

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 347 625 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.10.93** 51 Int. Cl.⁵: **G21F 9/06, C01G 55/00**
- 21 Anmeldenummer: **89109897.2**
- 22 Anmeldetag: **01.06.89**

54 **Verfahren zur Abtrennung von Technetium, Ruthenium und Palladium aus Kernbrennstoff-Lösungen.**

30 Priorität: **24.06.88 DE 3821295**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.89 Patentblatt 89/52

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.10.93 Patentblatt 93/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB

56 Entgegenhaltungen:
DD-A- 145 909
DE-A- 2 849 050
DE-A- 3 243 840
US-A- 3 848 048

73 Patentinhaber: **KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE GMBH**
Weberstrasse 5
Postfach 3640
D-76050 Karlsruhe(DE)

72 Erfinder: **Ghafourian, Hossein**
Max-Planck-Strasse 11
D-7514 Egg.-Leopoldshafen(DE)
Erfinder: **Sameh, Abdel Hadi Ali, Dr.**
Zellmarkstrasse 7
D-7505 Ettlingen(DE)
Erfinder: **Ache, Hans Joachim, Prof.,Dr.**
Weberstrasse 5
D-7500 Karlsruhe(DE)

EP 0 347 625 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung der Wertstoffe Technetium, Ruthenium und Palladium aus Stoffströmen, die bei der Wiederaufarbeitung von bestrahltem Kernbrennstoff entstehen, wobei die Wertstoffe durch Fällung und Ionenaustausch aus einer salpetersäuren, die Wertstoffe und andere Spalt-/Aktivierungsprodukte enthaltenden Stammlösung isoliert werden.

Bei der Bestrahlung von Kernbrennstoffen in Kernreaktoren entstehen Spalt- und Aktivierungsprodukte. Aktivierungsprodukte entstehen aus den Atomen des Kernbrennstoffs (Uran, Plutonium) durch Neutroneneinfang; sie gehören der Gruppe der Aktiniden an.

Spaltprodukte sind Isotope von chemischen Elementen, die entstehen, wenn Atome des Kernbrennstoffs (Uran, Plutonium) in zwei oder drei Bruchstücke gespalten werden. Diese Isotope können selbst radioaktiv, aber auch inaktiv sein. Die Wertstoffe Technetium, Ruthenium und Palladium gehören zu der Gruppe der Spaltprodukte. Von Technetium wird hauptsächlich das Isotop mit der Masse 99 gebildet, das schwach radioaktiv ist und deshalb in der Natur nicht vorkommt und somit nur künstlich durch Kernreaktionen erzeugt werden kann.

Die Spaltprodukte Ruthenium und Palladium entstehen in Kernreaktoren in großen Mengen, wobei sowohl radioaktive als auch nicht radioaktive Isotope gebildet werden.

Spalt-Ruthenium enthält etwa 3 % des Isotops Ru-106, das eine Halbwertszeit von etwa 1 Jahr aufweist und in inaktives Palladium (Pd-106) zerfällt. Spalt-Palladium ist wegen seines Gehalts an Pd-107 sehr schwach radioaktiv. Diese Radioaktivität schränkt die Verwendbarkeit zu technischen Zwecken jedoch nicht wesentlich ein.

Bei der Wiederaufarbeitung wird der bestrahlte Kernbrennstoff in kochender halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Dabei geht der Hauptteil der Kernbrennstoffe und der Spalt- und Aktivierungsprodukte in Lösung.

Ein kleiner Rest des bestrahlten Kernbrennstoffs verbleibt im Auflöser in ungelöster Form. Dieser Rückstand wird als Feedklärschlamm bezeichnet. Er enthält wesentliche Anteile an Molybdän, Zirkonium, Technetium und Edelmetallen.

Aus der Lösung des bestrahlten Kernbrennstoffs wird durch Extraktion unverbrauchtes Uran und das erzeugte Plutonium abgetrennt. Die verbleibenden Spaltprodukte werden schließlich in Glas eingeschmolzen.

Wegen des kommerziellen Wertes der Spaltprodukte Technetium, Ruthenium und Palladium wurde eine Reihe von Vorschlägen zur Abtrennung dieser Wertstoffe aus Lösungen, die bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe hergestellt werden, veröffentlicht (M.W. Davis, The Extraction of Cs, Sr and the Platinum Group Metals from Acidic High Activity Nuclear Waste, DOE/SR/10714-T3).

Diese Vorschläge beziehen sich auf die Verwendung mehrerer hintereinandergeschalteter Kolonnen, an denen zuerst die störenden und später die gewünschten Nuklide mit einer Rückhaltung zwischen 75 % und 95 % an den Kolonnen fixiert werden. Dies bedingt einen hohen apparativen Aufwand durch den notwendigen Einsatz mehrerer Kolonnen.

Weiterhin entsteht dabei eine erhebliche Menge an Sekundärabfall, da verbrauchte Kolonnen stark kontaminiert sind und gesondert entsorgt werden müssen.

Aus der US-3,848,048 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Palladium, Technetium, Rhodium und Ruthenium aus sauren Kernbrennstofflösungen abgetrennt werden, indem diese Lösungen nacheinander über drei Kohlebetten geleitet werden, die mit verschiedenen Chelatisierungsmitteln imprägniert sind. Auf diesen Betten werden nacheinander die Elemente Palladium, Technetium und Ruthenium/Rhodium in chelatisierter Form zurückgehalten.

Die beladenen Betten werden vorzugsweise verascht und die Wertstoffe aus der Asche isoliert.

Dieses Verfahren weist mehrere Nachteile auf. Die Chelatisierungsmittel können die von den Wertstoffen befreite Lösung verunreinigen und auf diese Weise die Abtrennung weiterer Wertstoffe oder die Konditionierung der restlichen Inhaltsstoffe empfindlich stören. Die Kohlebetten stellen wegen ihrer Brennbarkeit ein wesentliches Gefährdungspotential dar. Sie werden nach ihrer Beladung verbrannt, wobei radioaktive Bestandteile als Gase oder Aerosole freigesetzt werden und durch eine wirksame Abgasreinigungsanlage mit Hilfe von Wäschern und Filtern zurückgehalten werden müssen. Waschflüssigkeiten und Filter müssen als Sekundärabfall entsorgt werden.

Aufgabe der Erfindung ist, die Wertstoffe Technetium, Ruthenium und Palladium aus sauren Lösungen von bestrahltem Kernbrennstoff selektiv und mit hohem Wirkungsgrad abzutrennen. Die Abtrennung dieser Wertstoffe soll bei der weiteren Behandlung der radioaktiven Stoffe keine zusätzlichen Probleme verursachen; insbesondere sollen nur Stoffe angewendet werden, die die von den Wertstoffen befreite Lösung nicht verunreinigen oder sich durch einfache Maßnahmen wie z. B. durch Erhitzen oder Extrahieren der Lösung

beseitigen lassen. Leicht brennbare Stoffe sollen nicht eingesetzt werden. Das Verfahren soll sich in einfacher Weise durchführen lassen, wobei möglichst wenig Sekundärabfall anfallen soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Hauptanspruchs aufgeführten Merkmale gelöst.

5 Die Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens an.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell mit allen während des Wiederaufarbeitungsprozesses hergestellten salpetersauren Lösungen, die Technetium, Ruthenium und Palladium enthalten, durchgeführt werden.

10 Eine bevorzugte Quelle für diese Wertstoffe bildet der Feedklärschlamm, denn er enthält die Wertstoffe in konzentrierter Form.

Der Feedklärschlamm kann dadurch in Lösung gebracht werden, daß er in an sich bekannter Weise mit reduzierenden Gasen wie CO oder H₂ behandelt und mit Carbonaten geglüht wird. Der Glührückstand wird mit 3-7-molarer Salpetersäure aufgenommen und die Lösung auf 1 Mol HNO₃/l eingestellt. Dabei bleibt Rhodium als Rh₂O₃ im Rückstand.

15 Die von festem Rh₂O₃ befreite Lösung bildet die Stammlösung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die neben den Wertstoffen Technetium, Ruthenium und Palladium je nach Herkunft und Vorbehandlung des bestrahlten Kernbrennstoffs noch wechselnde Mengen der Elemente Pu, U, Am, Mo, Zr, Ce und weitere Spalt- und Aktivierungsprodukte enthalten kann.

Die Stammlösung wird mit Diäthylthioharnstoff (DETH) in fester Form oder als wäßrige Lösung versetzt. 20 Die Menge an DETH richtet sich nach der Menge an Palladium und Ruthenium in der Stammlösung. Pro Mol Palladium werden 4 Mol DETH und pro Mol Ruthenium zusätzlich 6 Mol DETH zugegeben. Dabei bildet Palladium mit dem Reagens DETH selektiv einen unlöslichen Niederschlag, in dem mehr als 99 % des vorhandenen Palladiums enthalten sind. Spektralphotometrische Untersuchungen lassen die Vermutung zu, daß es sich um polymere Pd-DETH-Komplexe handelt.

25 Der Palladium enthaltende Niederschlag wird in üblicher Weise abgetrennt und bei ca. 500° C geröstet. Dabei bildet sich PdO, das durch Glühen bei 900° C zum Metall reduziert werden kann.

Das Filtrat des Pd-Niederschlags wird zur Beschleunigung der Komplexbildung des DETH mit Ruthenium für etwa 30 min auf eine Temperatur von ungefähr 70° C erhitzt.

30 Die erkaltete Lösung wird durch einen stark sauren Kationenaustauscher geleitet. Dabei werden die ausschließlich in kationischer Form vorliegenden Ru(NO)-DETH-Verbindungen gemeinsam mit den in diesem Medium im vierwertigen Zustand vorliegenden TcO²⁺-Ionen quantitativ am Adsorber zurückgehalten, während die begleitenden Verunreinigungen nur teilweise adsorbiert werden und durch Waschen der Kolonne mit etwa 2-molarer HNO₃ wieder desorbiert werden können.

35 Als besonders leistungsfähig hinsichtlich Kapazität und Sorptionskinetik erwies sich der stark saure Kationenaustauscher AG 50 W-X2 (Fa. BiO-RAD Laboratories GmbH, München); er besteht aus einem makroporösen Ko-Polymerisat von Polystyroldivinylbenzol mit 2 % Vernetzung.

40 Nachdem der Kationenaustauscher durch Waschen von den adsorbierten unerwünschten Stoffen befreit wurde, wird das Technetium selektiv und quantitativ eluiert. Die Eluierung erfolgt vorzugsweise mit einer Lösung aus ca. 0,1 - 1 Mol H₂O₂/l und 0,1 - 1 Mol HNO₃/l. Technetium liegt nach der Eluierung als Pertechetat vor.

Anschließend wird Ruthenium eluiert; vorzugsweise wird 6-8-molare HNO₃ als Elutionsmittel verwendet.

45 Ein wesentlicher Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß - außer der zur Auflösung von bestrahltem Kernbrennstoff ohnehin notwendigen Salpetersäure - nur Chemikalien eingesetzt werden, die durch einfaches Verkochen bzw. Extrahieren aus der von den Wertstoffen befreiten Lösung entfernt werden können. Deshalb wird die weitere Behandlung dieser Lösungen nicht erschwert. Das Verfahren kann in das Verfahrensschema der Wiederaufarbeitung integriert werden, ohne daß der Wiederaufarbeitungsprozeß verändert werden muß.

50 Die verwendeten Chemikalien stellen an die Korrosionsbeständigkeit einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine höheren Anforderungen als der Wiederaufarbeitungsprozeß. Das Verfahren kann einfach und kostengünstig durchgeführt werden. Wegen der Verwendung einer einzigen Abtrennkolonne, die - im Gegensatz zum Verfahren nach US-3,848,048 - wiederverwendet wird, fallen keine wesentlichen Mengen von Sekundärabfall an.

Die Wasserlöslichkeit der verwendeten Chemikalien macht den Zusatz brennbarer organischer Lösungsmittel überflüssig.

55 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Wirksamkeit aus; die erzielbaren hohen Beladungsgrade erlauben den Bau kompakter, problemlos zu bedienender Anlagen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von zwei Durchführungsbeispielen näher erläutert.

Die Durchführungsbeispiele gehen von einer Stammlösung aus, die durch Carbonataufschluß von Feedklärschlamm erhalten wird. Hierbei bleibt Rhodium im Rückstand. Für den Feedklärschlamm wurde ein inaktives Simulat verwendet, das auf veröffentlichten Daten zur Zusammensetzung des Feedklärschlammes basiert (K. Naito et al, Recovery of Noble Metals from Insoluble Residue of Spent Fuel, J. Nucl. Sc. and Tech., 23 (6), pp. 540 - 549 (June 1986); H. Kleykamp, Zusammensetzung von Rückständen aus der Auflösung von bestrahltem LWR-(U, PU)O₂ mit rückgeführtem Pu, Atomwirtschaft, Juli 1982).

Das inaktive Simulat wurde mit radioaktiven Isotopen der entsprechenden Elemente geträgert. Für Plutonium wurde das Isotop 239 verwendet; die Seltenen Erden werden durch das Element Cer repräsentiert.

Die Tabelle 1 gibt die mittlere Zusammensetzung des Feedklärschlammes in Gew.-% an.

Tabelle 1

Mittlere Zusammensetzung des Feedklärschlammes bei einem Abbrand von 33000 MWd/t.

Spalt- und Aktivierungsprodukte	Mittlere Zusammensetzung Gewichtsprozent
Molybdän	15
Technitium	3
Ruthenium	40
Rhodium	4
Palladium	8
<u>Aktiniden</u>	
Uran	4
Plutonium	0,1
Andere (Zr, Fe, Cr)	26
Summe	100

Die Tabellen 2 und 3 geben die molaren Konzentrationen der einzelnen Elemente in der verwendeten Stammlösung an.

Tabelle 2

(Versuch 1)			
Element	Konzentration (Mol/l)	Verhältnis Ru/Fremdnuklid	Dekontaminationsfaktor DF
Ru	5×10^{-3}	--	3×10^3
U	5×10^{-4}	10	$4,6 \times 10^2$
Pu	$1,25 \times 10^{-5}$	400	$>1 \times 10^3$
Am	3×10^{-6}	333	$>6 \times 10^2$
Mo	$1,87 \times 10^{-3}$	2,67	$>1 \times 10^6$
Tc	$3,75 \times 10^{-4}$	13,33	1×10^4
Pd	1×10^{-3}	5	> 99
Zr	$3,75 \times 10^{-5}$	133,33	$6,25 \times 10^2$
Ce	$1,25 \times 10^{-4}$	40	5×10^4

Tabelle 3

(Versuch 2)			
Element	Konzentration (Mol/l)	Verhältnis Ru/Fremdnuklid	Dekontaminationsfaktor DF
Ru	1×10^{-2}	--	$2,8 \times 10^3$
U	1×10^{-3}	10	$5,1 \times 10^2$
Pu	$2,5 \times 10^{-5}$	400	$>1 \times 10^3$
Am	6×10^{-6}	333	$>6 \times 10^2$
Mo	$3,7 \times 10^{-3}$	2,67	$>1 \times 10^6$
Tc	$7,5 \times 10^{-4}$	13,33	$1,3 \times 10^4$
Pd	2×10^{-3}	5	> 99
Zr	$7,5 \times 10^{-5}$	133,33	$5,8 \times 10^2$
Ce	$2,5 \times 10^{-4}$	40	$4,8 \times 10^4$

Der Dekontaminationsfaktor DF gibt den Anteil der abgetrennten Elemente bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an.

Die Wertstoffe Ruthenium, Technetium und Palladium werden mit Dekontaminationsfaktoren von 2800 - 3000 bzw. 10000 bis 13000 bzw. >99 abgetrennt.

Die abgetrennten Werkstoffe sind nur sehr gering durch die unerwünschten Spaltprodukte und Aktiniden verunreinigt, wie sich aus den Dekontaminationsfaktoren dieser Elemente ergibt.

Durchführungsbeispiele (Versuch 1, Versuch 2)

Als Stammlösung wurde eine 1-molare Salpetersäurelösung verwendet. Die Elementkonzentrationen für Versuch 1 sind in Tabelle 2, für Versuch 2 in Tabelle 3 dargestellt.

Unter ständigem Rühren wurde in die Stammlösungen der organische Komplexbildner N,N-Diäthylthioharnstoff bei Zimmertemperatur zugegeben. Pro Mol in der Stammlösung vorliegendem Palladium wurden 4 Mol DETH und pro Mol in der Stammlösung vorliegendem Ruthenium wurden 6 Mol DETH zugegeben. Nach etwa 15 Minuten sind mehr als 99 % des Palladiums als Pd-DETH-Komplex ausgefallen. Der Rückstand wurde abgetrennt und die vom Rückstand befreite Lösung in einem thermostatisierten Wasserbad 30 Minuten lang auf 70°C erhitzt. Unter diesen Bedingungen werden die in verschiedenen Ru-Wertigkeiten vorliegenden Rutheniumnitrosylnitratokomplexe quantitativ in die zwei- und dreifach positiv geladenen Rutheniumnitrosyldiäthylharnstoffkomplexe umgewandelt, während Technetium, das ursprünglich als Pertechnetrat vorlag, zum TcO_2^{2+} reduziert wird.

Die in dieser Weise vorbehandelte Lösung wurde auf eine mit AG50W-X2 beladene Kolonne aufgegeben, wobei Ruthenium und Technetium vollständig zurückgehalten werden.

Die Kolonne wurde mit 4-5 Kolonnenvolumina 2-molarer HNO_3 gewaschen, wobei die teilweise auf der Kolonne zurückgehaltenen störenden Stoffe (Zr, Ce, U, Pu, Am, Mo) entfernt werden.

Die Kolonne wurde anschließend mit 4 Kolonnenvolumina einer wäßrigen Lösung, die HNO_3 und H_2O_2 jeweils in einer Konzentration von 0,5 Mol/l enthält, oxidierend eluiert, wobei das Technetium als Pertechne-
trat freigesetzt wurde.

Anschließend wurde die Kolonne zur Freisetzung von Ru mit 14 Kolonnenvolumina einer 7-molarer
5 HNO_3 eluiert.

Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Legende zu den Figuren:

10 Fig. 1:
Fließschema der Wertstoffgewinnung aus einer Stammlösung, die durch einen Carbonataufschluß und
nachfolgende Auflösung in Salpetersäure erhalten wird.

Fig. 2:
Dynamische Rückhaltung des Technetiums R. Ordinate: R in Prozent der aufgegebenen Technetium-
15 menge. Abszisse: aufgegebene Technetiummenge in mg/g Kationenaustauscher. Kationenaustauscher:
AG 50 W-X2 (50 - 100 mesh). Temperatur: $24 \pm 0,1$ °C.

Fig. 3:
Technetiumkonzentration C_{Tc} im Eluat in Abhängigkeit des Eluatvolumens V. Kationenaustauscher: AG
20 50 W-X2. Elutionsmittel: 0,5 M H_2O_2 /1 M HNO_3 .

Fig. 4:
Dynamische Ru-DETH-Rückhaltung R. Ordinate: R in % der aufgegebenen Rutheniummenge. Abszisse:
25 aufgegebene Rutheniummenge m_{Ru} im mg Ru/g Kationenaustauscher. Kationenaustauscher AG 50 W-X2
(200 - 400 mesh) 500 mg; Aufgabegeschwindigkeit 0,76 ml/min. Temperatur: 22 °C.

Fig. 5:
25 Abhängigkeit der Rutheniumkonzentration C_{Ru} im Eluat aus einer mit 28 mg Ru/g Kationenaustauscher
beladenen Kolonne. Ordinate: C_{Ru} in Mol/l. Abszisse: Eluatvolumen; V als vielfaches des Kolonnenvolu-
mens. Kationenaustauscher: AG-50W-X2 (200 - 400 mesh). Kolonnenvolumen 5 ml. Elutionsmittel 6 m
 HNO_3 .

Fig. 6:
30 Rutheniumelutionsausbeute (A_{Ru}) in Prozent des fixierten Rutheniums in Abhängigkeit vom Eluatvolu-
men (V: Vielfaches des Kolonnenvolumens).

Die folgenden Figuren beziehen sich auf die Elutionsausbeute A von adsorbierten unerwünschten
Stoffen während des Waschens des Kationenaustauschers. A wird in Prozent des fixierten unerwünsch-
ten Stoffes angegeben.

35 Auf der Abszisse sind die Vielfachen des Kolonnenvolumnes aufgetragen. Als Kationenaustauscher
wurde AG 50W-X2 verwendet; das Elutionsmittel (Waschmedium) bestand bei Uran aus 1-molarer HNO_3 ,
bei den übrigen unerwünschten Stoffen aus 2-molarer HNO_3 .

Fig. 7: Elutionsausbeute A_{U} für Uran

Fig. 8: Elutionsausbeute A_{Pu} für Plutonium

40 Fig. 9: Elutionsausbeute A_{Am} für Americium

Fig. 10: Elutionsausbeute A_{Zr} für Zirkonium

Fig. 11: Elutionsausbeute A_{Ce} für Cer.

Patentansprüche

45 1. Verfahren zur Abtrennung der Wertstoffe Technetium, Ruthenium und Palladium aus Stoffströmen, die
bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoff entstehen, wobei die Wertstoffe durch
Fällung und Ionenaustausch aus einer salpetersauren, die Wertstoffe und andere
Spalt/Aktivierungsprodukte enthaltenden Stammlösung isoliert werden, gekennzeichnet durch die fol-
genden Merkmale:

- 50 a) Zugabe von Diäthylthioharnstoff (DETH) zu der Stammlösung, wobei Palladium selektiv ausgefällt
wird, und Abtrennung des Niederschlags;
b) Einleiten der von Palladium befreiten Lösung in ein Bett eines stark sauren Kationenaustauschers
zur Abtrennung von Technetium und Ruthenium;
55 c) Waschen des Kationenaustauschers mit verdünnter, verzugsweise etwa 2-molarer Salpetersäure;
d) selektive oxidierende Eluierung des Technetiums mit einer verdünnten Salpetersäurelösung, die
ein Oxidationsmittel enthält;

e) selektive Eluierung des Rutheniums mit Hilfe von konzentrierter, vorzugsweise 6-8-molarer Salpetersäure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol in der Stammlösung vorhandenem Palladium etwa 4 Mol DETH und zusätzlich pro Mol in der Stammlösung vorhandenem Ruthenium etwa 6 Mol DETH zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stark saurer Kationenaustauscher ein makroporöses Ko-Polymerisat von Polystyroldivinylbenzol mit 2-8 %iger Vernetzung, vorzugsweise mit 2 %iger Vernetzung verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur selektiven oxidierenden Eluierung des Technetiums eine Wasserstoffperoxid enthaltende Salpetersäurelösung verwendet wird, die sowohl Wasserstoffperoxid als auch Salpetersäure im Konzentrationsbereich 0,05 - 3 Mol/l, vorzugsweise 0,1 - 1 mol/l enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stammlösung aus Feedklärschlamm hergestellt wird, wobei die Hauptmenge des Feedklärschlammes durch einen Carbonataufschluß und Zugabe von Salpetersäure in Lösung gebracht wird und die Lösung von nicht lösbarem Rhodiumoxid abgetrennt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der sich aus DETH und Palladium bildende Niederschlag bei etwa 500° C in Palladiumoxid überführt wird und aus dem Palladiumoxid durch Glühen etwa bei 900° C Palladiummetall hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die von Palladium befreite Lösung zur Beschleunigung der Komplexbildung des Rutheniums mit DETH für etwa 30 min auf eine Temperatur von etwa 70° C erwärmt wird.

30 Claims

1. Method of separating the valuable substances technetium, ruthenium and palladium from substance streams, which are produced during the reprocessing of irradiated nuclear fuel, the valuable substances being isolated from a nitrate stock solution, which contains the valuable substances and other fission/activation products, by means of precipitation and ion exchange, characterised by the following features:
 - a) adding diethyl thiourea (DETH) to the stock solution, whereby palladium is selectively precipitated, and separating the precipitate;
 - b) introducing the solution, which has been freed of palladium, into a bed of a strongly acidic cation exchanger for the separation of technetium and ruthenium;
 - c) washing the cation exchanger with dilute nitric acid, preferably substantially 2-molar nitric acid;
 - d) selectively and oxidisingly elutriating the technetium with a dilute nitric acid solution which contains an oxidising agent;
 - e) selectively elutriating the ruthenium by means of concentrated nitric acid, preferably 6-8-molar nitric acid.
2. Method according to claim 1, characterised in that substantially 4 mol DETH are added per mol palladium present in the stock solution, and additionally substantially 6 mol DETH are added per mol ruthenium present in the stock solution.
3. Method according to claim 1, characterised in that a macroporous copolymer of polystyrene divinyl benzene is used as the strongly acidic cation exchanger, with 2-8 % cross-linking, preferably with 2 % cross-linking.
4. Method according to claim 1, characterised in that, for the selective, oxidising elutriation of the technetium, a nitric acid solution is used, which contains hydrogen peroxide and contains both hydrogen peroxide and nitric acid in the concentration range 0.05 - 3 mol/l, preferably 0.1 - 1 mol/l.

5. Method according to claim 1, characterised in that the stock solution is produced from feed clarification sludge, whereby the main quantity of the feed clarification sludge is brought into solution by a decomposition of carbonate and an addition of nitric acid, and the solution is separated from insoluble rhodium oxide.

5

6. Method according to claim 1, characterised in that the precipitate, being formed from DETH and palladium, is converted into palladium oxide at substantially 500° C and is produced from the palladium oxide by heating palladium metal at substantially 900° C.

10 7. Method according to claim 1, characterised in that the solution, freed of palladium, for accelerating the complex formation of ruthenium with DETH is heated for substantially 30 min. to a temperature of substantially 70° C.

Revendications

15

1. Procédé de séparation des matières de valeur de technétium, ruthénium et palladium à partir de flux de matières, qui prennent naissance lors du retraitement de combustible nucléaire irradié, les matières de valeur étant séparées par précipitation et échange d'ions à partir d'une solution de base d'acide nitrique, contenant les matières de valeur et autres produits de fission et d'activation, caractérisé par les opérations suivantes :

20

a) addition de diéthylthiourée (DETH) à la solution de base, dans laquelle le palladium précipite sélectivement, et séparation du dépôt,

b) introduction de la solution libérée du palladium dans un lit d'un échangeur cationique fortement acide pour séparer le technétium et le ruthénium,

25

c) lavage de l'échangeur cationique avec de l'acide nitrique dilué, de préférence sensiblement 2 fois molaire,

d) élution sélective oxydante du technétium avec une solution d'acide nitrique, qui contient un oxydant,

e) élution sélective du ruthénium à l'aide d'acide nitrique concentré, de préférence 6 - 8 fois molaire.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute par mole de palladium existant dans la solution de base, environ 4 moles de DETH et en plus, par mole de ruthénium existant dans la solution de base, environ 6 moles de DETH.

35

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme échangeur cathionique fortement acide, on utilise un co-polymère macroporeux de polystyrène divinylbenzène ayant 2 - 8 pour-cent de réticulation, de préférence 2 % de réticulation.

40

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour l'élution oxydante sélective du technétium, on utilise une solution d'acide nitrique contenant du peroxyde d'hydrogène, solution contenant aussi bien du peroxyde d'hydrogène que de l'acide nitrique dans la zone de concentrations 0,05 - 3 mole/litre, de préférence 0,1 - 1 mole/litre.

45

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de base est produite à partir des boues de curage de réaction, la plus grande partie des boues de curage de réaction étant amenée, en solution, par une dissolution de carbonate et addition d'acide nitrique et la solution étant séparée par de l'oxyde de rhodium non soluble.

50

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précipité se formant à partir de DETH et du palladium est transformé à environ 500° C en oxyde de palladium et du palladium métallique est produit à partir de l'oxyde de palladium par calcination à environ 900° C.

55

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution libérée du palladium est chauffée à une température d'environ 70° C avec DETH pendant environ 30 minutes pour accélérer la formation de complexes du ruthénium.

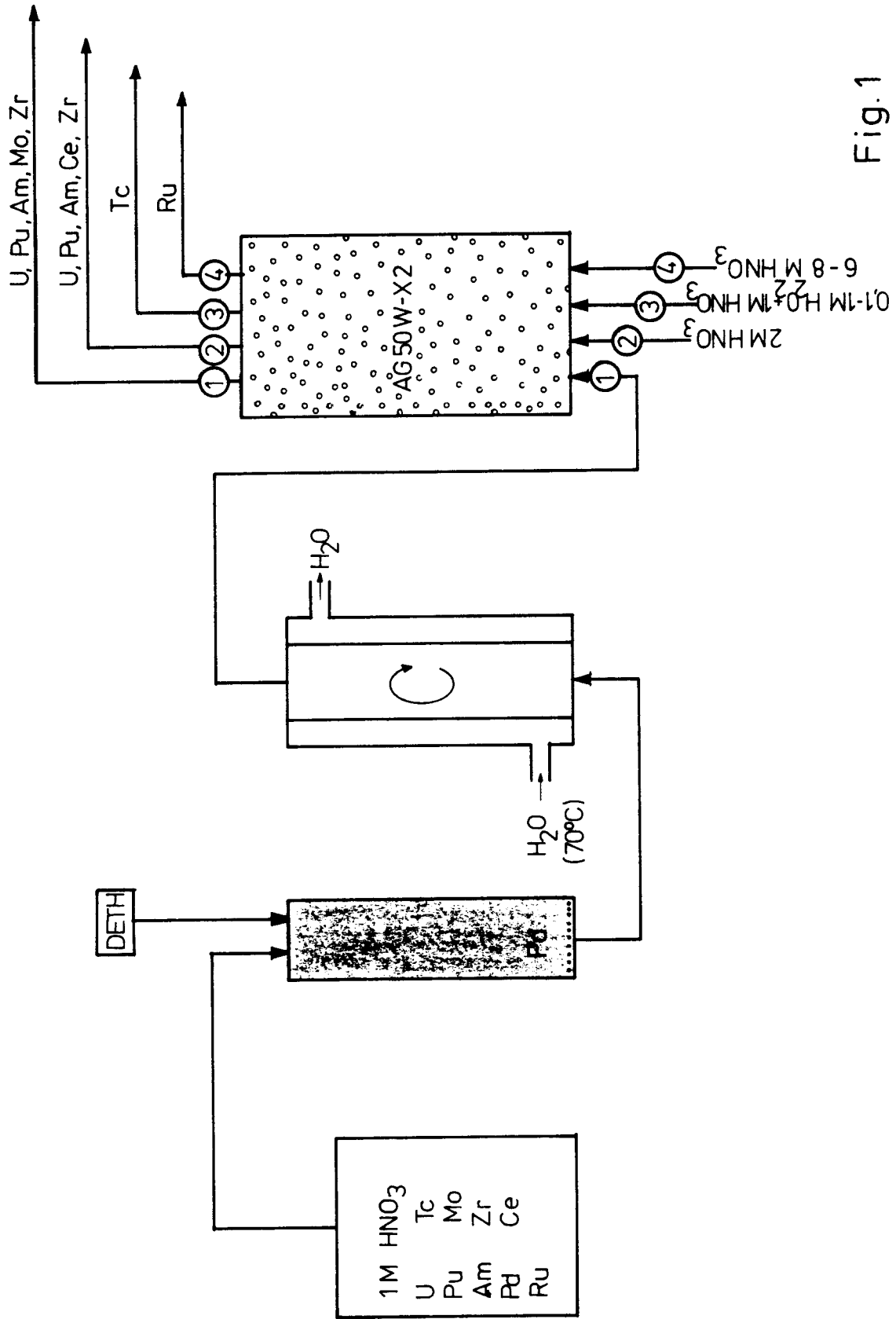


Fig.1

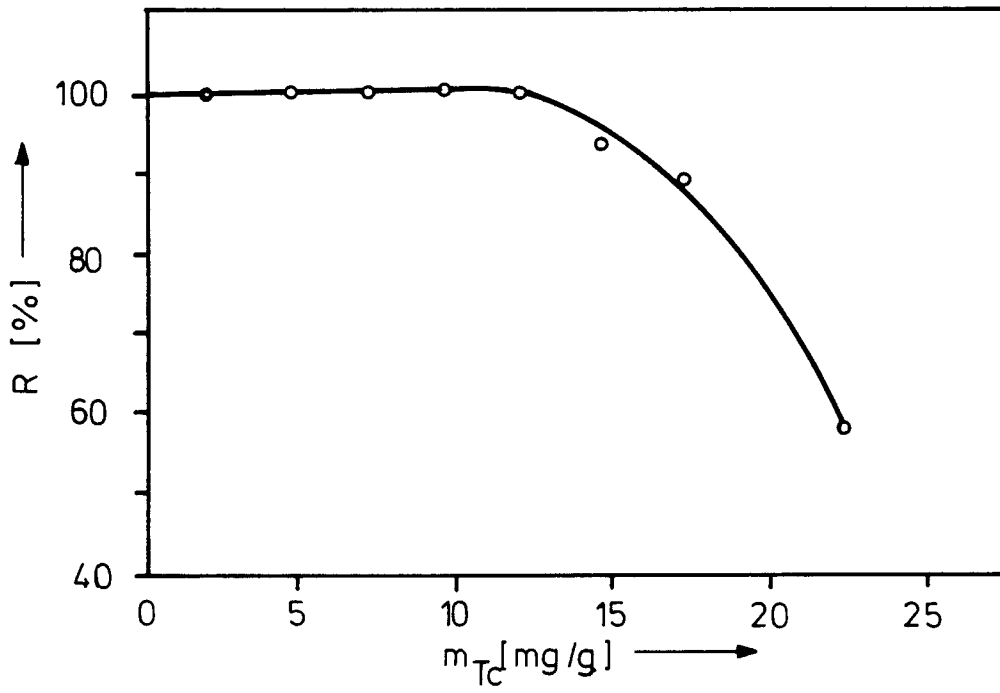


Fig.2

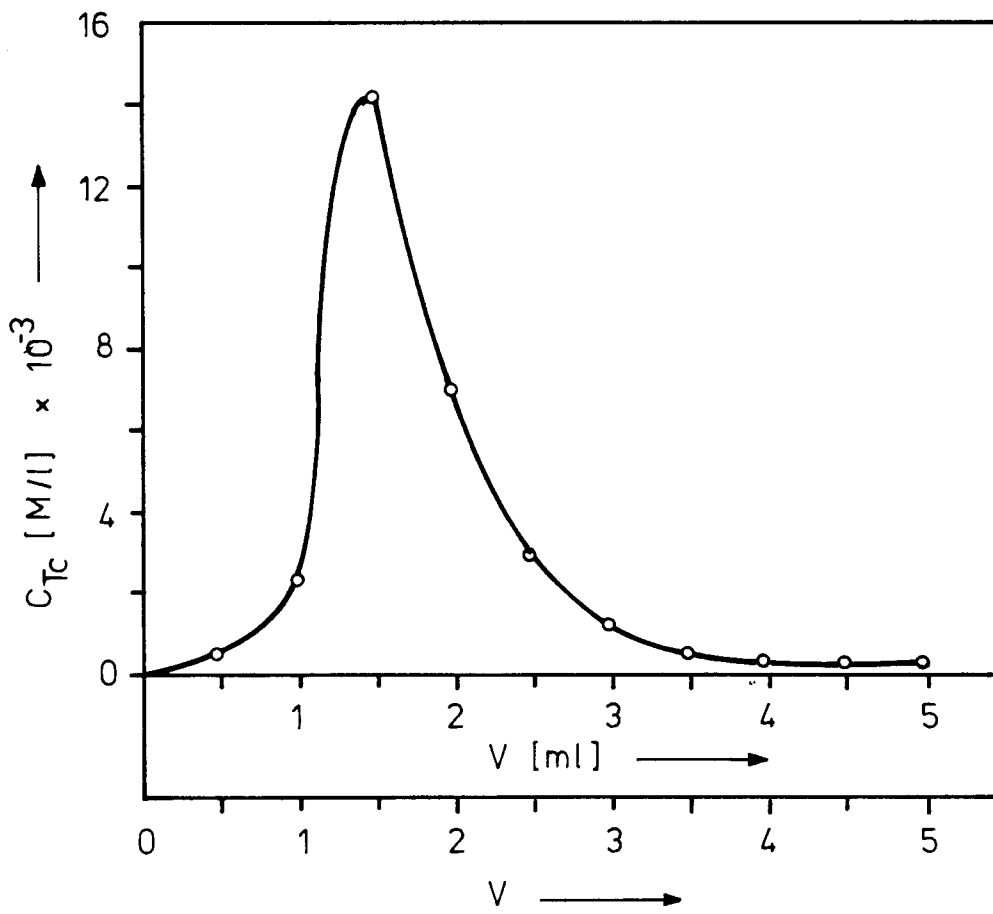


Fig.3

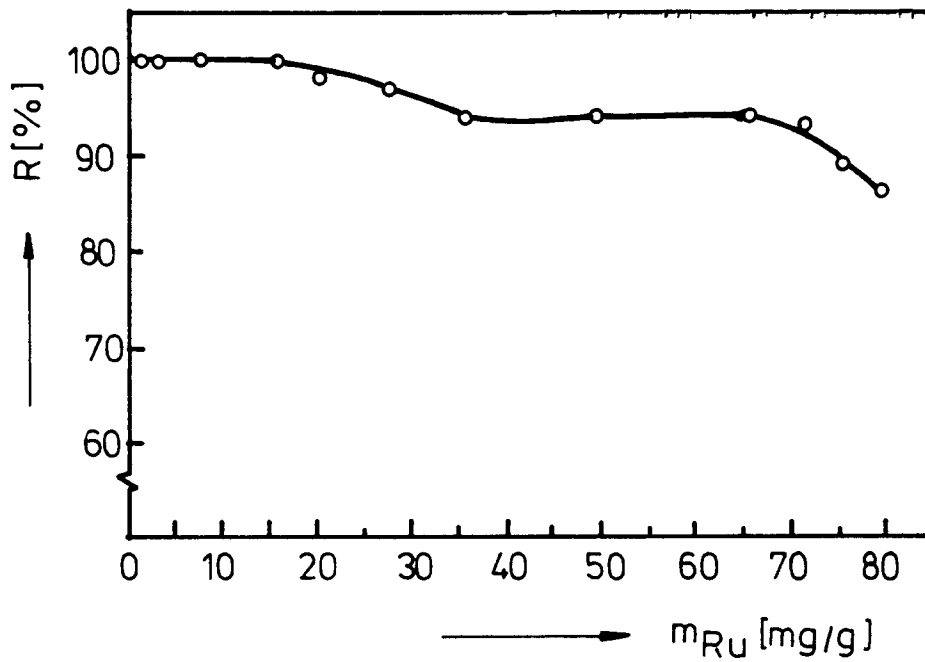


Fig.4

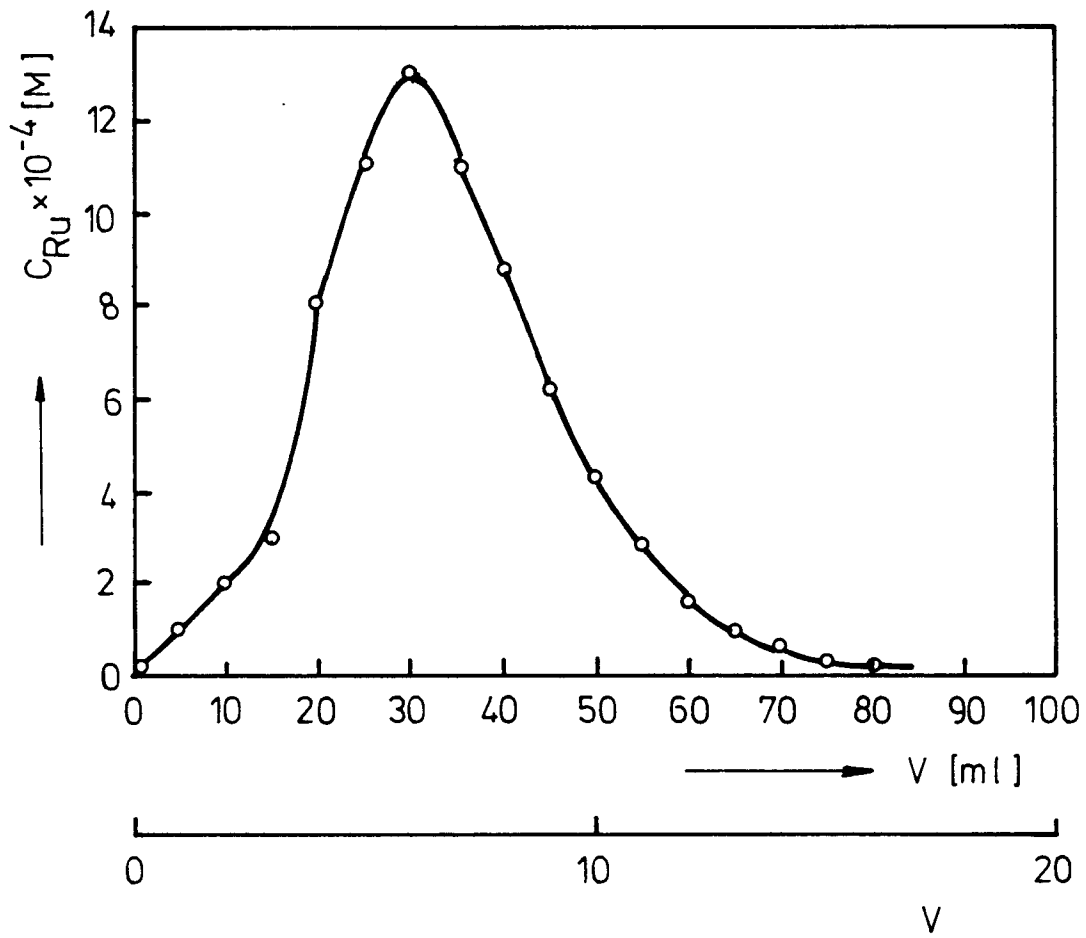
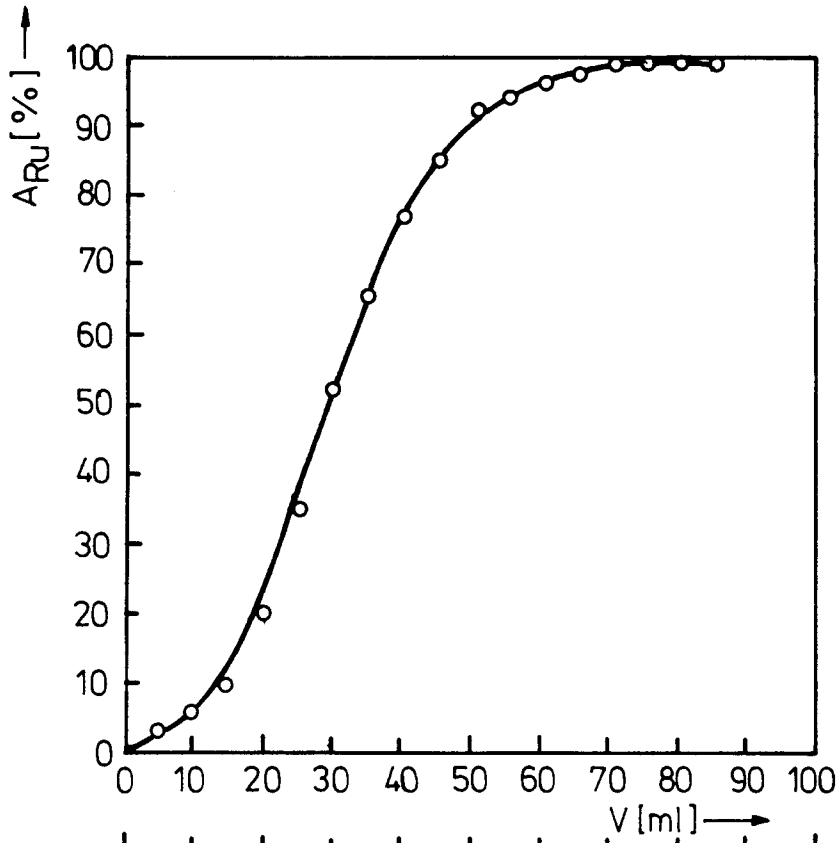


Fig.5



0 10 20 Fig. 6
 $V \rightarrow$

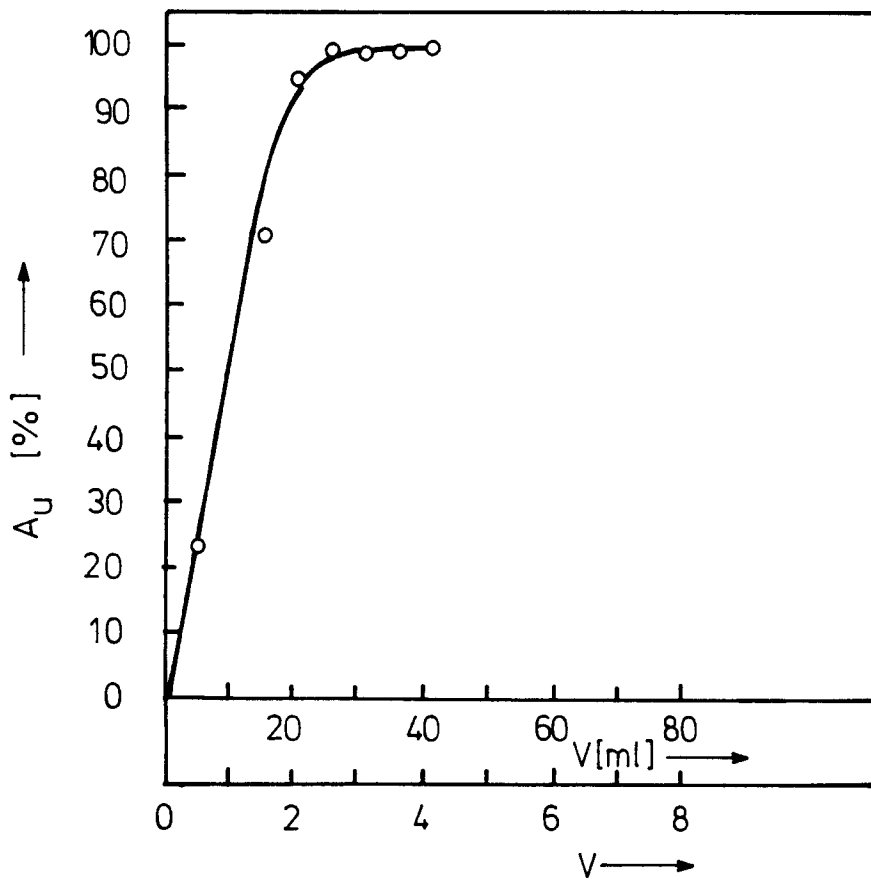


Fig. 7

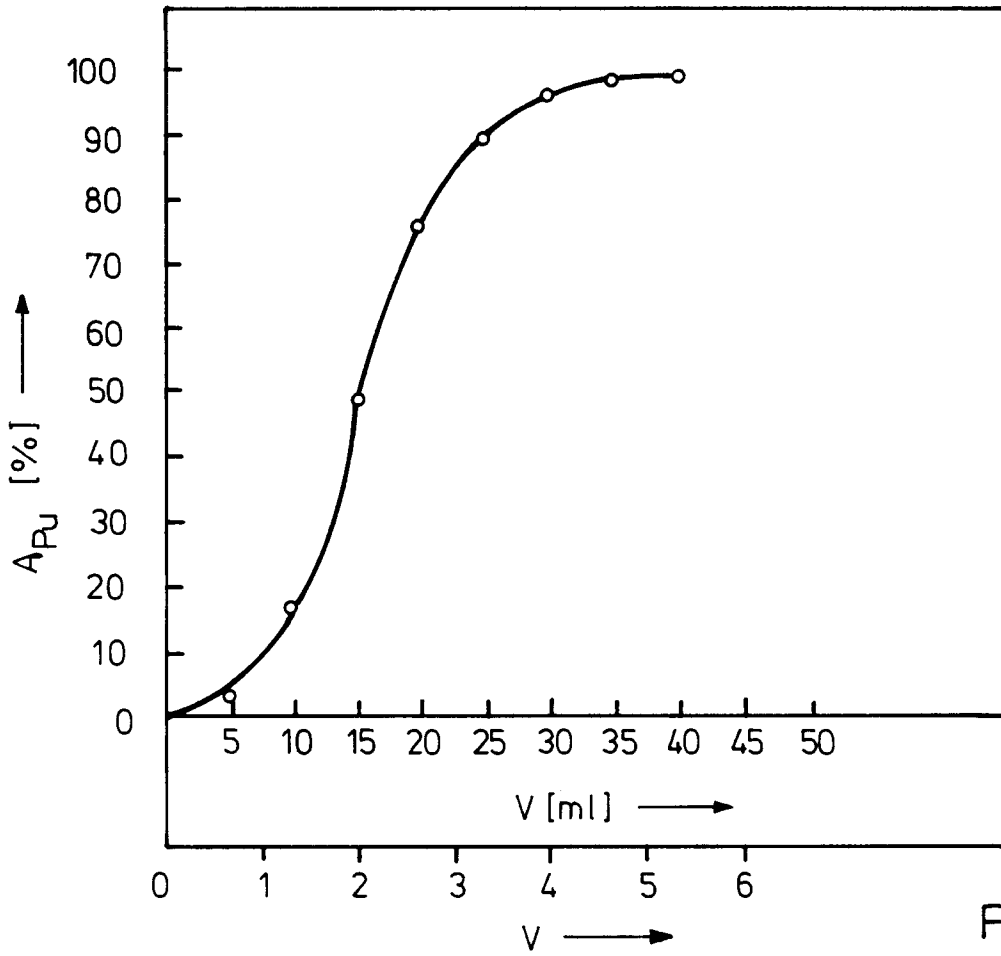


Fig.8

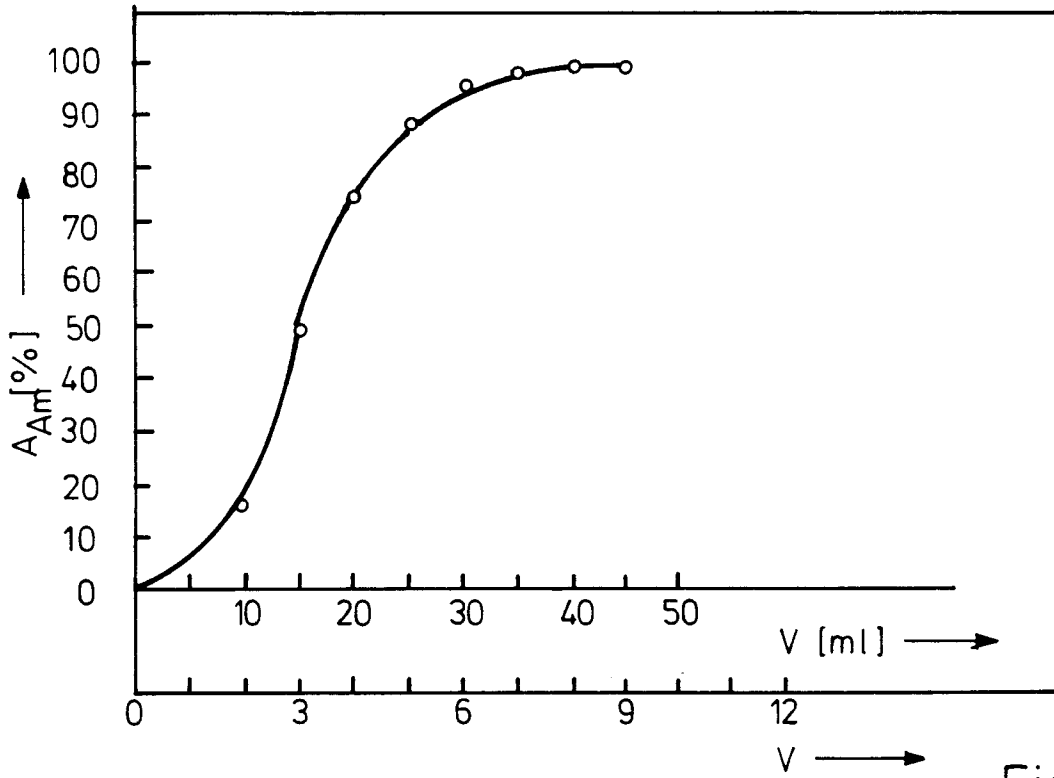


Fig.9

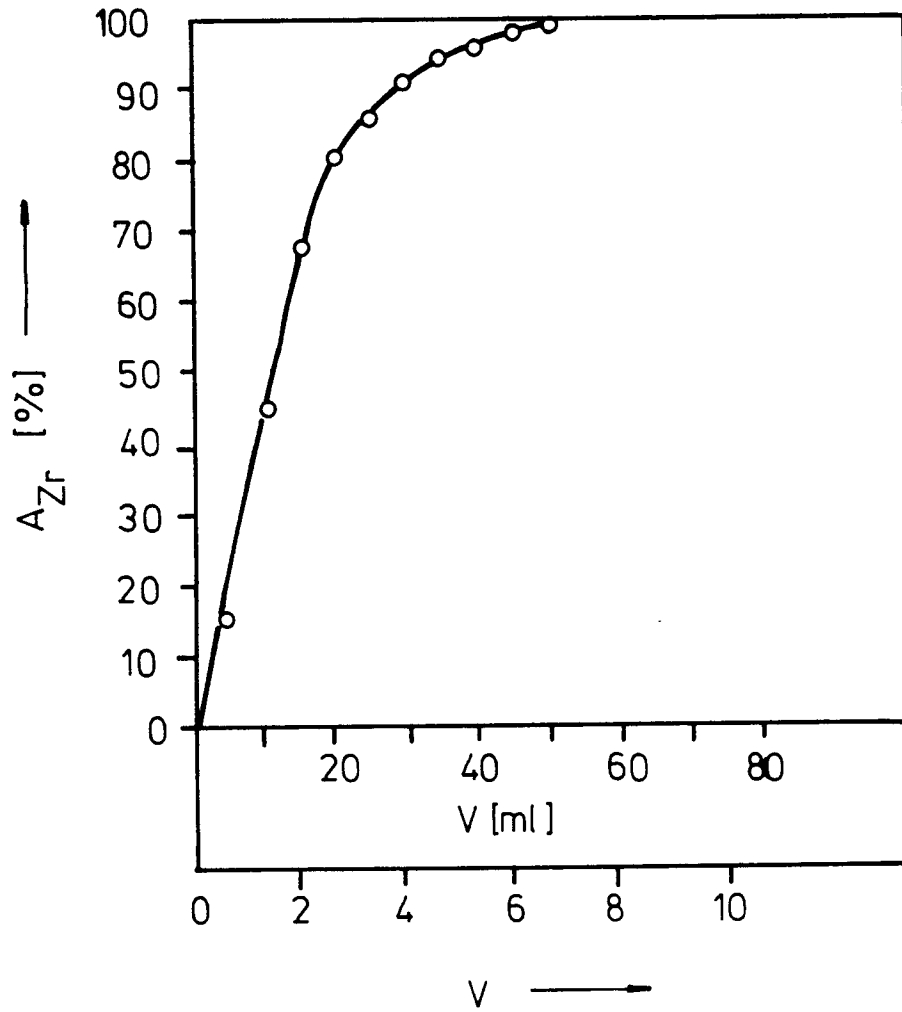


Fig. 10

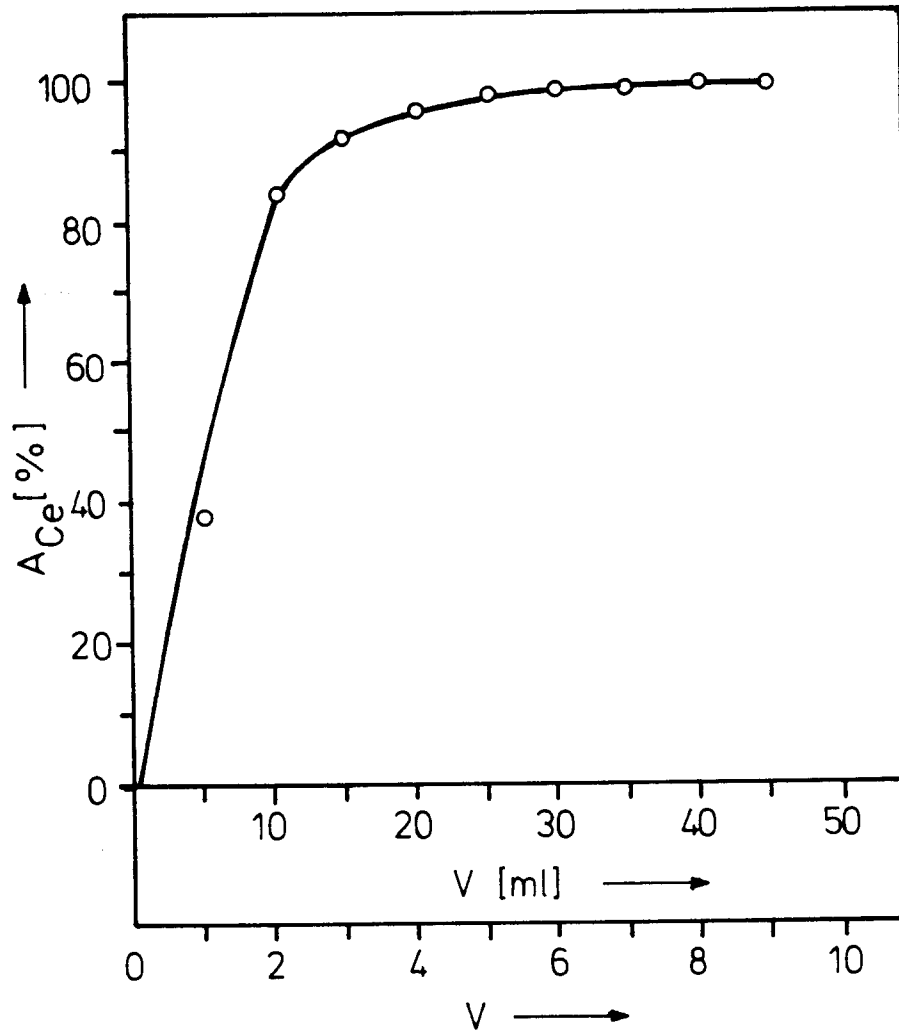


Fig. 11