



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:	P 29 08 138.7-41
22 Anmeldetag:	2. 3. 79
43 Offenlegungstag:	—
44 Bekanntmachungstag:	11. 9. 80
45 Veröffentlichungstag:	29. 10. 81

73 Patentinhaber:  
Reznik, Szmuel, Dr., Paris, FR; Glezerman, Josef, 8000  
München, DE

74 Vertreter:  
Bartels, H., 7000 Stuttgart; Brandes, J., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 8000 München; Held, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;  
Wolff, M., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 7000 Stuttgart

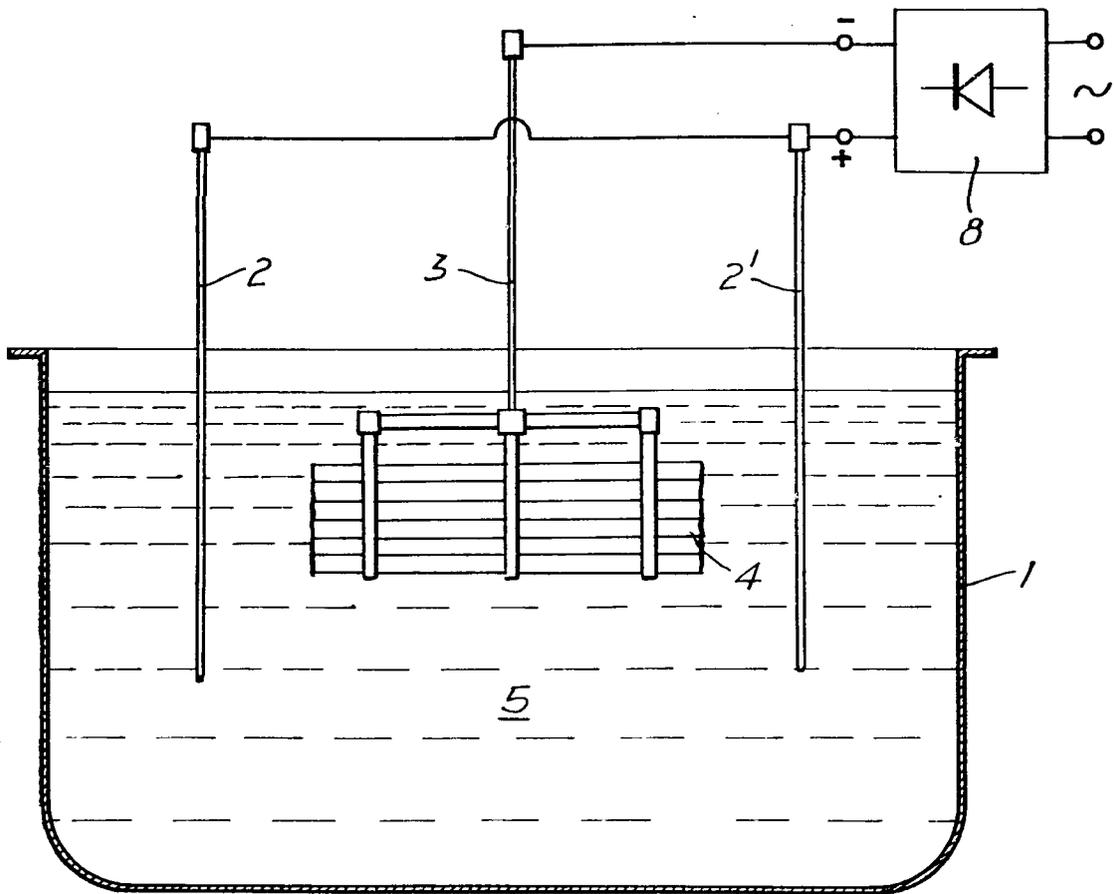
72 Erfinder:  
gleich Patentinhaber

56 Entgegenhaltungen:  
NICHTS ERMITTELT

54 Verfahren zur Abtrennung von Urantioxid von einem Metall- oder Metallegierungsteil

DE 29 08 138 C 2

DE 29 08 138 C 2



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Urandioxid von einem Metall- oder Metallegierungsteil, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit dem Metallteil verbundene Urandioxid auf elektrochemischem Wege von dem Metall- oder Metallegierungsteil trennt, indem man den Körper aus Urandioxid und Metall- oder Metallegierungsteil in einer Elektrolysezelle als Kathode schaltet und durch die Elektrolysezelle Strom schickt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Abtrennung des an einer metallischen Umhüllung eines Atomreaktor-Brennstoffelementes festhaftenden Urandioxides von der Umhüllung das Brennstoffelement — gegebenenfalls gebündelt — in einer Elektrolysezelle als Kathode schaltet und durch die Elektrolysezelle Strom schickt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Atomreaktor-Brennstoffelemente solche mit einer Umhüllung aus Zirkonium, einer Zirkoniumlegierung oder rostfreiem Stahl verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Elektrolyten eine Salpetersäurelösung verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Salpetersäurelösung einer Normalität von 0,01 bis 14 verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Elektrolysezelle mit mindestens einer Anode aus Platin, Titan, mit Platin bedecktem Titan oder mit Platin bedecktem Columbium verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 200 Ampere/dm<sup>2</sup> und einer anodischen Stromdichte von 0,1 bis 50 Ampere/dm<sup>2</sup> arbeitet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Elektrolyttemperatur von 20 bis 100°C arbeitet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Urandioxid (UO<sub>2</sub>) von einem Metall- oder Metallegierungsteil, insbesondere die Abtrennung des an einer metallischen Umhüllung eines Atomreaktor-Brennstoffelementes festhaftenden Urandioxides von dieser Umhüllung.

Es ist bekannt, in Kern- oder Atomreaktoren Brennstoffelemente aus Urandioxid und einer Umhüllung aus einem metallischen Werkstoff wie insbesondere Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung zu verwenden.

Bei der Verwendung derartiger Brennstoffelemente läßt sich nicht verhindern, daß sich das als Brennstoff verwendete Urandioxid infolge der auftretenden hohen Temperaturen fest mit der Umhüllung verbindet. Dies hat zur Folge, daß sich die Aufarbeitung derartiger Brennstoffelemente außerordentlich schwierig gestaltet. Bisher war man gezwungen, die gebrauchten radioaktiven Brennstoffelemente zu zerschneiden, die radioaktive Umhüllung durch Auflösen in einem aggressiven Lösungsmittel vom Urandioxid-Brennstoff

zu trennen, den nicht gelösten Brennstoff zu waschen und den gewaschenen Brennstoff in kochender Salpetersäure zu lösen. Bei dieser Arbeitsweise fallen naturgemäß große Mengen an radioaktiven Abfallprodukten an, deren Aufarbeitung außerordentlich kostspielig ist.

Aufgabe der Erfindung war es ein Verfahren anzugeben, durch das die Aufarbeitung radioaktiver Brennstoffelemente des angegebenen Typs wesentlich erleichtert wird.

Der Erfindung lag die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß sich die Trennung von Urandioxid von Metallteilen oder Metallegierungsteilen nicht nur durch Auflösen der Metall- oder Metallegierungsteile in aggressiven Flüssigkeiten erreichen läßt, sondern vielmehr in beträchtlich einfacher Weise auf elektrochemischem Wege ohne Lösung der Metall- oder Metallegierungsteile.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Urandioxid von einem Metall- oder Metallegierungsteil, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das mit dem Metallteil verbundene Urandioxid auf elektrochemischem Wege von dem Metall- oder Metallegierungsteil trennt, indem man den Körper aus Urandioxid und Metall- oder Metallegierungsteil in einer Elektrolysezelle als Kathode schaltet und durch die Elektrolysezelle Strom schickt.

Gegenstand der Erfindung ist des weiteren insbesondere ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Abtrennung des an einer metallischen Umhüllung eines Atomreaktor-Brennstoffelementes festhaftenden Urandioxides von der Umhüllung das Brennstoffelement — gegebenenfalls gebündelt — in einer Elektrolysezelle als Kathode schaltet und durch die Elektrolysezelle Strom schickt.

Nach dem Verfahren der Erfindung lassen sich übliche, in Kern- oder Atomreaktoren verwendete Urandioxid-Brennstoffelemente aufarbeiten, d. h. beispielsweise solche mit einer Umhüllung aus Zirkonium, einer Zirkoniumlegierung, beispielsweise aus Zirkonium und 1,5% Sn, 0,12% Fe, 0,1% Cr und 0,05% Ni oder auch mit einer Umhüllung aus rostfreiem Stahl, nach Entfernung oder Öffnung der Seitenenden.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Aufarbeitung von Brennstoffelementen des angegebenen Typs nach dem Verfahren der Erfindung wie folgt:

Ein oder mehrere der aufzuarbeitenden Brennstoffelemente werden mittels eines Greifers oder einer Halterung in den Elektrolyten einer Elektrolysezelle mit einer oder mehreren Anoden der verschiedensten geometrischen Form gebracht. Der Greifer oder die Halterung mit dem oder den Brennstoffelementen wird an den negativen Pol (Kathode) einer Stromquelle angeschlossen.

Der Elektrolyt besteht in vorteilhafter Weise aus einer Salpetersäurelösung, z. B. mit einer Normalität von 0,01 bis 14, insbesondere einer Normalität von 6 bis 10.

Verwendbar sind jedoch auch andere Elektrolyte, z. B. saure Nitratlösungen, beispielsweise Natriumnitrat- und andere Nitratlösungen.

Die Anoden bestehen aus einem gegenüber dem Elektrolyten chemisch und elektrochemisch inerten Material, z. B. aus Platin, Titan, mit Platin bedecktem Titan oder mit Platin bedecktem Columbium.

Der Greifer oder die Halterung mit dem das oder die Brennstoffelemente in den Elektrolyten getaucht

werden, besteht aus einem Metall, einer Metallegierung oder einem anderen elektrischen Leiter, der sich im Elektrolyten weder kathodisch noch chemisch löst.

Die Elektrolysezelle kann aus irgendeinem resistenten Werkstoff, z. B. einem üblichen rostfreien Stahl, bestehen. Sie kann einen Kühlmantel mit einem zirkulierenden Kühlmedium aufweisen.

In vorteilhafter Weise arbeitet man bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 200 Ampere/dm<sup>2</sup>, insbesondere von 3 bis 100 Ampere/dm<sup>2</sup> und einer anodischen Stromdichte von 0,1 bis 50 Ampere/dm<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 10 Ampere/dm<sup>2</sup>.

Die Temperatur des Elektrolyten kann sehr verschieden sein. Sie kann zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur liegen. In vorteilhafter Weise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 100°C, insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 50°C.

Die Zeichnung dient der näheren Erläuterung der Erfindung.

Sie zeigt eine Elektrolysezelle aus einem Behälter 1, in den zwei Anoden 2 und 2' sowie die als Kathode geschaltete Halterung 3 mit den Brennstoffelementen 4 eintauchen. In dem Gefäß 1 befindet sich der Elektrolyt 5. Mit 8 ist die Stromquelle bezeichnet.

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform hält der Greifer 3 ein Bündel von Brennstoffelementen, die beispielsweise nach Abtrennung der Köpfe noch eine Länge von bis zu 4 m oder darüber aufweisen können.

Um den Zutritt des Elektrolyten zum Urandioxid zu erleichtern, werden die Brennstoffelemente vor dem Eintauchen in den Elektrolyten gelocht und/oder geschlitzt, so daß der Elektrolyt einen leichteren Zugang durch die Umhüllung zum Urandioxid findet.

Das Verfahren der Erfindung ermöglicht nicht nur die Trennung des Urandioxides von der metallischen Umhüllung, sondern vielmehr auch die Lösung des Urandioxides im Elektrolyten.

Je nach den im Einzelfalle angewandten Reaktionsbedingungen kann man somit nur die Trennung des Urandioxides vom Metall oder von der Metallegierung bewirken oder die Trennung und Auflösung desselben.

Schickt man somit Strom durch die Elektrolysezelle, so erfolgt zunächst eine Trennung des Urandioxides von der Umhüllung. Führt man der Zelle daraufhin weiter Strom zu, so läßt sich eine Auflösung des Urandioxides erreichen.

Der Greifer oder die Halterung ist in vorteilhafter Weise derart ausgestaltet, daß die Brennstoffelemente in eine solche Lage gebracht werden können, daß das in der Umhüllung befindliche Urandioxid nach der Trennung von der Umhüllung auf den Boden der Elektrolysezelle fallen kann. Gegebenenfalls kann die Auflösung des Urandioxides im Elektrolyten durch ein

Rührwerk aus einem resistenten Material beschleunigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet insbesondere folgende Vorteile:

Es entfällt:

- a) das bisher übliche Zerkleinern der Brennstoffelemente,
- b) die Abtrennung der metallischen Umhüllung vom Urandioxid und
- c) das Waschen des Urandioxides vor seiner Lösung und somit eine kostspielige Aufarbeitung der radioaktiven Arbeitsmedien.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens beruhen darauf, daß das von der Umhüllung abgetrennte Urandioxid gleich in dem Elektrolyten gelöst werden kann, wobei die Lösung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Dies bedeutet, daß man auf eine Lösung des Urandioxides durch kochende Salpetersäure verzichten und somit auf die kostspielige Aufarbeitung der entstehenden nitrosen Gase verzichten kann. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man mit vergleichsweise verdünnten, weniger korrosiven Elektrolyten arbeiten kann.

Schließlich ermöglicht die Erfindung die Durchführung einer kontrollierten elektrochemischen Reaktion im Gegensatz zur Urandioxidlösung durch konventionelle chemische Auflösung.

Die durch Lösung des Urandioxides erhaltene Lösung läßt sich nach üblichen bekannten Verfahren aufarbeiten.

#### Beispiel 1

In einer Elektrolysezelle, wie sie schematisch in der Zeichnung dargestellt ist, wurde ein kleines Brennstoffelemente einer Länge von 10 cm mit einer Umhüllung aus einer Zirkoniumlegierung in einen Salpetersäure-Elektrolyten einer Normalität von 10 getaucht. Die Arbeitstemperatur betrug 60°C.

Die Stromstärke betrug: 20 Ampere.

Nach 30 Minuten waren von der 12 g schweren Urandioxidtablette in der Umhüllung 7,5 g in Lösung gegangen.

#### Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, jedoch wurde diesmal ein kleines Brennstoffelement mit einer Umhüllung aus einer Zirkoniumlegierung verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer 9 N Salpetersäurelösung einer Temperatur von 30°C. Nach einer Stunde waren von der 12 g schweren Urandioxidtablette 3,6 g gelöst. Die Stromstärke betrug 15 Ampere.