



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>: C 01 G 43/00  
C 01 G 56/00  
C 25 B 1/00  
G 21 C 19/46

⑫ PATENTSCHRIFT A5



⑪

615 649

⑰ Gesuchsnummer: 11650/75

⑳ Anmeldungsdatum: 05.09.1975

㉓ Priorität(en): 18.10.1974 DE 2449590

㉔ Patent erteilt: 15.02.1980

④ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1980

㉗ Inhaber:  
Kernforschungszentrum Karlsruhe Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung, Karlsruhe (DE)

㉘ Erfinder:  
Helmut Schmieder, Karlsruhe (DE)  
Hubert Goldacker, Karlsruhe (DE)  
Helmut Hausberger, Bad Schönborn (DE)

㉙ Vertreter:  
Max Kieser, Zürich

⑤ Verfahren zur Reinigung von in niedrigen Oxidationszuständen befindlichen Aktiniden.

⑤ Es wird ein Aktinid aus der Gruppe Uran-IV, Neptunium-IV und Plutonium-III von Spaltprodukten gereinigt. Es wird von einer salpetersauren, die Aktiniden, Hydrazinnitrat oder Hydroxylammoniumnitrat sowie die Spaltprodukte enthaltenden Lösung ausgegangen. Im Falle von Pu (III) wird eine Elektrolysespannung unterhalb der, bei welcher Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt, angelegt. Im Falle von U (IV) und/oder Np (IV) wird eine Elektrolysespannung in der Nähe der Spannung, bei welcher Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt, oder darüber angelegt. In einem zweiten Verfahrensschritt wird das im ersten Schritt durch anodische Oxidation selektiv gebildete Pu (IV) mit einem organischen Extraktionsmittel aus der wässrigen Lösung in die organische Phase übergeführt, die organische Phase abgetrennt und der Plutonium-Gewinnung zugeführt. Das im ersten Schritt durch anodische Oxidation gebildete U (VI) und/oder Np (VI) wird mit einem organischen Extraktionsmittel aus der wässrigen in die organische Phase überführt, letztere abgetrennt und der Uran- bzw. Neptunium-Gewinnung zugeführt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reinigung von in niedrigen Oxidationszuständen befindlichen Aktiniden aus der Gruppe Uran (IV), Neptunium (IV) und Plutonium (III) von Spaltprodukten, wobei die Aktiniden aus wässrigen Lösungen extrahiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Verfahrensschritt eine salpetersaure, die Aktiniden, Hydrazinnitrat oder Hydroxylammoniumnitrat sowie Spaltprodukte enthaltende wässrige Lösung zunächst im Falle von Pu (III) einer Elektrolysespannung unterhalb der, bei welcher Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt, ausgesetzt wird, im Falle von U (IV) und/oder Np (IV) einer Elektrolysespannung in der Nähe der Spannung, bei welcher Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt, oder darüber ausgesetzt wird, und in einem zweiten Verfahrensschritt das im ersten Schritt durch anodische Oxidation selektiv gebildete Pu (IV) mit einem organischen Extraktionsmittel aus der wässrigen Lösung in die organische Phase überführt, die organische Phase abgetrennt und der Plutonium-Gewinnung zugeführt wird bzw. das im ersten Schritt durch anodische Oxidation gebildete U (VI) und/oder Np (VI) mit einem organischen Extraktionsmittel aus der wässrigen in die organische Phase überführt, letztere abgetrennt und der Uran- bzw. Neptunium-Gewinnung zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Verfahrensschritt im Falle von Pu (III) bei einer Dichte des Elektrolysestromes an der Anode gearbeitet wird, die unterhalb der Dichte liegt, bei der Sauerstoffentwicklung auftritt, und im Falle einer anodischen Oxidation des Urans und/oder Neptuniums die Stromdichte über diejenige, bei der Sauerstoff gebildet wird, angehoben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Anodenmaterial Platin oder platinisierte Metalle mit Passivierungseigenschaften und als Kathodenmaterial Titan verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation in einer oder mehreren, hintereinandergeschalteten diaphragmenlosen Elektrolysezellen durchgeführt wird, die den Extraktionsvorrichtungen jeweils vorangeschlossen sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation in einer oder mehreren hintereinandergeschalteten, mit Diaphragmen versehenen Elektrolysezellen durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation und die Extraktion der Aktiniden in von wässriger Lösung und organischem Extraktionsmittel kontinuierlich im Gegenstrom durchströmten Extraktionsvorrichtungen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mit der anodischen Oxidation der Aktiniden eine Zerstörung von Hydrazinnitrat und Hydroxylammoniumnitrat in der wässrigen Lösung erzwungen wird.

deren Enden die Wertstoffe, wie z. B. Uran oder Plutonium, in wässriger Lösung vorliegen. Der Kern des Purex-Prozesses besteht beispielsweise nach der Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffes in Salpetersäure aus einem für Uran und Plutonium gemeinsamen Extraktions-Zyklus, welcher der Uran-Plutonium-Trennung und gleichzeitig einer groben Abtrennung der Spaltprodukte dient, und aus je einem weiteren Extraktions-Zyklus für Uran und Plutonium zu deren weiteren Reinigung. Zwei Extraktions-Zyklen mit beispielsweise Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel reichen jedoch sowohl für das Uran als auch für das Plutonium nicht aus, um die hohen Reinheitsanforderungen, besonders gegenüber den Spaltprodukten Zirkonium, Niob und Ruthenium zu erfüllen. Weiter sind bei nur jeweils zwei Zyklen auch der Prozessdurchführung sehr enge Schranken gesetzt, insbesondere in bezug auf die Extraktionsbedingungen oder auf die apparative Ausstattung. Aus diesem Grunde wird vor der Feinreinigung der Aktiniden jeweils ein zusätzlicher Extraktions-Zyklus zur Reinigung (sowohl für Uran als auch für Plutonium der 20 30 Reinigungszyklus) eingeschaltet.

Es wurde auch vorgeschlagen, anstelle der beiden getrennten 3. Zyklen (jeweils für U und Pu) einen dem gemeinsamen Trennungs-Zyklus voranzuschaltenden Kodekontaminationszyklus zu verwenden, der den Vorteil eines geringen Apparatenaufwandes mit sich bringen würde. Ferner wurde diskutiert, ob in den 3. Zyklen anstelle eines Extraktionsverfahrens ein Anionenaustauschverfahren bzw. ein Sorptionsverfahren eingesetzt werden soll.

Im Extraktions-Zyklus, der der Uran-Plutonium-Trennung dient, wird die salpetersaure, die Aktiniden und Spaltprodukte enthaltende Lösung aus der Brennstoffauflösung zunächst nach einem Extraktionsverfahren behandelt, bei welchem Uran und Plutonium in das organische Extraktionsmittel überführt werden und der Grossteil der Spaltprodukte in der wässrigen Lösung verbleibt. Die organische Phase wird abgetrennt, gewaschen (scrub) und einer für Plutonium selektiven Rückextraktions-Behandlung unterzogen, bei welcher Uran in der organischen Phase verbleibt und Plutonium, beispielsweise durch elektrolytische Reduktion in den dreiwertigen Zustand versetzt, mit Hilfe einer wässrigen Hydrazinnitrat- oder Hydroxylammoniumnitrat-Lösung aus der organischen Phase in die wässrige Phase rückextrahiert, auf diese Weise vom Uran getrennt wird und anschliessend die wässrige Phase mit Extraktionsmittel-Lösung gewaschen wird. Das Uran wird mit verdünnter Salpetersäure aus der organischen in die wässrige Phase rückextrahiert.

Je nachdem, ob vor den U-Pu-Extraktions- und Trennungszyklus ein Kodekontaminationszyklus vorgeschaltet wird oder nicht, durchläuft das Plutonium bei dem derzeit üblichen Wiederaufarbeitungsprozess einen Extraktionszyklus zur weiteren Reinigung von Spaltprodukten und von Uran bzw. zwei Zyklen.

Nach einer Alkan-Wäsche der Plutonium enthaltenden wässrigen Phase setzt das bisher bekannte Verfahren zur Reinigung von in 3wertigem Zustand befindlichem Plutonium innerhalb des dem U-Pu-Extraktions- und Trennzyklus nachfolgenden Pu-Reinigungszyklus ein. Das Pu (III) wird zu Pu (IV) oxidiert und nach Zugabe von TBP aus der wässrigen Phase in die organische Phase extrahiert. Hierbei bleibt wieder ein beachtlicher Teil der noch mitgeschleppten Spaltprodukte, insbesondere Zirkonium und Ruthenium, in der wässrigen Phase. Anschliessend wird nach Abtrennen und Waschen der organischen Phase das Plutonium mittels elektrolytischer Reduktion zu Pu (III) reduziert und mit einer Hydrazinnitrat-Lösung oder Hydroxylammoniumnitrat-Lösung in die wässrige Phase rückextrahiert. Für den Fall, dass dem U-Pu-Trennzyklus kein Kodekontaminationszyklus vorgeschaltet ist, wird dieses Verfahren mit den gleichen Verfahrens-

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von in niedrigen Oxidationszuständen befindlichen Aktiniden nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Ein Verfahren zur Reinigung von in 3wertigem Zustand befindlichem Plutonium wird beispielsweise in Wiederaufarbeitungsprozessen von abgebrannten Kernbrenn- und/oder Brutstoffen nach dem PUREX-Typ verwendet. Der besseren Übersichtlichkeit der vielfältigen und zum Teil komplizierten Arbeitsgänge eines solchen Prozesses wegen werden jeweils einige Arbeitsgänge zu sogenannten Zyklen zusammengefasst, an

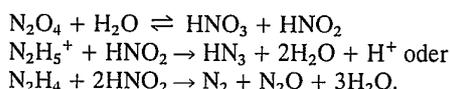
schritten in einem weiteren Pu-Reinigungszyklus noch einmal wiederholt.

Die Nachteile der bisher bekannten Verfahrensweise sind, dass der Wertstoff Neptunium in den Zyklen, insbesondere im U-Pu-Trennzyklus, aber auch in den Reinigungszyklen, praktisch vollständig mit den Spaltprodukten in die wässrigen Abfall-Lösungen geht,

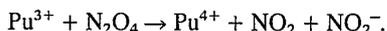
die Anlagen zu aufwendig in bezug auf Raumbedarf und Kosten sind und

der Verfahrensschritt der Oxidation des Pu (III) zu Pu (IV) im Plutonium-Reinigungsverfahren weitere Nachteile mit sich bringt.

Die bisher übliche Oxidation des Plutoniums erfolgt durch Zusatz von Natriumnitrit oder durch Einleiten von Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) bzw. Distickstofftetroxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Das von der elektrolytischen Reduktion her noch in der wässrigen, Pu (III) enthaltenden Lösung anwesende Hydrazinnitrat wird hierbei zerstört, beispielsweise nach



Die Oxidation des Pu (III) folgt im Falle der Verwendung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> der nachstehenden Gleichung



Bei dieser Verfahrensweise werden hohe Überschussmengen an NaNO<sub>2</sub> oder an N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> benötigt, z. B. das ca. Zehnfache der stöchiometrischen Menge. Der apparative Aufwand bei grossen Durchsätzen ist ausserdem erheblich. Es muss in Rieselkolonnen begast werden und in einer nachfolgenden Abstreifkolonne der Überschuss an Oxidationsmittel durch Einblasen von Luft entfernt werden. Das führt zu grossen kontaminierten Abgasmengen. Die Kosten des Verfahrensschritte sind hoch. Allein die Kosten für das N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnen sich zu ca. 600 DM/t wiederaufzuarbeitenden Leichtwasser-Reaktorbrennstoff.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Reinigung von in wässrigen, mit Spaltprodukten kontaminierten Lösungen sich befindenden Aktiniden zu schaffen, das die Nachteile der bisherigen Verfahrensweise vermeidet, darüber hinaus die Zahl der Arbeitsgänge in einem Wiederaufarbeitungsprozess bestrahlter Kernbrenn- und/oder Brutstoffe verringert, die Neptunium-Gewinnung vereinfacht und verbilligt bzw. die Np-Gewinnung aus wässrigen Abfall-Lösungen vermeidet, die Abtrennung des Plutoniums von Uran und Neptunium verbessert und eine unmittelbare und betriebs sichere Prozessführung ermöglicht. Ausserdem sollen die Abfall-Lösungen aus dem Prozess im Hinblick auf eine umweltfreundliche Beseitigung trotz einfacher und betriebs sicherer Volumenreduktion während der Verfestigung zu einer möglichst geringen Menge verfestigten, lagerfähigen Abfalls verarbeitet werden können.

Die Aufgabe wird in überraschend einfacher Weise erfindungsgemäss durch das Verfahren gelöst, wie es im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 beschrieben ist.

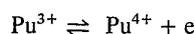
Besonders vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den Patentansprüchen 2 bis 7 angegeben.

Im Laufe von Untersuchungen zur elektrochemischen Darstellung von vier Wertigkeitsstufen des Plutoniums in Perchlorsäure-Lösungen ist von D. Cohen festgestellt worden, dass die elektrolytische Technik reine Lösungen eines gegebenen Oxidationszustandes erzeugt und sich besonders als brauchbar erweist bei der Herstellung relativ konzentriert (0,02 M) Lösungen von Pu (V). Aus den aufgenommenen

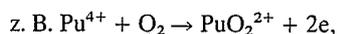
Strom-Spannungskurven geht hervor, dass Pu (III) zu Pu (IV) in HClO<sub>4</sub>-Lösung oxidiert werden kann bei einem Potential zwischen -1,3 und -1,4 Volt. Die Kurven wurden bei 25° C und ausschliesslich in 1 M HClO<sub>4</sub>-Lösungen erarbeitet (D. Cohen: Journ. of Inorg. and Nuclear Chemistry 18 [1961], Seiten 207 bis 210).

Aus der Literatur ist nicht zu entnehmen, dass eine anodische Oxidation von Pu (III) auch in einer so uneinheitlichen, durch die Anzahl und die Verschiedenheit ihrer Inhaltsstoffe und deren Reaktionen gekennzeichneten, wässrigen, salpetersauren Lösung durchführbar erscheint.

Das Anodenpotential für die Sauerstoffentwicklung in salpetersauren Lösungen liegt bei Verwendung von Platin oder platinisierten Metallen, wie z. B. platinisiertes Tantal oder platinisiertes Titan, um fast ein Volt höher als das Potential für die anodische Oxidation von Hydrazin (oder Hydroxylamin) zu Stickstoff. Da die anodische Oxidation von Pu (III) zu Pu (IV) nach



verläuft, aber die weitere Oxidation zu Pu (VI), wie auch die Oxidation von Uran (IV) zu Uran (VI) oder Neptunium (IV) zu Neptunium (VI), nur unter Sauerstoffaufnahme erfolgen kann,



lässt sich das Plutonium zu Pu (IV) oxidieren, wenn eine anodische Sauerstoffentwicklung vermieden wird. Bei konstanter, geeignet gewählter Badspannung (je nach Form und Grösse der verwendeten Vorrichtung bzw. der Elektroden) oder bei konstantem Potential können so Hydrazin und Pu (III) gleichzeitig oxidiert werden. Es kann bei Stromdichten an der Anode zwischen 1 und 10 mA/cm<sup>2</sup> Anodenfläche gearbeitet werden. Theoretisch ist eine vollständige Oxidation, eine 100prozentige Stromausbeute angenommen, für Plutonium (III) mit ca. 26,8 Ampere-Stunden pro Mol Pu (III), für Hydrazin mit ca. 107 A · h/M erreicht. In der Praxis wird jedoch an der Kathode gleichzeitig Nitrat zu Nitrit reduziert, das seinerseits wieder in einer Sekundärreaktion eine Teilmenge des in der Nähe der Kathode sich befindenden Hydrazins reduziert. Auf diese Weise ergibt sich für die Hydrazin-Oxidation eine Stromausbeute von mehr als 100%.

Nach Zerstörung der chemischen Reduktionsmittel wird ein Teil des Pu (III) in Kathodennähe auch durch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> autokatalytisch zu Pu (IV) oxidiert. Die anodische Oxidation von Uran (IV) und Neptunium (IV) in salpetersauren Lösungen oder Hydrazin- oder Hydroxylammoniumnitrat enthaltenden Lösungen wird bei simultaner anodischer Sauerstoffentwicklung, d. h. bei höheren Potentialen bzw. Stromdichten durchgeführt. Apparativ ergibt sich die Möglichkeit, in Elektrolysebehältern stationär oder im Durchfluss mit oder ohne Diaphragma zu arbeiten. Die Möglichkeit ohne Diaphragma zu arbeiten bietet sich an, weil Hydrazin- oder Hydroxylammoniumnitrat auch kathodisch, indirekt über primär gebildetes Nitrit, zerstört wird.

Als Kathoden- und Konstruktionswerkstoff der Zellen kommt vorzugsweise Titan in Frage. Aber auch andere Metalle (Ta, Nb, platinierter Metalle, Au) oder Graphit können verwendet werden. Als Anode eignet sich besonders Platin, platinisiertes Ta oder platinisiertes Ti.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist die drastische Kostensenkung:

Für die Oxidation mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> errechnen sich für eine zweimalige Oxidation während des Prozessablaufes Kosten für das N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> von 600 DM/t Leichtwasserreaktor (LWR)-Brennstoff. Die Energiekosten für die anodische Oxidation (Strom-

kosten) errechnen sich mit nur 6 DM/t LWR-Brennstoff. Daneben ist als Vorteil die unmittelbare und damit betriebssicherere Prozessführung mit Hilfe des elektrischen Stromes zu sehen sowie die wesentlich geringeren Abgasmengen gegenüber einer Oxidation mit  $N_2O_4$  und der geringere Salzgehalt in den zur Verfestigung gelangenden Abfall-Lösungen gegenüber einer Oxidation mit  $NaNO_2$ .

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen für die anodische Oxidation erläutert, die jedoch keine Einschränkung der Erfindung darstellen.

#### Beispiel 1

Wirksamkeit der Oxidation von Plutonium (III) zu Pu (IV) in einer Vorrichtung ohne Diaphragma:

Anode: Platin ca. 42 cm<sup>2</sup> (Netz)  
 Kathode: Titan ca. 8 cm<sup>2</sup>  
 Badspannung: ca. 2,8 V (konstant)  
 Stromstärke: 92 mA bei Versuchsbeginn,  
 danach absinkend

Stromdichte an der Anode: 2,2 mA/cm<sup>2</sup> maximal

Speiselösung (= Elektrolyt):

Pu<sup>3+</sup>: 2,2 g/l  
 N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>: 0,055 M/l  
 HNO<sub>3</sub>: 1,14 M/l

Fliessgeschwindigkeit: ca. 0,5 cm/Minute

Nach bereits 3,5 Ah/l, entsprechend einer Stromausbeute von ca. 130% war N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> nicht mehr nachzuweisen. Nach 8 Ah enthielt die Lösung

<0,1 g/l	Pu <sup>3+</sup>
>2,1 g/l	Pu <sup>4+</sup>
1,08 M/l	HNO <sub>3</sub>

#### Beispiel 2

Wirksamkeit der Oxidation von U (VI) in einer Vorrichtung ohne Diaphragma:

Anode: Platin, 2 × 100 cm<sup>2</sup> (Folie)  
 Stromdichte: rd. 1 mA/cm<sup>2</sup>  
 Kathode: Titan, 10 cm<sup>2</sup>

4

Badspannung: 3,0 V konstant (mit Strommessung über 10-Ohm-Widerstand)  
 Stromstärke: anfangs 200 mA, gegen Ende des Versuchs ca. 60 mA

5 Speiselösung: (= Elektrolyt):

U<sup>4+</sup>: 4,57 g/l  
 UO<sub>2</sub><sup>++</sup>: 0,72 g/l  
 N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>: 0,053 M/l  
 HNO<sub>3</sub>: 1,5 M/l

10

Nach ca. 4,5 Stunden, der Elektrolyt wurde im Kreislauf geführt, war kein Hydrazin mehr festzustellen; zu diesem Zeitpunkt begann die Uranoxidation. Nach weiteren ca. 3,7 Stunden lag das Uran nur noch im 6wertigen Zustand vor.

15

#### Beispiel 3

Wirksamkeit der Oxidation von U (IV) zu U (VI) in einer Vorrichtung ohne Diaphragma (mit höherer Stromdichte):

20

Anode: Platin, 2 × 100 cm<sup>2</sup>  
 Stromdichte zu der Anode: ca. 4,5 mA/cm<sup>2</sup>  
 Kathode: Titan, 10 cm<sup>2</sup>  
 Stromstärke: ca. 900 mA  
 Badspannung: 11,5 V (mit Strommessung über 10-Ohm-Widerstand)

25

Speiselösung (im Kreislauf

30 gefahren):  
 4,4 g/l U<sup>4+</sup>  
 1,1 g/l UO<sub>2</sub><sup>++</sup>  
 0,4 M/l N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>  
 0,95 M/l HNO<sub>3</sub>

35

Nach 5 Stunden wurden bereits folgende Ergebnisse erzielt:

nur noch  
 1,1 g/l U<sup>4+</sup>  
 4,4 g/l UO<sub>2</sub><sup>++</sup>  
 40 kein N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HO<sub>3</sub>  
 1,15 M/l HNO<sub>3</sub>