen fast wie inaktive Substanzen behandelt und deshalb bekannten und neuen Einsatzgebieten zugeführt werden können. Technetium liegt als Technetium-99 vor; ein reiner Betastrahler niedriger Energie (0,29 MeV) und langer Halbwertszeit ($2,1 \cdot 10^5$ Jahre). Palladium fällt im Spaltgemisch in Form stabiler Isotope mit den Massenzahlen 104, 105, 106, 108 und 110, sehr kurzlebiger instabiler Isotope, die nach einer entsprechenden Lagerzeit

vollkommen zerfallen sind, und des instabilen Isotops mit der Massenzahl 107, das eine Halbwertszeit von $7 \cdot 10^6$ Jahren hat, an.

Während für die Abtrennung von Palladium bisher keine technisch brauchbaren Verfahren bekannt sind, wurde für die Abtrennung des Technetiums der Einsatz von Aminen vorgeschlagen (Jaderna energie 20 (1974), 380).

Technetium liegt in der salpetersauren wäßrigen Abfalllösung als Pertechnetation vor und wird mit ternären Aminen extrahiert (Radiochem. Radioanal. Letters 22 (1975), 175). Als Lösungsmittel für die ternären Amine werden im allgemeinen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Gewinnung von Technetium und Palladium aus Kernbrennstoffwiederaufbereitungslösungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfalllösungen der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennelemente vorzuschlagen, das die weitere Bearbeitung der Abfalllösung (z. B. die Abtrennung der Transurane, die Abtrennung von Cäsium, die Endlagerung) nicht erschwert, die beiden Elemente mit hoher Reinheit liefert und mit Materialien auskommt, die leicht zugänglich sind und eine ausreichende Strahlenresistenz besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfalllösungen der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennelemente besteht darin, daß Technetium und Palladium gemeinsam mit einer Lösung von ternären Aminen mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{10} in einem organischen Lösungsmittel aus der wäßrigen Abfalllösung extrahiert und anschließend zunächst das Palladium mit einer wäßri-

gen Lösung von Thioharnstoff und dann das Technetium mit einer Lauge reextrahiert werden.

Palladium wird ähnlich wie Technetium durch ternäre Amine mit einem für technische Trennprozesse ausreichenden Trennfaktor extrahiert. Das Extraktionsvermögen bleibt auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Technetium erhalten. Es ist deshalb möglich, unter bestimmten Voraussetzungen Technetium und Palladium gemeinsam durch eine Extraktion mit ternären Aminen abzutrennen. Die eingesetzten Amine sollten vorzugsweise eine Kettenlänge von C_6 bis C_{10} haben (Tri-n-octylamin, Trinonylamin, quaternäre Ammoniumbasen). Wegen ihrer hohen Viskosität eignen sich die Amine allerdings erst nach Verdünnen mit einem Lösungsmittel (aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe) für die Extraktion. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff, der ein günstiges hydrodynamisches Verhalten in Extraktoren zeigt, die Brandgefahr herabsetzt und die für eine gute Extraktion von Technetium und Palladium erforderliche Aminmenge (bis zu einer Konzentration von etwa 0,5 Mol/l) ohne zusätzliche Lösungsvermittler löst. Die Verteilungskoeffizienten sind mit Tetrachlorkohlenstoff etwa die gleichen wie mit aliphatischen Verdünnungsmitteln.

Wichtig für eine optimale Verfahrensführung ist die Trennung der beiden Elemente. Palladium ist in der organischen Phase sehr fest gebunden und läßt sich nicht ohne weiteres mit Säuren oder Laugen reextrahieren. Erfindungsgemäß wird deshalb die Reextraktion des Palladiums mit einer wäßrigen Lösung von Thioharnstoff vorgeschlagen, wobei Konzentrationen von 0,1 Mol/l bereits ausreichen. Mehr als 99 % des Palladiums in der organischen Phase werden bereits im ersten Schritt reextrahiert, während das Technetium vollständig in der organischen Phase verbleibt. Die palladiumfreie organische Phase wird anschließend mit einer Lauge ($NaOH$, NH_4OH) behandelt. Hierbei wird das Technetium mit hoher Effektivität abgetrennt.

Das Verfahren für die Gewinnung von Technetium und Palladium

kann nach etwa folgendem Schema erfolgen: Zuerst erfolgt die gemeinsame Extraktion von Technetium und Palladium (am besten in einem mehrstufigen Extraktor), wobei die organische Phase aus einer 0,5M-Lösung von ternären Aminen mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{10} (z. B. Tri-n-octylamin) in Tetrachlorkohlenstoff besteht. Die organische Phase wird gewaschen, z. B. mit 3M Salpetersäure, wodurch die Selektivität des Trennprozesses erhöht wird (Trennfaktoren $10^5 \dots 10^6$). Der Durchsatz an Waschlösung sollte nicht zu hoch sein, z. B. nicht höher als etwa 20 % des Gesamtdurchsatzes an eingesetzter Abfalllösung, um das Gesamtabfallvolumen nicht zu stark zu vergrößern. Die wäßrige Phase kann nach der Abtrennung von Technetium und Palladium weiteren Trenn- und/oder Verarbeitungsstufen zugeführt werden. Aus der organischen Phase wird das Palladium mit einer 0,1M wäßrigen Thioharnstofflösung selektiv gewonnen, wobei gleichzeitig eine wesentliche Verringerung der Säurekonzentration des Amins erreicht wird, was sich günstig auf die nachfolgende Technetium-Reextraktion auswirkt, die mit niedrigen Laugenkonzentrationen (etwa 1M/l) erfolgen kann. Die organische Phase kann im Anschluß an die Technetiumabtrennung wieder in den Extraktionsprozeß zurückgeführt werden.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es sich komplikationslos in den Gesamtprozeß der Aufarbeitung der genannten Abfalllösungen einfügen läßt. So kann es als erste Verarbeitungsstufe bei der Aufarbeitung der Abfalllösung durchgeführt werden, wobei es vorteilhaft ist, wenn die Abfalllösung etwa 5 Jahre gelagert worden ist. Es ist möglich, vor dem Extraktionsprozeß eine Konzentrierung der Abfalllösung vorzunehmen oder/und die Säurekonzentration zu erniedrigen. Ebenso ist es möglich, durch vorgeschaltete Prozesse, z. B. Ionenaustausch, bestimmte Spaltprodukte, z. B. Cäsium, abzutrennen, wenn dabei die Lösung nicht wesentlich verändert wird. Anschließend an die Technetium-Palladium-Abtrennung kann die Abtrennung der Transurane (z. B. mittels Extraktion mit Tributylphosphat) sowie weitere Verfahren der Abfallbehandlung erfolgen. Eine Einordnung der Technetium-Palladium-Abtrennung nach der extraktiven Abtrennung der

Transurane ist nicht sinnvoll, weil bei letzterem Prozeß Technetium und Palladium teilweise mitextrahiert werden. Der Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel für die ternären Amine läßt außerdem erwarten, daß beim Übergang von einer Tributylphosphat-Extraktionsstufe zur Aminextraktion und umgekehrt kaum Störungen auftreten werden.

Ausführungsbeispiel

1. Als Abfalllösung wird eine Modelllösung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

Tc	3	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Zr	1,1	$\cdot 10^{-2}$	Mol/l
Pd	3,5	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Mo	9,6	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l
Rh	8	$\cdot 10^{-4}$	Mol/l	U	2	$\cdot 10^{-4}$	Mol/l
Ce	2,4	$\cdot 10^{-2}$	Mol/l	Fe	5	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l
La	2,8	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Cr	1,2	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l
Cs	4,9	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Ni	4	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l
Rb	1,2	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Al		10^{-4}	Mol/l
Sr	2,8	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	Na	3	$\cdot 10^{-2}$	Mol/l
Ba	4,1	$\cdot 10^{-3}$	Mol/l	HNO ₃	3,2		Mol/l

Die Modelllösung wird einer zweistufigen Extraktion mit einer 0,5M-Tri-n-octylaminlösung in Tetrachlorkohlenstoff unterworfen. Bei einem Volumenverhältnis der wäßrigen Phase zur organischen Phase von 1:1 werden folgende Ergebnisse erzielt:

	1. Stufe	2. Stufe
organische Phase	95 % Tc 78 % Pd	4,9 % Tc 13,5 % Pd
wäßrige Phase	5 % Tc 22 % Pd	0,1 % Tc 8,5 % Pd
HNO ₃ -Konzentration	2,4 Mol/l	1,9 Mol/l

Andere Spaltprodukte werden praktisch nicht extrahiert.

Die Einstellung des Gleichgewichts von Technetium und

Palladium erfolgt so schnell, daß der Einsatz technischer Extraktoren möglich ist.

Die vereinigten organischen Phasen aus der ersten und zweiten Extraktionsstufe werden mit 3M HNO_3 zweimal gewaschen und anschließend mit einer 0,5M-Tri-n-octylaminlösung in CCl_4 behandelt. Mehr als 99,5 % des in der organischen Phase enthaltenen Palladiums gehen dabei in die wäßrige Phase über, während Technetium in der organischen Phase verbleibt. Auch die Reextraktion des Technetiums mit 1M NaOH erfolgt mit hoher Effektivität schon in der ersten Stufe:

	0,1M Thioharnstoff	1M NaOH
wäßrige Phase	> 99,9 % Pd ca. 0,05 % Tc	Pd nicht nachweisbar > 99,5 % Tc
organische Phase	< 0,01 % Pd ca. 99,95 % Tc	Pd nicht nachweisbar < 0,5 % Tc

2. Für eine teilweise neutralisierte Modellösung mit dem 10fachen der oben angegebenen Konzentrationen ist unter sonst gleichen Bedingungen ein Anstieg der Effektivität zu verzeichnen, da die Verteilungskoeffizienten für Technetium und Palladium zunehmen, während die der anderen Spaltprodukte annähernd konstant bleiben. Bei einer Säurekonzentration von 1 Mol/l können in einer Extraktionsstufe 96 % Technetium und 87 % Palladium abgetrennt werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennelemente, dadurch gekennzeichnet, daß Technetium und Palladium gleichzeitig mit ternären Aminen in einem organischen Lösungsmittel extrahiert und anschließend zuerst das Palladium mit einer wäßrigen Thioharnstofflösung und dann das Technetium mit einer wäßrigen Lauge aus der organischen Phase reextrahiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als ternäre Amine Amine mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{10} verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amine Tri-n-octylamin, Trinonylamin oder quaternäre Ammoniumbasen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Amine Tetrachlorkohlenstoff benutzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Extraktion von Technetium und Palladium eine 0,5M-Tri-n-octylaminlösung in Tetrachlorkohlenstoff benutzt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Thioharnstoffs in der wäßrigen Lösung 0,1M ist.
7. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reextraktion des Technetiums mit 1M NaOH oder 1M NH_4OH erfolgt.