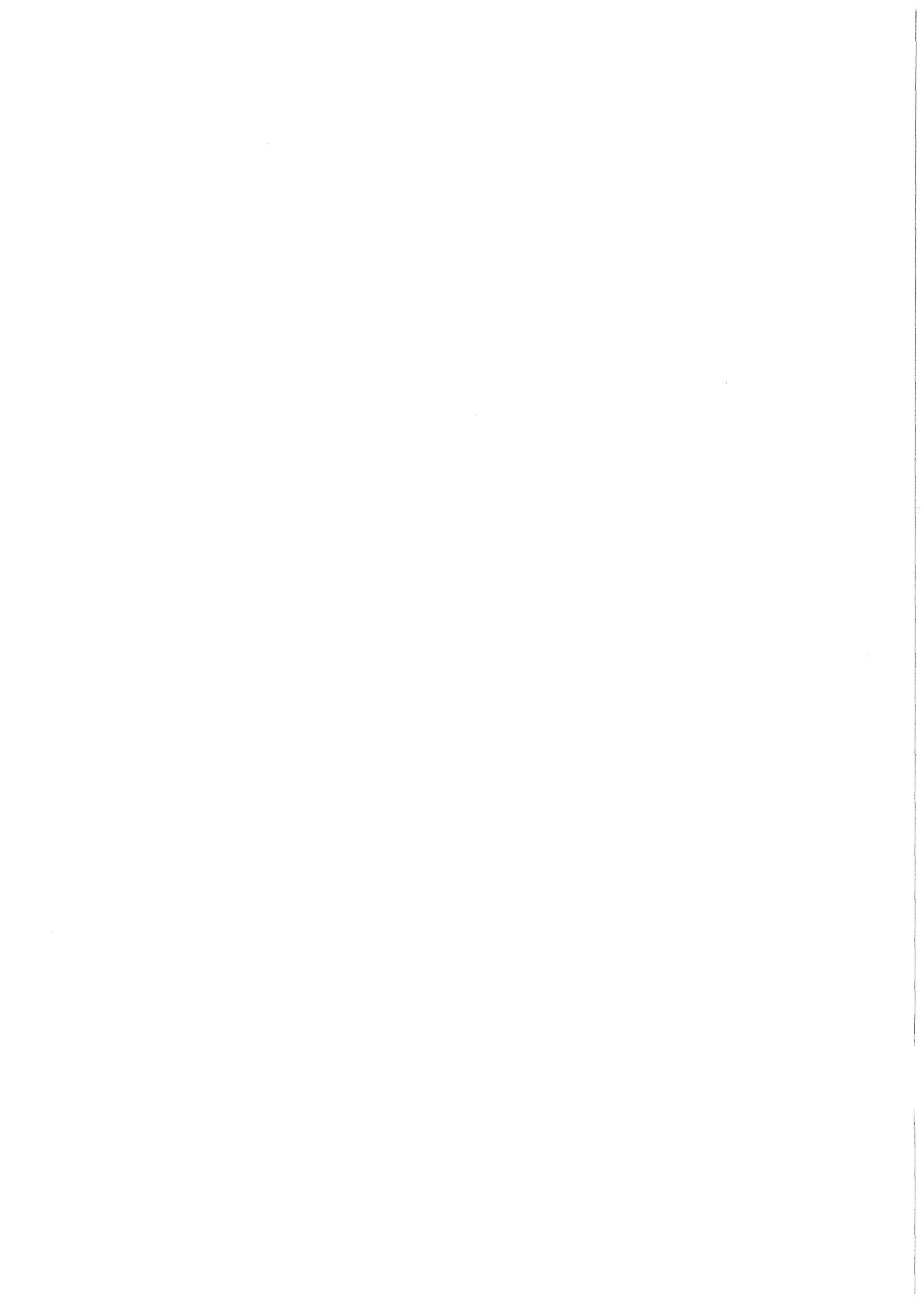


KfK 3617  
Februar 1984

# **Technologisches Verfahren zur extraktionschromatographischen Dekontamination carbonathaltiger Prozeßströme aus Kernbrennstoffwiederaufarbeitungs- Anlagen**

**W. Faubel, P.-M. Menzler, Sameh A. Ali  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3617  
PWA 84/83

Technologisches Verfahren zur extraktionschromatographischen  
Dekontamination carbonathaltiger Prozeßströme aus  
Kernbrennstoffwiederaufarbeitungs-Anlagen

W. Faubel, P.-M. Menzler und Sameh A. Ali

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

In diesem Bericht werden Ergebnisse eines neuen Verfahrens zur Dekontamination basischer, carbonathaltiger und mit Spaltprodukten und Kernbrennstoffen befrachteter Prozeßströme aufgeführt. Es basiert auf der Kombination eines filtrations- sowie extraktionschromatographischen Schrittes. Im ersten Teilabschnitt werden die unlöslichen bzw. hydrolysierten Pu- und Spaltproduktspezies abfiltriert und dann anschließend die im Filtrat befindlichen Aktivitätsträger quantitativ an einer Bio-Rex 5-Kolonnen zurückgehalten. Der Kolonnendurchlauf war zu > 99 % dekontaminiert. Die Desorption bzw. die Auflösung der zurückgehaltenen Aktivitätsträger erfolgte in umgekehrter Richtung mit 4 M HNO<sub>3</sub>.

## Decontamination of Carbonate Containing Process Streams in a Reprocessing Plant by Chromatography

### Abstract

Results of a new procedure are presented to decontaminate carbonate process streams containing fission products and actinides occurring in burned up fuel elements combining a filtration and chromatographic step.

First the insoluble or hydrolysed plutonium and fission product species are separated by a filter mounted in front of a Bio-Rex 5 resin column which fixes all activities remaining in the filtrate. The solution passing the column is decontaminated greater than 99 %. The recovery of the actinides and fission products from the resin and the filter is performed by 4 M HNO<sub>3</sub>.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
3. Experimenteller Teil	3
3.1 Simulation der Carbonatwäsche	3
3.2 Abtrennung der Aktinoide	4
3.3 Analytik	6
3.3.1 Flüssigszintillation	6
3.3.2 Absorptionsspektrometrie	6
3.3.3 $\gamma$ -spektroskopische Messungen	6
4. Ergebnisse und Diskussion	8
4.1 Einfluß des Mono- und Dibutylphosphats auf die Extraktion und den Ionenaustausch	8
4.1.1 Extraktion des Urans	8
4.1.2 Austauscherversuche mit Uran an Bio-Rex 5	10
4.1.2.1 Rückhaltung des Urans	10
4.1.2.2 Elution des Urans	14

	Seite	
4.2	Einfluß der Radiolyse auf Extraktion und Ionenaustausch	16
4.2.1	Extraktion der Aktinoide und Spaltprodukte	17
4.2.2	Austauscher- und Filtrationsversuche	18
4.2.2.1	Filtrations- und Löseversuche des Niederschlages	19
4.2.2.2	Austauscherversuche mit U, Pu und Spaltprodukten an Bio-Rex 5	22
4.2.2.3	Experimente und Ergebnisse für Neptunium	24
5.	Schlußbetrachtung	26
6.	Literaturverzeichnis	29

## 1. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen nach dem Purex-Verfahren [1/2] wird die zur Extraktion verwendete organische TBP/Kerosin Phase vor ihrer Rückführung in den Prozeß durch die "Carbonatwäsche" von den durch erhöhte Strahlenbelastung gebildeten Degradationsprodukten, wie z. B. Dibutylphosphat [3], befreit; dabei werden die in der organischen Phase gebundenen Aktinoide Uran, Neptunium und Plutonium überwiegend in Form löslicher Carbonatkomplexe rückextrahiert.

Eine quantitative Abtrennung der Aktinoide und der hier in Frage kommenden Spaltprodukte Ru, Zr und Ce käme einer drastischen Dezimierung der Salzfracht im MAW-Konzentrat gleich. Die erfolgreiche Dekontamination würde die bisher beabsichtigte Vereinigung dieses Stromes mit den salpetersauren Waschphasen erübrigen und neue Perspektiven in der Behandlung des nun nahezu salzlosen sauren MAW-Stromes eröffnen. In diesem Zusammenhang wird über ein neues, im Institut für Radiochemie des KfK im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung entwickeltes Verfahren berichtet.

Es ist daher Ziel dieses Vorhabens, ein technologisch einsetzbares chromatographisches Verfahren zu entwickeln, das die Abtrennung der genannten  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Strahler aus echten, mit Degradationsprodukten kontaminierten, wäßrigen Phasen erlaubt. Eine wichtige Randbedingung ergibt sich aus der Forderung, daß die isolierten Aktinoide in einer Form vorliegen müssen, die eine einfache Rückführung in den Wiederaufarbeitungsprozeß ermöglicht.

In grundlegenden statischen und dynamischen Versuchen konnte für reine Substanzen bereits gezeigt werden, daß die Aktinoide Uran, Neptunium und Plutonium auf dem schwach basischen Anionenaustauscher Bio-Rex 5 als Tricarbonatkomplexe mit Durchbruchskapazitäten von 250 g/kg Harz für  $U^{VI}$  und  $Np^{VI}$  und 150 g/kg Harz für  $Pu^{VI}$  zurückgehalten und anschließend zu über 99 % eluiert werden können [4/5].

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Aktinoidenelemente Uran, Neptunium und Plutonium bilden verschiedene, recht stabile Carbonatokomplexe, von denen die wichtigsten mit ihren Komplexbildungskonstanten, soweit vorhanden, im folgenden aufgeführt sind:

- a) Das Uran bildet, wie die Komplexbildungskonstante zeigt, vorzugsweise Tricarbonatkomplexe [6/7/8]:



- b) Neptunium bildet Carbonatkomplexe in Analogie zu Uran [ 9 ]:



- c) Ebenso bildet das Plutonium vorwiegend Tricarbonatkomplexe [10/11]:



Das Verhalten dieser Carbonatkomplexe mit verschiedenen Anionenaustauschern wurde von J. Haag im einzelnen für reine Substanzen untersucht [5].

Allgemein kann die Reaktion der Tri-Carbonatkomplexe nach folgender Gleichgewichtsgleichung an Anionenaustauschern formuliert werden:



wobei: R = Funktionelle Gruppe des Austauschers  
M = Aktinoidenelement (U, Np, Pu)

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Simulation der Carbonatwäsche

Die Simulation der dem Purex-Prozeß entsprechenden Carbonatwäsche erfolgte wie in Tabelle I detailliert dargestellt.

**Tabelle I:** Zusammenstellung der Reagenzien und Verfahrensschritte zur Herstellung einer carbonathaltigen Extraktionsmittelwäsche

Prozeß-Schritt	Element/Isotop/Verbindung	Menge (in m Mol)
Ausgangslösung	Natururan: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 3 M $\text{HNO}_3$	4.20
	Neptunium: $^{237}\text{Np}$ , $^{238}\text{Np}$ in 3 M $\text{HNO}_3$	$5 \cdot 10^{-4}$
	Plutonium: in 3 M $\text{HNO}_3$	
	a) Mischung aus:	
	$^{238}\text{Pu}$ 1.0 %	$4.1 \cdot 10^{-4}$
	$^{239}\text{Pu}$ 1.8 %	$7.3 \cdot 10^{-4}$
	$^{240}\text{Pu}$ 47.5 %	$1.9 \cdot 10^{-2}$
	$^{241}\text{Pu}$ 14.4 %	$5.8 \cdot 10^{-3}$
	$^{242}\text{Pu}$ 35.3 %	$1.4 \cdot 10^{-2}$
	b) $^{238}\text{Pu}$	0.055
Spaltprodukte: in 3 M $\text{HNO}_3$		
$^{95}\text{Zr}$ , $^{95}\text{Nb}$ , $^{141}\text{Ce}$ , $^{144}\text{Ce}$ , $^{106}\text{Ru}$		
Cer-Träger	$6 \cdot 10^{-3}$	
Ruthen-Träger      in 3 M $\text{HNO}_3$	$5 \cdot 10^{-3}$	
Zirkonium-Träger	$8 \cdot 10^{-3}$	
Gesamtvolumen = 10 ml		
Extraktion	30 Vol % TBP / 70 Vol % Kerosin (30 ml)	
	Mono- und Dibutylphosphat (1 : 1)	$0 - 7 \cdot 10^{-4}$
Wäsche	10 ml · 3 M $\text{HNO}_3$	
Rückextraktion	je 5 Mal mit 10 ml 0.01 M $\text{HNO}_3$	
Carbonatwäsche	0.25 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1.25 - 3.75

Die Zusammensetzungen der Ausgangslösungen variierten für die verschiedenen Experimente je nach Bedarf.

Bei den Versuchen mit Mono- und Dibutylphosphat wurde dem als Extraktionsmittel dienenden Tributylphosphat jeweils ein aus gleichen Anteilen bestehendes Gemisch an MBP/DBP zugesetzt. Zunächst wurden diese Experimente nur für Uran, später auch für Np, Pu und Spaltprodukte statisch durchgeführt.

Zur Bildung von Degradationsprodukten wurde  $^{238}\text{Pu}$  zugesetzt, das die erforderliche Strahlendosis lieferte. Hierbei waren längere Expositionszeiten erforderlich. Um eine innige Durchmischung der beiden Phasen über längere Zeiträume (bis zu einer Woche) zu gewährleisten, wurde auf ein kontinuierliches Extraktionsverfahren übergegangen.

### 3.2 Abtrennung der Aktinoide

Die Abtrennung der Aktinoiden und ihre Rückführung aus der basischen TBP-Waschphase ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Das hydrolysierte Pu (IV) wird in einer Durchlaufiltration auf einer 2  $\mu$  dicken Sintermetallfritte zurückgehalten, während der größte Anteil des Urans und des Neptuniums zusammen mit dem im Filtrat noch verbleibenden Plutonium ( $\sim 1\%$ ) und Spaltprodukten ( $\sim 10\%$ ) als komplexe Carbonatspezies am Austauscher fixiert werden.

Die anschließende Rückgewinnung der fixierten bzw. filtrierten Aktinoide und Spaltprodukte erfolgt mit einer 4 M  $\text{HNO}_3$ ; höhere  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen sind auch möglich.

Das Elutionsmittel durchläuft zunächst die beladene Kolonne und danach den Filter. Die aufgefangene Lösung enthält mehr als 99 % der abgetrennten Nuklide.

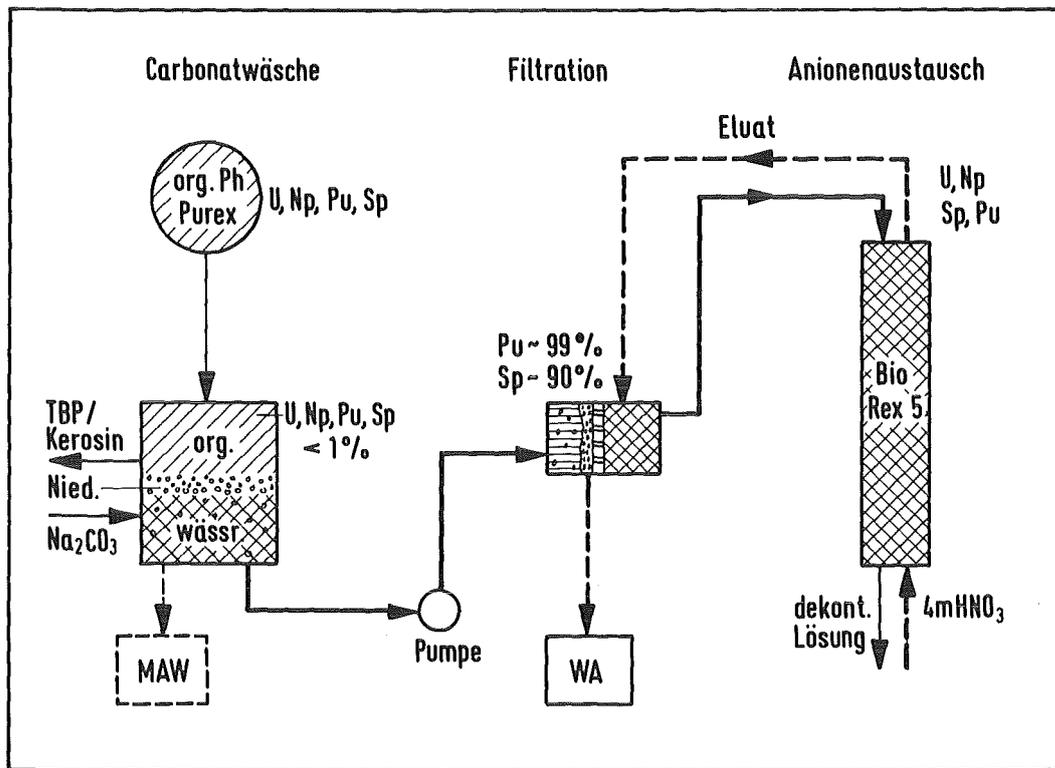


Abb. 1: Fließschema zur Dekontamination carbonathaltiger MAW-Abfalllösung

### Ionenaustausch

Die carbonathaltige Waschlösung wurde durch eine Austauschersäule geleitet, die mit 0.8 (oder einem Vielfachen) Gramm Bio-Rex 5 Ionenaustauscher gefüllt war. Die zu beladende Kolonne mußte vor ihrem Einsatz auf pH 5 - 7 eingestellt werden, da ansonsten die "freiwerdenden" Kohlendioxidblasen zu Schwierigkeiten in der Kolonne führen.

Zur Ermittlung der Kapazität der Säulen wurde eine definierte Menge Harz in trockener Form gewogen und naß in die jeweilige Säule eingefüllt; die Carbonatlösung mit entsprechendem Aktinoiden- bzw. Spaltprodukt-Gehalt wurden aufgegeben und der Durchlauf in Fraktionen aufgefangen und gemessen.

Die Elution von Harz wurde mit 4 M HNO<sub>3</sub> von unten nach oben durchgeführt, um das freiwerdende Kohlendioxid nach oben entweichen zu lassen. Auch hierbei wurden die Fraktionen gesammelt und gemessen.

### 3.3 Analytik

Zum Nachweis des Uran-238 wurden sowohl Flüssigszintillation als auch UV-Absorptionsspektrometrie betrieben. Zur absoluten Bestimmung des Urangehalts der eingesetzten Proben wurden zusätzlich noch Röntgenfluoreszenz-Analysen durchgeführt. Plutonium und Neptunium wurden mittels UV-Absorptionsspektrometrie sowie  $\alpha$ - und  $\gamma$ -spektroskopischen Methoden bestimmt.

#### 3.3.1 Flüssigszintillation

Die Bestimmung des Urans erfolgte zunächst mit einem Flüssigszintillationszähler, Tri-Carb-Liquid Scintillation Spectrometer 3255 der Firma Packard. Als Flüssigszintillator wurde eine Mischung von Insta-Gel, Toluol und Methanol im Verhältnis 10 : 6 : 0.5 benutzt.

#### 3.3.2 Absorptionsspektrometrie

Uran und Plutonium können auch mittels UV-VIS-Absorptionsspektrometrie bestimmt werden. Hierbei erweist sich die Möglichkeit, bestimmte Oxidationsstufen zu messen, als sehr vorteilhaft. Als Spektrometer diente ein Beckman-Spektrometer UV 5270.

#### 3.3.3 $\gamma$ -spektroskopische Messungen

Der Nachweis der einzelnen Isotope erfolgte, soweit möglich, mit einem abgeschirmten Ge(Li)Detektor über die in Tabelle II aufgeführten  $\gamma$ -Linien.

Für die Versuche mit Uran und Plutonium konnte das aus dem  $\alpha$ -Zerfall des  $^{241}\text{Pu}$  entstandene  $^{237}\text{U}$  als Indikator für die Natururanbestimmung benutzt werden.

Neben dem  $^{237}\text{Np}$ , das eine  $\gamma$ -Linie von 86.5 keV, also in einem sehr ungünstigen Bereich, hat, wurde das  $^{238}\text{Np}$  benutzt, was am Karlsruher Isozyklotron über der Reaktion  $^{238}\text{U}(\text{d}, 2\text{n})^{238}\text{Np}$  hergestellt wurde.

Tabelle II: Zerfallseigenschaften der gemessenen Nuklide  
(Halbwertszeit,  $\gamma$ -Energie und absolute Linienintensität)

Nuklide	$\tau_{1/2}$	$E_{\gamma}$ (keV)	$I_{\gamma}^{\text{abs}}$ (%)
$^{95}\text{Zr}$	64.0 d	724.7	44.2
		756.7	54.6
$^{95}\text{Nb}$	38.0 d	766.4	99.8
$^{103}\text{Ru}$	39.4 d	497.3	86.4
$^{106}\text{Ru}$	368.0 d	-	-
$^{106}\text{Rh}$	30.0 s	511.8	19.0
		621.8	9.0
$^{141}\text{Ce}$	32.5 d	145.4	48.4
$^{144}\text{Ce}$	284.5 d	133.5	11.1
$^{237}\text{U}$	6.7 d	164.6	1.9
		208.0	23.0
$^{237}\text{Np}$	$2.12 \cdot 10^6$ a	86.5	13.1
$^{238}\text{Np}$	2.117 d	984.5	23.8
		1025.5	8.2
		1028.5	17.2
$^{238}\text{Pu}$	87.7 a	99.8	11.0
		152.7	1.5
$^{241}\text{Pu}$	14.4 a	148.6	$1.9 \cdot 10^{-4}$

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluß des Mono- und Dibutylphosphats auf die Extraktion und den Ionenaustausch

#### 4.1.1 Extraktion von Uran

Um den Einfluß von Mono- und Dibutylphosphat auf den Extraktionsprozeß zu untersuchen, wurde die Carbonatwäsche (vgl. Tabelle I) zunächst mit 1 g Natururan (später mit 10 und 100 g) unter Zusatz einer definierten Menge an Mono- und Dibutylphosphat (Mischungsverhältnis 1 : 1) hergestellt.

Die Ausbeuten der einzelnen Prozeßschritte wurden bestimmt und sind in Tabelle III auszugsweise dargestellt:

Aus den erzielten Daten geht hervor, daß

- die in der Ausgangslösung und der Wäsche mit 3 M HNO<sub>3</sub> noch verbleibende Urankonzentration mit steigendem Mono-/Dibutylphosphat-Gehalt wie erwartet abnimmt, da Dibutylphosphat bessere Extraktionseigenschaften als das Tributylphosphat zeigt
- die Ausbeuten bei der Rückextraktion mit steigendem MBP/DBP-Zusatz abnehmen und das Dibutylphosphat mit dem Uran stabile mit verdünnter HNO<sub>3</sub> nicht zurückextrahierbare Komplexe bildet, die erst durch eine alkalische Wäsche aus dem TBP entfernt werden können
- die Uranaktivität in der Carbonatwaschphase proportional mit der hinzugegebenen MBP/DBP-Menge ansteigt
- das Uran jeweils nahezu vollständig durch die Carbonatwäsche aus dem organischen Extraktionsmittel TBP/Kerosin entfernt wird.

Außerdem sei erwähnt, daß zwischen dem Einsatz von TBP direkt aus der frischen Reagenzienflasche und vorher gereinigtem TBP keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Tabelle III: Einfluß von DBP auf Extraktion von Uran (vergl. Tabelle I)

MBP/DBP (1:1) in $\mu$ l	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120	130	150	170	200
Uranmenge in	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Stammlsg. n. Extr.	8.2	10.7	6.0	5.5	5.3	4.6	4.4	3.8	3.4	3.2	3.5	3.2	2.7	2.1
Waschlsg. 3 M HNO <sub>3</sub>	6.7	6.1	5.5	5.2	4.9	4.5	4.0	3.7	3.3	3.2	2.9	3.2	2.6	1.9
1. Rückextraktion	23.7	23.6	22.4	22.4	22.1	20.3	19.3	17.9	17.4	15.8	15.3	14.4	13.0	10.7
2. "	29.1	29.4	31.2	29.9	29.3	27.5	27.6	26.9	26.1	24.3	25.0	23.6	22.7	20.2
3. "	21.1	19.8	20.2	19.7	19.8	18.9	18.5	18.5	18.9	17.2	17.0	15.4	16.3	13.2
4. "	8.6	7.2	8.1	7.3	7.5	7.6	6.8	6.5	6.7	7.0	6.3	6.3	6.2	5.6
5. "	1.6	1.6	1.9	2.0	2.4	2.4	2.5	2.6	2.5	2.7	2.5	2.7	2.9	2.7
1. Carbonatwäsche	1.0	2.7	5.2	8.0	9.0	14.2	17.0	19.9	21.6	25.8	26.7	31.0	32.5	32.6
2. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9	0.8	0.6	1.0	10.8
3. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
$\Sigma$ Carbonatwäsche	1.0	2.7	5.2	8.0	9.0	14.2	17.0	19.9	22.7	26.7	27.5	31.6	33.5	43.7
TBP-Phase nach Carbonatwäsche	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## 4.1.2 Austauscherversuche mit Uran an Bio-Rex 5

### 4.1.2.1 Rückhaltung des Urans

In dynamischen Experimenten wurde die Rückhaltekapazität der Bio-Rex 5 Kolonnen für Uran, das aus der simulierten Carbonatwäsche (Kap. 3.1) stammte, untersucht. Kurve 11 in Abbildung 2 stellt die simulierte Carbonatwäsche dar, wobei das Uran zu Carbonatverhältnis 1 : 3 (= pH 9.2) war.

Ein Vergleich zur Rückhaltung des reinen stöchiometrisch hergestellten Tricarbonatkomplexes (Kurve 2) zeigt, daß trotz der Degradationsprodukte und anderer organischer Verbindungen das Bio-Rex 5 Austauschersystem immer noch über seine hervorragenden Eigenschaften verfügt und eine Durchbruchkapazität von über 300 g Uran pro kg Austauscher aufweist.

Der Einfluß möglicher Fremdstoffe, besonders organischer Spezies (Tabelle IV) wurde explizit untersucht und ist ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt.

Aus den Kurven 3 bis 10 geht hervor, daß Tributylphosphat, Mono- und Dibutylphosphat oder reines Kerosin keinen nennenswerten Einfluß auf die Rückhaltekapazität der Uranyltricarbonatkomplexe nehmen. Lediglich eine Überstöchiometrie an Carbonationen verursacht deutliche Kapazitätseinbußen. Ein Beispiel dafür ist die Kurve 1 (Abb. 2), wobei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $U : CO_3^{2-} = 1 : 12.5$ , die Durchbruchkapazität auf 50 g Uran/kg Harz zurückgeht.

Genauere Untersuchungsergebnisse für diese Abhängigkeit der Kapazität vom Carbonatüberschuß sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Durchbruchkapazitäten sinken mit zunehmendem Überschuß an Carbonationen von über 300 g/kg bei einem Verhältnis  $U : CO_3^{2-} = 1 : 3$  auf 50 g/kg bei 1 : 12.5 (= pH 14). Eine Rücktitration mit  $HNO_3$  auf pH 9 gestattet in gewissem Umfang eine deutliche Besserung der Rückhaltekapazität für Lösungen mit Carbonatüberschuß.

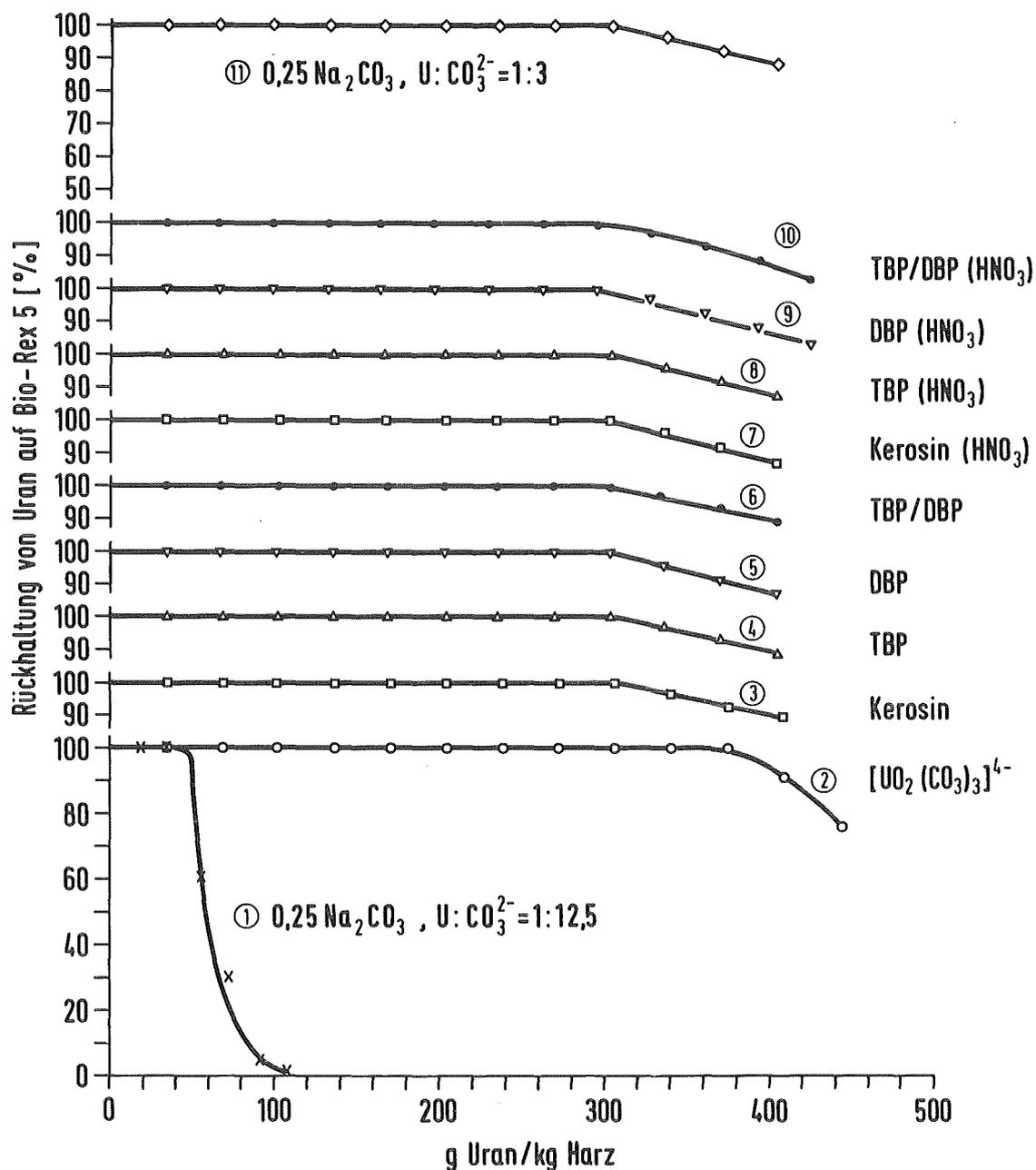


Abb. 2: Rückhaltung des Uranyltricarbonatkomplexes auf dem Anionenaustauscher Bio-Rex 5 in [%] als Funktion der angegebenen Uranmenge für verschiedene carbonathaltige Systeme (siehe Tabelle IV)

Tabelle IV: Durchbruchskapazitäten für Uran-Bio-Rex 5 - Systeme verschiedener Zusammensetzung

Exp. Nr.	Reagenzien	Durchbruchskapazität [g Uran/kg Harz]
1	Carbonatwäsche mit 0.25 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [ $\text{U}:\text{CO}_3^{2-} = 1:12.5$ ] + 426 mg/l MBP/DBP (1:1)	50
2	$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ -Lsg (ST) ph : 9.2	375
3	ST, Kerosin	310
4	ST, TBP/Kerosin	300
5	ST, DBP/Kerosin	300
6	ST, TBP/DBP/Kerosin	300
7	ST, Kerosin mit $\text{HNO}_3$ vorbehandelt ( $\text{HNO}_3$ )	300
8	ST, TBP/Kerosin ( $\text{HNO}_3$ )	300
9	ST, DBP/Kerosin ( $\text{HNO}_3$ )	290
10	ST, TBP/DBP/Kerosin ( $\text{HNO}_3$ )	290
11	Carbonatwäsche mit 0.25 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [ $\text{U}:\text{CO}_3 = 1:3$ ]	290
ST	= $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ - Standardlösung, 0.04 m	
TBP/Kerosin	= 30 % TBP - 70 % Kerosin	
DBP/Kerosin	= 426 mg Mono- und Dibutylphosphat in 1 l Kerosin	
( $\text{HNO}_3$ )	= Extraktionsmittel jeweils mit 3 M und 0.01 M $\text{HNO}_3$ vorbehandelt	

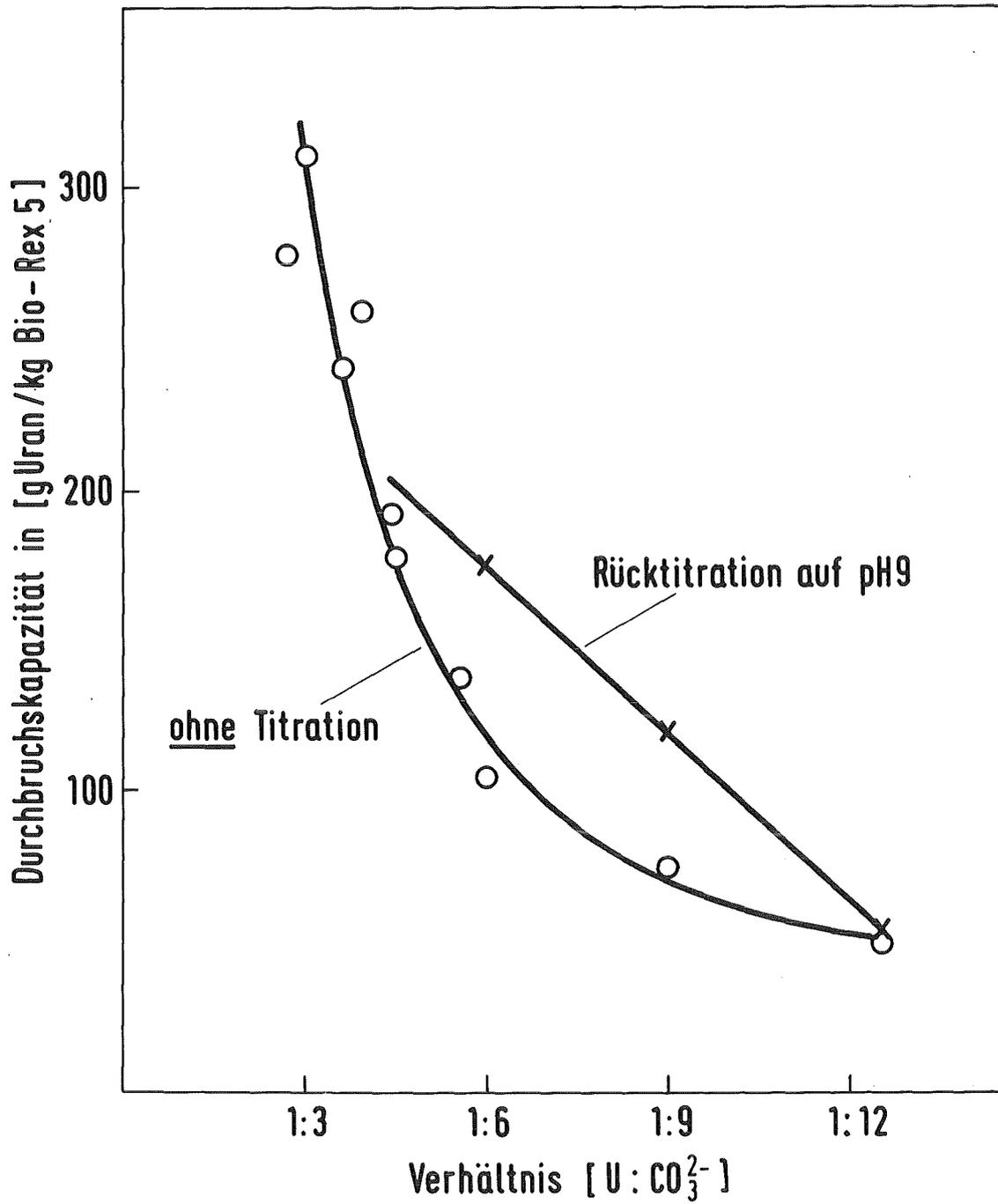


Abb. 3: Durchbruchskapazität für Uran an Bio-Rex 5 in Abhängigkeit vom Verhältnis [U : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]

#### 4.1.2.2 Elution des Urans

Die Elution des Urans vom Bio-Rex 5 Austauscher wurde für einige Versuche durchgeführt und erwies sich als vollständig. Als Elutionsmittel wurden sowohl 4 M HNO<sub>3</sub> als auch 1.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung benutzt.

Wie aus den Abbildungen 4 und 5 klar hervorgeht, genügen schon 3 bis 4 Kolonnenvolumina an 4 M HNO<sub>3</sub> zur vollständigen Elution des Urans von dem Bio-Rex 5 Anionenaustauscher.

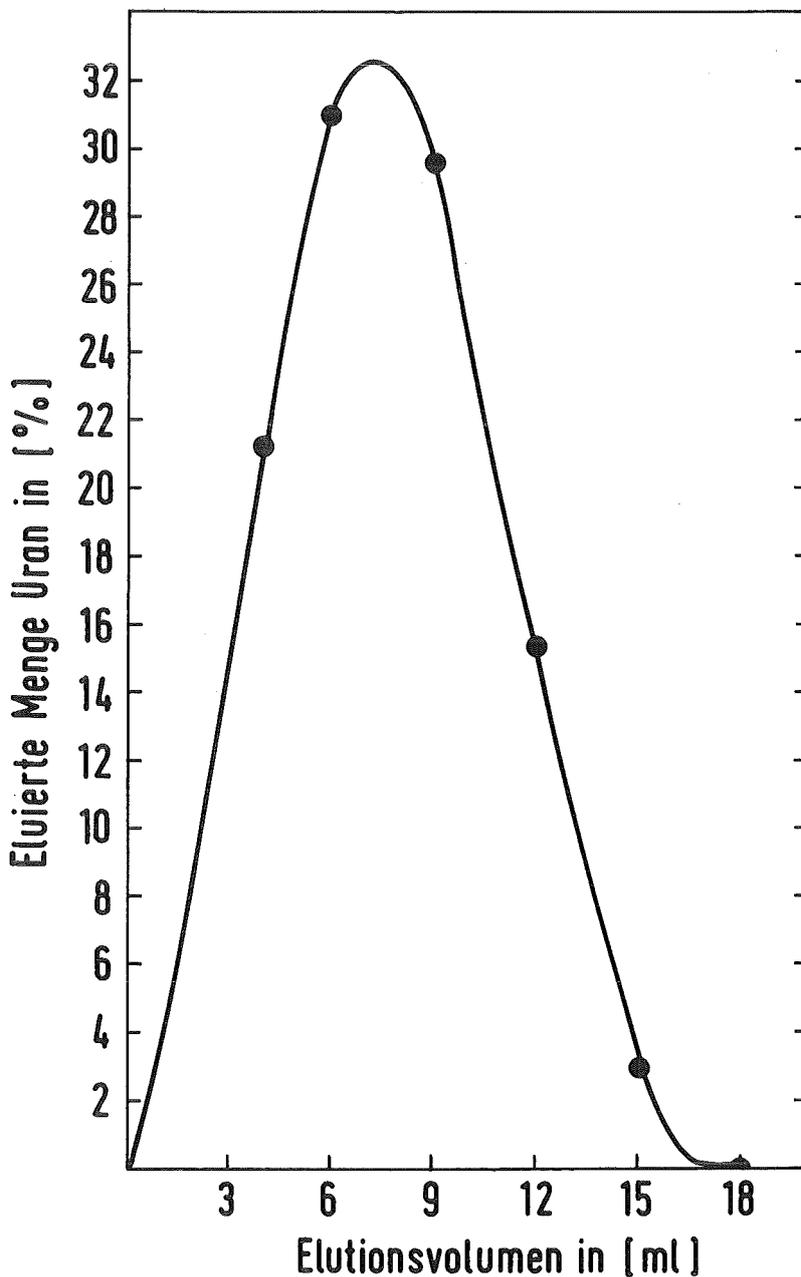


Abb. 4:

Eluierte Uranmenge in [%] als Funktion des Elutionsvolumen (Kolonnenvolumen = 4 ml)

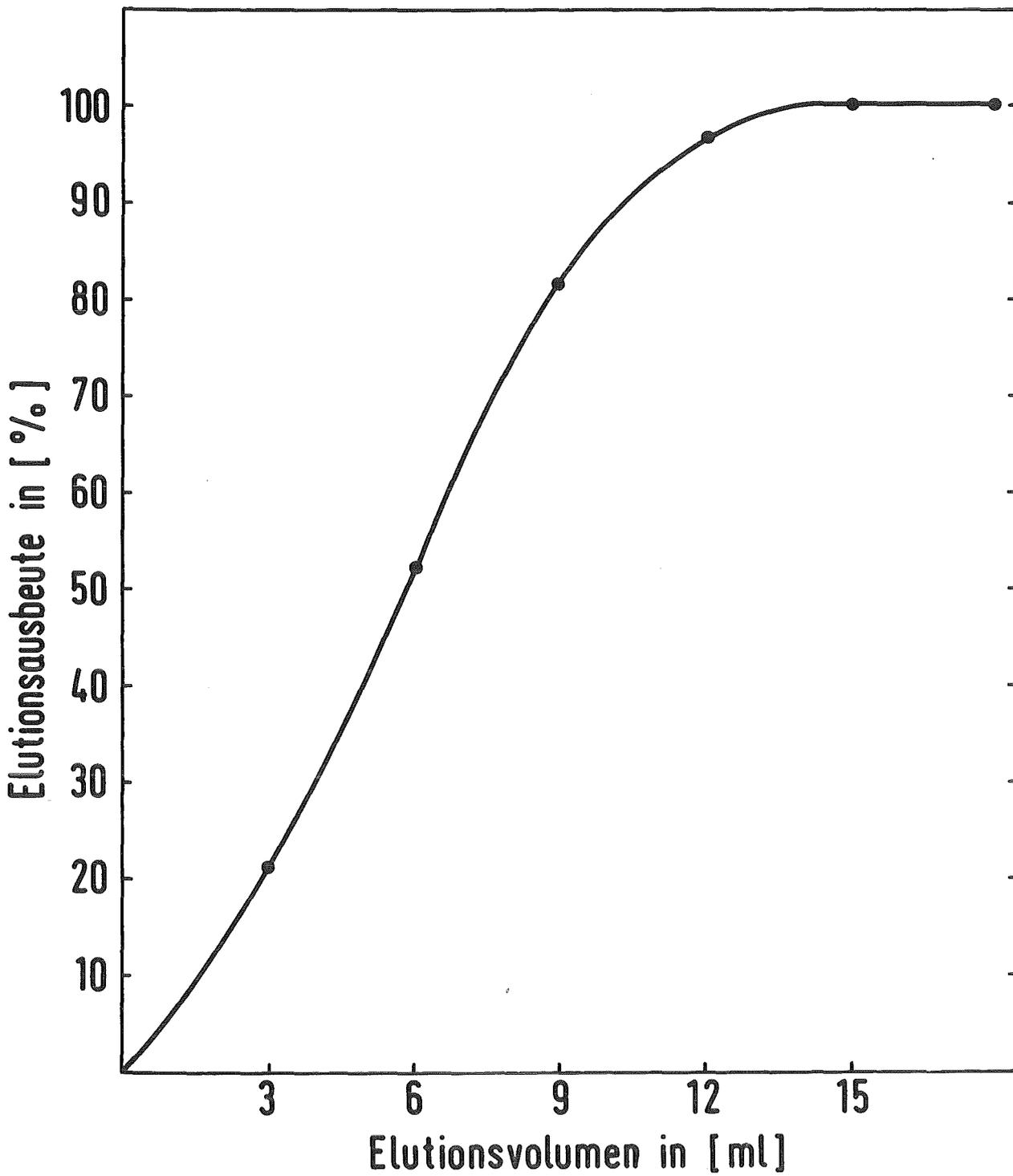


Abb. 5: Elutionsausbeute von Uran in [%] in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen  
(Kolonnenvolumen = 4 ml)

#### 4.2 Einfluß der Radiolyse auf Extraktion und Ionenaustausch

Nach der erfolgreichen Anwendung der Abtrennung von Uran als Tricarbonatkomplex auf Bio-Rex 5 unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der Wiederaufarbeitung herrschen, wurden diese Experimente um die Nuklide Np, Pu und einige Spaltprodukte erweitert.

Hierbei wurde besonders mit  $^{238}\text{Pu}$  eine hohe Strahlendosis erzeugt, die zu einer radiolytischen Zersetzung des TBP führt.

In Abbildung 6 ist das  $\gamma$ -Spektrum der Ausgangslösung (Kap. 3), die dem Purex-Verfahren unterzogen wurde, dargestellt.

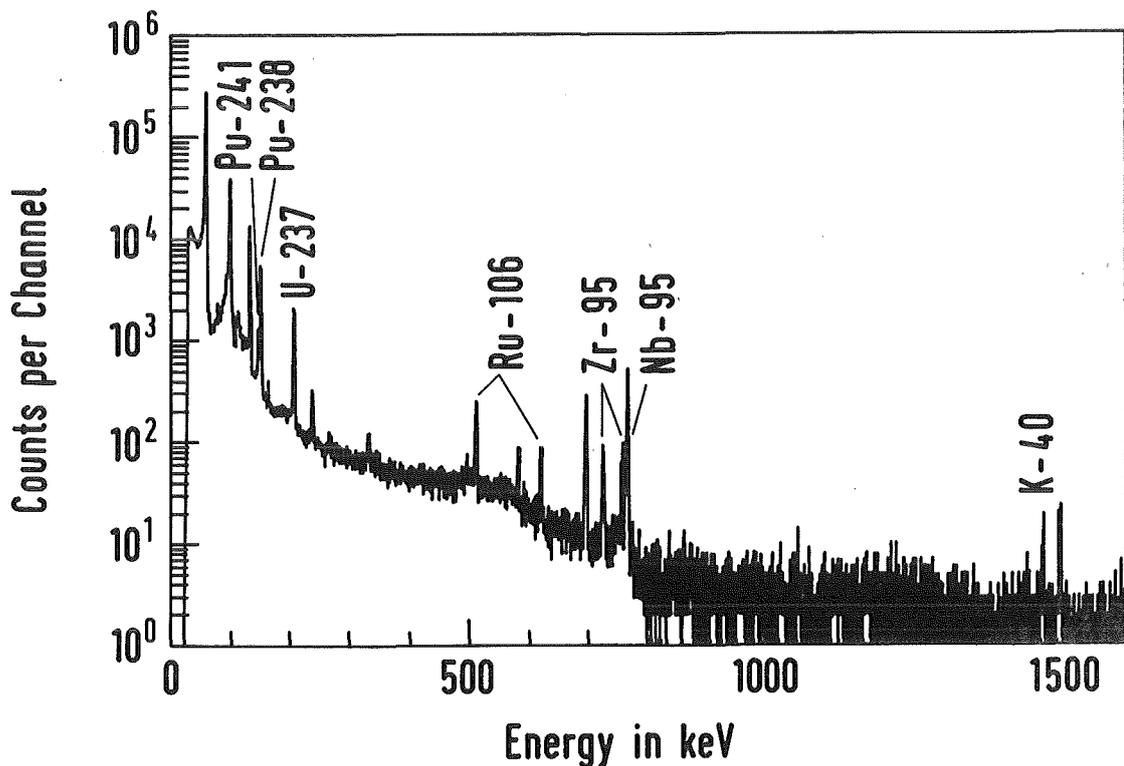


Abb. 6:  $\gamma$ -Spektrum einer Originallösung ohne Neptunium gemäß Tabelle 1

#### 4.2.1 Extraktion der Aktinoide und Spaltprodukte

In Tabelle V sind, in einem repräsentativen Beispiel für eine Vielzahl von Versuchen, die prozentualen Ausbeuten der prozeßrelevanten Aktinoidenelemente U, Np, Pu und das Spaltprodukt  $^{95}\text{Zr}$  unter dem Einfluß der Radiolyse dargestellt.

Ein Vergleich zwischen dem Uranwert von 22.7 % für die Carbonatwäsche mit Radiolyse und demselben Wert mit Mono-/Dibutylphosphat (Tabelle III) von 22.7 % für 100  $\mu\text{l}$  zeigt deutlich, daß mit ca. 115 Stunden Radiolysezeit realistische Werte für die Produktion von Degradationsprodukten erzielt wurden.

Tabelle V: Einfluß der Radiolyse auf die Extraktion von Aktinoiden und Spaltprodukten in %  
Expositionszeit: 115 h

Nuklide	Stammlsg. nach Extr.	Wäsche 3 M $\text{HNO}_3$	Rückextr. 0.01 M $\text{HNO}_3$	Carbonatwäsche
$^{237}, ^{238}\text{U}$	6.9	2.6	65.9	22.7
$^{238}\text{Np}$	32.4	12.9	49.2	6.3
$^{238}, ^{241}\text{Pu}$	0	0	71.2	29.0
$^{95}\text{Zr}$	33.0	5.3	38.5	23.2

#### 4.2.2 Austausch und Filtrationsversuche

Bei den Untersuchungen mit simulierten Phasen zeigt sich, daß das aus der organischen Phase rückextrahierte Plutonium zum überwiegenden Teil in der vierwertigen Oxidationsstufe vorliegt und je nach Reaktionsbedingungen als Carbonatkomplex in Lösung bleibt oder, besonders beim Erwärmen, hydrolysiert und einen Niederschlag bildet. Die Hydrolyse des Plutoniums wurde als Verfahrensschritt ausgenutzt, indem der Austauschersäule eine Metallsinterfritte als Filter für das hydrolysierte Plutonium vorgeschaltet wurde. Wie erwartet, treten bei solchen Niederschlagsbildungen auch Mitfällungen der anderen in Lösung befindlichen Ionen statt.

Tabelle VI zeigt ihre Verteilung auf den Niederschlag in der Fritte und das Filtrat, das anschließend auf den Bio-Rex 5 Austauscher aufgegeben wurde; außerdem ist auch die Durchbruchkapazität angezeigt.

Tabelle VI: Verteilung der Aktivitäten und Durchbruchkapazität des Bio-Rex 5 (keine Angabe: völlige Zurückhaltung)

Isotop	Niederschlag (%)	Filtrat (%)	Kapazität g/kg Harz
$^{237,238}\text{U}$	~1	~99	$300 \pm 30$
$^{237,238}\text{Np}$	$60.0 \pm 23.5$	$40.0 \pm 22.1$	
$^{238,241}\text{Pu}$	$98.4 \pm 1.6$	$1.6 \pm 1.6$	
$^{95}\text{Zr}$	$88.9 \pm 11.1$	$11.1 \pm 10.6$	

Uran bleibt zu 99 % in Lösung, während Plutonium, besonders beim Erwärmen fast vollständig ausfällt.

Das Verhalten von Neptunium und Spaltprodukten hängt von der Art der Niederschlagsbildung ab, da sie nur mitgefällt werden und somit z.B. bei Abwesenheit von Plutonium in Lösung bleiben.

#### 4.2.2.1 Filtrations- und Löseversuche des Niederschlages

Vierwertiges Plutonium bildet eine Reihe von löslichen Carbonatokomplexen der Form  $\text{Na}_{(2x-4)}\text{Pu}(\text{CO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , mit  $x = 4, 5, 6$  oder  $8$ , die im Gegensatz zum sechswertigen Plutonium eine Instabilität gegen Hydrolyse aufweisen.

Besonders bei Temperaturen über  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt häufig eine nahezu vollständige Ausfällung. Aber auch schon bei Raumtemperatur kann das  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  partiell als  $\text{PuO}_2 \cdot \text{aq}$  ausfallen [12]. Die Filtrationsversuche haben gezeigt, daß der entstehende Niederschlag unabhängig von der anfallenden Menge (1 bis 99 %) des in der Carbonatlösung vorhandenen Plutoniums mit einer  $2\mu$  Fritte zurückgehalten werden kann.

Zur Klärung der Frage, ob sich der Niederschlag wieder auflösen läßt, wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt, wobei eine Stammlösung von Uran und Plutonium gemäß Tabelle I mit TBP extrahiert wurde. Die Rückextraktion erfolgte direkt mit  $0.25 \text{ m Na}_2\text{CO}_3$ , bis pH 9 in der Lösung erreicht war.

Die Carbonatwäsche wurde in Exp. 1 bis 3 in Tabelle VII für eine halbe Stunde auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, während in Exp. 4 keine Erwärmung stattfand; anschließend, nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abzentrifugiert und in  $3 \text{ M}$  bzw.  $5 \text{ M HNO}_3$  gelöst. Danach wurde die Lösung auf einen Anionenaustauscher AG1 - X8 aufgegeben und das zurückgehaltene Plutonium mit Hydroxylammoniumhydrochlorid eluiert oder einer erneuten Extraktion unterworfen.

In Tabelle VII sind die einzelnen Schritte zusammengefaßt.

Aus diesen Experimenten resultiert eindeutig, daß sich der Plutoniumniederschlag mit  $3 \text{ M}$  oder auch höher konzentrierter  $\text{HNO}_3$  wieder vollständig innerhalb kurzer Zeit lösen läßt und diese Lösungen anschließend chemischen Prozessen wie Ionenaustausch oder Extraktion unterworfen werden können.

Bei den Anionenaustausch-Experimenten wurde das Plutonium in einer scharfen Bande fixiert und konnte anschließend quantitativ eluiert werden.

Tabelle VII: Auflösen des  $\text{PuO}_2 \cdot \text{aq}$  - Niederschlags

Prozeßschritt	Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
Radiolyse [h]	0 <sup>+</sup>		120		120		0 <sup>+</sup>	
Alterung des Niederschlages [h]	0 <sup>+</sup>		0 <sup>+</sup>		48		0 <sup>+</sup>	
Erwärmen [°C]	70 °C		70 °C		70 °C		Raumtemp.	
Verteilung des Pu/U	Pu	U	Pu	U	Pu	U	Pu	U
Filtrat [%]	39	99	46	99	29	99	>99	>99
Niederschlag [%]	61	1	54	1	71	1	<1	<1
Lösen des Niederschlages in $\text{HNO}_3$	vollständig		vollständig		vollständig		-	
a) Molarität	5		3		3		entfällt	
b) Zeit [min]	10		10		10			
Chemie:								
Ionenaustausch	AG1 - X8		AG1 - X8		AG1 - X8		Bio-Rex 5	
Extraktion	-		-		ja		ja	

<sup>+</sup> 0 bedeutet, daß keine Wartezeiten eingelegt wurden, sondern mit dem Prozeß sofort fortgefahren wurde.

Ebenso konnte gezeigt werden, daß diese Lösung bei einer erneuten Extraktion mit TBP sich völlig normal verhält und das gesamte Pu, das zu Beginn des Prozesses eingesetzt wurde, wieder enthält.

Bei Exp. 4 gab es keinen Niederschlag, und die Aufgabe der klaren Lösung auf eine Bio-Rex 5 Anionenaustauschersäule wurde zu dem Zwecke durchgeführt, um anhand der anschließenden Elution mit 3 M  $\text{HNO}_3$  zu erkennen, ob das Uran und Plutonium sich vollständig in Lösung befanden.

Auch hier erfolgte, wie für den AG1 - X8 Austauscher oben beschrieben, eine vollständige Elution, was zeigt, daß das Plutonium und das Uran als Carbonatkomplex vorgelegen haben und Kolloid- oder Polymerenbildung zumindest nicht ins Gewicht fiel.

#### 4.2.2.2 Austauschversuche mit U, Pu und Spaltprodukten an Bio-Rex 5

Zur Durchführung der Austauschversuche mit U, Pu und Spaltprodukten wurde die Carbonatwäsche, wie in Kap. 3 beschrieben, hergestellt und durch eine 2 $\mu$  Sintermetalldurchlauffritte auf die Bio-Rex 5 Kolonne gegeben. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen jeweils das  $\gamma$ -Spektrum für die Carbonatwäsche und das Filtrat, das die Säule durchläuft.

In Abbildung 9 ist der aktivitätsfreie Durchlauf vor Erreichen der Durchbruchkapazität bei einer Beladung von 250 g Uran/kg Harz dargestellt. Aus diesen Spektren geht eindeutig hervor, daß die gesamte noch in der Carbonatwäsche vorhandenen Aktivitäten an Aktinoiden und Spaltprodukten zurückgehalten werden.

Die Elution des Urans und der Spaltprodukte erfolgte vollständig mit 3 Kolonnen-  
volumina 4 M HNO<sub>3</sub>, wohingegen Pu(IV) unter diesen Bedingungen nur zu 80 %  
eluiert wird.

Eine vollständige Elution des Pu(IV) läßt sich durch Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid (H<sub>4</sub>CINO) erreichen [5].

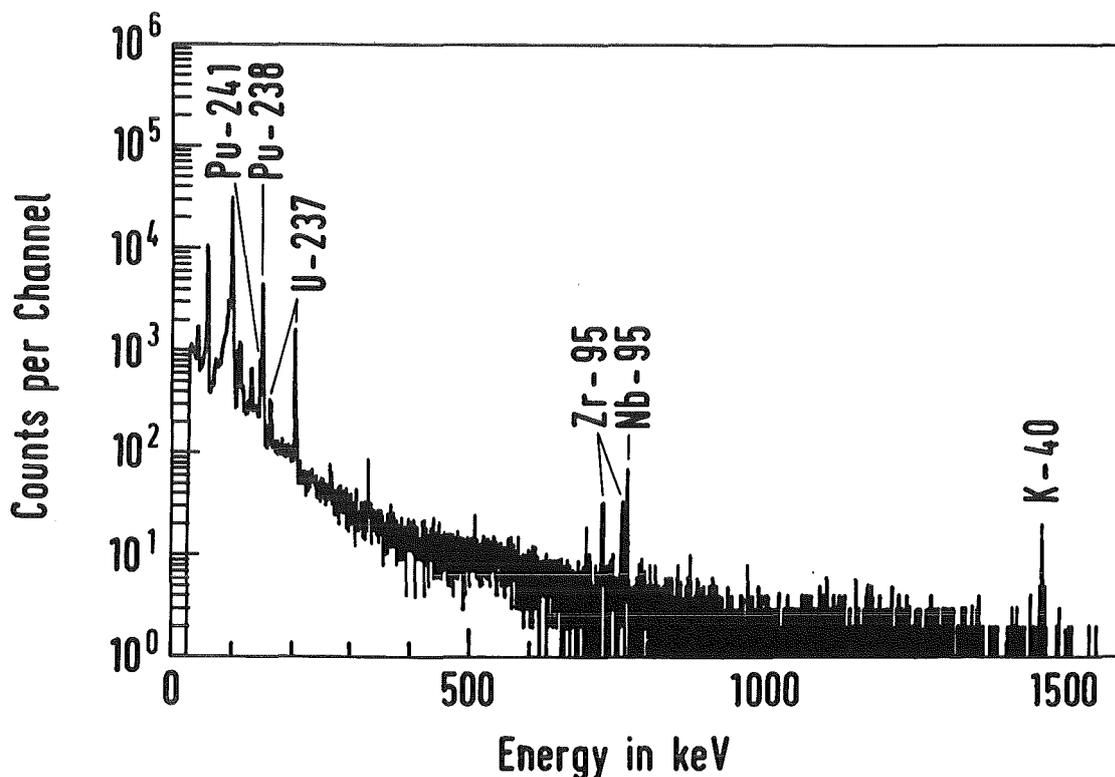


Abb. 7:  $\gamma$ -Spektrum der Carbonatwäsche

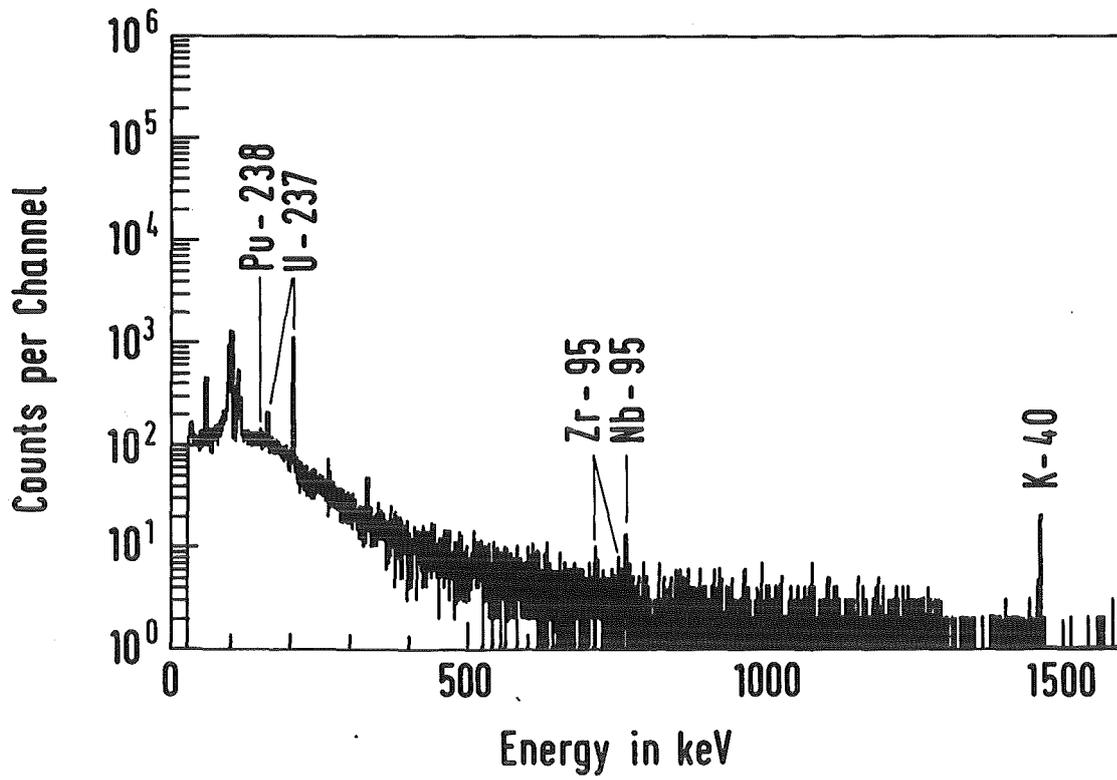


Abb. 8:  $\gamma$ -Spektrum des Filtrates

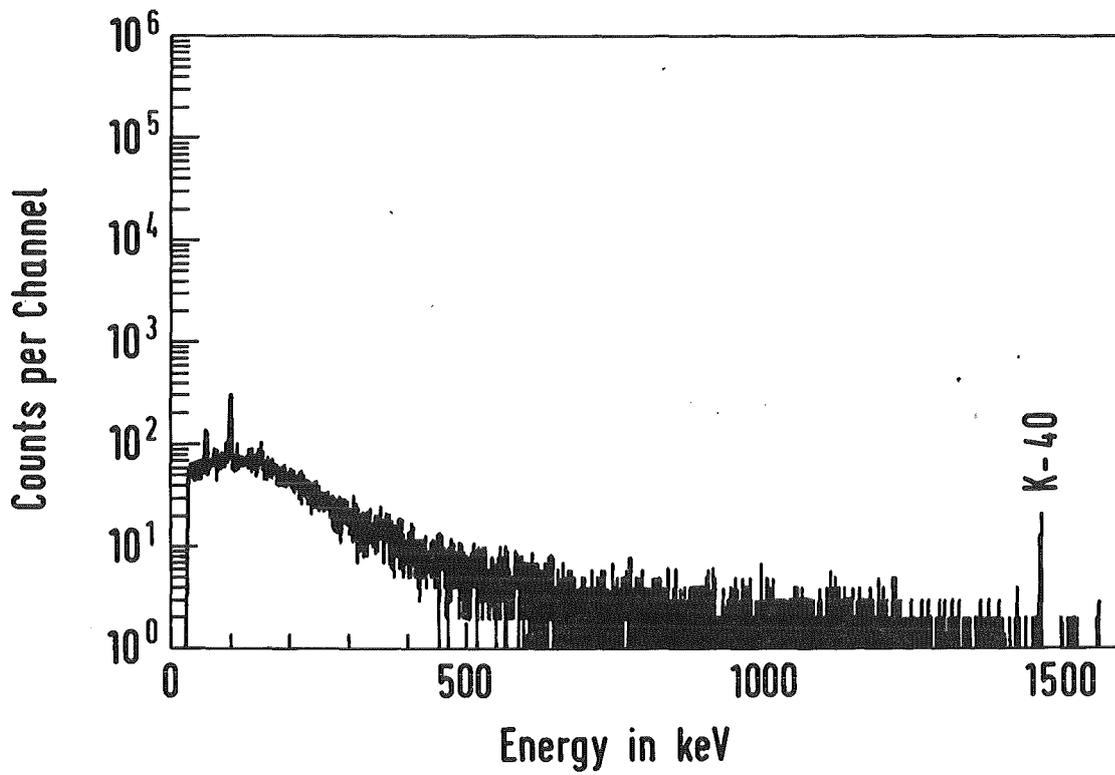


Abb. 9:  $\gamma$ -Spektrum des Durchlaufes durch die Kolonne

#### 4.2.2.3 Experimente und Ergebnisse für Neptunium

Die Herstellung des  $^{238}\text{Np}$ , das wegen seiner  $\gamma$ -Linien bei 984 und 1028 keV dem  $^{237}\text{Np}$  mit 86.5 keV vorgezogen wurde, erfolgte am Karlsruher Isozyklotron mittels der Kernreaktion  $^{238}\text{U} (d,2n) ^{238}\text{Np}$ . Als Target diente eine  $374 \text{ mg/cm}^2$  dicke  $^{238}\text{U}$ -Metallfolie, die unter Wasserkühlung mit 20 MeV Deuteronen bei einem Strahlstrom von  $10 \mu\text{A}$  beschossen wurde.

Die Auflösung des Targets wurde in 7 M  $\text{HNO}_3$  vorgenommen. Anschließend wurde die Lösung auf 3 M  $\text{HNO}_3$  gebracht und gemäß Kap. 3 zusammen mit den anderen Komponenten (U, Pu, Spaltprodukte) dem Purexverfahren unterworfen. Die Carbonatwäsche wurde dann durch das Durchlauf-Sintermetallfilter hindurch auf die Bio-Rex 5 Kolonne aufgegeben.

Neptunium verhielt sich ähnlich dem Uran mit der Ausnahme, daß bei niedrigen Konzentrationen ein erheblicher Anteil des Neptuniums mit dem Plutonium mitgefällt wird.

In den Abbildungen 10 und 11 sind repräsentativ für eine Vielzahl von Versuchen die  $\gamma$ -Spektren des Filtrates vor und nach Durchlauf durch die Säule dargestellt.

Vor Aufgabe auf die Kolonne enthält die Lösung noch U, Np, Pu und eine ganze Reihe Spaltprodukte, die teilweise als Spallationsprodukte bei der Herstellung des  $^{238}\text{Np}$  entstanden sind.

Im Durchlauf konnte keine weitere Kontamination festgestellt werden. Lediglich das durch Spallation bei der  $^{238}\text{Np}$ -Herstellung gebildete  $^{131}\text{J}$  konnte nachgewiesen werden; das ist aber für die Behandlung des carbonathaltigen WA-Stromes irrelevant.

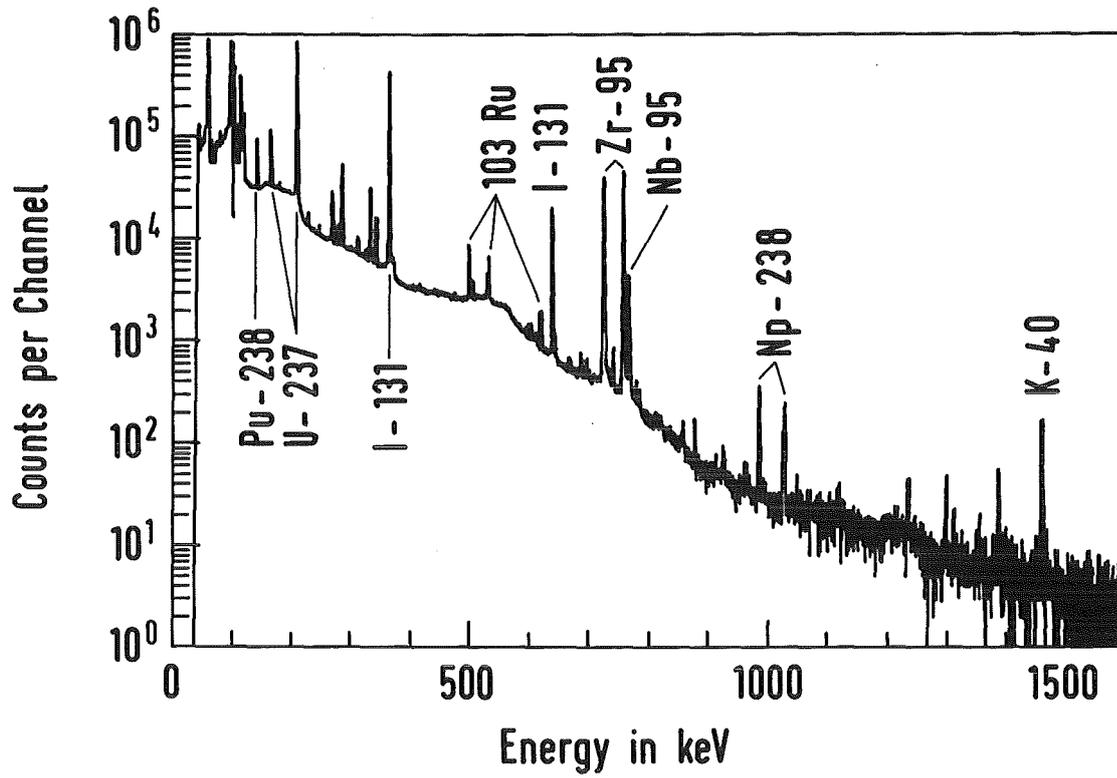


Abb. 10:  $\gamma$ -Spektrum des Filtrates mit Neptunium

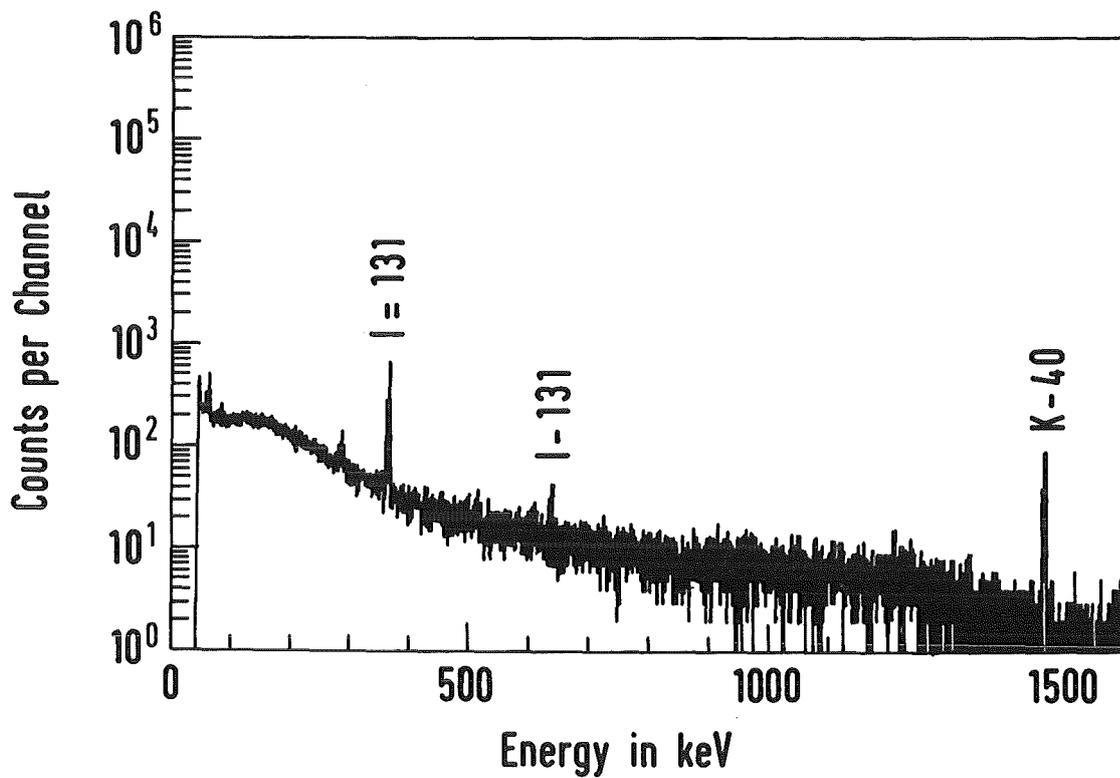


Abb. 11:  $\gamma$ -Spektrum des Durchlaufes mit Neptunium

## 5. Schlußbetrachtung

Im vorliegenden Bericht wird ein Verfahren zur Abtrennung von  $\alpha$ -Strahlern und Spaltprodukten wie U, Np, Pu und Zr aus carbonathaltigen mittelaktiven Abfall-Lösungen vorgestellt, das die vollständige Abtrennung dieser Aktivitäten aus der Carbonatwäsche des Purex-Prozesses erlaubt.

Infolge von Hydrolyse ausgefallenes Plutonium wird dabei im Durchlauf auf einer Metallsinterfritte, die der Bio-Rex 5 Austauschersäule vorgeschaltet ist, abgeschieden und gelangt somit nur zu einem geringen Teil auf die Säule, von der es sich als vierwertiges Plutonium mit 4 M  $\text{HNO}_3$  nicht vollständig eluieren läßt. Daher erweist es sich als sinnvoll, die Niederschlagsbildung von Pu(IV) durch Erwärmen des Filtertopfes zu forcieren, da sich dann eine Elution des Pu(IV) mit Hydroxylammoniumchlorid von der Säule erübrigt.

Alle durch den Filter hindurchlaufenden Aktivitäten (Abb. 8) wie U, Np und die noch verbliebenen Mengen an Pu und Zr werden auf der Bio-Rex 5 Säule vollständig zurückgehalten, so daß im Kolonnendurchlauf innerhalb der Nachweisgrenzen keine Kontamination festgestellt werden konnte (Abb. 9 und 11).

Die Rückgewinnung der Aktinoiden und Spaltprodukte erfolgt durch Elution mit 3 Kolonnenvolumina 4 M  $\text{HNO}_3$ , wobei der Reihe nach zuerst das Uran, das Neptunium und die Spaltprodukte von der Säule eluiert werden und dann das Plutonium und die mitgefällten Aktivitäten aus dem Filter gelöst werden.

Diese konzentrierte Lösung kann dann je nach Fließschema dem Extraktionsprozeß zugeführt oder als Abfall behandelt werden.

Wie eine Reihe von Tests gezeigt haben, ist Bio-Rex 5 gegenüber den beim MAW auftretenden Strahlendosen resistent, woraus sich als großer Vorteil die Wiederverwendbarkeit des Systems ergibt. Vor dem Austausch der Kolonne kann diese zur Abtrennung der Restaktivität, vor allem des Plutoniums, mit Hydroxylammoniumchlorid behandelt und dem schwachaktiven Abfall zugeführt werden; die so behandelte Kolonne enthält lediglich Spuren von  $^{95}\text{Nb}$  (Abb. 12).

Organische Verunreinigungen wie TBP, DBP oder Kerosin, beeinflussen das Verfahren in keiner Weise. Lediglich zu hohe Carbonationenüberschüsse senken die Kapazität des Austauschers; diese lassen sich jedoch ohne nennenswerten Aufwand vermeiden.

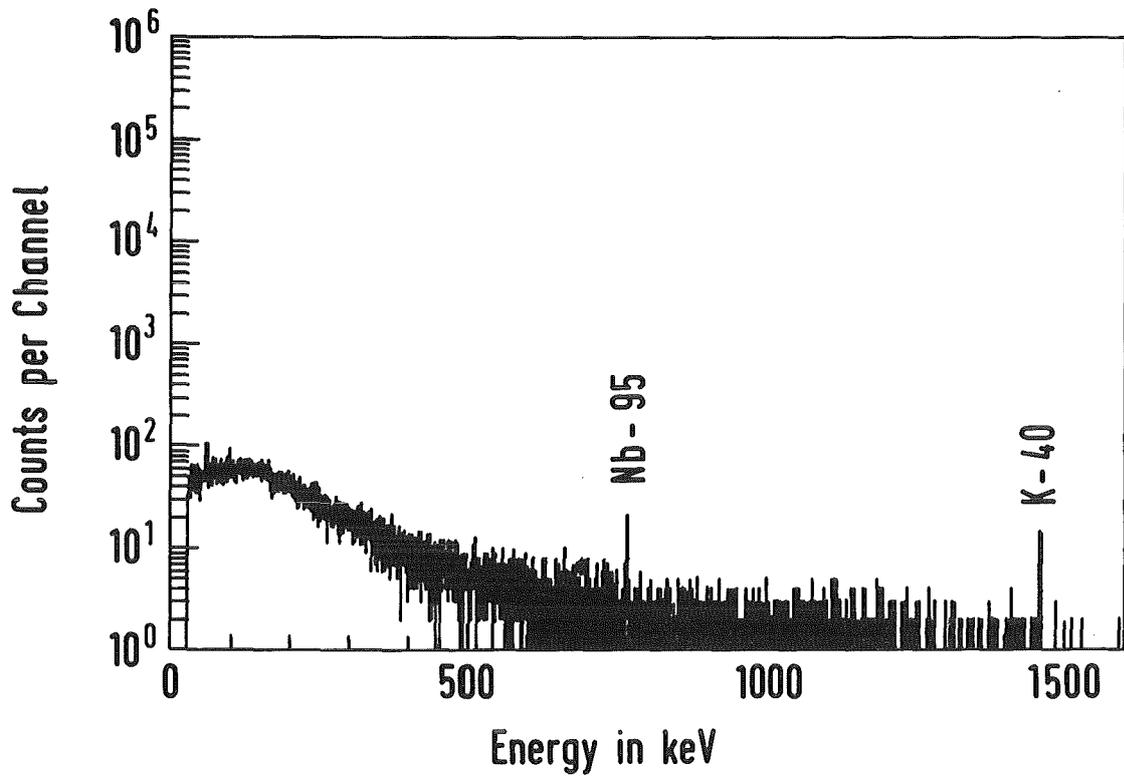


Abb. 12: Bio-Rex 5 Säule nach vollständiger Elution mit 4 M  $\text{HNO}_3$  und 0.4 M Hydroxylammoniumchlorid

### Ausblick

Bei einer basischen Waschphase von 700 l/t mit einem U-Gehalt von max. 2 g/l, wie sie bei einer 350 t/Jahr-Anlage anfallen, bedeutet dies eine Menge von 1.4 kg Uran täglich, zu deren Rückhaltung 5.6 kg Bio-Rex 5 Austauscher mit einer Beladung von 250 g Uran/kg Harz benötigt werden; in feuchtem Zustand entsprechend einem Kolonnenvolumen von 22.4 Liter.

Bei einer optimalen Beladegeschwindigkeit von 5 Kolonnenvolumina pro Stunde können 110 Liter umgesetzt werden; d.h. ein täglicher Abfall von 700 Litern basischen Stromes ist bereits nach ca. 6.5 Stunden dekontaminiert.

Die zur Elution benötigte Menge an 4 M HNO<sub>3</sub> beträgt, entsprechend für 3 Kolonnenvolumina, 67.2 Liter.

Die zweckmäßigsten Abmessungen für eine solche Kolonne wären 200 mm Innendurchmesser und 710 mm Länge; so ist es möglich, jeweils eine Kolonne in den standardisierten Doppeldeckelbehältern auszuschleusen; auf diese Weise können kostengünstig vier Kolonnen gleichzeitig in einem 200 l-Faß der Endbehandlung zugeführt werden.

6.      Literatur

- (1)      W.B. Lauham und T.C. Runion, Report ORNL-479 (1949)
- (2)      E.R. Irish, Report HW-60116 (1959)
- (3)      C.A. Blake, Jr., USA EC Report, ORNL-4212 (1968)
- (4)      J. Haag und Sameh A. Ali, KfK-Bericht 3015 (1981)
- (5)      J. Haag, KfK-Bericht 3460 (1983)
- (6)      D. Langmuir, Geochim. Cosmochim. Acta 42, 547 (1978)
- (7)      L. Maya, Inorg. Chem. 21, 2895 (1982)
- (8)      L. Ciavatta, D. Ferri, I. Grenthe, F. Salvatore and K. Spahin, Inorg. Chem. 22, 2088 (1983)
- (9)      L. Maya, Inorg. Chem., 22, 2093 (1983)
- (10)     J.C. Sullivan, M. Woods, P.A. Bettrand and G.R. Choppin, Radiochim. Acta 31, 45 (1982)
- (11)     M. Woods, L. Mitchell and J.C. Sullivan, Nucl. Chem. Lettr. 14, 465 (1978)
- (12)     L.A. Gellmann, A.I. Moskvina und V.P. Zaitseva, Sov. Radiochem. 4, 138 (1962)