

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

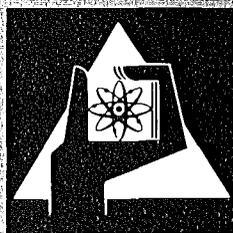
Februar 1977

KFK 2396

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Schneller Brüter

**Versuche zur Aufarbeitung von Schnell-Brüter-  
Brennstoffen in der Anlage MILLI**

W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, H. J. Bleyl,  
D. Ertel, G. Koch, E. Warnecke



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2396

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Schneller Brüter

Versuche zur Aufarbeitung von  
Schnell-Brüter Brennstoffen in der Anlage MILLI

W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, H.J. Bleyl,  
D. Ertel, G. Koch, E. Warnecke

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Es wird über die Aufarbeitung von 2,7 kg hochbestrahltem  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Schnellbrüter-Brennstoff in der Versuchsanlage MILLI des Instituts für Heiße Chemie berichtet. Der Brennstoff enthielt 15 %  $\text{PuO}_2$ , das Uran war auf 60 %  $^{235}\text{U}$  angereichert (Anfangsanreicherung), als Hüllmaterial diente Edelstahl. Der Brennstoff war in England durch gemeinsame Fällung von  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  (Kopräzipitation) und anschließendes Kalzinieren hergestellt und im Dounreay Fast Reactor auf 61000 MWd/t Abbrand bestrahlt worden. Die Kühlzeit bei Aufarbeitung betrug ca. 7 Jahre. Das Material wurde in siedender Salpetersäure bei  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen  $\geq 8$  M/l praktisch völlig gelöst. Die unlöslichen Rückstände beliefen sich auf  $< 0.7$  % und wurden auf U, Pu und Spaltprodukte analysiert, der Spaltstoffgehalt war  $< 0.08$  % des Ausgangs-Spaltstoffgehalts. Die Abtrennung des U und Pu erfolgte nach einem im IHCH modifizierten Purex-Prozeß, wobei zur Unterdrückung der Bildung radiogener Niederschläge ("Crud") der erste Extraktionszyklus bei hoher wäßriger Säurekonzentration (3 bis 3,5 mol  $\text{HNO}_3$ /l) und hoher Beladung der organischen Phase (ca. 110 g U+Pu/l) gefahren wurde. Durch einen über die gesamte Kampagne von 30 Stunden Dauer anhaltenden störungsfreien Betrieb konnte erstmals die Wirksamkeit dieses Fließschemas mit einer Mischabsetzer-Anlage im hochaktiven Betrieb demonstriert werden. Die U/Pu-Trennung wurde im 3. Extraktionszyklus in einem Elektrolyse-Mehrstufen-Misch-Absetzer (EMMA) nach dem im IHCH entwickelten elektrolytischen Trennverfahren durchgeführt; damit wurde dieses Verfahren erstmals mit hochabgebranntem Brennstoff demonstriert. Die Verluste an U und Pu über den gesamten Aufarbeitungsprozeß waren gering.

## Abstract

Reprocessing experiments with fast breeder fuel in the pilot facility MILLI

---

The report describes the reprocessing of 2,7 kg of highly irradiated  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  fast breeder fuel in the experimental facility MILLI of the Institut für Heisse Chemie (IHCH). The fuel contained 15 %  $\text{PuO}_2$ , the initial uranium enrichment was 60 %  $^{235}\text{U}$ , and the cladding material was stainless steel. The fuel had been prepared in England by coprecipitation of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  and calcination, and had been irradiated in the Dounreay Fast Reactor to a burn-up level of 61000 MWd/t. The cooling time was ca. 7 years. The material dissolved essentially completely in boiling nitric acid at  $\text{HNO}_3$  concentrations  $\geq 8$  moles/l. Insoluble residues amounted to  $< 0.7$  %, and were analysed for U, Pu and fission products; less than 0.08 % of the total fissile material remained in the insolubles. The separation of U and Pu from fission products was carried out by a modified Purex process designed at IHCH Karlsruhe for the suppression of crud formation; this process is characterized by a high  $\text{HNO}_3$  concentration (3 to 3.5 moles  $\text{HNO}_3$ /l) and a high organic loading (ca. 110 g U+Pu/l) in the first extraction cycle. A smooth and undisturbed operation was observed over the whole campaign of 30 hours duration, thereby demonstrating for the first time the effectiveness of this flowsheet with a mixer-settler facility on a high-activity level. The U/Pu separation was carried out in the third extraction cycle with an electrolytic multi-stage mixer-settler (EMMA), using the in-line electrolytic process developed by IHCH Karlsruhe, thereby demonstrating for the first time the effectiveness of this process with high-burn-up fuel. Losses of U and Pu over the whole reprocessing campaign were low.

Nachdem in den vergangenen Jahren Versuche zur Auflösung und Extraktion von unbestrahlten  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$ -Brennstoffen für die Wiederaufarbeitung von Schnell-Brüter-Brennstoffen durchgeführt worden waren [1-3], wurden diese 1973/74 an hochabgebrannten SBR-Oxid-Brennstoffen in der Versuchsanlage MILLI der Instituts für Heiße Chemie fortgesetzt. Eine Beschreibung der Versuchsanlage MILLI ist an anderer Stelle [4,5] erfolgt.

### 1. Der Brennstoff

2,7 kg Brennstoff, in England hergestellt und im DFR in Dounreay bestrahlt, wurden von der UKAEA für die Versuche zur Verfügung gestellt. Der Brennstoff war durch Kopräzipitation und Kalzinierung hergestellt worden, so daß bereits im unbestrahlten Brennstoff weitgehende Bildung von  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Mischkristallen erfolgte [6]. Als Hüllmaterial wurde Stahl 316 L verwendet. Das Material bestand aus zwei Chargen mit folgenden Merkmalen:

Tab. 1: Brennstoff aus Dounreay

Material	% Abbrand		Bestrahlung d	Kühlzeit Jahre	Zusammens. vor Bestrahlung		Gewicht kg
	Durchsch.	max.			$\text{PuO}_2$	$\text{UO}_2$ x)	
1	5.0	5.6	247	8.6	15	85	0.55
1b	6.1	7.0	327	7.6	15	85	2.2

x) Das Uran war zu 60 % U-235 angereichert.  
Der Bestrahlungsfluß war  $2,5 \cdot 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup>.sec

Der überwiegende Teil des gelieferten Brennstoffes war pulverförmig. 750 g des Materials 1b waren in der Stahlumhüllung. Diese Stäbe wurden vor der Auflösung in den Heißen Zellen des Kernforschungszentrums in 15 mm lange Stücke geschnitten.

Die Isotopenzusammensetzung des Urans und des Plutoniums der abgebrannten Chargen war aus England angegeben mit:

Tab. 2: Isotopenzusammensetzung des U und Pu

	Material 1	Material 1b
U-234	0.8 %	0.8 %
U-235	58.0	56.0
U-236	1.0	1.2
U-238	40.2	42.0
Pu-239	93.4	93.2
Pu-240	6.3	6.5
Pu-241	0.3	0.3

Die massenspektrometrische Analyse des Instituts für Radiochemie der GfK [7] ergab für die Charge 1b:

Tab. 3: Massenspektrometrische Analyse des Pu, Charge 1b

Pu-238	0.05	Atom-%
Pu-239	93.364	"
Pu-240	6.272	"
Pu-241	0.279	"
Pu-242	0.030	"

Die Analyse des Pulvers von Material 1b durch IRCH ergab:

U	70.2 %	bzw.	79.71 % $\text{UO}_2$
Pu	12.5 %	bzw.	14.17 % $\text{PuO}_2$
			<hr/>
			93.88 % $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$

dies ergibt einen Pu-Anteil von 15.1 % auf U + Pu bezogen.

## 2. Auflösung

Erste Auflöserversuche wurden in Chargen von je ca. 200 g in einem Glasauflöser durchgeführt. Die späteren Auflösungen wurden in Chargen von je ca. 400 g in dem Stahl-Auflöser der Anlage durchgeführt. Die geschnittenen Stäbe wurden in einer Charge von 750 g in demselben Auflöser gelöst.

Die Lösungen wurden chargenweise filtriert und in einem Zwischenbehälter aus Glas zur Beobachtung des Filtrats gesammelt.

Zuerst wurde über eine Filterkerze aus Sintermetall, Siperm R, mit einer Porenweite von  $<35 \mu\text{m}$  filtriert. Am Anfang der Filtration ging ein geringer Anteil der feinsten Rückstände durch das Filter. Nochmalige Filtration der Lösung brachte klare Lösungen. Die Filter verstopften aber schnell, so daß die Filtrationsgeschwindigkeit sehr gering wurde. Deshalb wurde bei den späteren Chargen über ein Blauband-Filterpapier filtriert.

Der während der Auflösung gelöste Anteil des Brennstoffes wurde durch Analyse der wäßrigen Lösungen in vorgegebenen Zeitabständen verfolgt. Diese Analysen können bei nahezu vollständiger Auflösung keine Aussagen über geringe ungelöste Brennstoffmengen geben. Deshalb wurden die unlöslichen Rückstände der

Auflösung nach Filtration und Wäsche unmittelbar analysiert bzw. in einigen Fällen durch nochmaliges Kochen mit frischer 10 M Salpetersäure oder 10 M  $\text{HNO}_3$  + 0,005 M HF die weitere Lösbarkeit der Rückstände untersucht.

Von den Originalrückständen wurden Röntgenfluoreszenzspektren (RFA) aufgenommen. Deren Auswertung erfolgte auf relativer Basis, bezogen auf den Uran- oder Molybdän-Peak, nach korrigierten Linienintensitäten. Die Röntgenspektren waren durchweg ähnlich, nur die Intensitätsverhältnisse schwankten (Tab. 7). Auf diese Weise konnten bis zu 53 Gew.-% der in den Rückständen enthaltenen Metalle identifiziert werden.

Zur analytischen Bestimmung wurden die Rückstände in  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelzen bei  $400^\circ\text{C}$  gelöst. Danach wurde der Schmelzkuchen mit verdünnter Säure in eine wässrige Lösung gebracht. In dieser Lösung wurden Plutonium und Uran (Molybdän) mit RFA und Plutonium zusätzlich mit  $\alpha$ -Spektroskopie bestimmt. Dergleichen wurden an dieser Lösung  $\gamma$ -spektroskopische Untersuchungen ausgeführt.

## 2.1 Löseversuche

Bei den Löseversuchen wurden folgende Bedingungen angewandt:

Tab. 4: Auflösungsbedingungen

Auflösung Nr.	Material Nr.	$\text{HNO}_3$ -Konz. (Mol/l)	Siededauer (h)
1	1	10.6 bis 11	5
2	1 + 1b	8 bis 9.8	7.75
3a	1b	5.5	12
3b	1b	7.3 bis 8	10 + 16
4	1b	10.3 bis 11	1.5 + 4.5
5	1b	8.5 bis 9	5.75
6	1b <sup>x)</sup>	9 bis 9.7	1.5 + 7.5

<sup>x)</sup> mit Hülle

In 5.5 M  $\text{HNO}_3$  (Versuch 3a) ist die Auflösung auch nach 12-stündigem Kochen nicht beendet. Das Verhältnis  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  in der Lösung war während der ganzen Auflösung nahezu konstant u. betrug 0.15 bis 0.152, es findet demnach keine bevorzugte bzw. schnellere Auflösung des Urans statt, weder bei diesem noch bei allen anderen Versuchen. Der unlösliche Rückstand dieser Auflösung wurde nach Filtration und Wäsche 3 Stunden lang in 10 M  $\text{HNO}_3$  gekocht, wobei weitere 3,7 % des ursprünglich vorhandenen Plutoniums bzw. Urans gelöst wurden. Danach wurde das Gewicht des Rückstandes dieser Auflösung mit 0.06 % des ursprünglichen Brennstoffgewichtes bestimmt. Der Rückstand enthielt 0.47 % Pu und 2.8 % U, d.h. rund 0.002 % des ursprünglichen Plutonium- und Uran-Gehaltes des Brennstoffes (Tab. 5).

Bei der Auflösung mit 7.5 M  $\text{HNO}_3$  (Versuch 3b) wurde nach 3 Stunden über 96 % des Urans und Plutoniums in der Lösung gefunden. Nach 26-stündigem Kochen wurde nach Filtration und Wäsche ein Rückstand im Gewicht von 0.05 % des ursprünglichen Brennstoffs gewogen. Der Rückstand enthielt 1 % Pu und 0.8 % U, was 0.004 % Pu und 0.0006%U des ursprünglichen Brennstoffes entspricht.

Die Auflösung in Salpetersäure mit Konzentrationen größer als 8.5 M ist praktisch in 1.5 bis 3 Stunden beendet, wobei nach der Filtration und Wäsche Rückstände von 0.27 bis 0.73 % des aufgelösten Brennstoffs gewogen wurden, im Durchschnitt 0.5 %. Die Rückstände enthielten (Tab. 5) 0.5 bis 3.8 % Pu und 0.5 bis 20.6 % U. Das Verhältnis  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  in den Rückständen lag zwischen 0.13 und 0.18, mit einer Ausnahme von 0.45, im Bereich des ursprünglichen Wertes im Brennstoff von  $\text{Pu}/\text{U}+\text{Pu} = 0.15$ . Auch im Rückstand ist keine merkliche Anhäufung von ungelöstem  $\text{PuO}_2$  festgestellt worden. Auf den ursprünglichen Gehalt im Brennstoff bezogen betrug der Verlust im Rückstand 0.01 bis 0.08 % Pu und 0.003 bis 0.08 % U.

Der Rückstand der Auflösung des Materials 1 mit 10.6 bis 11 M  $\text{HNO}_3$  (Versuch 1) wurde nach der Filtration gewaschen und danach eingehend untersucht. Nach der Auflösung von 220 g Brennstoff wurden 0.660 g Rückstand (0.27 % des Brennstoffes) gewogen. Dieser Rückstand enthielt im Vergleich mit allen anderen den höchsten Anteil an Plutonium und Uran mit einem Gehalt von 3.8 % Pu und 20.6 % U, d.h. 0.08 % Pu bzw. U des ursprünglichen Brennstoffes. 600 mg des Rückstandes wurden auf einer G-4-Filterfritte mit 0.5 M  $\text{HNO}_3$  nochmal gewaschen, wobei 0.033 % des Gesamt-Plutoniums ins Waschwasser gelangten. Der gewaschene Rückstand enthielt 1 % Pu (nach  $\alpha$ -Analyse) oder 2 % Pu (mit RFA), entsprechend einem ungelösten Anteil von etwa 0.04 % Pu. Daneben wurden 4.5 % U gefunden, entsprechend 0.013 % des Urans im Brennstoff.

Die Auflösung von 750 g umhülltem Brennstoff in 15 mm Schnittstücken war in 9 bis 9.7 M  $\text{HNO}_3$  praktisch in ca. 1.5 Stunden beendet. Nach 9 Stunden Kochzeit, wobei die in der Lösung nachgewiesene Plutonium- und Uran-Menge unverändert blieb, wurde ein Rückstand von 0.045 % gewogen, der 3.4 % Pu und 15.7 % U enthielt, was etwa 0.01 % des im ursprünglichen Brennstoff vorhandenen Plutoniums bzw. Urans entspricht.

Nach beendeter Auflösung wurden einzelne ausgelaugte Hüllstücke für die Analyse durch konzentrierte  $\text{HNO}_3$  in Gegenwart von HF aufgelöst und der Gehalt an U und Pu mittels RFA gemessen [7]. Gefunden wurde in der Hülle 0.07 und 0.12 mg Pu bzw. 0.414 und 0.808 mg U pro g Stahl, d.h. 0.02 und 0.04 % des Plutoniums bzw. des Urans des Brennstoffs. Das Verhältnis  $\text{Pu}/(\text{Pu}+\text{U})$  lag zwischen 0.132 und 0.16, bei einem ursprünglichen Verhältnis von 0.15 im Brennstoff.

Eine Übersicht der gemessenen Rückstände, deren Gewicht und Pu- bzw. U-Gehalt gibt Tab. 5.

Tab. 5: Rückstände verschiedener Auflösungen

Material	Versuch Nr.	M HNO <sub>3</sub>	Zeit [Std.]	Rückstand		Im Rückstand		% Pu des urspr. Brennst.	% U
				g	%	% Pu	% U		
1b	3a	5.5	12						
		+	+						
	10	3	0.128	0.06	0.47	2.8	0.002	0.002	
	3b	7.5	26	0.107	0.05	1.0	0.8	0.004	0.0006
	4	10.5	6.5	2.927	0.73	1.2	7.9	0.07	0.08
1	5	8.5	5 3/4	1.637	0.48	0.5	0.6	0.02	0.003
	6 <sup>x)</sup>	9 - 9.7	9	0.341	0.045	3.4	15.7	0.01	0.01
1	1	10.6-11	5	0.660	0.27	3.8	20.6	0.08	0.08
1+1b	2	8 - 9.8	7 3/4	1.897	0.48	1.0	5.3	0.04	0.04

x) Umhüllter Brennstoff

Tab. 6:  $\gamma$ -Spektroskopie der Rückstände

Versuch Nr.	Gesamt mCi/g	Cs-137		Cs-134		Ce-144		Sb-125		Ru-106 / Rh-106	
		mCi/g	% <sup>x)</sup>	mCi/g	%	mCi/g	%	mCi/g	%	mCi/g	%
1	250	60	24	~0.5	0.20	~0.4	0.16	8	3.2		
2	410	83	20	1.1	0.27	n.a.		25	6.1	0.6	0.15
3a	42	9.3	22	0.1	0.24	n.a.		1.2	2.9		
3b	500	88	18	1.4	0.28	n.a.		38	7.6		
4	290	44	15	~1	0.35	n.a.		24	9.7	~1	0.35
5	2863	715	25	3.2	0.11	n.a.		60	2.1		
6 <sup>xx)</sup>	1660	350	21	~2	0.12	n.a.		60	3.5	~3	0.2

x) % der Gesamtaktivität

xx) umhüllter Brennstoff  
(n.a. = nicht analysiert)

! ∞ !

Tab. 7: Röntgenanalyse der Rückstände [Gew.-% Element im Rückstand]

Versuch Nr.	U	Pu	Mo	Ru	Rh	Pd	Tc	Sn	Ni	Fe	Zr	$\Sigma$ [Gew.-%]
1	20.6	3.8	<2.9	1.0			<0.6	<0.8	1.0		<1.2	31.9
1a <sup>(1)</sup>	4.5	2 <sup>(2)</sup>	17.5	9.5	2.5	1.9	3.7				<1.8	53.4
2	5.3	1.0	4.2	2.7	<0.8	<1.4	1.5	2.7				19.6
3a	2.8	0.47	0.6	<0.3	<0.3	0.6	<0.3				<0.3	6.2
3b	0.8	1.0	4.3	2.1		0.5	1.1		2.2	<2.8		14.8
4	7.9	1.2	5.7	4.0	<1.2	<1.0	<1.4	<1.1	2.3	4.0	<0.6	30.4
5	0.6	0.5	19.0	6.7	<1.5	<1.1	2.9	<1.0	<1.9			35.2
6 <sup>(3)</sup>	15.7	3.4	5.8	4.2	<0.8		<1.3	<0.8	<1.4	<3.6	<0.5	37.5

(1) Nach nochmaligem Waschen des Rückstandes mit 0.5 M HNO<sub>3</sub>

(2)  $\alpha$ -spektroskopisch 1 % Pu

(3) umhüllter Brennstoff

Die Menge und  $\gamma$ -Aktivität der Rückstände schwankt beträchtlich. Mit fortschreitenden Auflösezeiten scheint die Menge des Rückstandes abzunehmen.

Die Ergebnisse der  $\gamma$ -Spektroskopie zeigt Tab. 6. Von der  $\gamma$ -Aktivität stammen 15 bis 25 % von Cs-137, 0.11 bis 0.35 % von Cs-134, 0.2 % von Ce-144, 2 bis 10 % von Sb-125 und 0.15 bis 0.35 % von Ru/Rh-106.

In Tab. 7 sind die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Rückstände zusammengefaßt. Die % U und Pu im Rückstand sind in Tab. 5 auch in % des ursprünglichen Uran- und Plutonium-Gehaltes des Brennstoffes tabelliert. Die Gew.-% Pu im Rückstand lagen unter denen von Mo, überwiegend auch unter denen von Ru. Auch der Urangehalt war meistens geringer als der von Mo. Im Falle des Versuchs 1, mit dem höchsten U- und Pu-Gehalt im Rückstand, stammte ein Großteil von nicht ausreichend ausgewaschenen löslichen Verbindungen, wie dies die Analyse des Rückstandes 1a nach nochmaligem Auswaschen mit 0.5 M  $\text{HNO}_3$  zeigt. Die unlöslichen Rückstände bestanden hauptsächlich aus Spaltprodukten und Korrosionsprodukten, allgemein in abnehmenden Mengen in folgender Reihenfolge:

Mo > Ru > Fe > Ni > Tc > Rh > Pd > Sn > Zr.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die zwei untersuchten, durch Kopräzipitation hergestellten, oxidischen Brüterbrennstoffe mit 15 %  $\text{UO}_2$  / 85 %  $\text{UO}_2$  nach Abbränden von 5 % bzw. 6.1 % in siedender Salpetersäure von Konzentrationen über 7.5 M vollständig und schnell lösbar waren. Die Ergebnisse der Versuche stimmen mit den im Ausland veröffentlichten Daten über Auflösungen kopräzipitierter (Pu,U)  $\text{O}_2$ -Brennstoffe überein.

Weitere, genauere Untersuchungen über die Lösbarkeit insbesondere mechanisch gemischter (Pu,U)O<sub>2</sub>-Brennstoffe werden folgen.

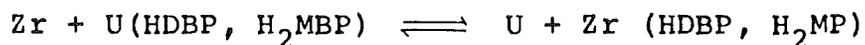
### 3. Extraktion

#### 3.1 1. Kodekontaminationszyklus

Bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff mit etwa 18000 MWd/t Abbrand war es in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) zu Betriebsstörungen in den Mischabsetzern des ersten (hochaktiven) Extraktionszyklus infolge Bildung von schlammigen Niederschlägen ("Crud") gekommen, wodurch Betriebsstillstände erzwungen wurden [9]. Für die Aufarbeitung der noch höher abgebrannten Schnellbrüterbrennstoffe stellte sich daher die Aufgabe, den Purex-Prozeß so zu optimieren, daß keine derartigen Betriebsstörungen eintreten. Die Crud-Bildung wird durch die radiolytische Zersetzung des TBP zu Dibutylphosphorsäure (HDBP) und Monobutylphosphorsäure (H<sub>2</sub>MBP) und die anschließende Bildung schwerlöslicher Verbindungen zwischen HDBP bzw. H<sub>2</sub>MBP und Spaltprodukten, besonders Zirkon, hervorgerufen. In Frankreich war zur Unterdrückung der Crud-Bildung ein Verfahren entwickelt worden, bei dem durch Flußsäure-Zusatz das Zirkon komplexiert und dadurch an der Bildung von HDBP / H<sub>2</sub>MBP-Verbindungen gehindert wird [8]. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß Flußsäure sehr korrosiv ist und insbesondere in den HAW-Verdampfern zu Problemen führt, ferner werden bei der HAW-Verglasung Probleme erwartet. Außerdem muß das HF:Zr-Verhältnis stets sehr genau kontrolliert werden.

Wir haben versucht, das Problem der Crud-Bildung durch eine einfachere chemische Maßnahme zu lösen, nämlich durch eine Erhöhung der Uranbeladung der organischen Phase bei gleichzeitiger Anhebung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der wäßrigen Phase im HA-Extraktor. In der WAK wurden im Betrieb organische Metallbeladungen von 72 bis 75 g/l verwendet [9], d.h. etwa 58 % Sättigung der 30 % TBP-Lösung. Die wäßrige  $\text{HNO}_3$ -Konzentration liegt bei etwa 2 Mol/l.

Frühere inaktive Labor-Gegenstromexperimente mit Uran und Zr enthaltenden wäßrigen Lösungen und bis zu 200 mg/l HDBP +  $\text{H}_2\text{MBP}$  enthaltenden 30 % TBP-n-Dodekan-Lösungen [12] hatten gezeigt, daß bei niedriger Sättigung des Extraktionsmittels mit Uran Niederschlagsbildung eintrat, und zwar sowohl im Extraktions- als auch besonders im Rückextraktions-Mischabsetzer. Mit steigender Beladung des Extraktionsmittels nahm die Niederschlagsbildung ab. Wir vermuten dafür folgende Erklärung: durch die höhere Beladung der organischen Phase wird der Verteilungskoeffizient für Zr erniedrigt und das vorhandene HDBP +  $\text{H}_2\text{MBP}$  stärker durch Uran gebunden. Dadurch ist in den Wasch-Stufen des HA-Mischabsetzers einerseits weniger Zr vorhanden, andererseits ist dort das Gleichgewicht



infolge des U-Überschusses stärker auf die linke Seite gedrängt ( $\text{M}(\text{HDBP}, \text{H}_2\text{MBP})$  charakterisiert die entsprechenden Verbindungen von HDBP bzw.  $\text{H}_2\text{MBP}$  mit dem Schwermetall M). Zusätzlich hat sich gezeigt, daß auch der Verteilungskoeffizient von HDBP in Gegenwart von Zirkon durch steigende Uranbeladung der organischen Phase erniedrigt wird [10], so daß bei höherer Uranbeladung weniger "Crud-Bildner" ( $\text{HDBP} + \text{H}_2\text{MBP}$ ) in die Wasch-Stufen des HA-Mischabsetzers und in den HC-(Rückextraktions-)Mischabsetzer gelangen.

Zur Verifizierung des Beladungseffekts mit echten Brennstofflösungen wurde die HA-Extraktion daher unter zwei verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt:

- (1) bei sehr niedriger Uran-Plutonium-Beladung der organischen Phase im HA-Mischabsetzer (52 g/l U+Pu am Ausgang der HA-Batterie, entsprechend ca. 40 % Beladung des 30 % TBP/Alkan), und
- (2) bei hoher Uran-Plutonium-Beladung der organischen Phase im HA-Mischabsetzer (110 g/l U+Pu am Ausgang der HA-Batterie, entsprechend ca. 85 % Beladung).

### 3.1.1 1. Zyklus mit niedriger Beladung

Im ersten Versuch kam es bei ca. 40 % Sättigung des 30 % TBP/Alkan mit Uran und Plutonium (52 g/l) und Salpetersäurekonzentrationen der wäßrigen Phase von 2 bis 3 Mol/l im Extraktions- und Waschteil zu Störungen. Niederschläge bildeten sich im Extraktor, aber in besonderem Maße bei der Rückextraktion. Die voluminösen Niederschläge führten zu hydraulischen Störungen und schließlich Verstopfungen der Mischabsetzer, so daß der Versuch nach 30 Stunden unterbrochen werden mußte. Diese Effekte waren im Einklang mit den Erfahrungen in der WAK [9].

Die Analyse der organischen Phase in der MILLI ergab am Speisepunkt des HA-Mischabsetzers nach der Extraktion, und am Austrittspunkt der organischen Phase aus dem HA-Mischabsetzer, nach der Wäsche geringe Spaltprodukt-Dekontaminationsfaktoren (Tab. 8), die auf die niedrige Sättigung und den gestörten Betrieb zurückgeführt werden. Im Extraktionsmittel wurde eine unerwartet hohe Konzentration an HDBP von bis zu 290 mg/l gemessen, obwohl das frische 30 % TBP/Alkan mit 5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und verdünnter  $\text{HNO}_3$  vorher gewaschen und praktisch frei von HDBP /  $\text{H}_2\text{MBP}$  gewesen war.

Tab. 8: I. Kodekontaminationszyklus  
Niedrige Sättigung der organischen Phase

	Ansatz (HAF)	Org. Phase	
		nach Extraktion	nach Extraktion und Wäsche
M HNO <sub>3</sub>	2.35	-	-
U g/l	51.2	43.0	42.6
Pu g/l	9.09	9.0	9.26
Zr g/l	0.5	-	-
HDBP mg/l		100	150-290
Dekontaminationsfaktoren			
Cs <sup>137</sup>		1930	3630
Ce <sup>144</sup>		75	100
Ru <sup>106</sup>		3.2	3.5
Zr <sup>95</sup>		11	10
γ-gesamt		580	700

HAF 350 ml/h  
HAS 70 ml/h, 2 M HNO<sub>3</sub>  
HAX 400 ml/h, 30 % TBP/Alkan

Die Niederschläge wurden isoliert und beide Extraktoren (HA und HC) mittels Flußsäure-haltiger Salpetersäure freigespült. Anschließend wurden die Extraktoren mittels reiner Salpetersäure HF-frei gewaschen.

### 3.1.2 1. Zyklus mit hoher Beladung

Die obere, zulässige Sättigung des Extraktionsmittels, wird einerseits durch den Anstieg der Plutonium-Verluste im wäßrigen Raffinat der Extraktion, andererseits durch unerwünschtes Recyclieren, d.h. Anreichern von Plutonium in dem Extraktor begrenzt.

In Labor-Gegenstromversuchen mit unbestrahltem Plutonium und Uran mit 20 % TBP [3] bzw. 30 % TBP/Alkan [12] hatte sich gezeigt, daß eine Sättigung von >75 % im organischen Produkt noch ohne Schwierigkeiten möglich war. Der Plutoniumverlust im HAW betrug 0.03 % Pu bei einer Konzentration von 99.4 g U + 0.79 g Pu pro Liter 30 % TBP/Alkan nach 8 praktischen Mischabsetzer-Stufen, ohne daß es zu einer Anreicherung des Plutoniums im Extraktor kam.

Deshalb wurde im weiteren Versuch mit dem Dounreay-Brennstoff in der MILLI im organischen Produkt des HA-Mischabsetzers eine extrem hohe Sättigung von 88 %, d.h. 110 g U + Pu pro Liter 30 % TBP/Alkan, gewählt. Am Speisepunkt wurde diese Sättigung überschritten und betrug nach Tab. 9 97.7 g U + 23.2 g Pu pro Liter, d.h. 96 %; eine gerinfügige Erhöhung des Plutoniumanteils gegenüber Uran durch Pu-Recyclierung in der HA-Batterie scheint hier stattgefunden zu haben. Der Verlust in der hochaktiven Abfalllösung war unter diesen extremen Bedingungen relativ hoch, 80 mg Pu/l oder 0.56 % Pu. Aus den Konzentrationsprofilen des Plutoniums in Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Plutonium-Konzentration in der wäßrigen

Phase ( $Pu_a$ ) von der 6. Kammer an, d.h. nach 5 praktischen Stufen, nur mehr geringfügig abnimmt, während die Abnahme der Plutonium-Konzentration in der organischen Phase ( $Pu_o$ ) weiterhin stattfindet. Von der 3. Kammer an lag der Verteilungskoeffizient des Plutoniums ( $Pu_o/Pu_a$ ) in Richtung Auslauf des wäßrigen Raffinats bei  $<1$ , was auf Vorliegen nicht extrahierbarer Plutonium-Species hinweist. Pu(IV) hat bei diesen Bedingungen (Konzentrationen von  $HNO_3$ , U und Pu) Verteilungskoeffizienten  $\geq 1$ . Der Plutonium-Verlust von  $\sim 0.5$  % ist demnach nicht die Folge der hohen Sättigung des 30 % TBP.

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß in späteren Versuchen mit LWR-Brennstoffen von bis zu 37000 MWd/t Abbrand und kürzeren Kühlzeiten, d.h. einer höheren Aktivität der Brennstofflösungen, bei Uran-Beladungen von 70 bis 80 % des 30 % TBP Pu-Verluste von  $<0.1$  % im HAW gefunden wurden [15].

Der analytische Nachweis der geringen Plutoniumkonzentrationen in den hochaktiven Abfalllösungen in Gegenwart der hohen  $\gamma$ -Aktivität und der übrigen  $\alpha$ -Strahler ist schwierig. Der Pu(IV)-Anteil wurde über Extraktion mit TTA, der Pu(VI)-Anteil nach Extraktion mit Hexon, das gesamte Plutonium durch Reduktion des Pu(VI) und Einstellen von Pu(IV), über Extraktion mit TTA mittels  $\alpha$ -Spektrometrie bestimmt. Der Uranverlust lag nach 6 praktischen Stufen unter 0.1 %. Die hohe Sättigung brachte sehr gute Dekontaminationsfaktoren für die Spaltprodukte. In der Tabelle 9 sind die erreichten Dekontaminationsfaktoren für die organische Phase am Speisepunkt der HA-Batterie (HA-10-0) für die Extraktion und am Ausgangspunkt der HA-Batterie (HAP) nach der Extraktion und Wäsche, sowie (in der letzten Spalte) für das wäßrige Produkt des 1. Extraktionszyklus (HCP) aufgetragen.

Tab. 9: 1. Kodekontaminationszyklus  
Hohe Sättigung des Extraktionsmittels

	Feed (HAF)	Organ. Phase nach		Produkt wsg. (HCP)
		Extraktion (HA-10-o)	Extr. + Wäsche (HAP)	
HNO <sub>3</sub> M	3.9			0.16
U g/l	86.5	97.7	91.4	56.7
Pu g/l	17.1	23.2	18.8	8.75
Zr g/l	0.85			-
HDBP mg/l	-	100	100	-
Dekontaminationsfaktoren				
Cs-137		$7,5 \cdot 10^3$	$11 \cdot 10^3$	$>10^3$
Ce-144		-	$>33 \cdot 10^3$	-
Ru-106		110	500	1150
Zr-95		19	310	330
$\gamma$ -gesamt		$10^3$	$5,8 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$

HAF 350 ml/h  
 HAS 70 ml/h, 3 M HNO<sub>3</sub>  
 HAX 335 ml/h, 30 % TBP/Alkan  
 HCX 490 ml/h, 0.01 M HNO<sub>3</sub>

Die Rückextraktion aus der organischen Lösung im 16-stufigen HC-Mischabsetzer wurde bei einem Verhältnis wässrig zu organisch von 1.5 mit 0.01 M  $\text{HNO}_3$  als Rückextraktionslösung (HCX) durchgeführt, zusätzlich wurde in der Mitte des Extraktors  $\text{HNO}_3$  eingespeist, um die Hydrolyse des Plutoniums zu verhindern. Für das Plutonium wurde von der 8. bis 16. Stufe in der organischen Phase eine gleichmäßig bleibende Konzentration von 1.5 mg Pu pro Liter 30 % TBP, entsprechend einem Verlust von 0.007 %, gemessen, während der Uran-Gehalt nach 16 Stufen bei <25 mg/l, d.h. <0.03 % lag. Das bei diesem Versuch benutzte 30 % TBP/Alkan enthielt ursprünglich 25 mg HDBP/l. Nach der Extraktion und Wäsche wurden im organischen Produkt HAP etwa 100 mg HDBP/l bestimmt, mehr als erwartet. Nach der Rückextraktion enthielt das Extraktionsmittel HCW 60 bis 100 mg HDBP/l.

Der Versuch wurde ohne die geringste Störung über 30 Stunden bis zu Ende geführt.

Der erste hochaktive Extraktionszyklus wurde in zwei weiteren Versuchen mit der hochaktiven Abfalllösung (HAW) des ersten Versuchs wiederholt. Die Abfalllösung wurde im Gegenstrom mit Alkan zur Entfernung von TBP gewaschen. Danach wurde eingedampft und der Lösung Uranyl nitrat zugegeben. Mit den 0.35 M bzw. 0.49 Mol/l  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und ca. 3.5 M  $\text{HNO}_3$ , aber kein Plutonium enthaltenden Lösungen folgender Zusammensetzung (Tab. 10) wurde im Extraktionszyklus über 46 Stunden extrahiert.

Tab. 10: 1. Extraktionszyklus mit recycelten Spaltproduktlösungen

Versuch Nr.	10a	10b
HNO <sub>3</sub> , Mol/l	3.52	3.37
U g/l	83.6	116
Ru-106 mCi/l	71	53
Ce-144 mCi/l	260	219
Cs-137 mCi/l	13240	11600
γ-Akt. dpm/l	2,65·10 <sup>13</sup>	2,26·10 <sup>13</sup>

Am ersten Tag wurde bei einer Beladung des organischen Extraktes (HAP) von 101 g U/l bzw. 80 % Sättigung an Uran in HAP ein γ-DF von  $7,2 \cdot 10^4$  erreicht. Am zweiten Tag wurde bei einer Beladung des HAP von rund 90 g U/l bzw. 70 % Sättigung nach der Extraktion und Wäsche im HAP ein Gesamt-γ-DF =  $3,5 \cdot 10^4$  erreicht (Tab. 11).

Die Dekontaminationsfaktoren bei der geringeren Sättigung (~70 %) des Extraktionsmittels sind geringer als bei der höheren Sättigung (~80 %). Die hier erreichten Dekontaminationsfaktoren bei 80 % Sättigung sind etwa gleich wie die mit der ursprünglichen Brennstofflösung bei 85 % Sättigung erzielten DF-Werte (Tab. 8). Der Gesamt-DF für die γ-Strahler und der DF für Cs-137 sind in jedem Falle besser als mit der ursprünglichen Brennstofflösung. Es ist aber auch nicht zu erwarten, daß sich eine rückgeführte Abfalllösung gleich der ursprünglichen verhalten wird, da leicht extrahierbare Substanzen schon bei der ersten Extraktion entfernt werden und da die Wärmebehandlung der Lösungen beim Konzentrieren gleichfalls eine Verschiebung der Extrahierbarkeit zur Folge haben könnte.

Tab. 11: Erreichte Dekontaminationsfaktoren im HAP mit  
recyclierten Lösungen

Versuch Nr.	10 a		10 b	
	HAP 101 U g/l	HCP	HAP 90 U g/l	HCP
DF Zr-95			74	127
DF Pu-106	530	840	230	335
DF Ce-144		$1,1 \cdot 10^5$	$1,85 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^4$
DF Cs-137	$4,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$		$1,4 \cdot 10^4$
Gesamt $\gamma$ -DF	$7,2 \cdot 10^4$		$3,5 \cdot 10^4$	

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es durch Erhöhung der Uran/Plutonium-Beladung der organischen Phase in der HA-Batterie gelingt, die Crud-Bildung so zu unterdrücken, daß auch in einer Mischabsetzer-Anlage keine Betriebsstörungen auftreten. Die erhöhte Uranbeladung wurde durch eine entsprechende Festlegung des Flußverhältnisses von organischer und wässriger Phase erzielt, zusätzlich unterstützt durch eine Anhebung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der HA-Batterie auf etwa 3 Mol/l. In späteren Laborversuchen [10] konnte gezeigt werden, daß sowohl die Löslichkeit als auch die Bildungsgeschwindigkeit von Zr-HDBP/ $\text{H}_2$ MBP - Niederschlägen säureabhängig sind und bei 3 bis 4 Mol/l  $\text{HNO}_3$  ein Minimum aufweisen; dieser Effekt unterstützt zusätzlich die Unterdrückung der Crud-Bildung unter den angeführten Bedingungen.

Für die Routineanwendung in einer großtechnischen Wiederaufarbeitungsanlage erscheint eine organische Beladung von 85 % zu hoch, weil Schwankungen im Flußverhältnis und in der Zusammensetzung der Speiselösung nur noch schwierig abgefangen

werden können, und weil demnach ein hoher Kontrollaufwand erforderlich wäre. Deshalb wurde in späteren Milli-Kampagnen mit LWR-Brennstoffen von hohem Abbrand (bis zu 37000 MWD/t) und kurzer Kühlzeit (bis herab zu 240 d) wiederholt ein Fließschema getestet, bei dem im HA-Extraktor 75 % U+Pu-Beladung des HAP und eine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von 3 bis 4 Mol/l aufrecht erhalten wurden [16]. Diese Bedingungen sind auch für den Routinebetrieb im kommerziellen Maßstab ohne besonderen Aufwand einhaltbar. Die Milli-Kampagnen wurden bei einer Dauer von bis zu 10 Tagen gleichfalls ohne Betriebsstörungen bei guten Dekontaminationsfaktoren (Gesamt- $\gamma$ :  $\text{DF} = 10^4$ ) und sehr niedrigen Produktverlusten (0.1 % Pu) durchgeführt [15] und haben die Brauchbarkeit dieses Fließschemas bestätigt. Ein ausführlicher Bericht über diese Resultate ist in Vorbereitung.

### 3.2 2. Kodekontaminationszyklus

Der 2. Zyklus wurde gleichfalls als Kodekontaminationszyklus, d.h. gemeinsame Uran-/Plutonium-Extraktion und Rückextraktion, gefahren. Dies geschah, weil die Trennung von Uran und Plutonium durch elektrolytische Reduktion in der MILLI-Anlage erst im 3. Zyklus möglich ist. Die elektrolytische U/Pu-Trennung wurde mit Rücksicht auf den hohen U-235 Anreicherungsgrad (ca. 60 %) des vorliegenden Brennstoffs angewandt, da bei Trennung mittels natürlichem U(IV)-nitrat im 2. Zyklus der MILLI eine Erniedrigung des Anreicherungsgrades eingetreten wäre. Außerdem konnte auf diese Weise das elektrolytische U-Pu-Trennverfahren erstmals mit echtem hochabgebranntem Brennstoff getestet werden.

Das Produkt des 1. Zyklus wurde ohne einzudampfen auf 2.5 M  $\text{HNO}_3$  eingestellt, das Uran gemeinsam mit dem Plutonium extrahiert, gewaschen und zurückextrahiert. Die organische Extraktlösung wurde in 7 Stufen des 2A-Extraktors und in weiteren 8 Stufen des 2AS-Extraktors mit 2 M  $\text{HNO}_3$  bei Raumtemperatur gewaschen. Da die Feedlösung sehr verdünnt war, wurde im 30 % TBP nur eine Sättigung von ca. 60 % erreicht (Tab. 12). In der wäßrigen Produktlösung der Rückextraktion hatte sich eine Konzentration von 0.2 M  $\text{HNO}_3$  bei ca. 8 g Pu/l und 43 g U/l eingestellt. Während der gesamten Versuchsdauer von 40 Stunden traten keine Störungen auf. Der HDBP-Gehalt des 30 % TBP war hoch, um 90 mg pro Liter. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die wäßrige Produktlösung des 1. Zyklus ohne Kerosinwäsche (zur Entfernung des gelösten TBP) längere Zeit vor dem 2. Extraktionszyklus gestanden war. Der Dekontaminationsfaktor der gesamten  $\gamma$ -Strahler war in diesem Zyklus  $10^2$  (Tab. 12). Dieser Reinigungseffekt wurde schon im 2A-Extraktor erreicht, die nachfolgende Wäsche (2AS) und Rückextraktion (2C) verbesserten den DF nur unwesentlich (<10 %). Die Dekontaminationsfaktoren der wichtigsten Nuklide betragen  $10^2$ - $2 \cdot 10^2$  für Ru-106,  $7,5$ - $12 \cdot 10^2$  für Cs-137 und 380 Ce-144, Zirkon war nach der Extraktion nicht mehr nachweisbar.

Die Verluste des Plutoniums und Urans im Raffinat (2AW) blieben kleiner als 0.1 %.

Tab. 12: 2. Kodekontaminationszyklus

	Feed 2AF	Org. Phase		Produkt wsg. 2CP
		Extr.+1. Wäsche 2AP	nach 2. Wäsche 2ASP	
HNO <sub>3</sub> M	2.45			0.2
U g/l	37.5	64.1	63.7	42.9
Pu g/l	7.85	12.6	12.0	8.12
Dekontaminationsfaktoren (DF)				
Cs 137		750	1150	150 <sup>x)</sup>
Ce 144		5	5.5	380
Ru 106		100	150	
γ-gesamt		100	110	100

2AF 640 ml/h

2ASS 80 ml/h, 2 M HNO<sub>3</sub>

2AX 400 ml/h, 30 % TBP/Alkan

2CX 600 ml/h, 0.01 M HNO<sub>3</sub>

<sup>x)</sup> Der geringere DF der Produktlösung (2CP) gegenüber dem DF des 2ASP für Cs-137 ist vermutlich durch eine Rückkontamination aus der Anlage zu erklären.

### 3.3 3. Extraktionszyklus

Im dritten Zyklus wurde das Pu und U gemeinsam extrahiert, das organische Extrakt gewaschen und in dem nachfolgenden Elektrolyse-Mischabsetzer das Plutonium elektrolytisch zu Pu(III) reduziert und von Uran getrennt. Aus der organischen Lösung wurde das Uran im dritten Mischabsetzer rückextrahiert.

Das Produkt des 2. Kodekontaminationszyklus wurde zuerst auf 0.6 M U+Pu eingedampft, wobei ein Teil des Plutoniums zu Pu(VI) oxidiert wurde. Der Feed (3AF) wurde auf rund 3 M HNO<sub>3</sub> eingestellt. Die Sättigung des 30 % TBP/Alkan an Uran und Plutonium lag im Waschteil des Extraktors bei 60 bis 65 %. In Tabelle 13 sind die Konzentrationen und erreichten Dekontaminationsfaktoren in der organischen Phase am Feedeinlauf und nach der Wäsche dieser Phase (3AP) aufgeführt. In den organischen Lösungen wurden Cs und Ru gefunden, die übrigen Nuklide waren durch  $\gamma$ -Spektroskopie nicht mehr nachweisbar. Der Plutonium- und Uranverlust im Raffinat des Extraktors lag bei 0.05 % nach 7 Extraktionskammern. In Tabelle 14 sind die Daten der Produkte des 3. Zyklus zusammengefaßt, die des Plutoniumproduktes (3EP) nach der Trennung in der MILLI-EMMA<sup>1)</sup> und des Uranproduktes in der wäßrigen Lösung (3CP) nach der Rückextraktion im dritten Extraktor.

#### 3.3.1 Die elektrolytische Reduktion im Mischabsetzer (MILLI-EMMA)

Der Mischabsetzer entspricht dem Konstruktionsprinzip der übrigen 16-stufigen Mischabsetzer der MILLI-Anlage (Abb. 3). Er hat zum Unterschied an dem Ende jeder Absetzkammer eine Verlängerung mit Vertiefung zur Aufnahme der Anodenzelle [11]. Die Anoden aus Platin-Blech haben eine Oberfläche von 8 cm<sup>2</sup> pro Zelle. Das Gehäuse aus Titan dient als Kathode. Die Anodenzellen werden getrennt regelbar über eine wahlweise strom- oder

<sup>1)</sup> EMMA = Elektrolytischer Mehrstufen-Misch-Absetzer

spannungskonstante Quelle versorgt. Der Versuch wurde bei konstanter Stromstärke gefahren.

Die beladene organische Phase des 1. Extraktors (3AP) wurde im 3E-Extraktor im Gegenstrom zu der wäßrigen 3EX-Lösung (0.3 M  $\text{HNO}_3$  und 0.2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ) geführt (Abb. 4). Das Plutonium wurde elektrolytisch reduziert und gelangte in die wäßrige Lösung. Zur Entfernung des restlichen Urans wurde diese Lösung im Gegenstrom im Volumenverhältnis von ca. 1:0.8 mit 30 % TBP/Alkan (3ESX) extrahiert. Die wäßrige Plutonium-Produkt-Lösung (3EP) fiel mit einer Pu-Konzentration von 26.9 g/l an, das Plutonium enthielt 0.33 % Uran, was einem Dekontaminationsfaktor für Uran von 1700 entspricht, vgl. Tab. 14. Das organische Uranprodukt aus dem 3E-Extraktor (3EU) zeigte ebenso wie das wäßrige Uran-Endprodukt (3CP) einen mittleren Plutonium-Gehalt von 0.01 g/l. Dies entspricht einem Anteil von 0.023 % Pu im Uran, oder einem DF (Pu) von 760. Der relativ geringe DF (Pu) ist darauf zurückzuführen, daß die Versuchsbedingungen hydraulisch noch nicht konstant waren, da es sich um erste Versuche mit derartig hohen Pu-Konzentrationen handelte.

Die Rückextraktion des Urans im 3. Extraktor (3C) erfolgte mit 0.01 M  $\text{HNO}_3$  (3CX) und verlief ohne Störungen. Die Daten für das wäßrige Uran-Endprodukt (3CP) sind in Tabelle 14 angegeben.

Tab. 13: 3. Extraktionszyklus

	Feed 3AF	Org. Phase	
		am Feedeinlauf	nach Extraktion und Wäsche (3AP)
M HNO <sub>3</sub>	2.96	0.38	0.38
U g/l	124	64.3	65.7
Pu g/l	20.4	15.6	12.0
Dekontaminationsfaktoren			
Cs 137		6.8	54
Ru 106		80	>480
γ-gesamt		1.4	1.9

3AF 290 ml/h  
 3AS 125 ml/h, 4 M HNO<sub>3</sub>  
 3AX 547 ml/h, 30 % TBP/Alkan

Tab. 14: Elektrolytische Pu/U-Trennung  
im 3. Extraktionszyklus

	Elektrolyt. (3E) Extraktor		3C-Extraktor
	Plutonium wsg. 3EP	Uran org. 3EU	Uran Prod. wsg. 3CP
HNO <sub>3</sub> M	1.0		
U g/l	0.09	47.6	48
Pu g/l	26.9	0.011	0.011
HDBP mg/l			
Dekontaminationsfaktoren			
U	1700	-	-
Pu	-	760	760
γ-gesamt	2.75		4.9

3AP 547 ml/h, 30 % TBP/Alkan mit 65.7 g U/l + 12 g Pu/l  
 3ESX 200 ml/h, 30 % TBP/Alkan  
 3EX 245 ml/h, 0.3 M HNO<sub>3</sub> + 0.2 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>  
 3CX 1200 ml/h, 0.01 M HNO<sub>3</sub>

Literatur

- [1] Baumgärtner, F., Ochsenfeld, W., Finsterwalder, L., Roth, B.;  
Foratomtagung, ACHEMA 1967  
KFK-Bericht 652, EUR 3683d (1967)
- [2] Bähr, W., Dippel, Th.;  
KFK-Bericht 673, EUR 3704d (1967)
- [3] Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Theiss, S.;  
KFK-Bericht 911, EUR 4167d (1970)
- [4] Leichsenring, C.H., Ochsenfeld, W., Diefenbacher, W., Meier, G.;  
Deutsches Atomforum, Reaktortagung Bonn 1971, S. 682-85
- [5] Ochsenfeld, W., Leichsenring, C.H., Diefenbacher, W.;  
Proc.Int.Symp. on the Design of and Equipment for Hot Labs.,  
Helsinki, 1976, IAEA-SM-209/25; KFK-Bericht 2364 (1976)
- [6] Parkinson, N.;  
Chemistry in Britain, Jan. 1968, S. 14-15
- [7] Wertebach, H.; Institut für Radiochemie, GfK, unveröffentlicht
- [8] Breschet, C., Miquel, P.;  
Proc.Int.Solv. Extraction Conf., Den Haag 1971, Bd. 1,  
S. 565
- [9] Huppert, K.L., Issel, W., Knoch, W.;  
Proc.Int.Solv. Extraction Conf., Lyon 1974, Bd. 3, S. 2063
- [10] Bauder, U.;  
Dissertation Universität Heidelberg, in Vorbereitung
- [11] Schmieder, H., Baumgärtner, F., Goldacker, H., Hausberger, H.;  
KFK-Bericht 2082, 1974

[12] Ochsenfeld, W., unveröffentlichte Arbeit

[13] Ochsenfeld W.,

PSB-Vierteljahresberichte, KFK 1273/4 (1973)

KFK 1274/1 (1974)

KFK 1274/2 (1974)

[14] Ochsenfeld, W., Baumgärtner, F., Bleyl, H.J., Ertel, D.;

GDCH-Tagung Köln 1975

KFK-Bericht 2277, in Vorbereitung

[15] Ochsenfeld, W., Bleyl, H.J., Ertel, D.;

Reaktortagung Düsseldorf 1976, Tagungsbericht S. 323-326

[16] Koch, G., Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Weinländer, W.;

Kerntechnik 18 (1976) S. 253-257

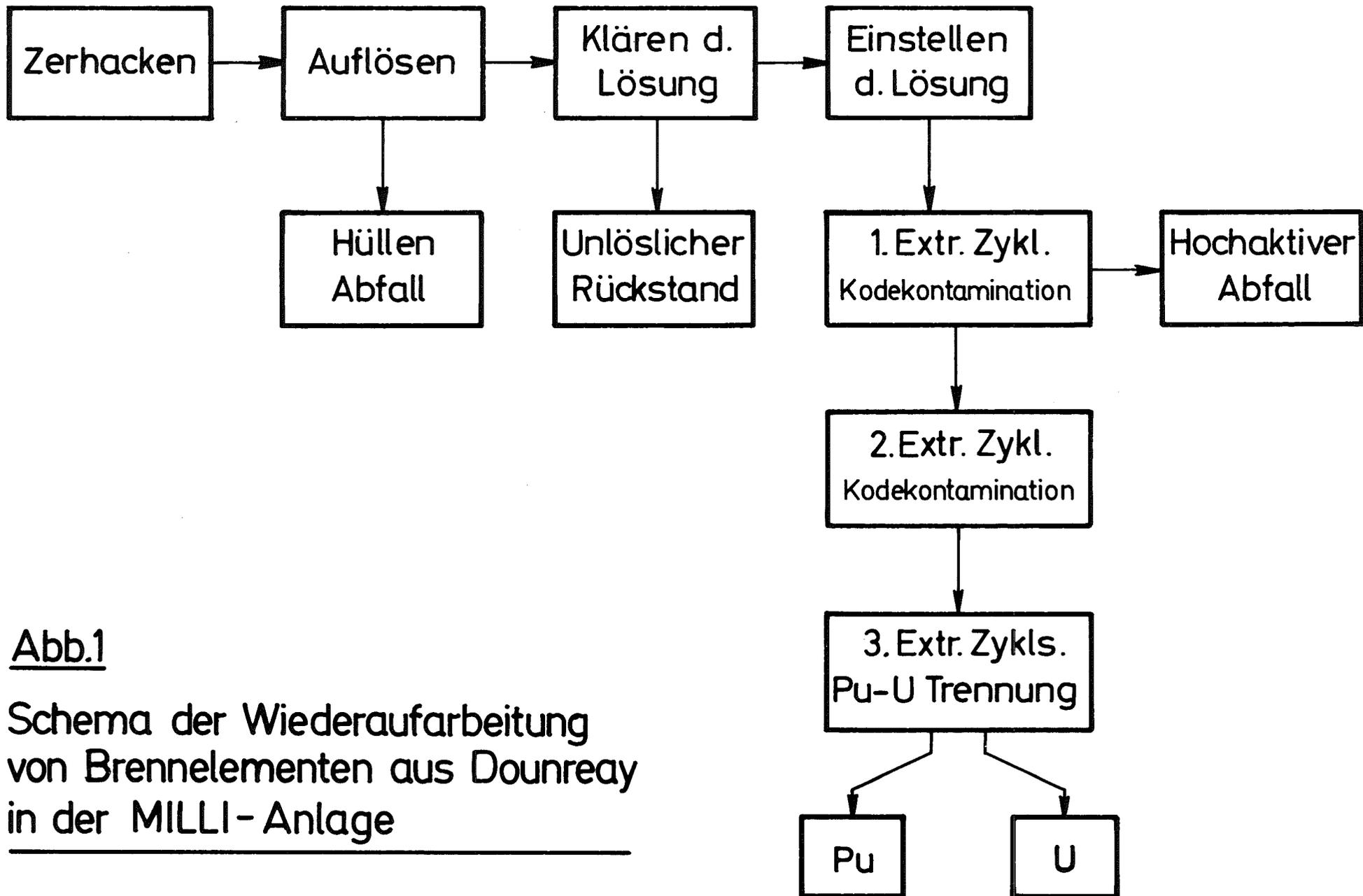


Abb.1

Schema der Wiederaufarbeitung  
 von Brennelementen aus Dounreay  
 in der MILLI-Anlage

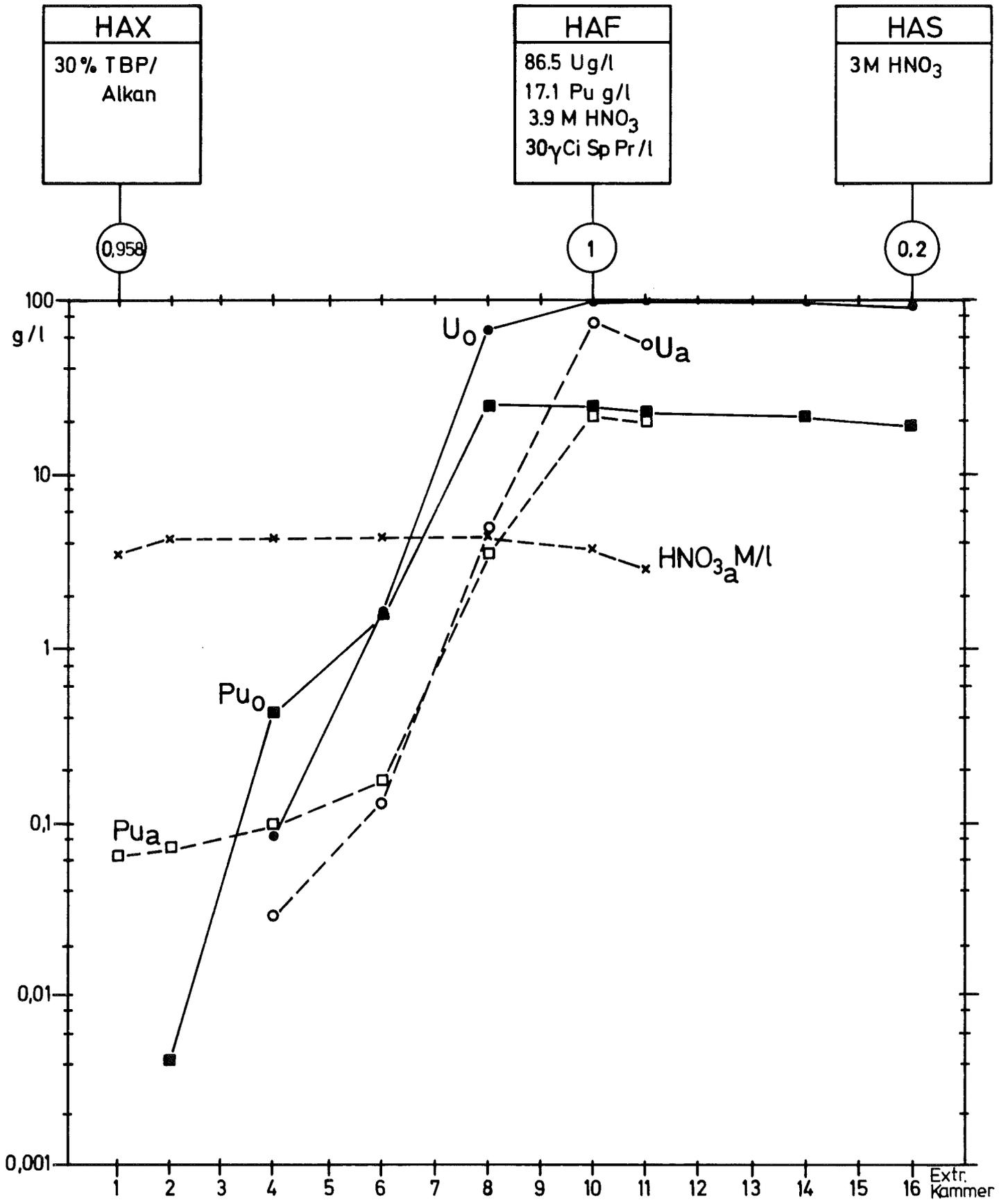
---

# Abb.2

## 1. Extraktionszyklus

Kodekontamination (HA)

Brennstoff : Dounreay (~55000 MWd/t)



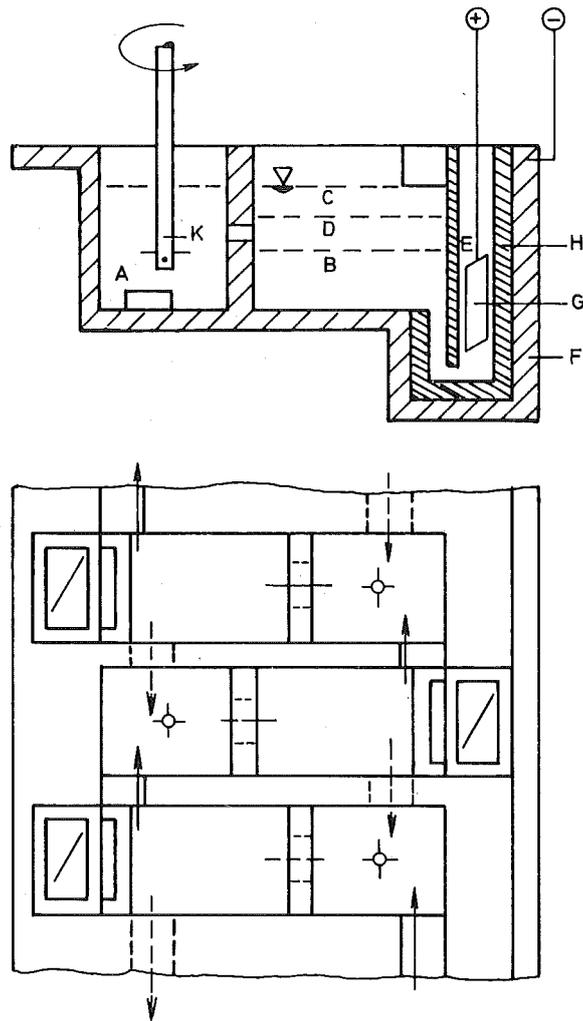


Abb.3: Mixer-Settler in MILLI- Maßstab

A = Mixer-Kammer

B = Aq. Phase

C = Org. Phase

D = Trennschicht

---> Aq. Phase

—> Org. Phase

E = Anodische-Zelle

F = Ti-Körper

G = Anode

H = Isolator

K = Mischer

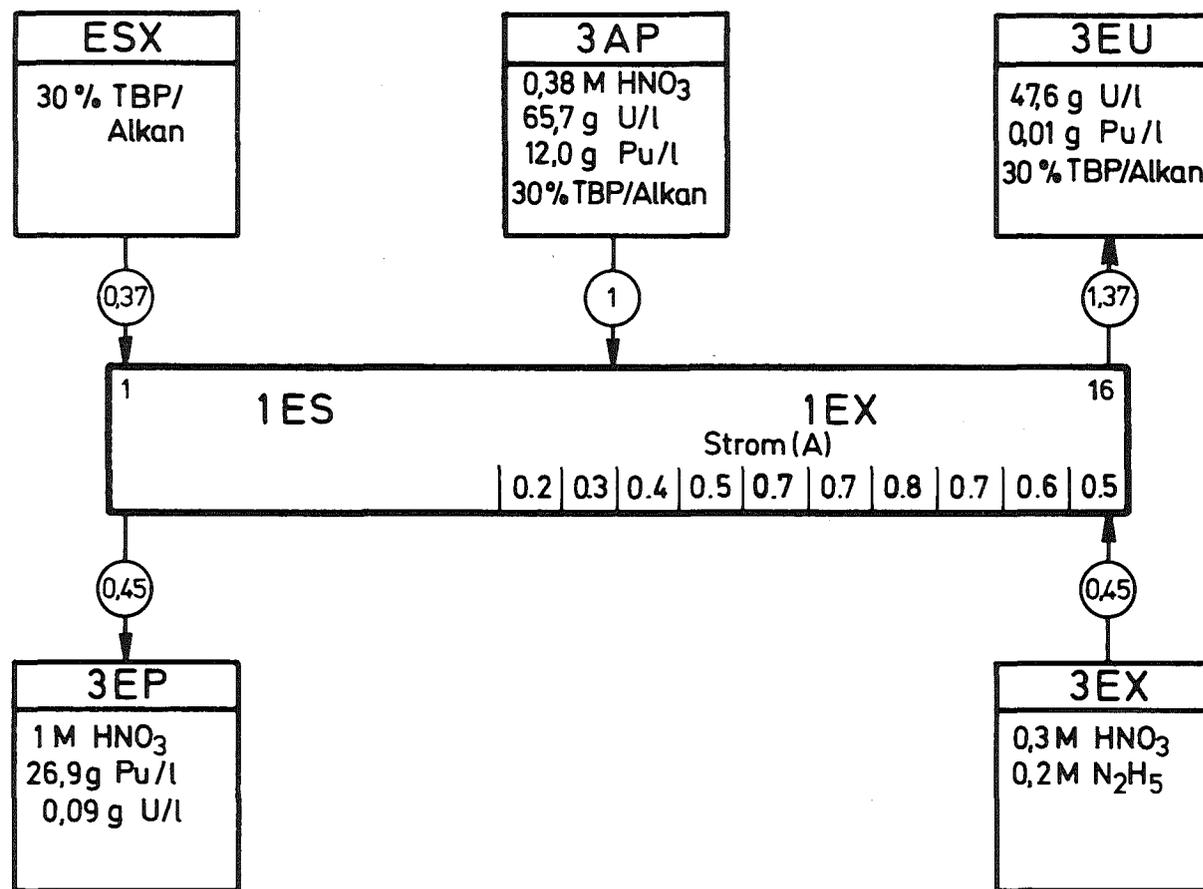


Abb.4 Fließschema der elektrolytischen Pu/U-Trennung in der MILLI - EMMA\*