

---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5980

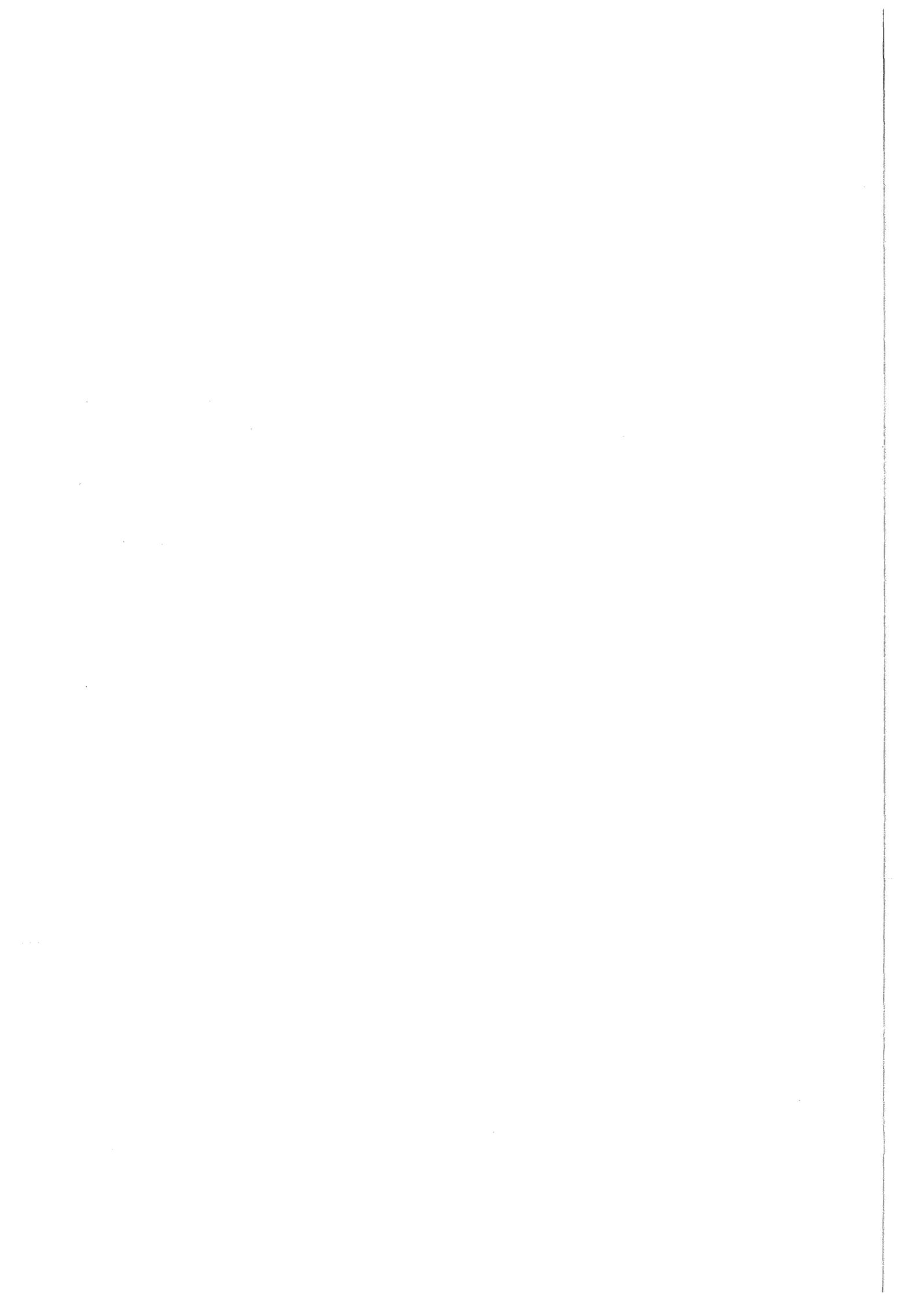
**Der Weg zum IMPUREX**  
**The Way to IMPUREX**

**H. Schmieder**

Institut für Technische Chemie

**August 1997**

---



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5980

Der Weg zum IMPUREX

The Way to IMPUREX

Helmut Schmieder

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Sowohl bei den jüngeren Mitarbeitern als auch bei zahlreichen Besuchern begegnet uns ein ausgeprägtes Interesse an der Vergangenheit des Institutes. Das war der Anlaß, einen 1994 gehaltenen Vortrag, der sich mit den zentralen verfahrens-chemischen und -technischen Arbeiten des ehemaligen Institutes für Heiße Chemie zur extraktiven Kernbrennstoffauftrennung befaßte, so umzuarbeiten, daß er dem Leser einen Überblick über die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Wiederaufarbeitung über drei Jahrzehnte ermöglicht und dem Interessierten mit Hilfe der Literaturzitate sogar einen tieferen Einblick erlaubt.

Es wird geschildert, wie es gelang, das PUREX Verfahren drastisch zu vereinfachen. In den Versuchsanlagen des Institutes konnte am Ende die Brennstofftrennung in einem einzigen, statt fünf, Extraktionszyklen demonstriert werden. Dieser Prozeß wurde unter dem Namen IMPUREX veröffentlicht.

Damit die Lektüre auch im englischen möglich ist, hat Frau Gertrud Kronymus eine Übersetzung angefertigt.

We observe a continuous interest on the history of this institute by our younger colleagues as well as by our numerous visitors. To answer the questions in a comprehensive way the present paper describes the main chemical engineering activities of the former Institut für Heiße Chemie in the field of extractive nuclear fuel separation. It is based on a lecture given in 1994 and is intended as an overview on research and development for nuclear reprocessing in a period of three decades. With the help of extensive references to the literature a deeper insight may be gained. The paper describes how the PUREX process was drastically simplified and how in the end a one-cycle process as a replacement for the conventional five-cycle process could be designed and successfully operated in the experimental plants of the institute. The new process was published under the name of IMPUREX.

To have an English version available Ms. Gertrud Kronymus has translated the manuscript.

Das Institut wurde 1959 mit dem Ziel gegründet die Möglichkeiten zur Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe zu untersuchen, das Verfahren auszuwählen, das technisch am aussichtsreichsten war und dessen Entwicklung für eine industrielle Nutzung voranzutreiben.

Das war eine begeisternde chemisch-technische Aufgabe, wahrhaft eine Herausforderung. In einem Satz gesagt, bedeutete dies nämlich: Radioaktive Inhaltsstoffe, die das halbe Periodensystem umfassen, mit extremen Trennfaktoren bei hoher Ausbeute und nahezu Nullemission in einem Mehrbarrieren-Containment kritikalitätssicher und zuverlässig bei hoher Anlagenverfügbarkeit voneinander zu trennen.

Zu dieser Zeit gab es unter den Fachleuten kaum Zweifel an der Notwendigkeit und an der technischen Machbarkeit der Wiederaufarbeitung einschließlich der Reststoffentsorgung. Die Politik, auch die deutsche, sah in der Kernenergie die Lösung für die Energieprobleme der Welt. Bei dem erwarteten Ausbau erschienen damals die Uranreserven so gering, daß ein Verzicht auf Rezyklieren von Uran und Plutonium zu Versorgungsengpässen geführt hätte. Der Schnelle Brüter mit seinem fast hundertmal geringeren Verbrauch an Natururan war deshalb eine unverzichtbare Entwicklungsnotwendigkeit. Heute ist der Uranpreis auf unter 10\$ pro pound gesunken, weil der Ausbau der Kernenergie weit hinter den damaligen Erwartungen zurückgeblieben ist und die Wiederaufarbeitungskosten sind zwanzigmal höher als damals geschätzt.

Zurück zum Institut. Die orientierenden Untersuchungen zu nichtwässrigen Verfahrensalternativen wurden mit der Entscheidung für den Oxidbrennstoff aufgegeben und nach Experimenten mit alternativen Extraktionsmitteln fiel unter der Leitung von Franz Baumgärtner Mitte der sechziger Jahre die Entscheidung für den Purex-Prozeß (1-2).

Das Verfahren war zwar schon im großen Maßstab mit niedrig abgebranntem Brennstoff von einigen hundert MWd/t demonstriert, es war aber für die Fachwelt

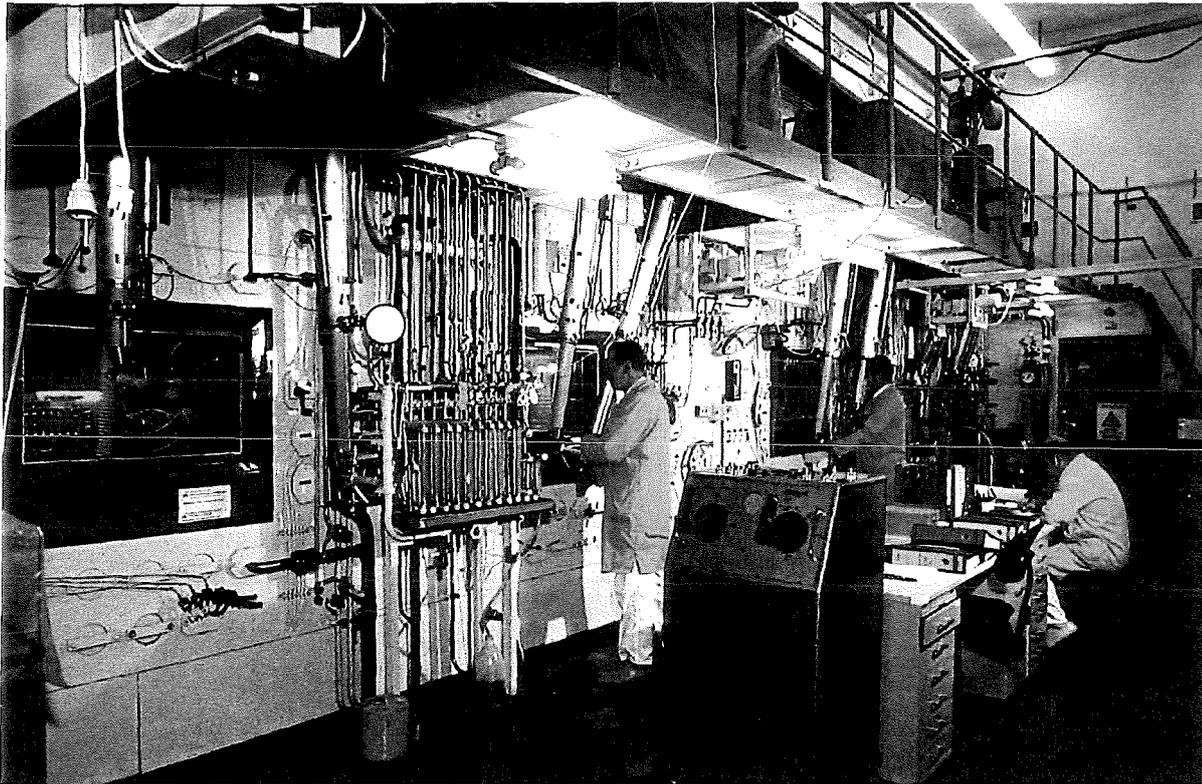
unklar, ob es für die hohen Abbrände von Leichtwasserreaktor-Brennstoff mit einigen zehntausend oder gar Brüterbrennstoff mit mehr als hunderttausend MWd/t bei kurzen Kühlzeiten geeignet sein würde. Darüberhinaus war die Frage zu beantworten, wie Plutoniumgehalte von bis zu mehr als zehn Prozent sicher und ökonomisch bei großen industriellen Durchsätzen verarbeitet werden können und last not least mußten die Emissionen auf das Niveau der sehr viel restriktiveren zivilen Standards gesenkt werden.

Auch die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe hatte sich für die Anwendung des Purex-Verfahrens entschieden, was in den folgenden Jahren zu einer fruchtbaren Zusammenarbeit führte. Vor allem die direkte personelle Beteiligung von Wissenschaftlern und Technikern an zahlreichen Experimenten und am Versuchsbetrieb des Institutes ist hier zu nennen. Das so aufgebaute Vertrauen zur Sache und zwischen den Menschen hat sicher den Transfer der Entwicklungen in die WAK-Anlage und in das industrielle Projekt (3) erleichtert.

Die am industriellen Bedarf orientierten Ziele der Entwicklungsarbeiten lauteten:

- höchstmögliche Sicherheit,
- hohe Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit, sowie
- Vereinfachung des Prozesses.

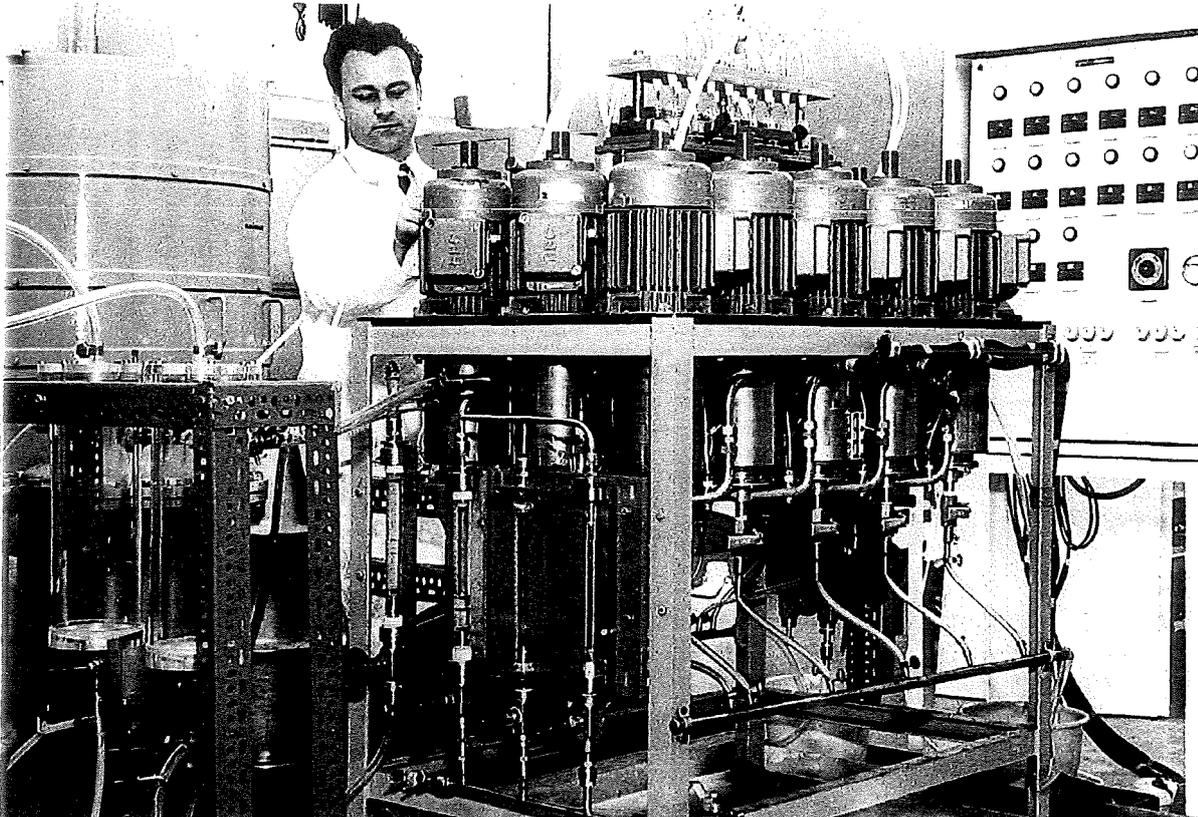
Diese Aufgabenstellung erforderte das unmittelbare Experimentieren mit dem hochradioaktiven Kernbrennstoff selbst, um die Leistungsfähigkeit des komplexen Verfahrens umfassend zuverlässig beurteilen zu können. Dafür wurde die Miniatur-Wiederaufarbeitungsanlage MILLI gebaut. Die Planung und Abwicklung wurde 1965, anfangs mit einem externen Ingenieurkonsortium begonnen, dann aber von einem Team, daß sich aus Ingenieuren der damaligen Ingenieurabteilung und den Fachleuten des Institutes zusammensetzte mit beratender Unterstützung durch einen Experten aus den Vereinigten Staaten, fortgeführt. Der Bau der Anlage, zu dem Kraftanlagen Heidelberg zugezogen wurde, war 1970 abgeschlossen und dem



KFK stand ein F&E-Instrument zur Verfügung, um das uns sogar die Kollegen aus den führenden Kerntechnik-Staaten beneideten (4).

Die Abschirmung der Heißen Zellen gestattete den Umgang mit einer Spaltproduktaktivität von mehr als  $10^{16}$  Bq. Um auch höchstplutoniumhaltige Brennstoffe sicher handhaben zu können wurden Apparate und Behälter über die gesamte Anlage geometrisch kritikalitätssicher ausgelegt. Als Instandhaltungskonzept wurde direct maintenance gewählt, Fernbedienung war nur auf wenige Teile der Anlage beschränkt. Ein durchgehendes Fernbedienungskonzept wäre mit dem vorhandenen Platz gar nicht möglich gewesen und hätte vor allem sehr viel mehr Zeit gekostet. Für den geringen Durchsatz von einer Millitonne Brennstoff pro Tag boten sich zu dieser Zeit nur Mischabsetzer als Extraktionsapparate an. Die am Institut bis zum Abschluß der Wiederaufarbeitungsaktivitäten laufenden Arbeiten zur Entwicklung von Schnellextraktoren (5), mit denen bezüglich Radiolyse und Kritikalitätssicherheit vorteilhaft hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden können, hatten erst Ende der achtziger Jahre zu einer für die MILLI einsetzbaren Zentrifugenbatterie geführt. Die Miniaturisierung dieser fernbedienbaren Extraktionsmaschinen hatte sich als schwierig erwiesen, ein Problem, das generell auch bei anderen Komponenten der

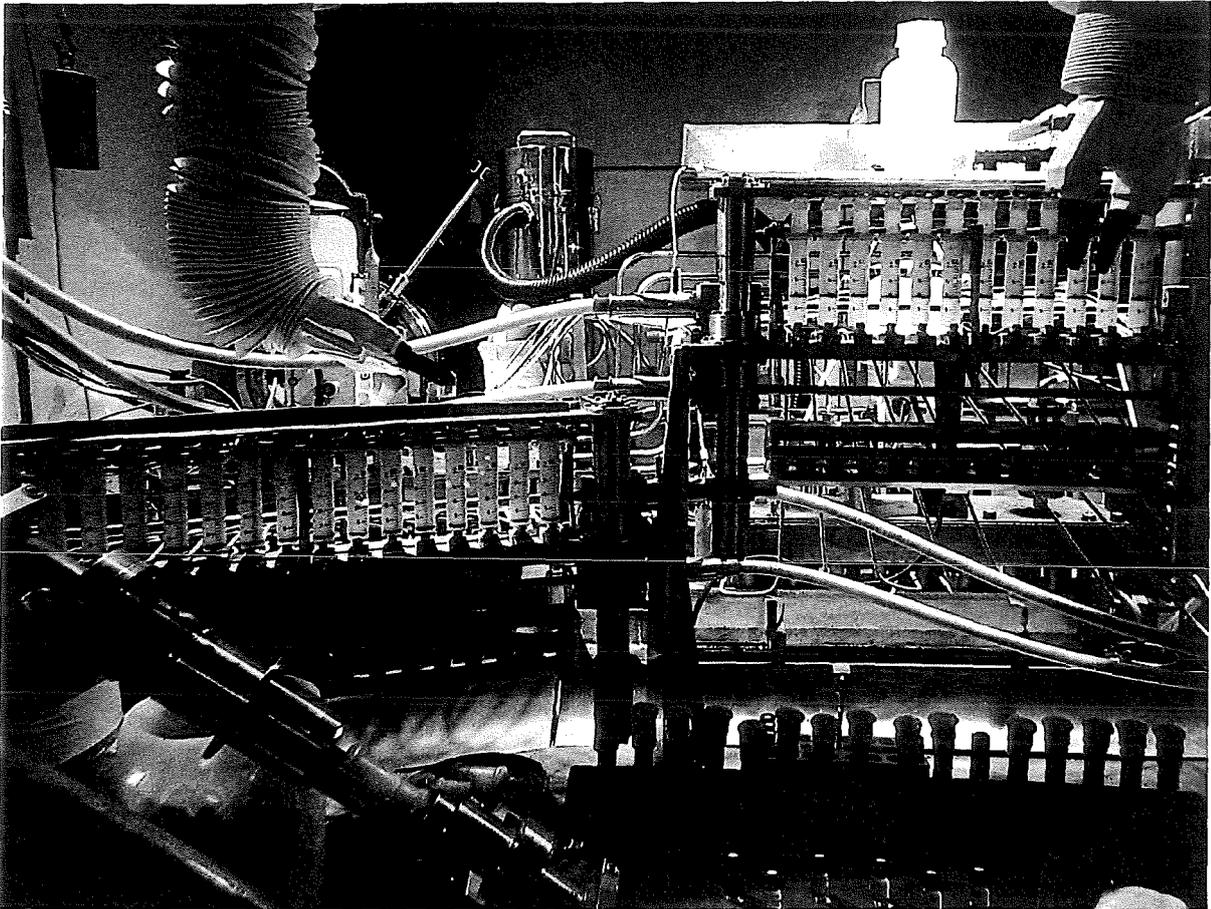
Anlage auftauchte. Die Zentrifugalextraktorentwicklung im WAK-Maßstab (6), die schon in den sechziger Jahren begonnen worden war, hatte indessen mit dem Einbau einer Batterie zur Uranfeinreinigung in die WAK-Anlage sehr schnell zum Erfolg geführt.



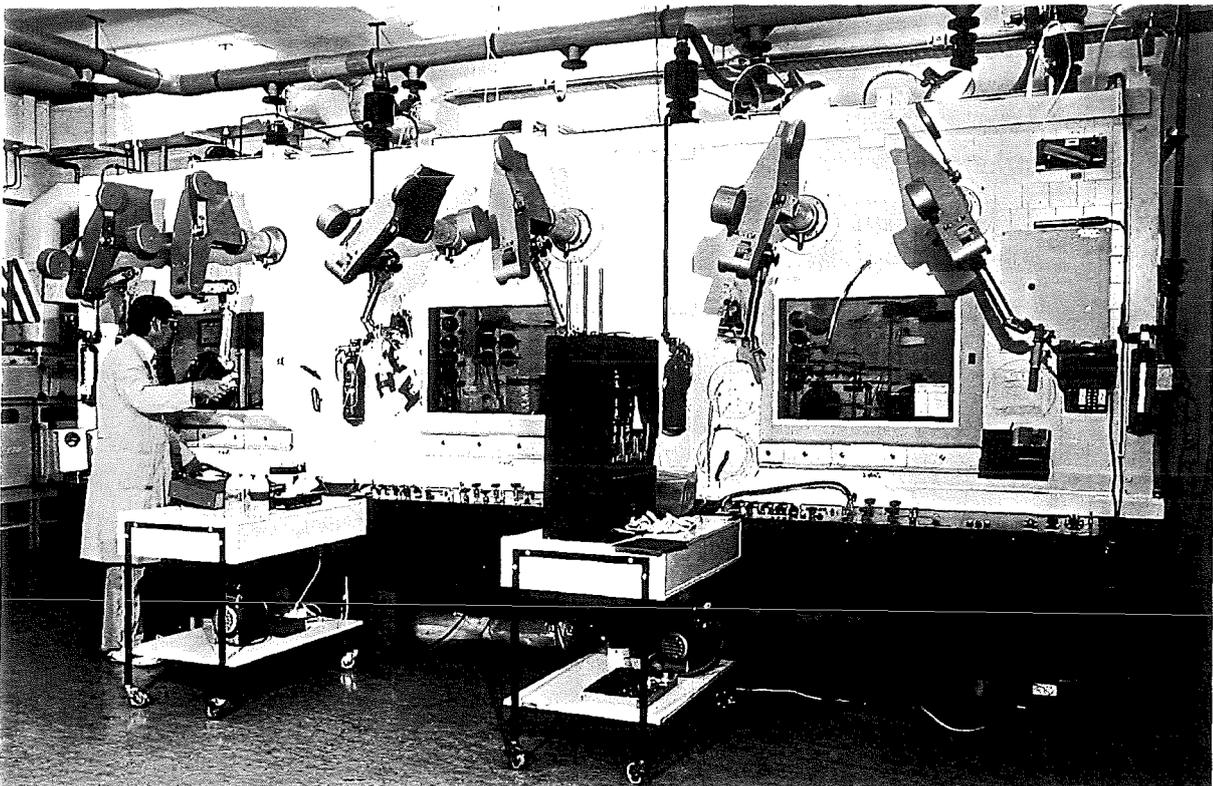
Zurück zu den Mischabsetzern. Es wurden insgesamt sechs in den beiden Heißen Zellen und zwei weitere als Feinreinigungszyklus in einem angeschlossenen Handschuhkastensystem untergebracht.

Die variable Verbindung der Extraktionsapparate untereinander gestattete Änderungen in der Abfolge der Trennung und die Probenahme aus jeder zweiten Kammer der mehrstufigen Mischabsetzer erlaubten es, den Trennvorgang genauestens zu verfolgen. Die Proben wurden über eine Rohrpostanlage zu den analytischen Zellen transportiert und dort untersucht.

Ich möchte hier einfügen, daß die umfassende und prompte chemische Analytik (7,8) von ausschlaggebender Bedeutung für das Verständnis des Prozesses war, insbesondere für die komplexen Redoxvorgänge bei der Plutoniumabtrennung. Auf diesem Verständnis baute die mathematische Modellierung auf, die letztlich ganz



entscheidend zu den Prozeßvereinfachungen beitrug. Die Hauptkomponenten Uran, Plutonium und die Spaltprodukte wurden routinemäßig in mehreren hunderttausend Analysen bestimmt, wobei gelegentlich einzelne Spezies über einen Konzentrationsbereich von mehr als zehn Größenordnungen gemessen werden mußten. Außerdem wurden in den Salpetersäurelösungen praktisch alle in den



Purex-Lösungen vorkommenden Stickstoffverbindungen bis hin zur Stickstoffwasserstoffsäure in den hochaktiven Proben bestimmt. Die analytische Gruppe hat die jeweils drei bis sechs Wochen dauernden Versuchskampagnen mit den Anlagen MILLI, PUTE, und MINKA im Schichtbetrieb rund um die Uhr begleitet.

Einen anderen wichtigen Beitrag zum grundlegenden Verständnis des Prozesses stellten die Untersuchungen zur Radiolyse des Extraktionsmittels dar, von denen Sie noch hören werden.

Die ersten Versuchskampagnen waren dann auch der Frage der Radiolysestabilität des Solvents gewidmet. Eine wichtige Erfahrung wurde bei dem Experiment mit einer 2 kg Charge eines Neptunium-Eisen-Cermets gemacht, die im BR2 bestrahlt worden war. Das Solvent wurde dabei mit einem Vielfachen dessen belastet, was mit LWR-Brennstoff zu erwarten ist. Die Dosisleistung wurde hauptsächlich durch den intensiven Alphastrahler Pu-238 verursacht. Obwohl eine befriedigende Trennleistung erzielt werden konnte, kam es in der Folge durch massive Radiolyse von mitgeschlepptem Lösungsmittel zu Störungen durch Niederschlagsbildung in Rohrleitungen und Behältern, deren Behebung mit erheblichem Aufwand mit mehreren Froschmann-Einsätzen, gemeistert werden mußte (9). Störungen solcher Art traten auch in industriellen Wiederaufarbeitungsanlagen auf. Schnelle und vollständige Abtrennung des Solvents vom hochaktiven Material vermeidet solche Probleme. Vom Institut wurde dazu ein Verfahrensschritt mit makroporösen Polystyrolkunstharzen als Adsorber entwickelt (10,11).

Danach folgten Experimente, die Auslegung und Optimierung des Fließschemas für die große industrielle Wiederaufarbeitungsanlage zum Ziel hatten (12,13). Dabei wurden Brennstoffe aus den Kernkraftwerken Kahl, Obrigheim und Biblis mit Abbränden bis zu 46000 MWd/t und Kühlzeiten unter einem Jahr benutzt. Es zeigte sich, daß durch Optimierung der Fließschemaparameter, das gewünschte Trennergebnis bei mehr als 99,9% Plutoniumausbeute im ersten Zyklus mit einem insgesamt fünfzyklischen Prozeß erreicht werden kann. Die Befunde zur Löslichkeit (14) der hochabgebrannten Uranoxidbrennstoffe waren mit etwa 0,1% unlöslichem Plutoniumanteil erwartungsgemäß gut. Bei den Mischoxidbrennstoffen (15), die mit

dem frühen Fertigungsverfahren hergestellt worden sind, war die Löslichkeit sehr viel schlechter; ein Problem, das von der ALKEM mit verbesserten Fertigungsverfahren gelöst werden konnte. Die extraktive Trennung der Mischoxidbrennstoffe zeigte bezüglich Produktreinheit und Ausbeute ein etwa vergleichbares Ergebnis, so daß auch für diesen Brennstofftyp das gewünschte Ergebnis mit einem fünfzyklischen Prozeß erwartet werden durfte. Die prinzipielle Eignung des Verfahrens konnte dann auch in mehreren Versuchskampagnen mit Brüterbrennstoff aus dem KNK ab Beginn der achtziger Jahre bestätigt werden, wobei die Belastbarkeit des Verfahrens mit einem Spitzenabbrand von 100000 MWd/t und nur 10 Monaten Kühlzeit der bis dahin härtesten Prüfung unterzogen wurde (16,17).

Mit diesen Erfahrungen und unseren verfahrenstechnischen Arbeiten, auf die ich noch eingehen werde, waren wir für die Industrieseite zu einem nicht mehr zu übersehenden Partner auch für ihre eigenen Planungsarbeiten herangewachsen. 1978 wurde das Institut dann von der DWK beauftragt das Anlagenkonzept der 1400 jato Anlage zu überprüfen. Dies geschah im ständigen Kontakt mit der damals von Walter Weinländer geleiteten Projektgruppe der DWK unter Einbeziehung der beteiligten Ingenieurunternehmen. Um die Betriebserfahrungen der WAK einfließen zu lassen, waren mehrere Mitarbeiter aus dem Bereich GWK/KEWA an der insgesamt aus 22 Mitarbeitern bestehenden Arbeitsgruppe beteiligt, die die Aufgabe in fünf Monaten abwickelte (18). Die teilweise essentiellen Änderungsvorschläge, die vom Fließschema der Trennung über die Abgasreinigung bis zum Kritikalitäts- und Instandhaltungskonzept reichten, wurden fast ausnahmslos in das neue Anlagenkonzept übernommen. In den folgenden Jahren wurde das Institut mehrfach mit solchen Revisionsarbeiten, allerdings jeweils mit geringerem Umfang, von der DWK und zuständigen Ingenieurunternehmen beauftragt. Vermutlich waren diese Beiträge nicht ohne Einfluß darauf, daß KFK über viele Jahre von der DWK mit einem ungewöhnlich hohem finanziellen Beitrag unterstützt wurde.

Eine bedeutende Rolle spielte auch bei diesen Arbeiten, daß dem Institut mit dem mathematischen Modell VISCO (19,20), sehr früh schon, ein außerordentlich nützliches Werkzeug zur Verfügung stand. Der thermodynamische Teil des Modells basiert auf einem relativ großem Satz evaluierter Meßwerte, insgesamt mehr als

5000, den Verteilungskoeffizienten der Hauptkomponenten und einigen Spaltprodukten (21-25). Der kinetische Teil umfaßt die extraktive Stofftransfergeschwindigkeit, die auf hochzuverlässigen, frühen Meßdaten am Einzeltropfen aufbaut (26) und die Redoxreaktionen. Die Meßwerte zu den letzteren wurden aus der Literatur entnommen oder die Reaktionsraten mußten, beispielsweise für die kathodische Pu-IV Reduktion oder die autokatalytische Oxidation von Pu-III, in eigenen Experimenten bestimmt werden (27). Die Möglichkeiten des Instituts auch fehlende, grundlegende Stoff- und Reaktionsdaten selbst erarbeiten zu können, haben sich wiederholt als unschätzbare Vorteil erwiesen.

Das modular aufgebaute und aus nichtlinearen algebraischen und gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen bestehende Modell vermag viele hundert solcher Gleichungen simultan zu lösen und das Ergebnis real-time in einer für den Versuchstechniker komfortablen graphischen Form darzustellen. Wobei es auch gelingt, transiente Vorgänge, wie An- und Abfahren und nichtbestimmungsgemäße Betriebszustände über den gesamten Apparateverbund des Trennprozesses wirklichkeitsgetreu zu simulieren. Ich darf das so bestimmt sagen, weil wir immer und immer wieder die Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen der Versuchsanlagen verglichen haben und uns von der guten Übereinstimmung überzeugen konnten. Für den Versuchsbetrieb bestand der Hauptnutzen dieser Simulationen darin, daß in zunehmenden Maße teure und personell aufwendige Experimente eingespart werden konnten.

Ende der sechziger Jahre brachte Franz Baumgärtner eine Idee ins Haus, von der er so überzeugt war, daß er sie mit bayrischer Geradlinigkeit auch durchsetzte, ich hoffe Sie ahnen was damit gemeint ist. Es handelte sich darum, die Plutoniumabtrennung elektrochemisch in situ, d.h. im Extraktor selbst zu bewerkstelligen, um die Zugabe von Reduktionschemikalien zu vermeiden (28-30). Damals wurde industriell noch ein Eisen-II-salz in großem stöchiometrischen Überschuß verwendet. Diese Salzfracht tauchte als sogenannter mittelaktiver Abfall wieder auf und mußte entsorgt werden, wie wir heute sagen.

Ich möchte hier einfügen, daß schon zu dieser Zeit Verbindungen zu den Forschungsstätten in Mol und aber auch zu denen in den Vereinigten Staaten geknüpft waren, die sich mit der Zeit zu einem regen Erfahrungsaustausch auch mit den französischen und englischen Kollegen entwickelten. Schließlich war es so auch möglich geworden die bestehenden industriellen Anlagen kennenzulernen, eine für uns außerordentlich wichtige Erfahrung. Im Falle der Barnwell-Anlage, die, wie Sie wissen zwar fertiggestellt wurde, aber niemals in Betrieb gegangen ist, wurde uns sogar die Planung im Detail bekanntgemacht. Ein Grund für diese ungewöhnliche Offenheit ist sicher darin zu suchen, daß die Plutoniumabtrennung elektrochemisch erfolgen sollte. Später war dies Anlaß für Prioritätsstreitigkeiten bei den Schutzrechten, die aber dank unserer Patentabteilung, die vom Institut besonders in den siebziger Jahren nicht wenig in Anspruch genommen wurde, zugunsten von KFK ausgingen.

Das Schicksal der Barnwell-Anlage ist für mich, verständlicherweise, die sichtbarste Wendemarke der Nuklearpolitik der Vereinigten Staaten, deren Inhalt erstmals 1977 mit der Ford-Foundation Study öffentlich und von der Administration Präsident Carters in Maßnahmen umgesetzt wurde. Die wichtigste für uns war, in meinen Worten, daß der geschlossene Brennstoffkreislauf und damit die Rezyklierung von Plutonium nicht mit den Sicherheitsinteressen der Vereinigten Staaten in Einklang zu bringen ist. Dies bedeutete letztlich auch einen Stop für das gewählte Konzept des Schnellen Brütters in den Vereinigten Staaten. Zwar wurden die Beschlüsse von der Nachfolgeadministration wieder aufgehoben, ihre Auswirkung auf die weltweite Entwicklung der Kerntechnik, kann man aber gar nicht überschätzen. Ich muß gestehen, daß die eingeschlagene Politik mir persönlich erst allmählich plausibel geworden ist; dabei ist sie konsequent und von einfacher Logik: Man versetze sich nur einmal in die Position eines Verantwortlichen für die Sicherheitspolitik der Vereinigten Staaten. Ein Brennstoffkreislauf, der den reinen Spaltstoff abschirmungslos handhabbar liefert, ist geradezu mißbrauchsfreundlich. War also die gewählte Variante des Brennstoffkreislaufes, diesbezüglich zumindest, ein Irrtum gewesen?

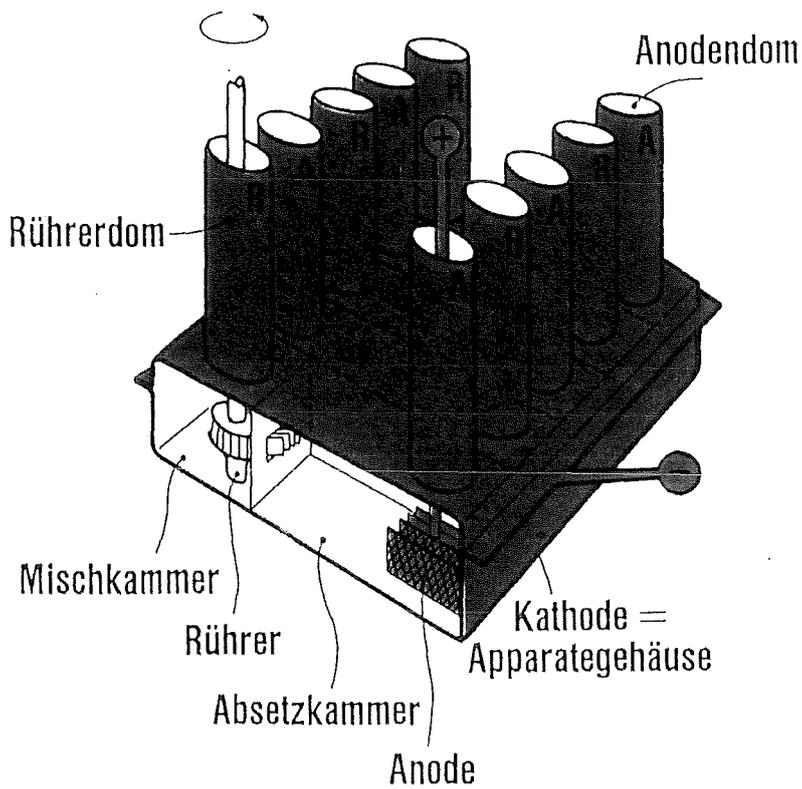
Mit dieser Frage verlasse ich erst einmal, Sie um Nachsicht bittend, den Exkurs in persönlicher Meinung und kehre zur Elektrochemie zurück, für die ich eher zuständig bin.

Für das Institut waren die elektrochemischen Aktivitäten der Start zu einem Vorhaben, das wir Abfallminimierung nannten, ein Begriff den wir heute noch bei unseren nichtnuklearen Entsorgungsarbeiten benutzen.

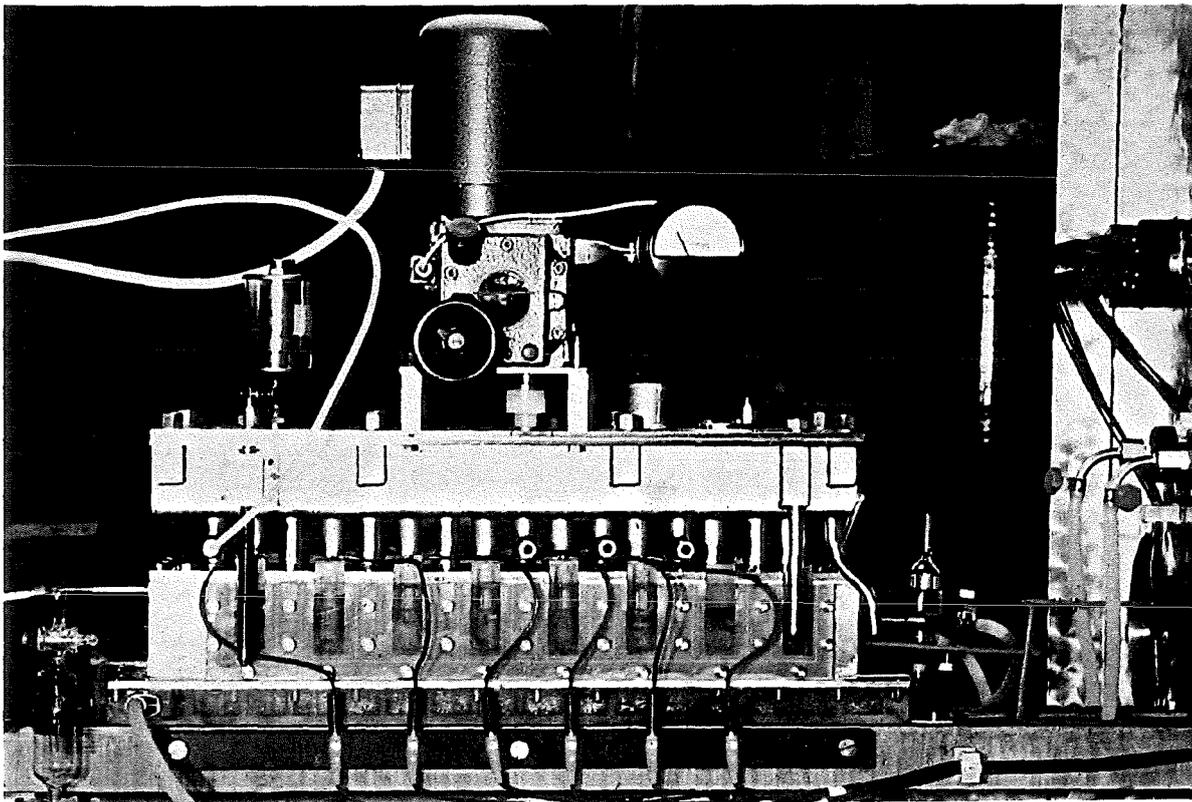
Das erste Ziel war die Entwicklung eines elektrolytischen Mischabsetzers, der für den Einsatz in der WAK geeignet ist. Nach einer Reihe sondierender Experimente und Beratung mit Elektrochemikern, die später bei grundlegenden kinetischen Fragen und Korrosionsproblemen zu einer umfangreichen Zusammenarbeit mit den Universitäten Berlin, Düsseldorf, Darmstadt und mit der DECHEMA und der Metallgesellschaft führte, hatte die Grundkonzeption des Apparates folgende Merkmale:

1. Verzicht auf ein Diaphragma, weil sonst die Forderung nach Robustheit nicht überzeugend erfüllt würde. Es hatte sich glücklicherweise gezeigt, daß Uran-IV nur bei großen Überspannungen reoxidiert wird.
2. Stromkonstante Betriebsweise, um die Lebensdauerproblematik von Potentialsonden bei potentiostatischer Betriebsweise zu umgehen. Die Stromkosten machen nur einen sehr geringen Anteil an den Wiederaufarbeitungskosten aus.
3. Nutzung des geerdeten Apparategehäuses als Kathode, wobei die Reduktion in den Absetzkammern ablief, weil dort die Anoden installiert wurden. Diese Beschränkung, die eine Optimierung des elektrochemischen Umsatzes mit Elektrodenfläche und Strömung nicht erlaubte, bereitete uns allerdings erhebliche Kopfschmerzen. Weil wir uns jedoch vorgenommen hatten, die äußeren Dimensionen der WAK-Mischabsetzer beizubehalten um die Akzeptanz durch die WAK für den Apparat nicht durch größere Umbauten in der Anlage zu gefährden, hielten wir daran fest.

Blieb die Frage nach dem Gehäuse- bzw. Kathodenmaterial. Als Anodenmaterial hatte sich nur Platin bzw. platinierter Ventilmaterialien als brauchbar erwiesen.



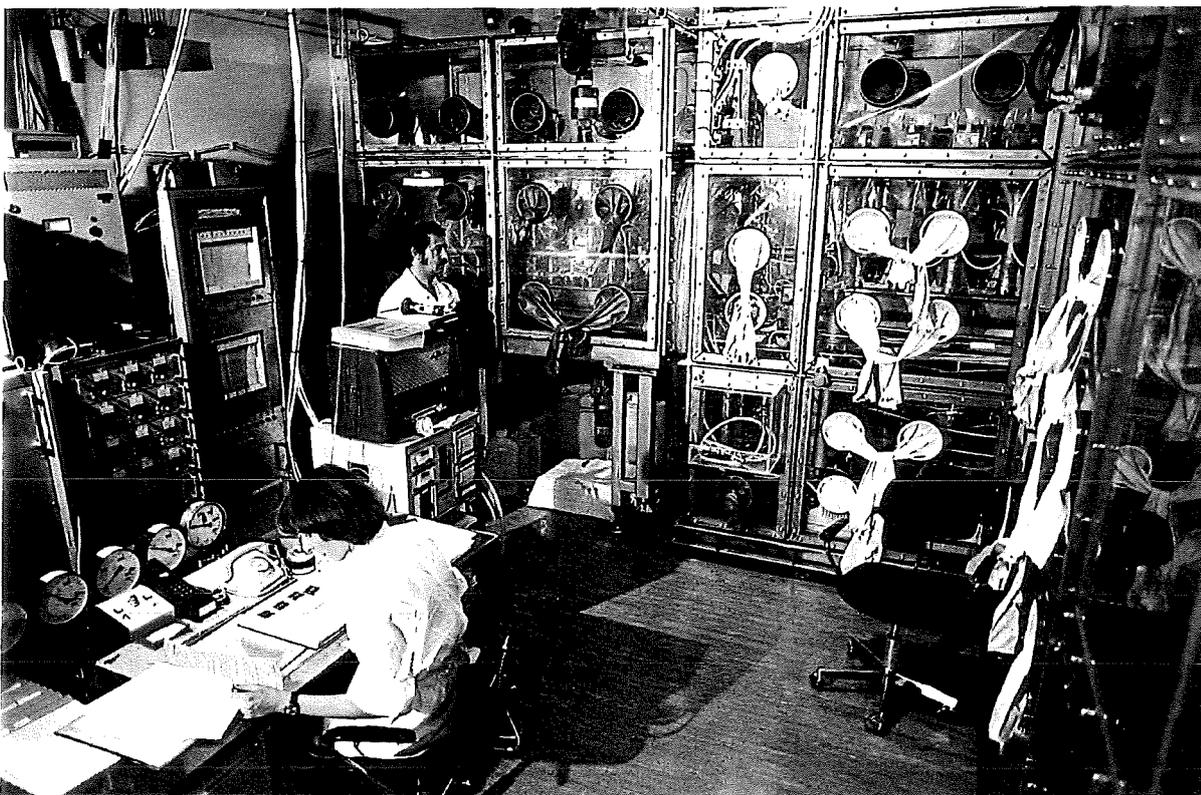
Schließlich wählten wir Titan für die Kathode aus, obwohl wir die große Skepsis gegenüber diesem Material vom Argonne National Laboratory, die inzwischen eine Aktivität auf diesem Gebiet gestartet hatten, und auch von Korrosionsexperten der chemischen Industrie kannten. Die Entscheidung erwies sich jedoch als richtig. Die Erklärung für die unterschiedliche Beurteilung ist darin zu suchen, daß Titan unter



den kathodischen Bedingungen eine komplexe chemische Oberflächenumwandlung erfährt und erst nach einer gewissen Zeit stabiles Verhalten zeigt, was erst sehr viel später aufgeklärt werden konnte (31).

Die ersten Experimente mit einem 16-stufigen Labormischabsetzer bestätigten die Tauglichkeit des Konzeptes und führten zum Bau einer Batterie im MILLI-Maßstab (32).

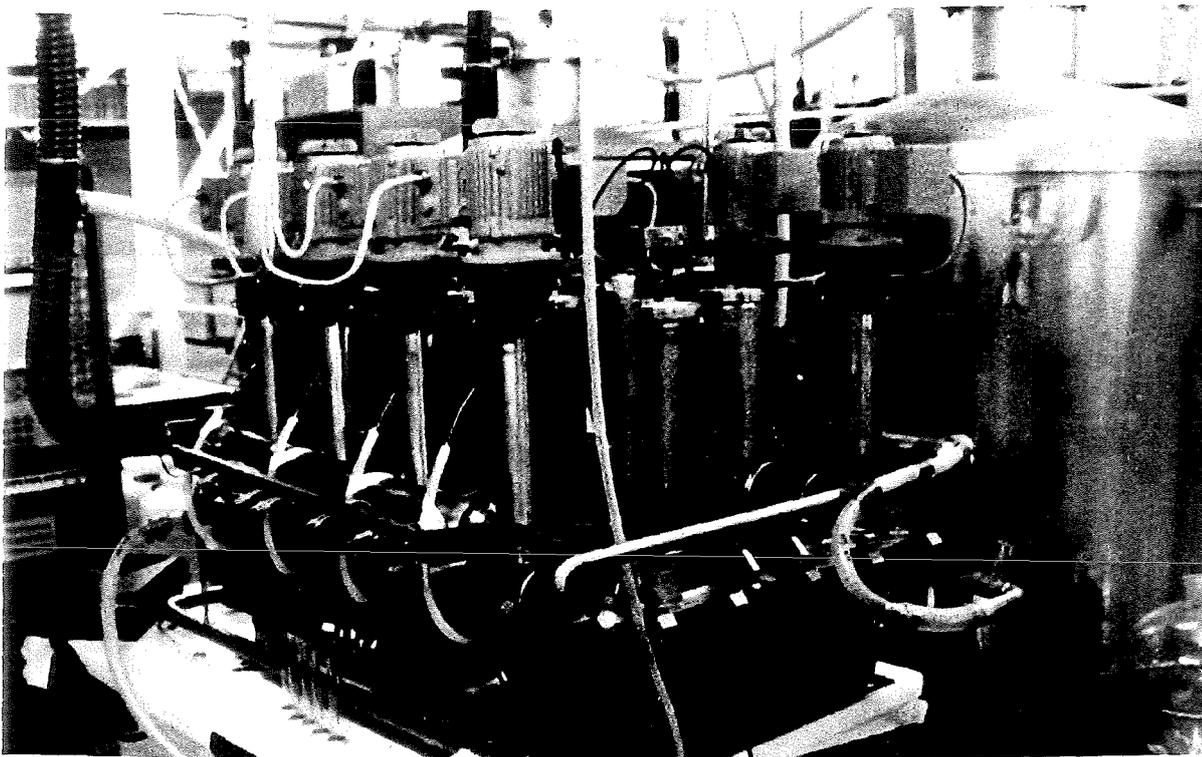
Die Versuchsläufe mit diesem Apparat zeigten die erwartete Trennleistung, so daß die WAK dem Bau eines Apparates für den Einsatz im Plutonium-Reinigungszyklus zustimmte, dem Einbau allerdings nur unter der Voraussetzung, daß eine Demonstration mit einem Plutoniumdurchsatz im Kreislauf von mehr als zwei Kilogramm pro Tag vorausgeht. Diese Demonstration wurde in einem Handschuhkasten-System des Instituts in einer sechswöchigen Schichtkampagne mit großer personeller und vor allem engagierter Beteiligung der WAK durchgeführt.



Es gäbe jetzt eine Menge zu erzählen, über den richtigen Umgang mit Aufsichtsbeamten, an dem ich z.B. fast scheiterte, von nervösen Bewaffneten, die uns freundlicherweise bewachten bis zum unbeabsichtigten Auslösen der Feuerlöschanlage, die mit nervenzerrendem Getöse für den krönenden Abschluß des Experimentes sorgte.

Es gelang dem Team schließlich nachzuweisen, nicht ohne die üblichen Anfangsschwierigkeiten meistern zu müssen, daß die Trennleistung des Apparates die Erwartungen übertraf, so daß dem Einbau in die Anlage nichts mehr im Wege stand (33).

In der Zwischenzeit hatte sich auch die Idee, die anodische Oxidation als abfallminimierenden Ersatz für die chemische Oxidation zwischen den Extraktionszyklen zu nutzen, in Laborexperimenten als brauchbar erwiesen. In kürzester Zeit wurde auf Wunsch der WAK eine solche Zelle gebaut, die auf engstem Raum installiert werden mußte, so daß nur eine Auslegung in Unterkapazität möglich war, und dann zusammen mit dem Mischabsetzer in der Anlage installiert. Die Rohrleitungsverbindung zwischen Edelstahl und Titan wurde teilweise, damals erstmals über eine Reibverschweißung ermöglicht. Die Apparate gingen 1980 in Betrieb und wurden bis zum Betriebsende genutzt. Die Ergebnisse und Erfahrungen sind in Berichten und Publikationen der WAK festgehalten (34) und veranlaßten sie, auch den ersten hochaktiven Zyklus mit einem elektrolytischen Mischabsetzer für die Uran-Plutonium-Trennung auszurüsten. Weil hier Uran in großem Überschuß zur Verfügung steht und sich elektrolytisch gebildetes Uran-IV als Mediator betätigt, vereinfachte sich die Konzeption des Apparates, so daß das Projekt mit relativ wenig Aufwand unsererseits in die Abwicklung gehen konnte und von der WAK mit dem Einbau in die Anlage 1984 abgeschlossen wurde.

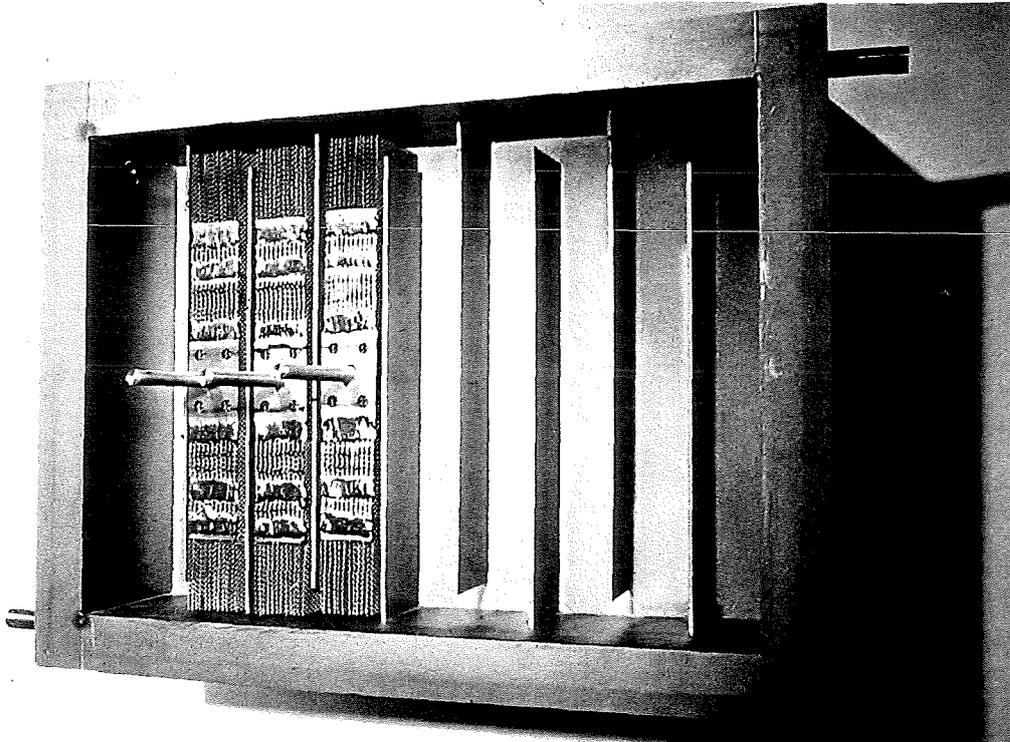




Der eigentliche elektrochemische Betrieb konnte allerdings erst 1986 begonnen werden. Der Grund dafür war jedoch nicht technischer, sondern juristischer Natur. Dies mag wahrscheinlich Außenstehenden mysteriös erscheinen, für uns war es das zu dieser Zeit schon nicht mehr. Es stand die Klage eines Gegners an, der die technische Änderung nicht mit der Genehmigung in Übereinstimmung sah, und somit hatte die WAK die Ehre, daß ein Gericht den Startschuß für den elektrochemischen Betrieb abgeben mußte. Auch dieser Apparat wurde bis zum Betriebsende, und nach Aussage der Kollegen vom Betrieb, sehr erfolgreich genutzt.

Ende der siebziger Jahre war bei den Planern des industriellen Projektes die Entscheidung gefallen die Anlage mit Pulskolonnen auszurüsten und wir hatten ihr Interesse an der Elektrochemie geweckt. Die Industrieseite bestand verständlicherweise auch im Falle der elektrolytischen Pulskolonne auf einer Demonstration mit dem realen Stoff in einem verfahrenstechnisch repräsentativem Maßstab. Wir betrachteten damals einen Kolonnendurchmesser von 5cm als fluiddynamisch repräsentatives Minimum, so daß sich für die Demonstration im Plutonium-Reinigungszyklus ein Tagesdurchsatz von 10 kg ergab, wofür wir ein Kreislaufinventar von 4 kg Plutonium vorsahen, was schließlich auch genehmigt wurde.

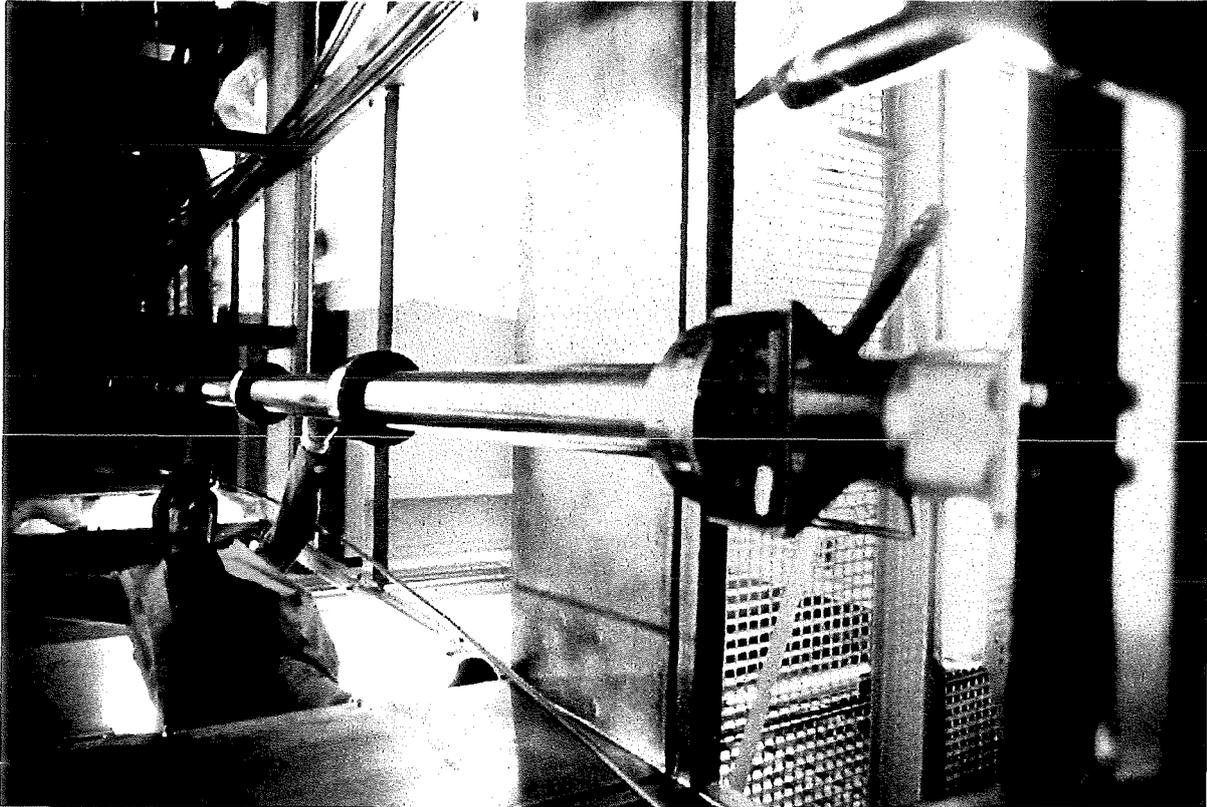
Die bewährten Auslegungsmerkmale wurden auch für den Kolonnenextraktor übernommen. Bei einer der beiden ebenfalls installierten Elektrooxidationszellen war das Kathodengehäuse aus dem Exotenmetall Hafnium elektronenstrahl-geschweißt von der Hauptwerkstatt problemlos hergestellt worden.



Es sollte die Langzeiteignung unter kathodischen Bedingungen geprüft werden. Hafnium war inzwischen als neutronenabsorbierendes Apparatestrukturmaterial u.a. für die Siebböden der Pulskolonnen der industriellen Anlage vorgesehen. Mitte der siebziger Jahre hatten wir versucht eine Titan-Gadolinium-Legierung als heterogenen Neutronenabsorber zu entwickeln. Wir entschlossen uns dann aber, zusammen mit der Metallgesellschaft die Eignung von Hafnium zu prüfen, was sich als Volltreffer, insbesondere bezüglich der Korrosionsfestigkeit herausstellte und am Ende sogar den Prüfer des Patentamtes überzeugte (35,36).

In der ersten Ausbaustufe wurden drei, später zwei weitere bis zu 8m hohe Pulskolonnen mit der notwendigen Kreislaufausrüstung wie Verdampfer, Solventwäsche usw. in einem Handschukastensystem mit einer maximalen Höhe von 12 m eingebaut, was zu dieser Zeit die größte Installation dieser Art, die wir PUTE genannt haben, in unserer Wiederaufarbeitungswelt darstellte (37).

Die Detailplanung, die Genehmigungsprozedur und der Bau wurde zusammen mit dem schon oben genannten Apparatebau-Unternehmen ausgeführt. 1981 ging die



Anlage dann in Betrieb und während insgesamt 7500 Betriebsstunden in acht Schichtkampagnen, bei denen im Kreislauf 380 kg Plutonium durchgesetzt wurden, von denen weniger als 0,2 % als Verluste an die Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe abgegeben werden mußten, wurde so erfolgreich experimentiert, daß am Ende die Plutoniumabtrennung drastisch vereinfacht werden konnte.

Zusammengefaßt wurden dabei folgende Ergebnisse erzielt:

- Mit einer elektrochemischen Pulskolonne kann bei Anwesenheit nur geringer Urananteile, Bedingungen wie sie bei der Plutoniumfeinreinigung vorliegen, eine extrem hohe Trennleistung erzielt werden (38,39).
- Prinzipiell kann auf den problematischen Stabilisator Hydrazin bei der elektrochemischen Trennung gänzlich verzichtet werden (40).
- Und schließlich gelang im Experiment dann auch der Nachweis, daß auch bei hohem Urananteil mit einer einzigen geteilten, elektrochemischen Kolonne eine so hohe Trennleistung erreichbar ist, daß die Produktspezifikationen von Uran und Plutonium in einem einzigen Extraktionszyklus erzielt werden können. Dabei werden

auch gefährliche Plutoniumakkumulationen, die bei Störfällen befürchtet werden müssen, vermieden (41).

Damit war der erste Schritt in Richtung des Zieles Vereinfachung des Verfahrens getan. Aber eben nur der erste. Die spezifikationsgerechte Spaltproduktabtrennung erforderte ja nach wie vor den mehrzyklischen Trennprozess, wie es die MILLI-Ergebnisse gezeigt hatten und wie es die Planungen für industrielle Anlagen weltweit vorsahen.

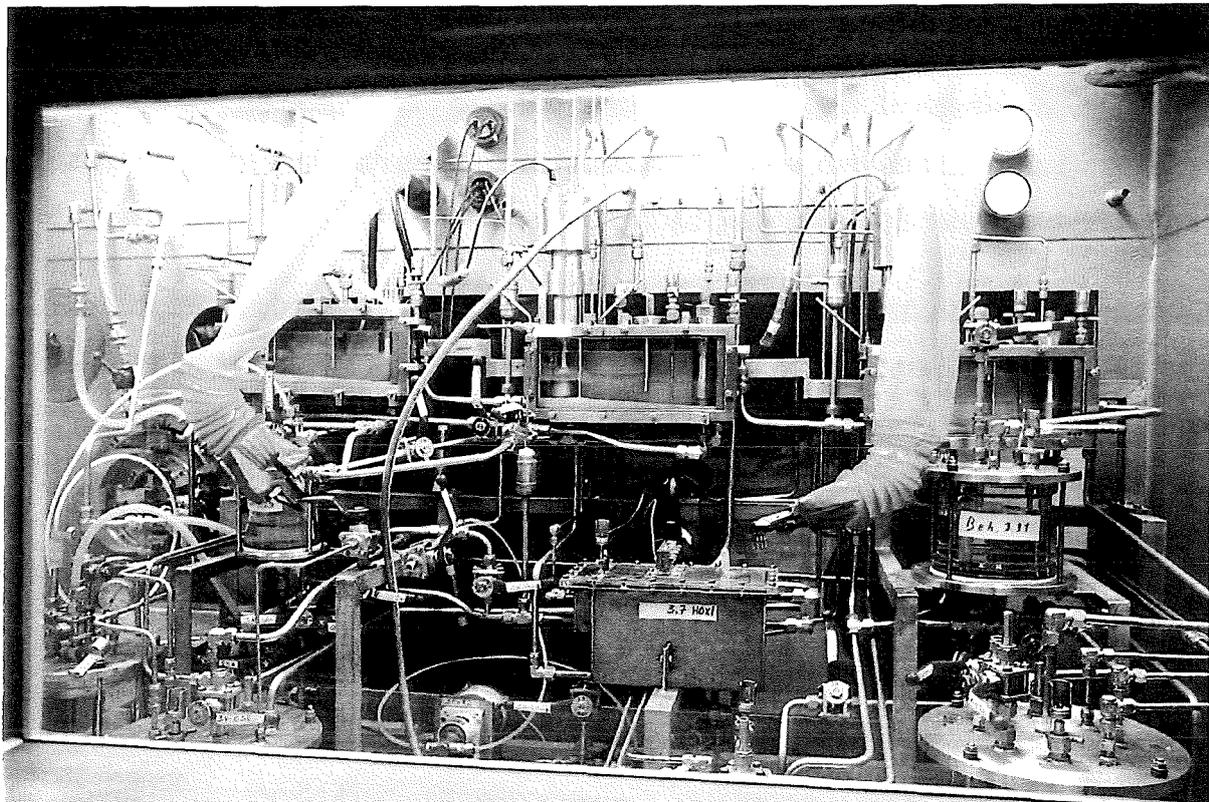
Zusammen mit dem Projekt PWA und unterstützt durch das Projekt PSB entstand Ende der siebziger Jahre eine Initiative, die den Bau einer Nachfolgeanlage für die MILLI zum Ziel hatte. Die Anlage sollte mit Pulskolonnen ausgerüstet und in einer solchen Größe gebaut werden, daß die einzelnen Verfahrensschritte auch in apparativer und verfahrenstechnischer Hinsicht als repräsentativ angesehen werden konnten. Hauptzweck war die Aufarbeitung von Brüterbrennstoff. Es wurde eine Planungsgruppe mit Beteiligung der Bau- und Ingenieurabteilung des Zentrums gegründet, die Anfang der achtziger Jahre ihre Arbeit mit Vorlage einer Konzeptstudie abschloß (42). Wie Sie wissen, kam es nicht zur Ausführung, hauptsächlich wohl deshalb, weil sich in Deutschland das nachlassende Interesse am Schnellen Brüter abzuzeichnen begann.

Stattdessen wurde unter Leitung von Klaus Ebert (43,44), der die Nachfolge von Franz Baumgärtner angetreten hatte, beschlossen, die MILLI einer umfangreichen Modernisierung zu unterziehen. Dabei ging es einerseits um die Behebung von technischen Mängeln andererseits stand aber im Vordergrund, die Anlage so nachzurüsten, daß Experimente in Richtung Vereinfachung des Purex-Prozesses möglich wurden (45,46). Von den zahlreichen Modifikationen und Nachrüstungen hier nur die wichtigsten:

- Installation eines zusätzlichen Säulenfilters, um die Klärung der Speiselösung zu verbessern. Wir hatten gelernt, daß die verschleppte Partikelkontamination die Trennleistung wesentlich verschlechtern konnte (47).
- Verbesserung der Bilanzier- und Dosiergenauigkeit. Die Hauptschwierigkeit bestand bei den kleinen Flüssen von 100 ml/h und weniger und im hochaktiven

Bereich darin, Sensoren zu finden, die eine zuverlässige Regelung erlaubten (48).

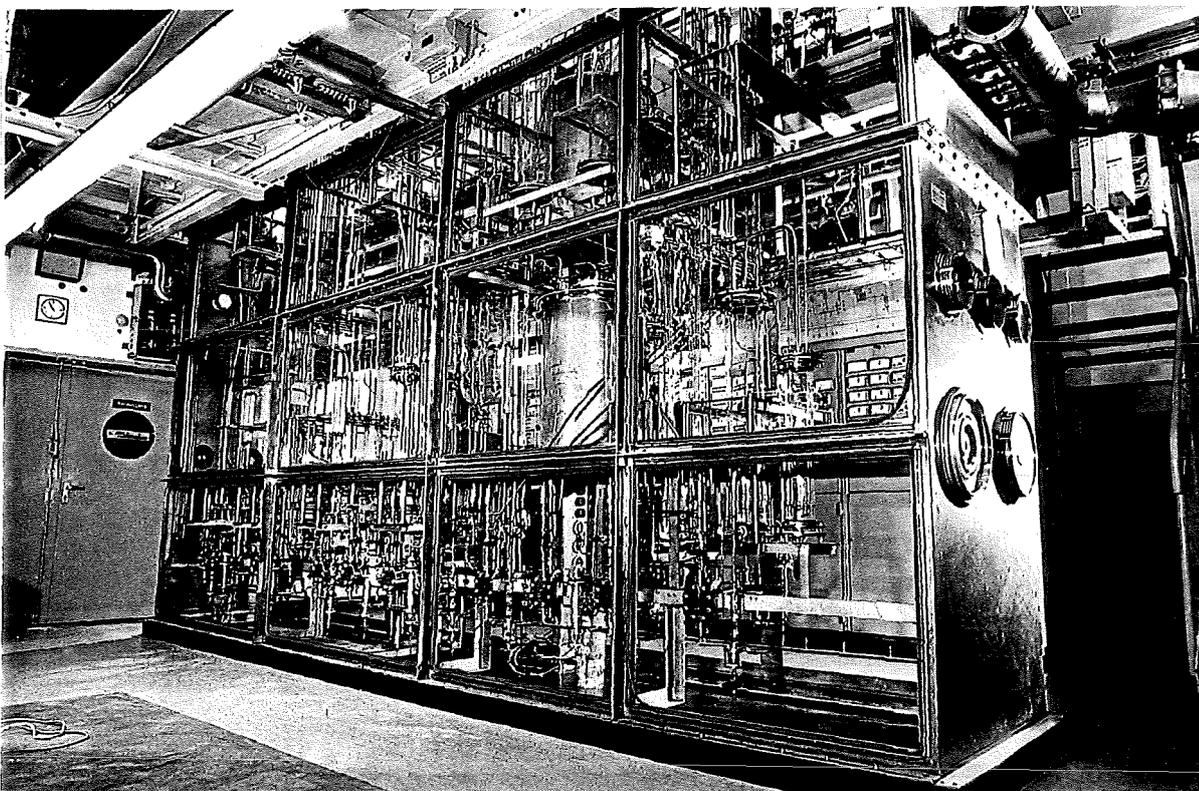
- Verbesserung des hydraulischen Verhaltens des ersten hochaktiven Mischabsetzers durch Einzelantrieb der Rührer und
- Verbesserung der Spaltproduktwäsche durch Heizbarkeit des Apparates.
- Aufbau einer abgeschirmten neuen Solventwäsche, um diese mit Hydrazin an Stelle von Natriumcarbonat durchführen zu können (49,50). Den Hauptanteil des kontinuierlich anfallenden mittelaktiven Abfalles im Purex-Prozeß bildet die Salzfracht der Sodawäsche. Die Idee diese durch Anwendung von Hydrazin, das elektrolytisch rückstandslos in Stickstoff zersetzt werden kann, zu vermeiden, war schon verfahrenstechnisch erfolgreich demonstriert worden, jedoch nicht unter aktiven Bedingungen.



Das von den Ingenieuren des Institutes mit dem MILLI-Team und Unterstützung durch die bewährte Apparatebaufirma abgewickelte Projekt, das eine umfangreiche

Dekontamination der Anlage und zahlreiche Interventionen erforderte, die auch die analytischen Zellen betrafen, wurde 1988 abgeschlossen.

In der Zwischenzeit waren wir durch die industriellen Planer mit einem für sie essentiellen Problem konfrontiert worden. Die Experten der Genehmigungsbehörde hatten als Störfall den Absturz der Hafniumsiebböden in den Pulskolonnen postuliert und die Planer fanden keine überzeugende technische Antwort, um das Problem zu lösen. Wir wußten aus frühen Mischabsetzerexperimenten, daß im nichtbestimmungsgemäßigem Betrieb lokal im Bereich der beiden ersten Extraktoren hohe Konzentrationen an akkumulierten Plutonium auftreten können, die nicht mehr kritikalitätssicher sind. Die VISCO-Modellrechnungen bestätigten diese Befunde (51). Für Pulskolonnen führten die Simulationen sogar zu lokalen Werten, die oberhalb 100g Plutonium pro Liter lagen, Konzentrationen für die die Kritikalitätssicherheit auch nicht mehr gewährleistet war, wenn die unter hochsophistischen Annahmen abgestürzten Siebböden gar nicht abgestürzt wären. Wir konnten die theoretischen Befunde in Experimenten in einer mit Miniaturkolonnen ausgestatteten Laboranlage, die MINKA hieß, bestätigen (52).



Mit dieser Anlage sind u. a. auch Untersuchungen zur Abtrennung von Technetium (53) und zur Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (54), die sicherheitstechnisch

von Bedeutung ist, vergleichend für verschiedene Varianten der Uran-Plutonium-Trennung durchgeführt worden. Die Experimente zeigten eindeutig, daß solche sich nur langsam über Tage aufbauenden Akkumulationen unter Störfallbedingungen Konzentrationen erreichen können, die durch das gewählte Kritikalitätskonzept nicht mehr abgedeckt waren, jedenfalls nach deutschen Genehmigungsmaßstäben.

Damit stellte sich die Frage, ob durch Variation der chemischen Parameter bei der Extraktion eine Lösung möglich war. Eine eher vermessene Frage, in Anbetracht der umfangreichen vierzigjährigen Forschung auf diesem Gebiet. Allerdings stand uns das VISCO-Modell zur Verfügung, daß Variationen solcher Art ohne Schwierigkeiten zuließ, auch solche, die über die Grenzen des experimentell abgesicherten Bereiches hinausgingen. Und so fand sich dann tatsächlich eine verblüffend einfache Lösung für das Problem. Durch moderate Erhöhung der Säurekonzentration von 3 auf 5-6 Mole pro Liter und/ oder Temperaturerhöhung auf 50 C im Bereich der Extraktion und ersten Spaltproduktwäsche können, die sich in einem inneren Kreislauf aufbauenden Akkumulationen von Plutonium, gänzlich ausgeschlossen werden, weil Plutonium unter diesen Bedingungen einen stabileren Komplex mit dem Solvent bildet als Uran (55,56).

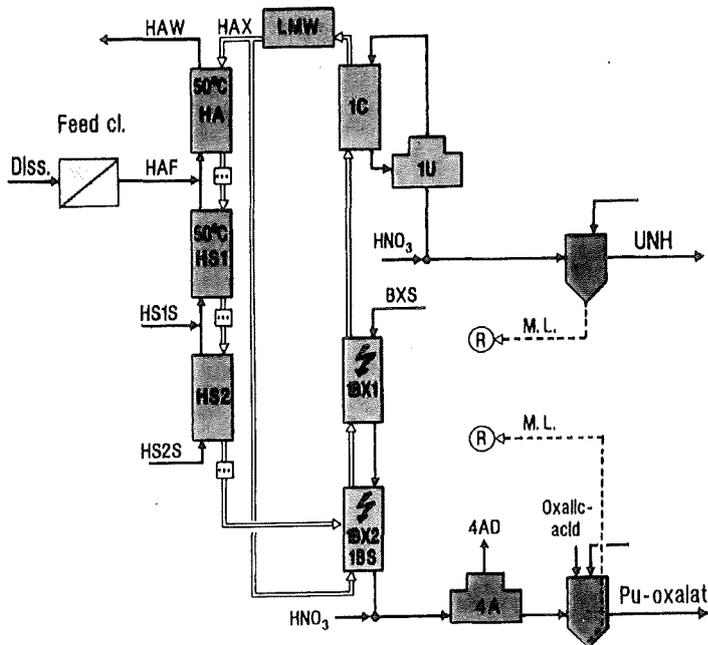
Die Modellvorhersagen wurden durch Messungen der Verteilungskoeffizienten und in Experimenten in einem Labormischabsetzer-Kreislauf bestätigt.

Mit diesem Befund eröffnete sich aber auch die Chance, die Spaltproduktabtrennung drastisch zu verbessern, weil eine extrem hohe Beladung des Solvents mit Uran und Plutonium möglich geworden war, ohne Plutoniumverluste im hochaktiven Raffinat befürchten zu müssen, die gleichzeitig die Mitextraktion der Spaltprodukte praktisch vollständig unterdrückt. Auch dieses Potential bestätigte sich prinzipiell in Vorversuchen mit den Labormischabsetzern.

1988 wurde die modernisierte MILLI wieder in Betrieb genommen und die Versuchsmannschaft, die selbst ganz wesentlich am Konzept und an der Ausführung der Um- und Nachrüstung beteiligt gewesen war, fand die Erwartungen bestätigt. Die erneuerte Anlage erleichterte das Experimentieren ganz außerordentlich und erlaubte eine eindeutigere Interpretation der Datenflut, die jetzt elektronisch gespeichert wurde.



Prozeß auch für die industrielle Anwendung ernsthaft diskutiert werden konnte.



One-Cycle Purex Concept

Für den unverzichtbaren Zwischenschritt, nämlich die Demonstration in einer Versuchsanlage repräsentativer Größe, gab es in Deutschland jedoch keine Möglichkeiten. Wir bemühten uns deshalb über eine Kooperation, die in Frankreich vorhandenen Anlagen dafür zu nutzen. Bei den Fachgesprächen mit den französischen Kollegen fanden wir reges Interesse für eine solche Zusammenarbeit. Durch den industriellen Ausstieg und der nachfolgenden Einstellung des deutschen F&E Vorhabens kam es jedoch nicht dazu, obwohl

sich auf unserer Seite insbesondere Klaus Ebert (61) und auf französischer das C.E.A. bis zur politischen Ebene (62), sehr darum bemüht hatten.

Heute bewerten wir den Ausgang des Ganzen zumindest als Teilerfolg, weil es mit den in Deutschland zur Verfügung stehenden Mitteln gelungen ist, einen Weg zur drastischen Vereinfachung des Verfahrens zu finden, der beträchtlich Kosten sparen kann. Und das gerade noch rechtzeitig.

Das neue Verfahrenskonzept wurde unter dem Titel IMPUREX, Improved Purex veröffentlicht. Es gewann noch dadurch an Attraktivität, weil Mitte der achtziger Jahre ein neues Kristallisationsverfahren (63) vorgeschlagen worden war, das als Uranfeinreinigung am MILLI Uranprodukt der letzten Kampagne erfolgreich

demonstriert werden konnte (64). Schwierigkeiten traten dabei nur deshalb auf, weil schon im Edukt die Spaltproduktaktivität so gering war, daß sie im Produkt kaum noch nachgewiesen werden konnte. Mit der Integration dieses Verfahrensschrittes könnte sogar eine abgesunkene Trennleistung - etwa als Folge eines moderaten Störfalles im Extraktionsprozeß - wieder aufgefangen werden.

Ich vermute, daß sich Außenstehende fragen, warum eigentlich eine so hohe Reinheit der Produkte gefordert wird. Die Antwort ist schnell gegeben. Für die Brennelementfabrikation von Mischoxidbrennstoff gibt es bis heute und ich meine weltweit, kein Verfahren, das fernbedienbar arbeitet, die Instandhaltung einschließend. Die Strahlendosis muß deshalb so niedrig wie möglich gehalten werden, nicht aus reaktorphysikalischen Gründen. Das ist der Hauptgrund. Bei meinem Ausflug nach Barnwell von vorhin ist aber klargeworden, daß gerade die hohe Reinheit des Plutoniums, die es abschirmungslos handhabbar macht, wohl wesentlich die Wende der amerikanischen Politik beeinflußt hat. Ein Spaltstoff mit dem nur mit massiver Abschirmung umgegangen werden könnte, wäre dagegen sehr viel mißbrauchssicherer, was einzelne und Gruppen von Tätern betrifft. Metallbrennstoff, bei dem eine fernbediente Refabrikation grundsätzlich einfacher möglich sein sollte und von dem wir erst seit den achtziger Jahren wissen, daß vergleichbar hohe Abbrände wie mit Mischoxidbrennstoff erzielt werden können, ist deshalb heute wieder eine ernstzunehmende Alternative.

Die Zukunft des Brennstoffkreislaufes, der bei einem massiven Ausbau der Kernenergie unverzichtbar wäre, wird nach meiner Überzeugung in erster Linie davon abhängen, wie gut es gelingen wird, durch intelligente technische und administrative Maßnahmen, das Abzweigungsrisiko von Spaltstoff wesentlich zu senken. Für den uransparenden Brüter ist der Brennstoffkreislauf ohnehin eine Notwendigkeit. Der geringe Uranverbrauch senkt drastisch die häufig unterschätzten Probleme mit den großen Abfallmengen des Bergbaues, mit denen wir wiedervereinigten Deutschen jetzt unsere eigenen Erfahrungen machen.

Ob sich der Surgenerator im Rhone-Tal mit Oxidbrennstoff und fernbedienter Brennelementfabrikation oder der bislang unterschätzte Metallbrennstoff, auch mit einem elektrochemischen Wiederaufbereitungsverfahren oder gar eine "unterkritische Variante" mit Beschleuniger und Spallation, bei der die Chemiker

allerdings in ganz besonderem Maße gefordert wären, durchsetzt, wird sich im nächsten Jahrhundert zeigen. Einer wird es sein, meine ich.

The Hot Chemistry Institute was founded in 1959 with the goal of examining the potential ways and means of reprocessing spent nuclear fuels, of selecting the process most promissory in engineering terms, and of advancing its development with a view to utilization by industry. This chemical-engineering task filled us with enthusiasm; in fact, it had been a challenge. Expressed in one sentence: It actually involved the critically safe and reliable separation of radioactive constituents in a range covering half of the periodic table while guaranteeing extremely high separation factors and a high yield, almost zero emission in a multi-barrier containment of a facility featuring high availability.

At the time, there had been no doubt among experts about the necessity and technical feasibility of reprocessing inclusive of the disposal of waste. Policy makers, also in Germany, deemed nuclear energy to offer the solution to the problems of global energy needs. With the anticipated expansion of nuclear power plants, the uranium reserves had then be considered to be so small that renouncing uranium and plutonium recycling would have led to bottlenecks in supplies. Therefore, the fast breeder consuming almost 100 times less natural uranium had been an indispensable necessity in the development. At present, the price of uranium has dropped to less than 10 dollars per pound because the growth of nuclear energy has lagged far behind the former expectations and the costs of reprocessing are twenty times those formerly estimated.

But let us return to the Hot Chemistry Institute. Preliminary investigations into non-aqueous process alternatives were stopped when the decision was taken in favor of oxide fuel, and following experiments with alternative extractants the decision was taken in the mid-sixties - the Institute was then headed by Franz Baumgärtner - in favor of the Purex process [1,2]. Although the process had already been demonstrated on a large scale with low-burnup fuel of several hundred MWd/t, the experts were still not sure whether it would be suited for application to light-water reactor fuel with high burnups of several ten thousand MWd/t or even to breeder fuel with more than one hundred thousand MWd/t, and short cooling time. Moreover, an answer had to be given to the question how plutonium contents up to more than ten percent can be processed safely and economically under conditions

of large industrial-scale throughputs, and last but not least, the emissions had to be reduced to the level corresponding to the much more stringent standards in civil application.

Also the Karlsruhe Reprocessing Plant (WAK) had decided in favor of the Purex process which in the subsequent years led to a fruitful cooperation. Above all direct participation of scientists and technicians in numerous experiments and in trial operation at the Institute should be mentioned in this context. The growing confidence in the task as well as between the persons involved has certainly made it easier to transfer developments to the WAK facility and into the project performed jointly with industry [3].

The goals pursued in development work geared to the needs of industry were:

- maximum safety achievable,
- high reliability and availability, and
- simplification of the process.

This task implied the conduct of experiments with highly radioactive nuclear fuel in order to be able to judge comprehensively and reliably the performance of the complex process. For this, the MILLI miniature reprocessing facility was built. Planning and implementation started in 1965, initially in cooperation with an external consortium of engineers, but later by a team composed of engineers from the then Engineering Department and the experts of the Institute, assisted by an expert from the United States. Construction of the facility, supported by Kraftanlagen Heidelberg, was completed in 1970 and an R&D tool was made available to KfK for which we were envied even by the colleagues from the countries leading in nuclear engineering [4].

Shielding of the Hot Cells allowed fission product activities of more than  $10^{16}$  Bq to be handled. To be able to handle safely also fuels with maximum plutonium contents, apparatuses and vessels were arranged in a critically safe geometry throughout the facility. The direct maintenance concept was chosen for maintenance, while remote handling was restricted to only a few parts of the facility.

A concept of global remote handling would not have been feasible, considering the space available, and, above all, remote maintenance would have taken much more time. For the low throughput of one million of fuel per day only mixer-settlers offered themselves as contactors at the time. The activities devoted to the development of fast extractors [5] allowing favorably high space-time-yields to be achieved in terms of radiolysis and criticality safety and which had been pursued at the Institute until the halt of reprocessing activities had resulted in the late eighties only in building a centrifuge battery ready for installation in MILLI. Miniaturization of these extractors capable of remote operation proved to be difficult, a problem which had been generally faced with other components of the facility as well.

But the development of centrifugal extractors on the WAK scale [6], started as early as in the sixties, was very rapidly successful with the installation in the WAK plant of a battery for uranium refining.

Some more words about the mixer-settlers. A total of six mixer-settlers were installed in the two Hot Cells and another two mixer-settlers as fine purification cycle in a train of gloveboxes connected to these Hot Cells.

The variable interconnection of the contactors allowed modifications to be made in the sequence of separation, and the samples collected from each second chamber of the multi-stage mixer-settlers allowed the process of separation to be followed very exactly. The samples were carried to the analytical cells via a rabbit system and examined there.

I would like to mention here that comprehensive and prompt chemical analysis [7, 8] was of crucial importance to understanding the process, especially the complex redox reactions taking place during plutonium separation. This understanding provided the basis for mathematical modeling which, ultimately, contributed decisively to the simplifications of the process. The main constituents uranium, plutonium and the fission products were determined routinely in several hundred thousand analyses, and it occurred that individual species had to be measured over a range of concentrations covering more than ten orders of magnitude. Besides, practically all nitrogen compounds up to and including hydrazoic acid present in the Purex solutions had to be analyzed in the highly radioactive samples. The analytical

group attended in shift work round the clock the test campaigns at the MILLI, PUTE and MINKA facilities of three to six weeks duration each.

Another important contribution to basic understanding of the process was made by studies on the radiolysis of the extractant which will be discussed in the following speech.

The first test campaigns were in fact devoted to the problem of the radiolytical stability of the solvent. The experiment involving a 2 kg batch of a neptunium-iron cermet previously irradiated in BR2 was a remarkable contribution to our experience. The solvent was exposed to a multiple of the dose to be anticipated with LWR fuel. The dose rate was generated primarily by the intensive Pu-238 alpha emitter. Although the separation efficiency achieved had been satisfactory, disturbances occurred later by deposits in the pipework and vessels as a result of violent radiolytical reactions of the solvent entrained, the repair of which called for major expenditure and several interventions by frogmen [9]. Similar disturbances occurred in industrial scale reprocessing plants. These problems can be avoided by quick and complete separation of the solvent from the highly radioactive substances. At the Institute a process step was developed as remedy which included macroporous polystyrene resins acting as adsorbers [10, 11].

Then experiments were conducted with the aim of designing and optimizing the flowsheet for the large industrial scale reprocessing plant [12, 13]. In these experiments fuels were used from the nuclear power plants at Kahl, Obrigheim and Biblis with burnups up to 46,000 MWd/t and decay times less than twelve months. It appeared that by optimization of the flowsheet parameters the desired separation can be achieved a process comprising five cycles, with more than 99.9% plutonium yield concerning the raffinate of the first cycle. The results of solubility [14] of uranium oxide fuels having experienced high burnups were good, as had been expected, namely 0.1% insoluble plutonium fraction. The solubility was much poorer for the mixed oxide fuels [15] manufactured by the early technique, a problem solved by ALKEM by introducing upgraded techniques of manufacture.

Processing of mixed oxide fuels showed an almost comparable result in terms of purity of the product and yield so that also for this type of fuel the desired result

could be expected to be accomplished in a process comprising five cycles. The suitability in principle of the process was confirmed in several test campaigns conducted with breeder fuel from KNK, beginning in the early eighties. The validity was demonstrated by the most stringent examination made so far, with a peak burnup of 100,000 MWd/t and only ten months of cooling time [16, 17].

With these experiences and work we had done in process engineering which I will discuss in more detail later in this paper, we had become for industry a partner which could no longer be overlooked, also in their own planning activities. In 1978 the Institute was commissioned by DWK to verify the plant concept for the 1400 t/year plant. This was done in permanent contact with the DWK project group, headed at the time by Walter Weinländer, with the participation of the engineering firms involved. In order to have WAK operating experience integrated, several staff members from the GWK/KEWA division cooperated in the working group consisting of 22 persons which completed the task within five months [18]. The proposed modifications, some of them essential in nature and extending from the flowsheet of separation via offgas cleaning up to and including the criticality and maintenance concepts, were taken over, almost without exception, into the new plant concept. In the subsequent years the Institute was charged repeatedly, both by DWK and responsible engineering firms, to do such revisions, albeit to a lesser extent. It can be argued that our contributions had some influence on the fact that KfK, over many years, had been supported by DWK with an extraordinarily high financial contribution.

It was also important in these activities that the Institute at a very early stage possessed an extremely useful tool, namely the mathematical model VISCO [19, 20]. The thermodynamics part of the model relies on a relatively large set of evaluated measured values, more than 5000 in total, the distribution coefficients of the main components and some fission products [21 - 25]. The kinetics part comprises the rate of transfer of extracted substances, based on very reliable data measured previously on single droplets [26], and the redox reactions. The measured values concerning the latter reactions were taken from the literature, or the reaction rates had to be determined in experiments of our own, e. g. for cathodic Pu-IV reduction or autocatalytic oxidation of Pu-III [27]. The capabilities available to the Institute to

elaborate on its own missing fundamental data on materials and reactions have repeatedly proved to be an invaluable advantage.

The modular model consisting of non-linear algebraic and ordinary as well as partial differential equations is capable of solving simultaneously many hundreds of such equations and of representing in real time the result to the experimental technician as a comfortable graphic. Moreover, it is possible to simulate perfectly transient, e. g. startup and shutdown as well as operating conditions not conforming to the specifications, within all combined equipment used in the process of separation. I may say this so definitely because we compared again and again the results of simulation with the results obtained in the experimental facilities and convinced ourselves of the good agreement reached. The main benefit of these simulations in test operation was that they allowed to dispense with experiments which became more and more costly and labor intensive.

In the late sixties Franz Baumgärtner brought in an idea he was so convinced of that he pursued it with persistence. The idea was to effect plutonium separation electrochemically in situ, i. e. in the contactor, in order to avoid the addition of reductants [28 - 30]. At the time, iron-II salt was still being used in large stoichiometric excess by industry. This salt load reappeared as so-called medium level waste and had to be "entsorgt", as we call it today.

I would like to point out in this context that already at the time contacts had been established with the research institutions at Mol and, in addition, with institutions in the United States which gradually developed into a vivid exchange of experiences, likewise with the French and British colleagues. As a matter of fact, this exchange also enabled us to get to know existing industrial plants, an extraordinarily important experience. At the Barnwell plant which, as you know, had been completed but never put into service, we were even familiarized with the details of planning. One reason for this unexpected frankness certainly was that plutonium separation was to be performed electrochemically. Later, this led to disputes on the priorities of industrial property rights which, however, thanks to our Patent Department whose services our Institute claimed above all in the seventies, was settled in favor of KfK. Evidently, the fate of the Barnwell plant means to me the most obvious turning point in nuclear policy in the United States, the details of which were first published in

1977 in the Ford Foundation Study and implemented in the form of practical measures by the Carter Administration. What had been most important, as I would formulate it, was that the closed nuclear fuel cycle and hence plutonium recycling were not conforming to the safety interests of the United States. This ultimately meant also a stop on the selected concept of the fast breeder reactor in the United States. Although the decisions taken were lifted later by the successor Administration, their impacts on the development of nuclear engineering worldwide cannot be overestimated. I must admit that the political course adopted became plausible to me very gradually only, although it is consistent and simple in its logic: Just put yourself in the position of a person responsible for safety policy in the United States. A nuclear fuel cycle furnishing pure fissile material which can be handled without shielding actually lends itself to misuse. So the question must be asked whether the chosen variant of the nuclear fuel cycle, at least in this respect, had been a mistake?

Having asked this question, I will stop now my excursion into reasoning - and apologize for it - and return to electrochemistry, a field where I have more competence. The activities in electrochemistry had been for the Institute the starting point for a project which we called waste minimization, a term we are still using today in our non-nuclear R&D work.

The first goal consisted in the development of an electrolytic mixer-settler suited for application in WAK. Following a number of exploratory experiments and discussions with electrochemists which, later, when fundamental questions of kinetics and corrosion problems had to be solved, led to extensive cooperation with the Universities of Berlin, Düsseldorf, Darmstadt and with DECHEMA and Metallgesellschaft, the general concept of the apparatus relied on the following features:

- (1) Absence of diaphragm because otherwise the requirement of robustness would not be convincingly satisfied. Fortunately, it had appeared that uranium-IV undergoes reoxidation at high overvoltages only.

- (2) Current constant mode of operation in order to avoid the problems associated with the lifetimes of potential probes in the potentiostatic mode. The electricity costs account for only a very minor portion in reprocessing costs.
- (3) Use of the earthed housing of the apparatus as cathode, with the reduction taking place in the settling chambers because the anodes had been installed there. This restriction which did not allow to optimize the electrochemical cell, gave us a lot of headache. However, as we had determined not to change the overall dimensions of the WAK mixer-settler in order not to jeopardize by major plant modifications acceptance of the apparatus by WAK, we kept this design.

So, the problem remained of the housing and cathode materials, respectively, to be used. Platinum and platinum coated valve metals had proved to be useful anode materials. We ultimately selected titanium for the cathode although we did not ignore the very skeptical attitude about that material adopted by our colleagues at the Argonne National Laboratory who, meanwhile, had started activities in this field, as well as by corrosion experts from the chemical industry. However, our decision proved to be right. The explanation for the differences in judgment is that titanium under cathodic conditions experiences a complex chemical surface modification and exhibits stable behavior after a certain time only which explanation had been found much later only [31].

The first experiments with a 16-stage laboratory scale mixer-settler confirmed the usefulness of the concept and led to the construction of a mixer-settler on MILLI scale [32]. The trial runs with this apparatus yielded the expected separation efficiency so that WAK consented to the construction of an apparatus for use in the plutonium purification cycle, although to its installation only with the proviso that a demonstration with a plutonium throughput of more than two kilograms per day would precede installation. This demonstration was made in a glovebox system of the Institute during a campaign of six weeks duration conducted round the clock with a noticeable number of WAK staff and, above all, its committed participation.

The team finally succeeded in demonstrating, not without having to overcome the usual initial difficulties, that the separation efficiency of the apparatus surpassed expectations so that there were no longer any obstacles against installation into the

plant [33]. Meanwhile, also the idea had proved helpful in laboratory scale experiments to profit from anodic oxidation as a waste minimizing substitute for chemical oxidation between the extraction cycles. Within a very short period of time such a cell was built upon the request of WAK. It had to be installed inside a very narrow space; this implied an undercapacity of the cell which was then installed into the plant together with the mixer-settler. Some of the connections between the stainless steel and titanium pipes were, for the first time, made by friction welding. The apparatuses started operation in 1980 and were used until end of WAK-operation. The relevant results and experiences have been documented in reports and publications by WAK [34] and led to the decision by WAK to equip also the first high-activity cycle with an electrolytic mixer-settler for uranium-plutonium separation. As in that cycle uranium was available in great excess and uranium-IV formed during electrolysis acted as a mediator, a simpler layout of the apparatus had been possible so that the task could be fulfilled by us with relatively little effort and was terminated by WAK by installation into the plant in 1984. However, electrochemical operation proper was not started until 1986. The reason for this delay was not of a technical, but rather of a legal nature. Outsiders will probably find this hard to understand, but to us it appeared no longer enigmatic at the time. An opponent who deemed that the technical modification did not conform to the license had taken legal action so that WAK was given the credit that a law court fired the gun for start of electrochemical operation. Also that apparatus was in service until end of WAK operation and, as the colleagues of the operating unit told us, with great success.

In the late seventies the planners of the industrial project decided to equip the plant with pulsed columns, and we had aroused their interest in electrochemistry. Obviously, the industrial engineers also in case of the electrolytical pulsed column insisted on a demonstration with the real material on a representative scale in terms of process engineering. At the time, we deemed a 5 cm column diameter as a representative minimum from the fluid dynamics point of view so that the daily throughput necessary for demonstration in the plutonium purification cycle was 10 kg for which we calculated a cycle inventory of 4 kg plutonium which was finally authorized.

The proven design features were taken over for the column contactor. For one of the two electrooxidation cells likewise installed, the cathode housing had been manufactured without problems by our Central Workshop from the exotic metal hafnium through electron welding. It was envisaged to test the long-term suitability under cathodic conditions. Meanwhile, hafnium had been selected as neutron absorbing structural material for the apparatus, among others for the sieve trays of the pulsed columns in the industrial scale plant. In the mid-seventies we had tried to develop a titanium-gadolinium alloy to serve as heterogeneous neutron absorber. However, we decided later to examine the suitability of hafnium in cooperation with Metallgesellschaft; this proved to be a hit, especially as regards the corrosion resistance, and, in the long run, even convinced the examiner at the Patent Office [35, 36].

At the first stage of completion three and later two pulsed columns of up to 8 m height were installed together with the necessary cycle equipment, e. g. evaporator, solvent wash system, etc. in a glovebox system of 12 m maximum height which, at the time, was the largest installation of this kind in the world of reprocessing; we called it PUTE [37].

Detailed engineering, the licensing procedure and construction were performed in cooperation with the apparatus manufacturing firm already mentioned. In 1981 the facility was commissioned and during a total of 7500 operating hours and in eight shiftwork campaigns with 380 kg plutonium throughput in the cycle and less than 0.2% of them transferred as losses to the Central Decontaminations Operations Department, the experiments had been so successful that at the end plutonium separation could be drastically simplified.

Summarizing these experiments, I can state that the following results have been obtained:

- With an electrochemical pulsed column and in the presence of only minor uranium portions - these are the conditions prevailing in the plutonium purification cycle - an extremely high separation efficiency can be achieved [38, 39].

- In principle, the problematic stabilizer hydrazine can be completely dispensed with in electrochemical separation [40].
- Last but not least, evidence was ultimately provided in the experiment that also with a high uranium fraction such a high separation efficiency can be achieved with one single compartmented electrochemical column that the product specifications of uranium and plutonium can be met in one single extraction cycle. Also risky plutonium accumulations which have to be feared in incidents are avoided in this way [41].

This meant that the first step had been done towards the goal of simplifying the PUREX process. But as a matter of fact only the first step. Fission product separation according to specification still called for the separation process comprising five cycles which had been made evident by the results of MILLI operation and which had been reflected in plannings for industrial scale plants worldwide.

In a concerted action with the KfK Reprocessing Project (PWA) and assisted by the KfK Fast Breeder Project (PSB) an initiative was started in the late seventies for construction of a successor facility to MILLI. It was planned to equip the new facility with pulsed columns and to build it in such dimensions that the individual process steps could be regarded as representative also in terms of equipment and process engineering. The main goal consisted in processing breeder fuel. A planning group was established with the participation of the Building and Engineering Department of the Center which, in the early eighties, concluded its work by presentation of a conceptual study [42]. As you know, the facility was not built, the main reason probably being that a gradual loss of interest in the fast breeder became evident in Germany.

Instead, the decision was taken under the responsibility of Klaus Ebert [43, 44] who had succeeded Franz Baumgärtner, to start extensive retrofitting work on MILLI. First, deficiencies in engineering had to be repaired and, second, the plannings were in the foreground to backfit the facility such that experiments could be performed for simplifying the Purex process [45, 46]. Only the most important among the many modifications and backfitting measures will be cited here:

- Installation of an additional column filter in order to improve clarification of the feed solution. We had come to learn that entrained particle contamination crucially deteriorated the separation efficiency [47].
- Improvement of the balancing and metering accuracies. The main difficulty arising in case of small flow rates of 100 ml/h and less in the high-activity range was to find sensors allowing control to be performed in a reliable manner [48].
- Improvement of the hydraulic behavior of the first high-activity mixer-settler by single drive of the agitators.
- Improvement of fission product wash by a heatable equipment.
- Layout of a new shielded solvent wash system in order to be able to use hydrazine instead of sodium carbonate [49, 50]. The main fraction of the medium-level waste continuously arising in the Purex process is the salt load of the soda wash. The idea of avoiding this load by use of hydrazine, which can be decomposed by electrolysis to nitrogen without any residues left, had already been demonstrated successfully in process-engineering terms, albeit not under active conditions.

The project executed by the engineers of the Institute jointly with the MILLI team and assisted by the reliable apparatus manufacturing firm and which called for a considerable amount of decontamination work in the facility as well as for numerous interventions inclusive of interventions in the analytical cells, was completed in 1988.

Meanwhile, we had been confronted by the industrial planners with a problem of crucial importance to them. The experts of the licensing authority postulated as an accident the drop of hafnium sieve trays in the pulsed columns, and the planners did not find a convincing answer to solve that problem by engineering measures. We knew from earlier experiments with mixer-settlers that under malfunction conditions high concentrations of accumulated plutonium might locally occur in the first two contactors which are no longer critically safe. The VISCO based model computations confirmed these findings [51]. In pulsed columns the simulations even produced local values in excess of 100 g plutonium per liter, i. e. concentrations at which criticality safety can neither be ensured, not even if sieve trays falling down on highly

sophisticated assumptions would not have fallen down at all. We were able to confirm the theoretical findings in experiments performed in a laboratory scale facility equipped with miniature columns, the so-called MINKA [52]. In that facility studies were performed on the separation of technetium [53] and on the formation of hydrazoic acid [54] which are safety relevant and included comparisons among different variants of uranium-plutonium separation. The experiments made clearly evident that accumulations building up slowly over several days might attain under malfunction conditions such high concentrations that they can no longer be accommodated by the selected criticality concept, at least not by German licensing standards.

So the question had to be asked whether a solution could be found by variation of the chemical parameters during extraction. A rather bold question considering the comprehensive research activities undertaken in this field for a period of forty years. However, we disposed of the VISCO model allowing this type of variation to be made without any difficulties, even variations going beyond the limits of the range validated experimentally. And we found in fact an amazingly simple solution to the problem. By raising moderately the acid concentration from 3 to 5 - 6 mole per liter and/or by increasing the temperature to 50 °C in the zones of extraction and first fission product wash plutonium accumulations in an inner cycle can be completely ruled out because plutonium under these conditions forms a more stable complex with the solvent than uranium does [55, 56].

These model predictions were confirmed by measurement of the distribution coefficients as well as in experiments made in a laboratory scale mixer-settler cycle.

However, this finding also opened up the chance of drastically improving fission product separation because an extremely high solvent loading with uranium and plutonium had become possible, without plutonium losses in the high-activity raffinate to be feared, which, at the same time, would suppress almost completely coextraction of the fission products. Also this potential was confirmed in principle in preliminary tests with the laboratory scale mixer-settlers.

In 1988 the refurbished MILLI facility was put into service again and the test team who had made important contributions to the concept and to modification and

refurbishing work found their expectations confirmed. The retrofitted facility rendered the experimental work much easier and allowed a more lucid interpretation to be provided of the flood of data now stored by electronic means.

During the first test campaign fuel from KNK II, peak burnup of 170,000 MWd/t and cooling time of not more than 16 months, with a plutonium content of more than 10% was examined. The goal of that experiment was to prove that with the newly selected extraction parameters plutonium accumulations can be avoided and fission product separation improved. Already after a few hours there were indications in the first analyses that the hoped-for result could be obtained. It finally appeared that not only plutonium accumulation had been avoided but the separation efficiency increased to such a level that the specifications regarding the purity of the fission products present in the uranium and plutonium products had been achieved in a single extraction cycle instead of in five cycles [57]. A convincing sign of the high separation efficiency was the fact that the solvent recycled via hydrazine wash exhibited such a low radiation dose that it was permissible to open the shielded doors of the cell. In the subsequent experiment involving LWR fuel the result obtained was confirmed without any reservation [58 - 60].

Thus, the second step in simplifying the Purex process had been done. After electrochemical plutonium separation we had succeeded in the test facilities to enhance fission product separation to such an extent that a one-cycle process could be seriously discussed also with a view to industrial scale application.

But it had not been possible in Germany to do the indispensable intermediate step, namely to demonstrate the process in a test facility representative in size. We, therefore, attempted to use the facilities existing in France through cooperation. In the technical talks we had with the French colleagues we met with a vivid interest in such a cooperation. However, opting out at the industrial level, followed by abandonment of the German R&D project, impeded establishment of such a cooperation although on our part especially Klaus Ebert [61] and on the French part the CEA, soliciting support at the political level [62], made every effort to implement the project.

It is our opinion today that the outcome of all our work has been at least a partial success because we succeeded with the means available in Germany in finding a way to drastically simplify the process and which allows considerable cost savings. And that just in time.

The new concept for the process was termed IMPUREX, meaning improved Purex, in the publications. It grew in attractiveness because in the mid-eighties a new method of crystallization [63] was proposed which could be successfully demonstrated as uranium refining process on the MILLI uranium product of the last campaign [64]. Difficulties were encountered only by the fact that already in the feed the fission product activity was so low that it could hardly be detected in the product. By integration of this process step one could even compensate for a loss in separation efficiency, e. g. as a result of a malfunction in the extraction process.

I suppose that outsiders might ask now why actually such high purity of the products is required. For fuel element fabrication from mixed oxide fuel no technique is as yet available - and I think this applies worldwide - which operates on remote handling inclusive of maintenance and repair. Therefore, the radiation dose must be kept as low as possible and this not for reasons of reactor physics. This is the main reason. When I told you about Barnwell before, it actually became clear that it is exactly the high purity of plutonium enabling its being handled without shielding which has essentially influenced the U-turn in US policy. Fissile material which can be handled only with a massive shielding provided, would be much safer against misuse by individuals and groups of persons. Metal fuels for which remote refabrication should, in principle, be simpler and which we have known since the eighties only to be capable of attaining burnups comparable to those of mixed oxide fuel are thus again a serious alternative nowadays.

The future of the nuclear fuel cycle, which in case of massive expansion of nuclear energy would be indispensable, will, in my opinion, depend primarily on how well we will succeed in diminishing markedly the risk of fissile material diversion by taking intelligent engineering and administrative measures. With a view to the less uranium consuming breeder reactor the nuclear fuel cycle is necessary at any rate. Little uranium consumption drastically reduces the frequently underestimated problems

associated with the large amounts of wastes arising in mining which, in recent years, we have come to experience ourselves in reunified Germany.

The next century will tell whether the fast breeder in the Rhone valley will make its way with oxide fuel and remotely handled fuel element fabrication or with the hitherto underrated metal fuel, including also an electrochemical reprocessing technique, or even a "subcritical variant" with accelerator and spallation - which, however, would be an extraordinary challenge to chemists.

I think one of these variants will be successful.

## Literaturverzeichnis

- (1) Baumgärtner, F., Philipp, H., "Die Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Kernbrennstoffen", Fortschr. d. chem. Forschung, Band 12, Heft 4, 713-774 (1969)
- (1a) Baumgärtner, F., "Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in der Bundesrepublik Deutschland", Atomkernenergie, Bd. 15, 19-22 (1970)
- (1b) Baumgärtner, F., "Probleme und Entwicklungen beim Purex-Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen", Chemie Ingenieur Technik, 42, 653-58, (1970)
- (1c) Schüller, W., Baumgärtner, F., Krause, H., Dyroff, H., "Start-up experience with the Karlsruhe reprocessing plant and long-range fuel reprocessing development objectives in the Federal Republic of Germany", Peaceful Uses of Atomic Energy, UN New York, v. 8, 483-97 (1972)
- (2) Baumgärtner, F., "Development of the nuclear fuel reprocessing technology up to its current status", Kerntechnik, v. 20(2), 74-85 (1978)
- (3) "Wackersdorf reprocessing plant", Aufsätze in Kerntechnik 54, No. 4 (1989)
- (4) Ochsenfeld, W., Diefenbacher, W., Leichsenring, H.C., "The highly shielded extraction facility MILLI at Kernforschungszentrum Karlsruhe", IAEA-SM-209/15, 87-93 (1976)
- (4a) Ochsenfeld, W., Weinländer, W., Ertel, "Hot cell facilities and techniques at GFK Karlsruhe", Proc. of 25th Conf. on Remote Systems Technol., San Francisco, Nov. 27 - Dec. 2, 1977, 215-39
- (5) Goldacker, H., "Design and evaluation of extractors in the first cycle of a fast breeder reactor fuel reprocessing plant", in "Nuclear fuel cycle", Vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 229-43
- (6) Roth, B., "Zentrifugalextraktoren für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit hohem Abbrand und Plutonium-Gehalt", KFK 862, (1969)
- (7) Ertel, D., "Analytical process control in reprocessing plants", in "Nuclear fuel cycle", Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- (8) Baumgärtner, F., Ertel, D., "Modern PUREX-process and its analytical requirements", J. Radioanal. Chem., v. 58(1-2), 11-28 (1980)
- (9) Ochsenfeld, W., Koch, G., Ertel, D., "Probleme der Gewinnung von Pu-238 durch Extraktion mit Tributylphosphat", Allg. u. Praktische Chemie, 23, 87, (1972)
- (10) Schön, J., Ochsenfeld, W., "A new fixed-bed process for purifying aqueous product solutions of tributyl phosphate in the PUREX process", KFK-Nachrichten, 11(3), 30-33, (1979)
- (11) Schön, J., Ochsenfeld, W., "Separation processes using polymeric resins in reprocessing of nuclear fuels", Angew. Makromol. Chem., 109/110, 215-22 (1982)

- (12) Ochsenfeld, W., Hoffmann, W., "Das Verhalten von Uran und Plutonium im WAK-Fließschema", KFK 1392, (1973)
- (12a) Ochsenfeld, W., Bleyl, H.-J., "New results from experiments for reprocessing of nuclear fuels in the MILLI experimental plant", KFK 2615, (1978)
- (13) Bleyl, H.-J., Ochsenfeld, W., "Experiences with the reprocessing of high-burnup nuclear fuel in the MILLI test facility", KFK-Nachrichten, 11(3), 25-9, (1979)
- (13a) Ochsenfeld, W., Petrich, G., Schmidt, H.-J., Stollenwerck, A.H., Wiese, H., "Neptunium decontamination in a uranium purification cycle", Sep. Science and Technol., v. 18, 1685, (1983)
- (14) Ochsenfeld, W., Baumgärtner, F., Bauder, U., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Koch, G., "Experience with the reprocessing of LWR, plutonium recycle, and FBR fuel in the MILLI facility", Proc. of Int. Solv. Extr. Conf., Toronto, Sept. 1977, (KFK 2558)
- (15) Ochsenfeld, W., Bleyl, H.-J., Wertenbach, H., "Experimental results on the solubility of LWR uranium dioxide/plutonium dioxide fuel fabricated by the earlier MOX fuel procedure", KFK 2943, (1981)
- (16) Ochsenfeld, W., Baumgärtner, F., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Koch, G., Warnecke, E., "Versuche zur Aufarbeitung von Brüterbrennstoffen in der Anlage MILLI", KFK 2396, (1977)
- (16a) Ochsenfeld, W., "Verfahren und Erfahrungen zur Wiederaufarbeitung von Schnellbrüterbrennstoffen", KFK 3278, S.83-99, (1982)
- (16b) Bleyl, H.-J., Ochsenfeld, W., "Reprocessing of Karlsruhe sodium-cooled nuclear reactor KNK-II fuel rods in MILLI", KFK 3290, (1982)
- (17) Bleyl, H.-J., Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Haug, H., Ertel, D., Stieglitz, L., "Experimental results in high burn-up FBR fuel reprocessing", Proc. Am. Nucl. Soc. Int. Top. Meet., v. 2, 462-9, (1984)
- (18) "KFK/DWK Konzeptüberprüfung - TP2", (1978), unpublished
- (19) Petrich, G., "A model for the coextraction kinetics of U, Pu and nitric acid", Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Liege, Sept. 6-12, paper 80-42
- (20) Petrich, G., Galla, U., Goldacker, H., Schmieder, H., "Electro-reduction pulsed column for the PUREX-process: operational and theoretical results", Chem. Eng. Sci., v.41, 981-8, (1986)
- (21) Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Baumgärtel, G., Kuhn, E., "Distribution characteristics of Pu(IV) and U(VI) and their mathematical description in the nitric acid/TBP system", KFK 671 and KFK 680, (1967)
- (22) Schmieder, H., Petrich, G., Hollmann, A., "The salting-out effects of Pu(III) and hydrazine nitrate on PUREX distribution equilibria", J. Inorg. Nucl. Chem., v. 43, 3373-76, (1981)
- (23) Petrich, G., Kolarik, Z., "The PUREX data index", KFK 3080, (1981)
- (24) Kolarik, Z., Tachimori, S., Nakashima, T., "Extraction of U(IV/VI), Pu(III) and nitric acid by 30 %V TBP in dodecane", Solvent Extr. Ion Exch., v.2, 607, (1984)

- (25) Kolarik, Z., Dressler, P., "Extraction and coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV,VI), Pa(V) and Nb(V) with TBP from nitric acid solutions", *Solvent Extr. Ion Exch.*, v. 7, 625, (1989)
- (26) Baumgärtner, F., Finsterwalder, J. *Phys. Chem.*, v.38, 108, (1970)
- (27) Schmieder, H., Heilgeist, M., Goldacker, H., Kluth, M., "Elektrochemische Verfahrenstechnik im PUREX Prozeß", *Dechema Monographien Band 97*, 217-39, Verlag Chemie Weinheim, (1984)
- (28) Baumgärtner, F., Schwind, E., Schlosser, P., *Deutsche Patentschrift 1905519*, (1970)
- (29) Schmieder, H., Baumgärtner, F., Goldacker, H., Hausberger, H., "Entwicklung eines Mischabsetzers für die elektrolytische Pu-U-Trennung im PUREX Prozeß", *Proc. Reaktortagung Bonn*, 30. März - 2. April 1971, 706-9
- (30) Baumgärtner, F., Schmieder, H., "Use of electrochemical processes in aqueous reprocessing of nuclear fuels", *Radiochim. Acta*, v. 25(3-4), 191-210, (1978)
- (31) Goldacker, H., Thesis, Newcastle upon Thyne, (1993)
- (32) Schmieder, H., Baumgärtner, F., Goldacker, H., Hausberger, H., "Electrolytic methods in the PUREX process", *KfK 2082*, (1975)
- (33) Schmieder, H., Goldacker, H., Heilgeist, M., Kluth, M., Hausberger, H., Finsterwalder, L., "Elektrolysemischabsetzer (2B-EMMA) und Elektrooxidationszelle (ROXI) für den zweiten Pu-Zyklus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe", *KfK 2957*, (1980)
- (34) Weishaupt, M., Hausberger, H., Schmieder, H., "Elektrolyseverfahren in der Wiederaufarbeitung: Vom Labortest bis zum technischen Einsatz in der WAK", *KfK Nachrichten*, 18(2), (1986)
- (35) Poetschke, M., Schmieder, H., Warnecke, E., *Patentschrift DE 2520870*, (1978)
- (36) Schmieder, H., Comper, W., Goldacker, H., Leistikow, S., Poetschke, M., Sattler, H.P., "Hafnium for criticality safety in nuclear fuel reprocessing", *KfK 2940*, (1980)
- (37) Galla, U., Leuchtman, D., *KfK Nachrichten 3/82*, (1982)
- (38) Galla, U., Schmieder, H., "Bisherige Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb der Plutoniumtestanlage (PUTE)", *KfK Nachrichten 18(2)*, (1986)
- (39) Schmieder, H., Goldacker, H. "Technical scale electroredox equipment for the separation of Pu", *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, München, v. I, 117-29, (1986)
- (40) Heilgeist, M., Flory, K., Galla, U., Schmieder, H., "Investigations into the hydrazine-free electrochemical reduction of Pu(IV) in the PUREX process", *KfK 4208*, (1987)
- (41) Galla, U., Goldacker, H., Schlenker, R., Schmieder, H., "Improved U/Pu separation in pulsed columns by optimized pulsation conditions and use of two consecutive extraction columns", *Proc. 6<sup>th</sup> Symp. on Separation Science*

- and Technology, Knoxville, Tenn., Oct. 22 - 27 1989, Vol. 25, no.13-15, 1751-61
- (42) Koch, G., Goldacker, H., Haug, H., Henrich, E., Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Boehme, G., Koehler, W., Grimm, L., "MILLI-II: Concept of a fast breeder fuel reprocessing pilot plant", KfK Nachrichten, 15(3), (1983)
- (43) Ebert, K., "25 Jahre Institut für Heiße Chemie - Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen", Atomkernenergie - Kerntechnik, v. 46, no.2, 65-6, (1985)
- (44) Ebert, K., "Fast reactor fuel reprocessing experience in Germany", in Solvent Extr. Ion Exch. in the Nucl. Fuel Cycle, Ellis Horwood Ltd., 73-84, (1985)
- (45) Goldacker, H., Bleyl, H.-J., Schmieder, H., "Aims of modernisation of MILLI", KfK 4147, (1987)
- (46) Schmieder, H., Bleyl, H.-J., Galla, U., Goldacker, H., Heilgeist, M., Kluth, M., Kolarik, Z., Ochsenfeld, W., Petrich, G., "Ergebnisse und Ziele der Entwicklungsarbeiten zum PUREX Prozeß", Atomkernenergie - Kerntechnik, v. 46, no.2, 67-75, (1985)
- (47) Schmieder, H., Bleyl, H.-J., Galla, U., Goldacker, H., Petrich, G., "Results and objectives of R&D work in laboratory and pilot plants", Proc. Int. Conf. Nucl. Fuel Reproc. and Waste Managm., RECOD 87, Paris, Aug. 24 -28, 1987
- (48) Haug, H., interne Berichte KfK/IHCH
- (49) Schmieder, H., Stieglitz, L., Warnecke, E., Patentschriften US 4059671 (1974) sowie DE 2633112 (1985)
- (50) Goldacker, H., Schmieder, H., Steinbrunn, F., Stieglitz, L., "Newly developed solvent wash process in nuclear fuel reprocessing", Kerntechnik, v. 18, no.10, 426-30, (1976)
- (51) Petrich, G., Berliner, A., "Simulation der stufenweisen Mehrkomponentenexreaktion des PUREX Prozesses", KfK Nachrichten, 11(3), (1979)
- (51a) Ochsenfeld, W., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Heil, F., Petrich, G., "Studies on fast reactor fuel reprocessing in Karlsruhe", Proc. Fast reactor fuel reprocessing symposium, Dounreay, May 15 - 18, 1979, p. 77-91
- (52) Schoen, J., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Hamburger, E., Kluth, M., Petrich, G., Riffel, W., "Transient behavior of PUREX pulsed columns", Proc. Intern. Solv. Extr. Conf., München, Sept. 11 - 16, 1986, Vol. I, 399-404
- (53) Schoen, J., Schmieder, H., Kanellakopoulos, B., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Dressler, P., "U/Pu separation in organic continuously operated pulsed columns", Inst. of Chem. Eng., Symp. Ser. No. 119, 199, (1990)
- (54) Schoen, J., Schmieder, H., Kanellakopoulos, B., "Operating experiences with MINKA: U/Pu separation in the presence of technetium", Sep. Sci. and Technol., v. 25, 13-15, 1737-50, (1990)
- (55) Petrich, G., Schmieder, H., "Pu-accumulations in the HA-extractor and a new flowsheet to avoid them", in Safety of the Nuclear Fuel Cycle, Weinheim: VCH, 1989, S. 61 -70, (Nukleare Entsorgung; 4)

- (56) Petrich, G., Schmieder, H., "How to avoid Pu-accumulations in the PUREX extractors", Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Moscow, July 18 - 24, 1988, Vol. 4, 175-8
- (57) Schmieder, H., Petrich, G., "IMPUREX: a concept for an IMProved PUREX process", Radiochim. Acta, v. 48 (3/4), 181-92, (1989)
- (58) Bleyl, H.-J., Ertel, D., Goldacker, H., Petrich, G., Roemer, J., Schmieder, H., "Recent experimental findings on the way to the one-cycle PUREX process", Kerntechnik, v. 55(1), 21-26, (1990)
- (59) Petrich, G., Bleyl, H.-J., Ertel, D., Galla, U., Goldacker, H., Roemer, J., Schmieder, H., Schoen, J., "Progress in the development of a one-cycle PUREX process (IMPUREX)", Proc. Intern. Solv. Extr. Conf., Kyoto, July 16 - 21, 1990, Part A, 555-60, Elsevier, (1992)
- (60) Galla, U., Schoen, J., Schmieder, H., "U/Pu separation in the PUREX process: experimental comparison of different procedures", Conf. as before, 633-38
- (61) Ebert, K., Hermann, G., Baumgärtner, F., Memorandum: Situation der Kern- und Radiochemie in Deutschland, Schriften des Wissenschaftsrates, April 1991
- (62) Letter: L'ADMINISTRATEUR GENERALE, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE an den Staatssekretär im BMFT, 15. 10. 1990
- (63) Henrich, E., Schmieder, H., Ebert, K., "Combination of TBP extraction and nitrate crystallization for spent nuclear fuel reprocessing", Inst. of Chem. Eng. Symp. Ser., no. 103, 191-205, (1987)
- (64) Bauder, U., KFK-IHCH, unpublished