



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 774

Int.Cl.³

3(51) C 01 G 55/00

C 01 G 57/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 01 G/ 223 476

(22) 25.08.80

(44) 09.12.81

71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, LEIPZIG, DD

72) GORSKI, BRUNHILDE, DR. RER. NAT. DIPL. -CHEM.; DD;

73) siehe (72)

74) ADW DER DDR, ZENTRALINSTITUT FUER ISOTOPEN- UND STRAHLENFORSCHUNG, 7050 LEIPZIG,
PERMOSERSTR. 15

**54) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON PALLADIUM UND TECHNETIUM AUS LOESUNGEN DER
KERNBRENNSTOFFWIEDERAUFBEREITUNG**

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und damit Gewinnung von Palladium und Technetium aus salpetersauren Abfallloesungen der Wiederaufbereitung abgebrannten Kernbrennstoffs und loest die Aufgabe, diese Abtrennung unmittelbar in den Purexprozess und den Prozess zur Gewinnung der Transplutoniumelemente einzuordnen. Das Verfahren besteht darin, dass die Abfallloesung eingeeengt und teilweise neutralisiert wird (Saeurekonzentration 1-2 Mol/l) und Technetium und Palladium mit einer neutralen phosphororganischen Verbindung (Tributylphosphat, Trioctylphosphinoxid) in einem organischen Loesungsmittel (Hexan, Parex-Paraffin, Tetra) extrahiert werden. Teilweise mitextrahierte Spaltprodukte lassen sich leicht mit verduennter Salpetersaeure auswaschen. Tc und Pd koennen aus der organischen Phase gemeinsam mit konzentrierter Salpetersaeure oder auch getrennt - Pd mit waessriger Thioharnstoffloesung und Tc mit konzentrierter Salpetersaeure - reextrahiert werden.

Erfinder: Dr. Brunhilde Gorski

Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Technetium aus
Lösungen der Kernbrennstoffwiederaufbereitung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Palladium und Technetium aus Lösungen der Kernbrennstoffwiederaufbereitung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Uranspaltung im Kernreaktor werden mit relativ hohen Spaltausbeuten Technetium und Palladium gebildet (E. J. Wheelwright u. a., BNWL-1831 (1974); B. Gorski, G. Pfrepper, W. Heyne, D. Nebel; Isotopenpraxis 14 (1978), 137), so daß die Kernbrennstoffwiederaufbereitungslösungen eine wichtige Rolle als Quelle für die Gewinnung dieser zwei Elemente spielen können. Technetium und Palladium liegen in den genannten hochaktiven Lösungen gemeinsam mit Rhodium, Ruthenium und einer Vielzahl anderer Spaltprodukte sowie Transplutonium-elementen vor.

Es gibt bereits einige Vorschläge, Technetium bzw. Palladium aus Spaltproduktlösungen zu gewinnen. Dazu gehören für Palladium die Sorption an Anionenaustauschern (J. V. Panesko, ARH-1279 (1969)) oder Aktivkohle (US-PS 3 848 048), die Verteilungschromatographie mit Tricaprylmonomethylammoniumchlorid (C. A. Coloni, ARH-1346 (1969)) und die elektrolytische Abtrennung von Technetium, Palladium, Rhodium und Ruthenium

(US-PS 3 891 741). Diese Verfahren sind diskontinuierlich und erfordern z. T. eine komplizierte Vorbehandlung der Lösung. Als Extraktionsverfahren, das auch aus salpetersaurer Lösung durchgeführt werden kann, wurde die Abtrennung von Technetium mit Aminen vorgeschlagen (SU 483 449).

Um eine günstige Technologie der weiteren Behandlung der hochaktiven Abfallösungen bei der Wiederaufbereitung von abgebrannten Kernbrennelementen, die sich direkt an den Purexprozeß anschließen kann, zu gewährleisten, wurde vorgeschlagen, die Abtrennung der Aktiniden Elemente Ameritium und Curium sowie der Seltenen Erden mittels Extraktion mit Tri-n-butylphosphat vorzunehmen (US-PS 3 079 225). Dazu sind jedoch hohe Salzkonzentrationen und verminderte Säurekonzentration erforderlich, wobei nicht berücksichtigt wird, daß unter solchen Bedingungen auch Technetium und Palladium extrahiert werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Abtrennung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfallösungen der Kernbrennstoffwiederaufbereitung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufbereitung von Kernbrennelementen anzugeben, das sich unmittelbar in den Purexprozeß und den Prozeß zur Gewinnung der Transplutoniumelemente einordnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufbereitung von abgebrannten Kernbrennstoffen besteht darin, daß die Abfallösung des Purexprozesses teilweise neutralisiert wird, so daß die Säurekonzentration 2 Mol/l nicht übersteigt und 1 Mol/l nicht unterschreitet, und anschließend Technetium und Palladium mit einer neutralen phosphororgani-

schen Verbindung, vor allem mit Tri-n-butylphosphat oder Tri-
ötylphosphinoxid in einem organischen Lösungsmittel extra-
hiert werden. Teilweise mitgerissene Spaltprodukte wie Zir-
konium, Niobium, Lanthan, Cerium können durch Waschen der
organischen Phase mit verdünnter Salpetersäure abgetrennt
werden. Als Verdünner werden leichte Lösungsmittel wie Hexan
oder Parex-Paraffin (ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem
Siedebereich von 185 bis 225 °C und einer Dichte von 0,745
bei 20 °C) oder auch schwere Lösungsmittel wie Tetrachlor-
kohlenstoff eingesetzt.

Die neutralen phosphororganischen Verbindungen stellen die in
der Kerntechnik am häufigsten genutzten Extraktionsmittel dar.
Sie bilden bei der Extraktion mit Metallsalzen stöchiometri-
sche Komplexverbindungen. Die Extraktionsisothermen für
Technetium und Palladium zeigen, daß die Verteilungskoeffi-
zienten über einen weiten Bereich der Metallionenkonzentra-
tion nahezu konstant bleiben; auch bei Konzentrationen des
Technetiums und Palladiums in hochaktiven konzentrierten Ab-
falllösungen von 2,5 g/l bzw. 3,2 g/l tritt z. B. noch keine
Sättigung des Tributylphosphats ein.

Die technologisch günstigste Variante ist die Extraktion mit
Tri-n-butylphosphat (TBP), da es bereits im Purexprozeß ver-
wendet wird und auch bei der Abtrennung der Transplutonium-
elemente bzw. der Seltenen Erden eingesetzt werden kann. Die
Extraktion mit Tributylphosphat ist als Trennverfahren er-
probt. Die hohe Säurebeständigkeit und ausreichende Strahlen-
resistenz des Extraktionsmittels einerseits und die mögliche
kontinuierliche Betriebsweise des Extraktionsprozesses ander-
erseits sind besondere Vorteile beim Arbeiten unter heißen
Bedingungen.

Für den Gesamtzyklus der Behandlung der Abfalllösung ist es
günstig, wenn die Lösung vor der teilweisen Neutralisation
eingeeengt wird, und zwar um den Faktor 5 - 15. Dadurch steigt
zwar die Nitratkonzentration an und damit die Gefahr, daß

außer Technetium und Palladium auch andere Spaltprodukte aufgrund des Aussalzeffektes extrahiert werden, doch läßt sich zwischen Nitrat- und Säurekonzentration ein günstiger Bereich für die Abtrennung von Technetium und Palladium finden.

Das Einengen der Abfalllösung des Purexprozesses wird so weit durchgeführt, daß die Konzentration des Palladiums bei $2 - 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und die des Technetiums bei $1,5 - 3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l liegt. Die Nitratkonzentration beträgt dann etwa $2 - 5,5$ Mol/l, wovon etwa 1 Mol/l extrahierbare Nitrate darstellen. Die großen Konzentrationen an nichtextrahierbarem Nitrat beeinflussen die Technetiumextraktion praktisch nicht, während die Verteilungskoeffizienten des Palladiums aufgrund eines Aussalzeffektes erhöht werden. Die verwendeten Lösungsmittel haben praktisch keinen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können verschiedene Parameter variiert werden, die die Effektivität der Abtrennung oder die Reinheit des abgetrennten Technetium-Palladium-Produktes beeinflussen. Das trifft auf das Einengen, d. h. die Aufkonzentrierung der Abfalllösung, die Säurekonzentration, den Nitratgehalt, die Konzentration des Extraktionsmittels zu. Wird z. B. die Purexlösung nur um den Faktor 5 - 8 eingengt und auf 1 - 0,7 Mol/l Salpetersäure neutralisiert, so erhöhen sich die Trennfaktoren. Oder wird beim Einengen der Purexlösung die Salpetersäure ausgetrieben, so erhält man Lösungen mit wesentlich geringerem Nitratgehalt, aus denen Technetium und Palladium wesentlich reiner extrahiert werden. In Abhängigkeit von den konkreten Forderungen (hohe Reinheit der abgetrennten Elemente Technetium und Palladium, hohe Trennleistungen) kann jeweils die dafür günstigste Kombination der Parameter eingestellt werden. Das gilt auch für die Zahl der Extraktionsstufen. Sollen Technetium und Palladium möglichst vollständig abgetrennt werden, ist in der Regel die Extraktion in mehreren Stufen notwendig.

Technetium und Palladium lassen sich aus der organischen Phase gemeinsam mit Hilfe konzentrierter Salpetersäure oder auch getrennt - nämlich zunächst Palladium mittels einer Thioharnstofflösung und anschließend Technetium mittels konzentrierter Salpetersäure - reextrahieren. Die eingeeengte und teilweise neutralisierte Lösung, aus der Technetium und Palladium extrahiert wurden, kann der Abtrennung der Aktiniden und Seltenen Erden zugeführt werden (weitere Neutralisation bis 0,5 - 0,7 Mol/l Salpetersäure, Zugabe zusätzlicher Aussalzer, Extraktion ebenfalls mit Tributylphosphat).

Ausführungsbeispiel

1. Als Abfalllösung dient eine Modelllösung folgender Zusammensetzung:

	Mol/l		Mol/l
Technetium	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Zirkonium	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Palladium	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Molybdän	$9,6 \cdot 10^{-3}$
Rhodium	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Uranium	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Cerium	$2,4 \cdot 10^{-2}$	Eisen	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Lanthan	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Chrom	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Cäsium	$4,9 \cdot 10^{-3}$	Nickel	$4 \cdot 10^{-4}$
Rubidium	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Aluminium	$1 \cdot 10^{-4}$
Strontium	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Natrium	$3 \cdot 10^{-2}$
Barium	$4,1 \cdot 10^{-3}$	Salpetersäure	3,1

Diese Lösung wird durch Erhitzen eingeeengt (etwa um den Faktor 10), filtriert und mit Natronlauge soweit neutralisiert, daß ihre Salpetersäurekonzentration noch 1,98, 1,45 bzw. 1,01 Mol/l beträgt. Die Konzentration an Nitrat wurde zu 5,1, 5,3 bzw. 5,5 Mol/l ermittelt. Mit einer 50%igen Lösung von Tri-n-butylphosphat in Parex-Paraffin wird extrahiert, wobei ein Volumenverhältnis wäßriger Phase zu organischer Phase von 1:1 eingehalten wird. Das Extraktionsgleichgewicht stellt sich innerhalb weniger Minuten ein. Unter diesen Bedingungen werden folgende Werte für die Verteilungskoeffizienten D für Technetium und Palladium sowie

eine Summe ausgewählter Spaltprodukte (D_S) gefunden:

C_{HNO_3} (Mol/l)	C_{NO_3} (Mol/l)	D_{Tc}	D_{Pd}	D_S
1,98	5,1	1,10	0,58	0,2
1,45	5,3	1,17	2,98	0,3
1,01	5,5	1,52	3,92	0,4

Gammastrukturmessung kann nachgewiesen werden, daß es sich bei den teilweise mitextrahierten Spaltprodukten um Cerium, Zirkonium, Niobium und Ruthenium (das sich trägerfrei als Ruthenium-106 in der Modellösung befindet) handelt. Nach Waschen der organischen Phase mit verdünnter Salpetersäure sind diese Spaltprodukte nicht mehr nachweisbar.

Technetium und Palladium werden dann mit 10N Salpetersäure gemeinsam reextrahiert.

2. Drei Proben einer Modellösung, die sich von der im ersten Beispiel eingesetzten nur durch einen geringeren Natriumnitratgehalt unterscheidet, werden ebenfalls so behandelt wie oben beschrieben. Als Lösungsmittel wird Hexan verwendet. In einer Extraktionsstufe können 64 % des Technetiums und 59 % des Palladiums abgetrennt werden. Es werden folgende Werte für die Verteilungskoeffizienten D und Trennfaktoren d (als Verhältnis von D_{Tc} zu D_S) erhalten:

C_{HNO_3} (Mol/l)	C_{NO_3} (Mol/l)	D_{Tc}	D_{Pd}	d_{Sr}	d_{Zr}	d_{MO}	d_{Rh}	d_{Cs}	d_{La}	d_{Ce}
1,95	0,75	1,2	0,5	120	30	60	1200	1200	60	60
1,00	1,25	1,7	1,4	85	42	57	1700	170	34	34
0,55	1,77	1,3	2,1	130	130	26	1300	1300	13	14

Auch in diesem Falle lassen sich die Verunreinigungen quantitativ mit verdünnter Salpetersäure aus der Hexanphase auswaschen.

3. Drei Proben, der im ersten Beispiel beschriebenen Modell-
lösung werden so behandelt wie dort beschrieben. Die Ex-
traktion erfolgt jedoch mit einer 0,2M Lösung von Tri-
octylphosphinoxid in Parex-Paraffin, wobei sich das
Gleichgewicht innerhalb von zwei Minuten einstellt. In
einer Stufe können 50 - 57 % des Technetiums und 59 -
66 % des Palladiums abgetrennt werden. Die Ergebnisse
zeigen bei sonst gleichen Bedingungen deutlich höhere
Trennfaktoren d sowohl für Technetium als auch für Palla-
dium von den Spaltprodukten:

C_{HNO_3} (Mol/l)	$C_{NO_3^-}$ (Mol/l)	D_{Tc}	D_{Pd}	$d = D_{Tc}/D_S$	$d = D_{Tc}/D_{Ru}$
1,98	5,1	1,0	1,4	250	250
1,45	5,3	1,1	1,8	37	55
1,01	5,5	1,3	2,0	32	130

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Technetium und Palladium aus salpetersauren Abfallösungen der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfallösung teilweise neutralisiert wird, so daß die Säurekonzentration ca. 2 Mol/l nicht übersteigt und ca. 1 Mol/l nicht unterschreitet, und anschließend Technetium und Palladium mit einer neutralen phosphororganischen Verbindung in einem organischen Lösungsmittel extrahiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als phosphororganische Verbindungen Tri-n-butylphosphat oder Trioctylphosphinoxid verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Hexan, Parex-Paraffin oder Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase nach der Extraktion mit verdünnter Salpetersäure gewaschen wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Technetium und Palladium gemeinsam mit konzentrierter Salpetersäure aus der organischen Phase reextrahiert werden.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Palladium mit einer wäßrigen Thioharnstofflösung und anschließend Technetium mit konzentrierter Salpetersäure reextrahiert werden.
7. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Extraktion die Salpetersäure aus der Purexlösung ausgetrieben wird.

8. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfalllösung vor der teilweisen Neutralisation um den Faktor 5 - 15 eingeengt wird.