

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

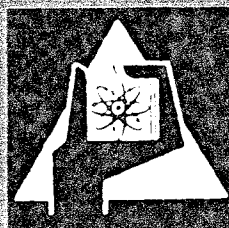
Oktober 1970

KFK 911
EUR 4167 d

Institut für Heiße Chemie

Wäßrige Wiederaufarbeitung der Brennelemente Schneller Brüter.
Die gemeinsame Extraktion und Trennung von Makromengen Plutonium
und Uran im Purex-Prozeß.

W. Ochsenfeld, H. Schmieder und S. Theiss



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungsanstalt Karlsruhe GmbH
Zentralschneidelei

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1970

KFK-911

EUR 41/67d.

Institut für Heiße Chemie

Büroexemplar	Nr.
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe	2

Wässrige Wiederaufarbeitung der Brennelemente
Schneller Brüter. Die gemeinsame Extraktion
und Trennung von Makromengen Plutonium und
Uran im Purex-Prozeß. ⁺⁾

W. Ochsenfeld, H. Schmieder und S. Theiss

⁺⁾ Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation
zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft
und der Gesellschaft für Kernforschung mbH.,
Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen
Reaktoren durchgeführt.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1. Zusammenfassung

Für die Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente Schneller Brutreaktoren wurde die gemeinsame Extraktion und Rückextraktion und die Trennung von Uran und Plutonium mit 20 % TBP/Alkan untersucht. Die Verluste an Plutonium und Uran waren in Gegenstromversuchen bei der Koextraktion im Raffinat (HAW) und bei der Rückextraktion im Extraktionsmittel (HCW) jeweils unter 0.1 %. Die Trennung von Plutonium und Uran mittels Uran(IV) wurde eingehend studiert und mit der Reduktion durch Eisen(II)-sulfamat verglichen. In Gegenstromversuchen lag der mit dem Uranstrom (1BU) gehende Anteil des Plutoniums unter 0.2 %, während im Plutoniumprodukt (1BP) ein Dekontaminationsfaktor von ca. 10^3 für das Uran erreicht wurde.

Summary

For reprocessing irradiated fast breeder fuel elements by solvent extraction with 20 % TBP/alkane, coextraction, co-backwash, and partitioning of uranium and plutonium have been studied. In the coextraction and co-backwash counter-current experiments, losses of plutonium and uranium to the aqueous raffinate (HAW) and to the organic extractant (HCW) remained below 0.1 %. Partitioning of plutonium and uranium by reduction with uranium(IV) has been studied intensively, and has been compared with reduction by ferrous sulfamate. Countercurrent experiments resulted in plutonium losses to the uranium stream (1BU) of less than 0.2 %, while the decontamination of the plutonium product (1BP) from uranium yielded a decontamination factor of $\sim 10^3$.

I n h a l t

1.	<u>Zusammenfassung</u>	<u>Seite</u>
2.	<u>Aufgabenstellung</u>	5
2.1	Der aufzuarbeitende Brennstoff	5
2.2	Die gemeinsame Aufarbeitung von Core und Brutmantel	6
2.3	Anforderungen an das Extraktions- verfahren	7
2.4	Das Fließschema	8
3.	<u>Das Versuchsprogramm</u>	9
3.1	Verteilungsdaten	10
3.1.1	Die Verteilungskoeffizienten des Plutoniums	10
3.2	Die gleichzeitige Verteilung von Plutonium, Uran und Salpetersäure	11
4.	<u>Gegenstromextraktion</u>	13
4.1	Experimentelles	13
4.2	Analytische Methoden	14
4.3	Die Extraktion im 1. Kodekontaminationszyk- lus (HA)	15
4.4	Verdünntes Fließschema der Pu-U-Extraktion	17
5.	<u>Untersuchung der Abfallösungen (HAW und 1AW) auf Plutonium Verluste</u>	19
5.1	Wiederholte Extraktion der Abfallösung	19
5.2	Untersuchung mittels Ultrafiltration	20
5.3	Papierchromatographie und Dünnschicht- chromatographie	21

	<u>Seite</u>
6. <u>Die Rückextraktion des Plutoniums und Urans</u>	22
6.1 Unbestrahltes TBP	22
6.2 Die Rückhaltung des Plutoniums im bestrahlten TBP-Dodekan	23
6.2.1 Die Rückextraktion des Plutoniums aus bestrahlten TBP-Dodekan	24
6.2.1.1 Die Rückextraktion mit Uran(IV)	24
6.2.1.2 Die Rückextraktion im HC-Extraktor in Gegenwart von U(IV)	26
7. <u>Die Trennung von Plutonium und Uran</u>	28
7.1 Grundlagen	28
7.1.1 Uran(IV) als Reduktionsmittel	28
7.1.2 Die Oxidation von Uran(IV) und Plutonium(III) in salpetersauren Lösungen	29
7.1.2.1 Die Oxidationsgeschwindigkeit von Uran(IV) und Plutonium(III) in wässrigen Lösungen	31
7.1.2.2 Oxidation in organischen Lösungen	32
7.1.3 Die Reduktion des Plutonium(IV) und Trennung von Uran im Gegenstrom	33
7.2 Statische Experimente	35
7.2.1 Uran(IV)-nitrat	35
7.2.1.1 Herstellung des Uran(IV)-nitrates	35
7.2.1.2 Verteilungskoeffizienten des Uran(IV)-nitrates	35
7.2.1.3 Stabilität der Uran(IV)-nitrat-Lösungen	35
7.2.1.3.1 Wässrige Lösungen von Uran(IV)-nitrat	35
7.2.1.3.2 Uran(IV)-Oxidation im Phasengemisch	36
7.2.2 Stabilität der $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen	37
7.2.2.1 Plutonium(III) in wässrigen Lösungen	37

	<u>Seite</u>
7.2.2.2 Plutonium(III) in 20% TBP/Dodekan	38
7.2.2.3 Plutonium(III) im Gemisch zweier Phasen	39
7.2.3 Oxidation von Plutonium(III) in Gegenwart von Uran(IV) und $N_2H_5NO_3$	41
7.3 Gegenstromexperimente mit Uran(IV)	42
7.3.1 Versuchsauswertung	44
7.4 Gegenstromexperimente mit Eisen(II)	48

2. Aufgabenstellung

Die Anwendbarkeit des Purex-Prozesses sollte zur Wiederaufarbeitung hochabgebrannter Brennelemente Schneller Brutreaktoren untersucht werden. Gegenüber den bisher mit diesem Verfahren aufgearbeiteten Brennstoffen treten dabei folgende wichtige Unterschiede (1,2) auf:

1. die große Plutoniumkonzentration,
2. die große Spaltproduktkonzentration,
3. die erhöhte Strahlenbelastung des Extraktionsmittels.

Die Auswirkungen dieser Unterschiede auf das Purex-Verfahren konnten von vornherein nicht eindeutig beurteilt werden, weshalb eigene Untersuchungen notwendig waren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Punkt 1, dem Einfluß der hohen Plutoniumkonzentration auf die Extraktion, und mit den Auswirkungen eines durch Radiolyse zersetzten Extraktionsmittels auf die Plutoniumverluste.

2.1 Der aufzuarbeitende Brennstoff

Die gegenwärtig projektierten Schnellen Brutreaktoren enthalten nichtmetallische, keramische Brennstoffe. Zur Zeit sind es Oxyde, für die weitere Zukunft sind Carbide, für später auch Nitride in Erwägung gezogen. Mit keramischen Brennstoffen erreicht man große Leistungsdichten, lange Standzeiten und hohe Abbrände. Dies führt zu größeren Spaltstoff- und Spaltproduktkonzentrationen und stärkerer Wärmeleistung als bisher.

Die aufzuarbeitenden Brennelemente stammen aus verschiedenen Zonen der Brutreaktoren. Die Zusammensetzung, den Gewichtsanteil des Brennstoffes und den Abbrand der verschiedenen Zonen für zwei Brutreaktor-Entwurfsstudien (3-5) geben Tab. 1 und Tab. 2 wieder. Es sind zu unterscheiden:

1. Das Core mit großer Plutoniumkonzentration, hohem Abbrand und große Spaltproduktaktivität.
2. Der Brutmantel mit vergleichsweise wenig Plutonium, mit geringem Abbrand und wenig Spaltprodukten.

Es ist zu erwarten, daß die Aufarbeitung des Cores allein mit dem Purex-Verfahren zu Schwierigkeiten führen würde, infolge des hohen Abbrandes und der Konzentrationen an Spaltprodukten und an Plutonium.

2.2 Die gemeinsame Aufarbeitung von Core und Brutmantel

Mischt man vor der Wiederaufarbeitung das Core und Blanket, so gelangt man hinsichtlich Abbrand und Spaltproduktaktivität (Tab. 1 u. 2.) in die Größenordnungen von fortgeschrittenen Leistungsreaktoren. Die geringere Aktivität des Gemisches hat eine geringere Strahlenbelastung des Extraktionsmittels bei der Wiederaufarbeitung zur Folge, die für die Verwendbarkeit des TBP von entscheidender Bedeutung ist. Die Plutoniumkonzentration wird auch auf etwa $1/3$ erniedrigt, was für die Extraktion und Kritikalitätssicherheit vorteilhaft ist. Die sich beim Na-2 ergebenden hohen Plutoniumkonzentrationen von 10 % des Brennstoffes wurden in den Laborversuchen angewendet.

2.3 Anforderungen an das Extraktionsverfahren

Gefordert wurde vor allem den Verlust an spaltbarem Material möglichst gering zu halten. Der Plutoniumverlust im Laufe der Wiederaufarbeitung muß unter 1 % gehalten werden. Bei Wiederverwendung des Plutoniums zur Herstellung von Mischoxyden $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ ist eine weitgehende Reinigung des Plutoniums von Uran nicht notwendig. Das Uranprodukt wird man möglichst plutoniumfrei hantieren wollen. Deshalb und zur Vermeidung von Plutoniumverlusten werden hohe Trennfaktoren verlangt. Die von der U.S.A.E.C. erforderte extreme Reinheit für Uranprodukte von 1 ppb Pu wurde in der vorliegenden Arbeit nicht angestrebt.

Eine weitgehende Reinigung des Brennstoffes von den Spaltprodukten ist notwendig, um die Refabrikationskosten niedrig zu halten. Um die Strahlendosis der Spaltprodukte im Plutonium-Produkt etwa auf das Niveau der Eigenstrahlung des Gleichgewichtsplutoniums aus dem Schnellen Brüter zu reduzieren, ist ein Dekontaminationsfaktor von mindestens 10^7 für die Spaltprodukte erforderlich (6). In der Größenordnung von 10^7 muß auch der Dekontaminationsfaktor für Spaltprodukte des Urans sein, um im Uranendprodukt die zulässige zweifache Aktivität des Natururans nicht zu überschreiten. Es ist zu erwarten, daß die erforderliche Reinigung der Brennstoffe in drei Reinigungszyklen (3 Extraktionszyklen mit TBP oder 2 Extraktionszyklen und Anionenaustausch) erreicht werden kann.

2.4 Das Fließschema

Zwei Fließschemata wurden in Betracht gezogen:

1. Kodekontamination im I. Extraktionszyklus, d.h. gemeinsame Extraktion, Wäsche und Rückextraktion des Plutoniums und Urans.

Trennung des Plutoniums von Uran mit Uran(IV) im II. Zyklus nach gemeinsamer Extraktion und Wäsche.

Getrennte Endreinigung des Plutoniums und Urans im III. Zyklus. Zwischen den einzelnen Zyklen werden die Produktlösungen nicht eingedampft (Abb. 1).

Die einzelnen Schritte eines Fließschemas dieser Art wurden eingehend untersucht. Eine Laboranlage "Milli" (Kapazität Millitonne = 1 kg/d) zum Studium hochaktiver Versuche wurde nach diesem Schema errichtet. Untersuchungen auch der zweiten Fließschema-Variante sind in ihr durchführbar.

2. Pu-U-Trennung im I. Zyklus, anschließend getrennte Reinigung des Plutoniums und Urans im II. Zyklus. Endreinigung des Plutoniums über Anionenaustauscher und des Urans über Silikagel. Zwischenverdampfung der Produkte der einzelnen Zyklen. Diese Variante dient auch der Anpassung an das Fließschema der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe-WAK (7) (Abb.2).

Für eine neu zu errichtende industrielle Anlage würde man Variante 1 wählen, weil sie einen geringeren apparativen Aufwand erfordert; in der bestehenden WAK ist gegenwärtig die Variante 2 durchführbar. Bei Vorschalten eines hochaktiven Zyklus mit Schnellextraktoren könnte auch in der WAK das Fließschema 1 verwendet werden. Die Bausteine der zwei Varianten sind im Grunde identisch, die Versuchsergebnisse sind für beide Fließschemata verwendbar.

3. Das Versuchsprogramm:

Das Versuchsprogramm für die Extraktion von Plutonium und Uran aus salpetersauren Lösungen mit 20 Vol.% TBP-Dodekan bzw. Alkan⁺ umfaßte folgende Punkte:

1. Verteilungskoeffizienten von Makrokonzentrationen Plutonium und Uran nebeneinander.
2. Ermittlung empirischer Funktionen für die Berechnung unbekannter Verteilungskoeffizienten.
3. Auslegung der Bedingungen der Gegenstromextraktion mit Hilfe der vorgehenden Daten.
4. Erprobung der Koextraktion aus 1 und 0.3 molaren Plutonium- und Uran-Lösungen.
5. Erprobung der Rückextraktion von Plutonium und Uran aus unbestrahltem und bestrahltem 20% TBP/Dodekan.

⁺) Alkan, C₁₀-C₁₃ n-Paraffine enthaltendes Verdünnungsmittel der Gelsenberg A.G.

6. Die Trennung von Plutonium und Uran mittels Uran(IV).

Punkt 1 - 2 wurden in einer früheren Arbeit (8,9) behandelt. Punkt 3 - 6 ist Gegenstand der vorliegenden Publikation.

3.1 Verteilungsdaten

Für hohe Plutoniumkonzentrationen waren bis auf einige Daten von Burton und Mills (10) weder für Plutonium allein noch in Gegenwart von Uran Verteilungsdaten zwischen salpetersauren wässrigen Lösungen und 20 - 30 Vol.% TBP in Kohlenwasserstoffen vorhanden.

3.1.1 Die Verteilungskoeffizienten des Plutoniums

Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) zwischen salpetersauren wässrigen Lösungen und 20 - bzw. 30 Vol.% TBP-n-Dodekan wurden in statischen Versuchen bestimmt. Die Verteilung von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ bei Anfangskonzentrationen der wässrigen Lösung von 3.1 M HNO_3 zeigt Abb. 3, von 1.5 M HNO_3 Abb. 4 und von 0.3 M HNO_3 Abb. 5. Mit diesen Daten und weiteren Literaturangaben wurden empirische Funktionen für die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten der Extraktion abgeleitet, die die Berechnung von Verteilungen je einer Komponente ermöglichen (8). Unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Verteilung der Salpetersäure (11) können mittels dieser Funktionen rechnerisch oder aus den Verteilungsdiagrammen graphisch die Bedingungen für die gleichzeitige Extraktion von Pu(IV) und HNO_3 bestimmt werden.

3.2 Die gleichzeitige Verteilung von Plutonium, Uran und Salpetersäure

Im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP-n Dodekan}$ wird die Extraktion der Metalle gegenseitig beeinflusst. Die Verteilung des Pu(IV) bei verschiedener Beladung des 20 % TBP in n-Dodekan mit Uran aus 3.2 M HNO_3 wässrigen Ausgangslösungen zeigt Abb. 6, während Abb. 7 die Uran(VI)-Verteilung bei verschiedener Plutoniumbeladung im selben System zeigt. In der Abbildung 6 sind die Konzentrationen des Plutoniums in der organischen Phase gegen die Konzentration in der wässrigen Phase aufgetragen. Die einzelnen Kurven stellen die Verteilung des Plutoniums bei einer konstanten Konzentration des Urans in der organischen Phase, U_o , dar. Mit zunehmender Beladung des Extraktionsmittels an Uran nimmt der Verteilungskoeffizient des Plutoniums ab. Ähnlich ist es mit der Uran(VI)-Verteilung bei verschiedenen Plutoniumkonzentrationen des TBP, (Abb. 7). Die Verteilungskoeffizienten von Plutonium -Pu(IV) für verschiedene Plutoniumkonzentrationen in Abhängigkeit von der Uranylinitratkonzentration der wässrigen Ausgangslösungen mit 3.2 M HNO_3 -Konzentrationen sind in Abb. 8 aufgetragen.

Die Verteilungen von Plutonium(IV) und Uran(VI) bei einer 0.62 M HNO_3 -Konzentration der wässrigen Ausgangslösung werden in Abb. 9 auf andere Weise dargestellt. Die Kurven geben die organischen Metallkonzentrationen bei konstanten Konzentrationen des Plutonium(IV), (Pu_p) bzw. Uran(VI) (U_p) in der wässrigen Ausgangslösung wieder.

Aus den experimentellen Werten wurden empirische Funktionen abgeleitet (9), mit denen weitere unbekannte Verteilungskoeffizienten im Mehrstoffsystem ermittelt wurden. Aus der gesamten Ionenstärke (I) der wässrigen Phase nach der Verteilung wurden die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten der Extraktion, \tilde{K} , der einzelnen Komponenten mit den empirischen Funktionen bestimmt. Bei Kenntnis der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten für Salpetersäure (K_H) Uran (\tilde{K}_U) bzw. Plutonium (\tilde{K}_{Pu}) wurden deren Verteilungskoeffizienten errechnet. Die Verteilungskurven wurden dann zur Bestimmung der Extraktionsbedingungen verwendet. Berücksichtigt man die Änderung der Säurekonzentration während der Extraktion, so ist die graphische Darstellung für die Plutonium und Urankonzentration umständlich. In erster Annäherung wurde die Salpetersäurekonzentration konstant gehalten, wie in den McCabe-Thiele-Diagrammen der Abb. 10 und Abb. 11.

Der nächste Schritt, die Programmierung einer Optimalisierungsberechnung der Gegenstromextraktion mit Hilfe der empirischen Funktionen für die Bestimmung der jeweiligen Verteilungskoeffizienten, wird gegenwärtig bearbeitet.

4. Gegenstromextraktion

4.1 Experimentelles

Die Gegenstromexperimente wurden in einer Laboranlage durchgeführt, deren schematisches Fließbild Abb. 12 zeigt. In den in fünf Gruppen zusammengefaßten Apparaten finden folgende Arbeiten statt: die Einstellung der Speiselösung, die Gegenstromextraktion, die Lösungsmittelwäsche, die Uran-Konzentrierung und die Plutonium-Konzentrierung.

Vier Mischabsetzer ermöglichen durch variable Verbindungsleitungen verschiedene Extraktionsschemata, z.B. Kodekontaminations- oder Trennzyklus, zu testen. Die in Abb. 13 dargestellten Mischabsetzer aus Plexiglas mit 500 ml Fassungsvermögen von einem modifizierten GEN-Typ (12) haben je 16 Stufen. Die Drehzahl der Rührer ist stufenlos regelbar. Der 1AS-Mischabsetzer kann beheizt werden. Zur Dosierung der Lösungen wurden Dosierpumpen verwendet. Die Flüsse wurden ständig mit Rotametern kontrolliert. Genaue Durchsätze wurden mit fest eingebauten Büretten bestimmt.

In den drei Mischabsetzern der Lösungsmittelwäsche (LW) wurde das TBP/Dodekan nacheinander mit Na_2CO_3 -, NaOH- und HNO_3 -Lösungen gewaschen. Das Plutoniumprodukt wurde in einem Rotationsverdampfer (PuC) im Vakuum eingedampft und durch Einleitung nitroser Gase oder NaNO_2 in die vierwertige Stufe gebracht.

Uranlösungen wurden in einem Umlaufverdampfer (UC), deren Füllstand über die Einspeisung mit einem durch Lichtschranke gesteuertes Magnetventil geregelt wird, aufkonzentriert.

4.2 Analytische Methoden:

Uran-(VI)-Bestimmungen:

1. $> 0,1$ mg/ml, Röntgenfluoreszenzanalyse (13)
2. $< 0,1$ mg/ml, Polarographie (14)

Uran-(IV)-Bestimmungen:

- Polarographie (14)
Photometrisch mit o.Phenantrolin (42)

Plutoniumbestimmungen:

1. $> 0,1$ mg/ml, Röntgenfluoreszenzanalyse (19)
2. $< 0,1$ mg/ml, α -Zählung
3. Spektralphotometrie, für Plutonium-Oxidationsstufen (15)

Bestimmungen der freien Salpetersäure:

1. Jodsäure-Methode (16)
2. Bestimmung im nichtwässrigen System (17)

Bestimmungen von Dibutylphosphat (HDBP):

Gaschromatographie, IR-Spektroskopie (18).

4.3 Die Extraktion im 1. Kodekontaminationszyklus (HA)

Die Auslegung der McCabe-Thiele Diagramme für eine konzentrierte Speiselösung mit 0.9 M Uran, 0.1 M Plutonium und 3M Salpetersäure zeigt Abb. 10 für das Uran, Abb. 11 für das Plutonium, bei konstanter Säurekonzentration. Die Waschlösung enthielt in diesem Falle 3 M Salpetersäure.

Zur Extraktion wurde bei den Versuchen ein mit Na_2CO_3 , NaOH und HNO_3 gewaschenes 20 % TBP-Alkan verwendet. Im Versuch 4 (Tab. 3) wurde das zuerst mit 3 M Salpetersäure ins Gleichgewicht gebrachte Extraktionsmittel vor der Extraktion mit einer $\text{Co}60$ -Quelle bestrahlt. Dabei entstanden 270 mgHDBP/l, entsprechend einer Strahlenbelastung von 1.2 Wh/l.

Absichtlich werden im Folgenden auch Grenzfälle der gewünschten Extraktionsbedingungen dargestellt, bei denen infolge der Wahl der Flußverhältnisse oder durch nicht genau eingehaltene Flußmengen eine Anhäufung bzw. Rezyklierung des Plutoniums stattfand. Um möglichst große Dekontaminationsfaktoren der Spaltprodukte zu erreichen, strebt man eine hohe Sättigung des Extraktionsmittels an, wobei ab einer Grenze dieser unerwünschte Effekt auftreten kann.

In Tab. 3 sind die Daten einiger Versuche zur Koextraktion von Pu und U zusammengefaßt, außerdem in Tab. 4. Die U, Pu und HNO_3 -Konzentrationsprofile im HA-Extraktor sind in Abb. 14 - 20 wiedergegeben. Bei einer etwa 80%igen Sättigung der organischen Phase am Speisepunkt (Versuch 2, Abb. 15) sind in der fünften Kammer 99,93 % des Plutoniums extrahiert, während mit der Waschlösung (HAS) 28% des Pu und 14% des U im HSR rückgewaschen werden.

Eine hohe Sättigung der organischen Phase am Speisepunkt von 97.5 % (Versuch 1, Abb. 14) führt zur Anhäufung des Plutoniums im Extraktor. Die wässrige Lösung erreicht dabei etwa die doppelte Pu-Konzentration der Speiselösung. Die Ursache dieser Plutonium-Akkumulation ist die Verringerung der Verteilungskoeffizienten des Plutoniums infolge der hohen Beladung der organischen Phase. Die Verteilungskoeffizienten reichen zuerst nicht aus um das gesamte Plutonium zu extrahieren. Das in der wässrigen Lösung verbleibende Plutonium wird jedoch in den darauffolgenden Stufen (in Richtung des Raffinatauslaufes) mit geringer Sättigung der organischen Phase gut extrahiert. Es kommt zum Rezyklieren und Aufbau der Plutoniumkonzentration in beiden Phasen. Man erreicht am Ende ein Gleichgewicht d.h. eine Plutoniumkonzentration mit der trotz des geringen Verteilungskoeffizienten die gesamte Plutonium-Menge in den organischen Produktstrom (HAP) gelangt. Bei ausreichender Stufenzahl, wie in unserem Falle, kann dabei trotzdem der Plutonium-Verlust im Raffinat unter 0.1 % gehalten werden.

Die Durchsatzgeschwindigkeit im Versuch 1 und 2 war 1.5 mal größer als in den nachfolgenden Versuchen. Diese Änderung hatte aber keinen Einfluß auf die Extraktion.

Die bei annähernd konstanten Flußverhältnissen $HAF:HAS = 1 : 0.6$, mit dem Rücklauf HASR zurückgewaschenen Mengen an Uran und Plutonium steigen mit der Sättigung der organischen Phase an. Mit 3 M HNO_3 wurden je nach Sättigung (Versuch 1 - 4) 10 - 25 % des Urans und 20 - 78 % des Plutoniums zurückgewaschen.

Der Einfluß der Säurekonzentration im HSR ergibt sich aus einem Vergleich von Versuch Nr. 2 und 5. Bei gleicher Sättigung der organischen Phase am Feedpunkt von 78.5 % wurden im Versuch 2 mit 3 M HNO_3 14 % des U und 28 % des Pu, im Versuch 5 (Abb. 17) mit 2 M HNO_3 33 % des U und 88 % des Pu zurückgewaschen.

In Versuch 4, Abb. 16, wurde ein 270 mg DBP/l enthaltendes bestrahltes 20% TBP-Alkan verwendet. Es zeigte sich, daß die Pu-Verluste im HAW keineswegs schlechter, sondern eher günstiger als mit unbestrahltem TBP waren.

4.4 Verdünntes Fließschema der Pu-U-Extraktion

In Anlagen in denen man aus Kritikalitätsgründen das vorhin abgehandelte "konzentrierte" Fließschema nicht anwenden darf, wird man die Konzentration des spaltbaren Materials nach oben begrenzen und ein "verdünntes" Fließschema benützen. Die kritisch sichere Konzentrationsgrenze für Plutonium in Abwesenheit von Neutronengiften in wässrigen Lösungen ist 7.8 g/l. Dies würde bei einem 10 % Plutonium enthaltenden Brennstoff-Brutstoff-Gemisch zu einer Konzentration von etwa 0.3 M an Plutonium und Uran in der Speiselösung führen. Eine Konzentration von etwa 0.3 M wird sich auch in der Speiselösung des II. Extraktionszyklus einstellen, wenn zwischen den Zyklen kein Eindampfen der Produktlösungen stattfindet. Deswegen wurde die gemeinsame Extraktion von Plutonium und Uran in diesem Konzentrationsbereich untersucht, um die notwendigen Daten für beide Fälle zu erhalten.

Eine verdünnte Speiselösung hat außerdem eine geringere Strahlenbelastung des Extraktionsmittels pro Durchlauf zur Folge. Nachteile sind die geringere Sättigung der organischen Phase und damit schlechtere DF-s von Spaltprodukten. Außerdem sind mehr Extraktionsstufen nötig.

Tab. 5 faßt einige der Daten der Koextraktion von Plutonium und Uran aus Ausgangslösungen von 0.23 - 0.29 M (U + Pu) zusammen. Bei den Versuchen wurde eine möglichst hohe Sättigung der organischen Phase angestrebt. Die Sättigung der organischen Phase war die Hauptvariable dieser Versuche. Der Fluß der Waschlösung (1AS) wurde mit etwa 60% des Feeds bzw. 40 - 55 % des Extraktionsmittels relativ hoch gewählt, um möglichst gute Dekontaminationseffekte von den Spaltprodukten zu erhalten. Höhere Sättigung der organischen Phasen und größere Scrubflüsse erhöhen den mit dem 1ASR rückgewaschenen Anteil des Plutoniums und Urans. Der nicht extrahierte Plutoniumanteil im Raffinat war 0.1 - 0.3 % des Gesamtplutoniums nach 9 Extraktionskammern (Versuch 11 - 14). Der Urangehalt im Raffinat war schon nach 5 Kammern unter 1 % des Einsatzes.

Bei ungünstig gewählten Flußverhältnissen, d.h. bei zu kleinem Extraktionsmittel-Fluß bzw. zu großer Sättigung der organischen Phase, kommt es in erster Linie zu größeren Verlusten des Plutoniums und zu dessen Rezyklieren, bei noch ungünstigeren Verhältnissen wird dann auch das Uran ungenügend extrahiert. Dabei war im Raffinatauslauf (1AW) bis zu 0.15 % des Urans enthalten. (Versuch 10, Abb. 23).

5. Untersuchung der Abfallösungen

(HAW) und (1AW) auf Plutonium-Verluste

Die Pu-Verluste in den Abfallösungen HAW und 1AW bewegen sich im Bereich von einigen Mikrogramm/ml. Diese Konzentrationen sind im Routine-Betrieb einer Gegenstromanlage durch α -Zählung mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Da im HAW- und 1AW-Strom nahezu die Gesamtmenge des durch β -Zerfall aus Pu-241 gebildeten Am-241 enthalten ist, müssen diese Ströme zuerst auf Am-241 analysiert werden durch α -Spektroskopie. Wir verwendeten zu diesem Zweck einen Silicium-Halbleiterdetektor in Kombination mit Vorverstärker und Spannungsversorgung mit Hauptverstärker der Fa. Nukletron und einen Vielkanalanalysator von TMC. Die durchschnittliche Auflösung beträgt 30 - 40 keV, das reicht aus, um Pu-239 + Pu-240 von Am-241 + Pu-238 zu unterscheiden. Um darüber hinaus Aussagen über die chemische Natur des nicht extrahierbaren Plutonium-Anteils machen zu können, haben wir verschiedene Verfahren angewendet.

5.1 Wiederholte Extraktion der Abfallösungen

Die Prozeßabfallösungen wurden mit doppelt destilliertem TBP, das mit Dodekan auf 20 Vol.% verdünnt war, mehrmals hintereinander extrahiert, d.h., die jeweils verbleibende anorganische Phase wurde mit frischem TBP extrahiert. Werden die Ergebnisse dieser Extraktionen - die Gleichgewichtskonzentrationen der anorganischen und organischen Phase - gegeneinander aufgetragen, so ergibt sich ein Verlauf wie in Abb. 27 gezeigt wird.

Die Verteilung wird durch eine Gerade ohne Knick dargestellt, deren Neigung darauf hinweist, daß eine extrahierbare Oxydationsstufe des Plutoniums und zwar Pu(IV) vorliegt. Aus dem durch Extrapolation ergebenden Abszissenabschnitt läßt sich der unextrahierbare Anteil des Plutoniums bestimmen. Aus der Kurve b ergibt sich nach Abzug des durch α -Spektroskopie ermittelten Am-241-Gehaltes die Kurve a. Der mit x bezeichnete Abszissenabschnitt zeigt einen ca. $0,8 \pm 0,4$ $\mu\text{g Pu/ml}$ äquivalenten unextrahierbaren Anteil an. Der Nachweis ob es sich beim unextrahierbaren Anteil um Polymere oder um drei- oder sechswertiges Plutonium handelt wurde durch Ultrafiltration und Chromatographie versucht.

5.2 Untersuchung mittels Ultrafiltration

Über Membranfilter aus Cellulose der Fa. Sartorius mit Porengrößen von 2000 \AA bis 50 \AA , wurden die Lösungen filtriert. Zur Überprüfung des Verfahrens wurde eine polymerfreie und eine Polymere enthaltende Lösung, auf $\text{pH} = 2$ durch Verdünnen mit Wasser hergestellt, filtriert. Die Filtrationsergebnisse von drei Versuchen sind in Abb. 28 dargestellt, wobei die schraffierten Felder die Streubreite der Versuche zeigen. Bei längerer Standzeit ist eine Teilchenvergrößerung erkennbar. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens läßt zu wünschen übrig.

In allen von uns mit diesem Verfahren untersuchten Abfallösungen (HAW, 1AW) wurden auf diese Weise keine polymeren Spezies nachgewiesen. Auf dem Filter konnten keine Plutonium-Rückstände über das Maß eines kleinen Kontaminationsblindwertes (durch Adsorption) der Filter hinaus bestimmt werden.

5.3 Papierchromatographie und Dünnschichtchromatographie

Im Weiteren wurde mit Papier- und Dünnschichtchromatographie (23-25) versucht über die Plutoniumverluste näheres auszusagen. Papierchromatographie mit 3 M Salpetersäure äquilibriertem TBP und Whatman No1-Papier bei Raumtemperatur ermöglicht eine Unterscheidung des ionalen Plutoniums vom polymeren und vom Americium, die nicht transportiert werden. Eine Auftrennung der Oxydationsstufen war, infolge der Oxydation von Pu(III) in diesem Milieu nicht möglich.

Mit Dünnschichtchromatographie konnten Americium und polymeres Plutonium (am Start bleibend) und die verschiedenen Oxidationsstufen aufgetrennt werden. Pu(VI) wird jedoch während der Trennung teilweise zu Pu(IV) reduziert. In den Abfallösungen (HAW - 1AW) wurden neben Americium Reste von Plutonium(IV) gefunden. Zur Analyse wurden Cellulose-Platten F 204 der Fa. Merck verwendet. Laufmittel war mit HCl-Gas gesättigtes p.a. Methylisobutylketon, mit einer Laufzeit von 2 Stunden und einer Laufhöhe von 16 cm.

Die Plutoniumkonzentration der untersuchten Raffinate war sehr gering, was die genaue Identifizierung der Plutonium-Species erschwert. In den Raffinaten der verschiedenen Gegenstromexperimente wurde mit den vorher erwähnten Methoden überwiegend Plutonium(IV) gefunden. Ein geringerer Teil der Verluste ist auf schlecht extrahierbare Plutonium-Verbindungen zurückzuführen, die bei der Einstellung der Speiselösungen entstehen können.

6. Die Rückextraktion des Plutoniums und Urans

Im Fließschema 1 ist im I. Extraktionszyklus nach der gemeinsamen Extraktion vorgesehen das Plutonium und Uran gleichzeitig rückzuextrahieren. Deshalb wurde die gemeinsame Rückextraktion mit verdünnten Säuren aus unbestrahlten und bestrahlten TBP-KW-Lösungen untersucht. Bei der Rückextraktion des Plutoniums war zur Vermeidung der Hydrolyse auf Einhaltung einer minimalen, von der Plutoniumkonzentration und Temperatur abhängigen Säurekonzentration zu achten (19). Die HNO_3 -Konzentration des Produktes HCP wurde auf mindestens 0.3 M HNO_3 eingestellt. In dem Teil des Extraktors wo das Plutonium schon weitgehend rückextrahiert war, wurde zur besseren Uran-Rückextraktion eine geringere Säurekonzentration gehalten. Der Hauptstrom der Lösung für die Rückextraktion, HCX, enthielt 0.02 M HNO_3 , zu diesem wurde etwa in der Mitte des Extraktors eine stärkere Säure HCIX zugeführt, wodurch die notwendige HNO_3 -Konzentration des Produktes eingestellt wurde.

6.1 Unbestrahltes TBP

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Rückextraktion aus unbestrahlten (Versuch 15) und bestrahlten Lösungsmitteln (Versuch 16, 17), letztere in Gegenwart von Uran(IV) zusammengefaßt. Die Konzentrationsprofile von Plutonium und Uran bei der Rückextraktion im HC-Extraktor aus unbestrahltem TBP (Versuch 15) sind in Abb. 3.0 dargestellt. Der in der organischen Lösung verbleibende Plutonium-Anteil, der als Verlust betrachtet werden kann, ist in der 12. Kammer 0.3 %, und bleibt in den darauffolgenden Kammern unverändert.

Das TBP der Gegenstromextraktion (HCW) wurde zur Kontrolle auf etwa 1 g Plutonium pro Liter beladen und dann mehrmals nacheinander mit jeweils frischer 0.3 M HNO_3 gewaschen. Nach 6facher Wäsche verblieben dabei (Abb. 31) ebenfalls etwa 20 mg Pu/l im Extraktionsmittel, wie bei dem Gegenstromversuch. Dagegen war die Rückextraktion des Plutoniums aus reinstem 20 % TBP/Dodekan sehr viel günstiger (Abb. 31). Hier wurde schon nach 3-facher Wäsche der Wert von 20 mg Pu/l erreicht. Die Verluste bei der Gegenstromextraktion sind offenbar auf Verunreinigungen und Hydrolyseprodukte des verwendeten Extraktionsmittels zurückzuführen.

In bestrahltem Extraktionsmittel sind noch größere Verluste an Plutonium zu erwarten, weshalb diese Frage in einer gesonderten Arbeit (26) behandelt wurde.

6.2 Die Rückhaltung des Plutoniums im bestrahltem TBP/Dodekan

Hier sollen nur die Ergebnisse dieser Arbeit (26) kurz zusammengefaßt werden, um dann auf die Versuche im Gegenstrom ausführlicher einzugehen.

Bei Bestrahlung des 20 Vol.%TBP/Dodekan im Einphasensystem mit α, β, γ -Strahlen entstehen etwa 0,03 g HDBP/Wh. Im Gemisch mit einer salpetersauren wässrigen Lösung entstanden bei Bestrahlung 0.18 - 0.22 g HDBP/Wh. Pro Mol HDBP wurden 0.5 - 0.6 Mol Plutonium gebunden. Bei Abwesenheit anderer Metallionen wird etwa 0.11 g Pu/Wh in der organischen Lösung zurückgehalten. In Anwesenheit von Uran(VI) wird diese Menge je nach dem Uran:Plutonium-Verhältnis auf 0.061 g Pu/Wh bei 8.4fachem Uranüberschuß

(50 g U/l, 6 g Pu/l) und auf 3 mg Pu/Wh bei etwa 100 fachem Überschuß an Uran (58 g U/l, 0.5 g Pu/l) erniedrigt (Tab. 7). Das technisch vorkommende Verhältnis U/Pu liegt zwischen 200 bei Natururan Brennelementen und 15 - 4 bei Brennelementen schneller Brutreaktoren, je nachdem ob Core und Blanket gemischt (6 - 10 % Pu, 94 - 90 % U) oder das Core allein (20 % Pu, 80 % U) aufgearbeitet werden. Der Verlust an Plutonium in der Größenordnung von 1 % bei höheren Plutoniumkonzentrationen der Brennelemente ist nicht tragbar. Es wurde im Folgenden versucht diese Verluste zu verringern.

6.2.1. Die Rückextraktion des Plutoniums aus bestrahltem TBP-Dodekan

Eine Reihe verschiedener Waschlösungen wurde für die Rückextraktion des Plutoniums untersucht. Die üblichen, meist reduzierenden Reagenzien zeigten unbefriedigende Wirkungen. Der Stripkoeffizient S_o^a , Pu-Konzentration wässrig/Pu-Konzentration organisch, war bei bestrahltem TBP mit einer 0.01 M Fe(II)-0.2 M HNO₃-0.1 M (NH₃OH)Cl etwa 0.8, mit einer 0.2 M H₂O₂ - 0.05 M HNO₃-Lösung etwa 0.5 (in den letzten Waschstufen). Günstige Ergebnisse wurden bei der Rückwäsche des an HDBP und H₂MBP gebundenen Plutoniums mit Uran(IV)-nitrat erhalten.

6.2.1.1 Rückwäsche mit U(IV) (27)

In Abb. 32 ist der Verlauf der Plutonium-Rückwäsche aus einem 0.85 Wh/l bestrahlten TBP mit einer Uran(IV)-nitratlösung (3 g U⁴⁺/l - 0.4 M HNO₃ - 0.01 M N₂H₅NO₃) aufgetragen. Zum Vergleich dazu ist auch die Rückwäsche aus unbestrahltem TBP-Dodekan jeweils mit 0.4 M HNO₃ dargestellt. Das Volumenverhältnis der Lösungen war jeweils 1:1, die Mischzeit pro Waschstufe betrug 5 Minuten. Mit Uran(IV) konnte in zwei Waschstufen die Plutoniumkonzentration der organischen Phase unter

0.1 mg/l reduziert werden. Aus bestrahltem TBP-Dodekan war das an HDBP gebundene Plutonium mit Säure allein praktisch nicht auszuwaschen. Auch extrem hoch bestrahltes Extraktionsmittel (130 Wh/l, α -Strahlung) zeigte gleiches Verhalten. In allen Fällen verdrängt das U(IV) durch Reduktion und Substitution das an die Zersetzungsprodukte gebundene Plutonium.

Ähnlich starke Komplexe mit Plutonium wie HDBP bilden auch andere saure Organophosphorverbindungen, die häufig unmittelbar zur Extraktion verwendet werden. Diese extrahieren allgemein die vierwertigen Metalle, so auch Plutonium, sehr gut. Diese Metalle können nur schwierig wieder aus der organischen Lösung ausgewaschen werden. Ein derartiges, oft verwendetes Extraktionsmittel ist Di-2-äthylhexylphosphorsäure (D2EHPA oder HDEHP). Eine einigermaßen befriedigende Rückextraktion des Plutoniums aus verdünnten HDEHP wurde bisher mit starken Komplexbildnern wie Oxalsäure erreicht. Das bei HDBP so wirkungsvolle Waschmittel Uran(IV) erwies sich auch für diese Verbindung als günstig. Ein Vergleich der Rückextraktion mit verschiedenen infrage kommenden Reagentien, wie Eisen(II)-sulfamat und Oxalsäure, in Tab. 8, zeigt, daß mit Uran(IV) die besten Ergebnisse erhalten wurden. In einer Waschstufe wurden 99 % des Plutoniums aus einer 0.03 M HDEHPA + 0.015 M TBP-Lösung in n-Dodekan in die wässrige Phase überführt.

6.2.1.2 Die Rückextraktion im HC-Extraktor in Gegenwart von U(IV)

Die Wirksamkeit des Zusatzes von U(IV) zur Rückextraktionslösung (HCX) in unterstöchiometrischer Menge bezogen auf Pu wurde im Gegenstromexperiment (27) untersucht. Das 20 Vol.% TBP/Dodekan wurde vorher mittels einer Co-60-Quelle auf 1.2 Wh/l im Kontakt mit wässriger Lösung bestrahlt. Diese Dosis entspricht etwa derjenigen die das Extraktionsmittel bei der Aufarbeitung von Core-Brennelementen eines Schnellen Brutreaktors mit einem Abbrand von 80 000 MWD/t nach einer Abklingzeit von 100 Tagen erhält. Die Speiselösung mit 0.1 M $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, 0.9 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und 3 M HNO_3 wurde mit dem bestrahlten TBP-Dodekan, das 270 mg DBP/l enthielt, extrahiert.

In Versuch 15 (Abb. 34) wurde im Gegenstrom in Stufe 16: 0.02 M HNO_3 , in Stufe 11: 0.05 M $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ + 0.05 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ + 1 M HNO_3 enthaltende Lösungen zugeführt. Nach der Rückextraktion verblieben in der organischen Lösung 0.3 mg Pu/l entsprechend einem Verlust von 0.005 % des Plutoniums. Die im Extraktionsmittel verbleibende Uranmenge entsprach etwa der durch HDBP stöchiometrisch gebundenen Uranmenge.

Durch diese Verfahrensweise wird die extraktive Aufarbeitung plutoniumhaltiger Brennelemente mit hohem Abbrand sogar bei kurzen Kühlzeiten, ohne nennenswerte Plutoniumverluste ermöglicht.

Etwa die Hälfte der stöchiometrisch notwendigen Menge an Uran(IV) bezogen auf das gesamte Plutonium genügt, um den Plutonium-Verlust in dem zersetzten Extraktionsmittel unter 0.005 % zu reduzieren. Es ist durchaus möglich, daß noch geringere Mengen an Uran(IV) für die vollständige Rückextraktion des Plutoniums ausreichen.

7. Die Trennung von Plutonium und Uran

Die Trennung von Plutonium und Uran kann entweder im I. Extraktionszyklus, wie in der WAK, oder nach vorangegangener Kodekontamination in nachfolgenden Zyklen stattfinden. Die Trennung geschieht im Purex-Prozeß durch Reduktion zu dem schlecht extrahierbaren Plutonium(III). Zur Reduktion wurde bisher hauptsächlich Fe(II)Sulfamat angewandt, in den letzten Jahren gewinnt Uran(IV) zunehmendes Interesse. Schon bei Brennelementen mit geringem Plutoniumgehalt zeigt das U(IV) gegenüber Fe(II) Vorteile. Es werden keine Fremdstoffe in das System eingeführt. Uran(IV) und dessen Oxydationsprodukt Uran(VI) werden extrahiert. Bei Brennstoffen mit hohem Plutoniumgehalt würde bei Reduktion mit Fe(II)-Sulfamat die Menge des aktiven Abfalls stark vergrößert werden. Aus diesem Grunde richtete sich unser Hauptinteresse bei der Trennung von Brennstoffen mit etwa 10 % Pu-Gehalt auf U(IV) als Reduktionsmittel. Die Anwendung von Fe(II) wurde nur in einigen Vergleichstests untersucht.

7.1 Grundlagen

7.1.1 Uran(IV) als Reduktionsmittel

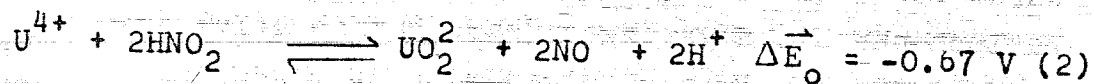
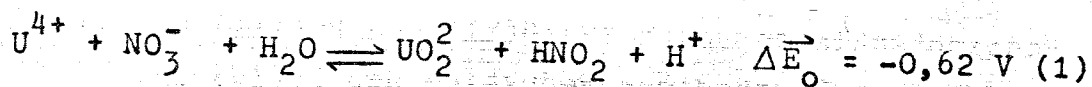
Uran(IV) ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Fe(II), wie dies Tabelle 9 zeigt (46). Infolge der kleinen Differenzen zwischen den Redoxpotentialen Fe(II)/Fe(III) und Pu(III)/Pu(IV) ist zur vollständigen Pu(IV)-Reduktion ein großer Fe(II)-Überschuß notwendig, der etwa das 10fache der stöchiometrisch notwendigen Menge beträgt. Die große Differenz zwischen den

Redoxpotentialen von U(IV)/U(VI) und Pu(III)/Pu(IV) würde zur vollständigen Reduktion des Pu(IV) theoretisch nur einen geringen Überschuß an U(IV) erfordern. In der Praxis zeigen sich aber gewisse Schwierigkeiten, die mit der Reduktionskinetik und der Stabilität des U(IV) und des Pu(III) zusammenhängen.

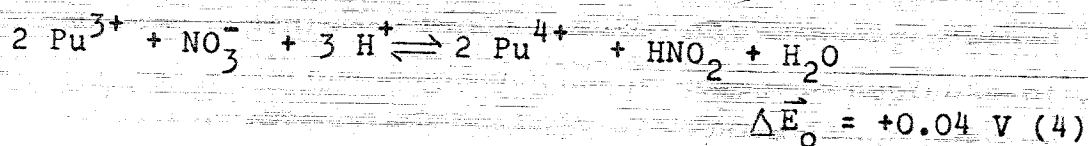
Die Reduktionsgeschwindigkeit des Pu(IV) mit U(IV) wurde sowohl in der wässrigen als auch organischen Phase untersucht. Halbwertszeiten von einigen Sekunden in wässrigen salpetersauren Lösungen und etwa zwei Größenordnungen kleinere Halbwertszeiten in 30 Vol. % TBP wurden von McKay und Mitarbeitern (25) ermittelt. Infolge der geringen Säurekonzentration der organischen Phase und des Volumenverhältnisses organisch zu wässrig in der 1B-Batterie läuft die Reduktion hauptsächlich in der organischen Phase ab. Die angegebenen Reduktionsgeschwindigkeiten müßten zur vollständigen Reduktion in Mixer-Settlern mit Aufenthaltszeiten von 2 - 4 Minuten pro Kammer ausreichen. Baxter und Naylor (30) fanden jedoch, daß die gelegentlich auftretenden niedrigen Pu-DF's mit U(IV) als Reduktionsmittel auf nicht ausreichende Reaktionszeiten zurückzuführen sind.

7.1.2 Die Oxidation von Uran(IV) und Plutonium(III) in salpetersauren Lösungen

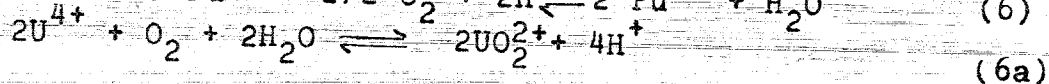
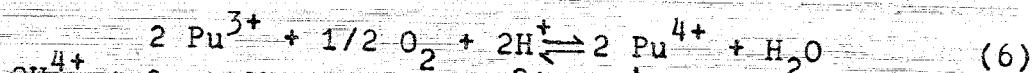
Weder das U(IV) noch das Pu(III) sind in salpetersauren Lösungen stabil, am wenigstens in der organischen Phase. U(IV) wird von HNO_3 , HNO_2 und nitrosen Gasen oxydiert, wie aus der Tabelle der Redoxpotentiale zu entnehmen ist:



Uran(IV) ist bei höheren Säurekonzentrationen beständiger (28). Plutonium(III) dagegen wird bei steigender Säurekonzentration unbeständiger.



Mit Sauerstoff ist die Differenz der Redoxpotentiale $\Delta E_o = -0,26 \text{ V}$ für Plutonium und $-0,90 \text{ V}$ für Uran:

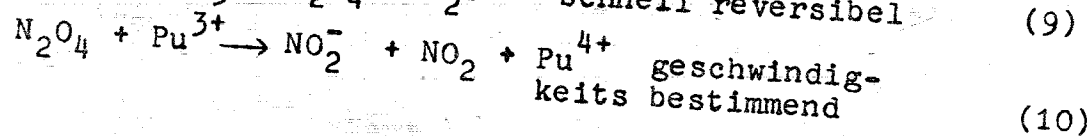
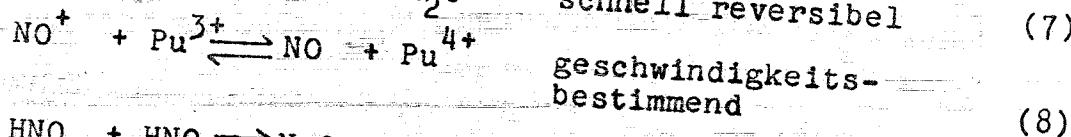


Die Reaktionen (1) und (4) sind langsam, während die Reaktionen (2) und (5) relativ schnell ablaufen (32). Deshalb ist es notwendig die salpetrige Säure in salpetersauren Lösungen zu vernichten, um die Oxidation des Pu(III) und U(IV) zu vermeiden. Dies wird durch Stabilisatoren erreicht, die mit der salpetrigen Säure schneller als Pu(III) oder U(IV) reagieren. Dazu werden im Fe(II)System Sulfaminsäure, bei U(IV) Hydrazin verwendet. Salpetrige Säure reagiert mit Hydrazin schnell. Obwohl Hydrazin ein um 0,49 V negatives Redox-Potential als U^{4+} hat, ist es aus kinetischen Gründen zur unmittelbaren Reduktion von

Pu(IV) nicht verwendbar. Keiner der Stabilisatoren, weder Sulfaminsäure noch Hydrazin, werden durch verdünnte TBP-Lösungen extrahiert. Infolgedessen wird in der organischen Phase Pu(III) und U(IV) nicht stabilisiert. Bisher wurde noch kein geeignetes Reagenz für die organische Phase gefunden. Bei niedriger Temperatur (0°C) wurde Phenylhydrazin von McKay (31) als Stabilisator in der organischen Phase günstig befunden.

7.1.2.1 Die Oxidationsgeschwindigkeit von Uran(IV) und Plutonium(III) in wässrigen Lösungen

Die Oxidation von Pu(III) in HNO₂ und HNO₃-Lösungen ist nach Dukes (33) autokatalytisch und nach zwei Reaktionsmechanismen möglich:



In Reaktion (8) verläuft die Oxidation des Pu(III) durch NO⁺ analog dem von Abel (34) vorgeschlagenen Mechanismus für die Oxidation von Fe(II) mit HNO₃ in sauren Lösungen.

Nach Duker ist die Oxidationsgeschwindigkeit in salpetersauren Lösungen:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{3+}]}{dt} = K [\text{Pu}^{3+}] [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] [\text{HNO}_2];$$

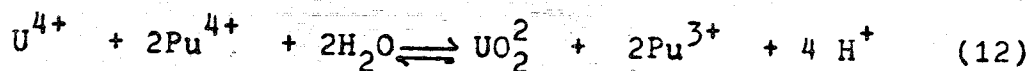
$$K = 90 \pm 20 \text{ Mol}^{-3}, \text{ Min}^{-1} \quad (11)$$

Bei höherer Säurekonzentration ist demnach die Oxidationsgeschwindigkeit größer.

Im Einklang mit Duker fand McKay (31), daß Plutonium(III) in mg-Mengen hauptsächlich bei Salpetersäurekonzentrationen über 2.5 M schnell oxidiert wird. Jenkins (35) fand, daß mit Tracerkonzentrationen an Pu in Gegenwart von U(IV) an Luft innerhalb 14 Stunden in 3 M HNO₃ 5 %, in 0.3 M HNO₃ 36 % Plutonium oxidiert wurden. Lopez-Menchero et al. (36) untersuchten die Reoxidation des Pu(III) an Luft in 2 M HNO₃-wässrigen Lösungen und fanden ohne Anwesenheit von U(IV), daß in 8 h bei Konzentrationen von g Pu/l 0.1 %, bei mg Pu/l 10-15 % Pu(III) oxidiert wurden. In Gegenwart von Uran(IV) wurden auch bei einigen mg Pu/l nur einige Prozente des Pu(III) oxidiert.

7.1.2.2 Oxidation in organischen Lösungen

Die Oxidation von Pu(III) in organischen Lösungen ist auch in Gegenwart von U(IV) sehr schnell. Die Oxidation des U(IV) in der organischen Phase wird von Plutonium katalysiert:



Die Reoxidation des Pu(III) in der organischen Phase wird nach Talmont (32) durch höhere HNO_3^- , HNO_2^- und Plutoniumkonzentration beschleunigt. In 6 - 16 min wurde 1,9 g Pu(III)/l in Gegenwart von U(IV) in 30 % TBP vollkommen reoxidiert.

McKay et al. (28) erklären die Reoxidation des Pu(III) in der organischen Phase analog der Reaktion (10) mit N_2O_4 in wässrigen Lösungen nach Duker.

Lopez-Menchero (38) untersuchte die Reoxidation in Mischphasen von wässrigen salpetersauren Lösungen und 30 % TBP/SST. Mit 1.5 M HNO_3 - 1 g Pu(III)/l wässrigen Lösungen wurden etwa 1.5 % Pu(III) an Luft in 2 h, in Stickstoffatmosphäre in 1 h oxidiert.^{+) In Gegenwart von 0.1 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ und 30 g UO_2^{2+} waren nach 5 Stunden ohne Uran(IV) ca. 2 %, mit 1 g U(IV)l ca. 0.1 % des Pu(III) oxidiert.}

7.1.3. Die Reduktion des Plutonium(IV) und Trennung von Uran im Gegenstrom

Die Anwendung von U(IV) als Reduktionsmittel hat in der Praxis einige Probleme aufgeworfen und die anfänglichen Erwartungen zuerst nicht erfüllt. McKay et al. (28) haben in den ersten Versuchen in Mixer-Settlern DF_{Pu} von nur 50 - 120 gefunden. Die Autoren führten dies in erster Linie auf die schlechte Effektivität der Mixer-Settler zurück. Schlea et al. (37) haben günstigere DF_{Pu} von $2.5 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^2$, mit Plutonium-Verlusten von 0.04 - 0.2 % im Uranstrom und Uranverluste von kleiner als 1 % im Pu, erhalten. Eine entscheidende Rolle schreiben sie der Effektivität der Mischung im

^{+) danach kam es zu einem raschen Anstieg der Oxidation.}

Extraktor zu. Die Aufenthaltszeit hatte bei den Versuchen nur einen geringen Einfluß.

Baxter und Naylor (30) erklären die allgemein erzielten geringen DF's für Plutonium mit ungenügenden Reduktionsgeschwindigkeiten bei hohen Säurekonzentrationen und geringen U(IV)-Konzentrationen. Nur wenn die U(IV)-Konzentration relativ hoch (>0.03 M) und die Säurekonzentration der wässrigen Phase gering ($<1,5$ M) war, ist der Verteilungskoeffizient für Plutonium klein (<0.08) und das Gleichgewicht wird in 1 - 2 Minuten (entsprechend der Aufenthaltszeit in einer Stufe des Extraktors) erreicht. Unter diesen Bedingungen wurde ein $DF_{Pu} = 4.2 \cdot 10^3$ erhalten. Bei geringen Säurekonzentrationen ist die Extraktion des Urans aus der Plutonium-Lösung schlechter, entsprechend auch der DF_U . Lopez-Menchero et al. (38) haben die Reduktion und Trennung für thermische Brennstoffe eingehend untersucht, wobei die Plutonium-Verluste im Uranstrom auf 0.4 %, entsprechend $DF_{Pu} = 2,5 \cdot 10^2$, und in einem Versuch sogar auf 0.04 %, entsprechend einem $DF_{Pu} = 2,5 \cdot 10^3$, gesenkt werden konnten. Die verschiedenen Daten bewogen uns, die Reduktion mit U(IV) für Plutonium-Konzentrationen zu untersuchen.

7.2 Statische Experimente

In orientierenden Vorversuchen wurde die Stabilität des Uran(IV) bzw. Plutonium(III) in wässrigen und organischen Lösungen sowie im Phasengemisch geprüft. Danach wurde die Trennung von Plutonium und Uran mit Uran(IV)-Reduktion im Verlaufe der Gegenstromextraktion eingehend untersucht.

7.2.1 Uran(IV)-nitrat

7.2.1.1 Herstellung des Uran(IV)-nitrates

Uran(IV)-nitrat wurde durch elektrolytische Reduktion von Uranyl nitrat in salpetersauren Lösungen hergestellt (39). Dazu wurde eine Kathode aus Silber verwendet, die durch ein Tondiaphragma von der Platinanode getrennt war. Die Bezugselektrode war aus Gold. Während der Reduktion wurde der Elektrolyt gekühlt. Der Uran(VI)Gehalt im Produkt konnte in Gegenwart von Hydrazin bis auf 0.02 % reduziert werden.

7.2.1.2 Verteilungskoeffizienten des Uran(IV)-Nitrates

Die aus der Literatur (37, 39) bekannten Verteilungskoeffizienten von $U(NO_3)_4$ zwischen 20 % TBP und wässrigen Lösungen verschiedener HNO_3 -Konzentrationen sind in Abb. 35 aufgetragen.

7.2.1.3 Stabilität der Uran(IV)-nitrat-Lösungen

7.2.1.3.1 Wässrige Lösungen von Uran(IV)nitrat

Uran(IV)-nitrat wird in nicht stabilisierten salpetersauren wässrigen Lösungen schnell zu Uranyl nitrat oxidiert (41). Mit Hydrazin stabilisierte Uran(IV)-nitrat-Lösungen sind bei Stehen an Luft und Licht tagelang beständig. (Abb. 36)

Rühren an Luft beschleunigt die Oxidation des U(IV) in salpetersauren Lösungen.

In Abb. 37 ist der zu Uran(VI) oxidierte Anteil in Prozenten des Gesamturans bei Rühren an Luft gegen die Zeit aufgetragen. Die Kurven 1 - 3 stellen die Oxidation von Uran(IV) in 0.5, 1 und 3 M HNO_3 wässrigen Lösungen bei Konzentrationen von 0.05 M $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ und 0.02 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ dar. Mit zunehmender Salpetersäurekonzentration verläuft die Oxidation langsamer. Erhöhung der Hydrazinkonzentration hat eine größere Stabilität des Uran(IV)-Lösung zur Folge in Übereinstimmung mit Literaturdaten (28, 36).

7.2.1.3.2 Uran(IV)-Oxidation im Phasengemisch

Die Oxidation des Uran(IV) verläuft beim Mischen von TBP und wässrigen Lösungen besonders schnell. Um die Bedingungen im 1 BX und 1 BS Misch-Absetzer zu simulieren, wurden die wässrigen Uran(IV)Nitrat-Lösungen mit dem fünffachen Volumen 20 Vol. % TBP/Dodekan bei Luftzutritt im Tageslicht gerührt. Die Oxidationsgeschwindigkeit des Uran(IV) im Phasengemisch (Abb. 37, Kurven 4 - 5) nimmt mit steigender Salpetersäurekonzentration der wässrigen Ausgangslösung ab. Die Halbwertszeiten waren geringer als 20 Minuten. Diese Tendenzen entsprechen den von Lopez-Menchero (36) für die U(IV)-Oxidation im Zweiphasensystem 30 % TBP/SST und salpetersaure wässrige Lösungen angegebenen. Die von uns gefundenen geringeren Halbwertszeiten für die Oxidation können auf die geringere N_2H_5^+ Konzentration der wässrigen Lösung, auf das größere Phasenverhältnis organisch zu wässrig und auf intensiveres Mischen zurückgeführt werden.

Die Größenordnung der von uns bestimmten Halbwertszeiten der Uran(IV)-Oxidation entspricht der von McKay, Streeton und Wain (28) gefundenen Halbwertszeit im Phasengemisch 1:1 mit 30 Vol.% TBP. Die Oxidation ist nach Lopez-Menchero (36) unter Ausschluß von Licht etwa 2 mal langsamer als im Licht.

Bei den Gegenstromversuchen liegen Volumenverhältnisse von 5 - 10 der organischen zur wässrigen Phase vor. Die Uran(IV)-Oxidation findet hauptsächlich in der organischen Phase statt.

7.2.2 Stabilität der $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen

Auch Pu(III) ist in salpetersauren Lösungen wenig beständig und nur stabilisiert haltbar. Stabilisierend wirken Reduktionsmittel, wie Hydrazin.

Untersucht wurde die Reoxidation von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$ in Hydrazin enthaltenden salpetersauren wässrigen Lösungen und in 20 % TBP-Dodekan jeweils für sich allein und auch im Gemisch beider Phasen. Dieselben Versuche wurden mit Pu(III) in Gegenwart von U(IV) und Hydrazin durchgeführt.

7.2.2.1 Plutonium(III) in wässrigen Lösungen

PuCl_3 wurde eingewogen und die Konzentration des Pu(III) auf 5-10-20 g/l, die der Salpetersäure auf 0.5 - 1 - 2 - 3 M und die des Hydrazins auf 0.04 - 0.08 M eingestellt. In einem Cary-Spektralphotometer wurde die Abnahme der Pu(III)-Peaks bei 602 m μ und die Zunahme des Pu(IV)-Peaks bei 476 m μ gemessen. Aus Abb. 38 ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Salpetersäurekonzentration die Reoxidationsgeschwindigkeit größer wird.

7.2.2.2 Plutonium(III) in 20 % TBP-Dodekan

Die Reoxidation des Pu(III) im TBP konnte nur annähernd verfolgt werden. Die Oxidation in der organischen Lösung ist sehr schnell, insbesondere bei hohen Säurekonzentrationen. Bei kleinen Säurekonzentrationen war sie genügend langsam, um mit den damals zur Verfügung stehenden Mitteln verfolgt zu werden. Wegen der kleinen Verteilungskoeffizienten von Pu(III) wurden außer den 5 - 20 g Pu/l hauptsächlich etwa 200 g Pu/l enthaltende wässrige Lösungen mit 20 Vol. % TBP-Dodekan extrahiert. Der Oxidationsverlauf des Pu(III) in den abgetrennten organischen Lösungen wurde am Cary-Spektralphotometer über die Zunahme einer Pu(IV)-Bande bzw. Abnahme der Pu(III)-Bande verfolgt.

In Tabelle 10 ist die zur vollständigen Oxidation des Plutonium(III) notwendige Zeit bei verschiedenen Säure- und Plutoniumkonzentrationen aufgeführt. Die Reoxidation der 0.1 M HNO_3 enthaltenden 20 % TBP-Lösung ist mit dem Spektralphotometer gut verfolgbar. Nach einer Induktionsperiode von etwa 6 Minuten wird das Plutonium(III) im weiteren 8 Minuten vollständig zu Plutonium(IV) oxidiert. Bei höheren Säure- und Plutonium(III)-Konzentrationen wird die Oxidation schneller. Dagegen sinkt die Oxidationsgeschwindigkeit des Plutonium(III) in konzentrierten TBP-Lösungen, z.B. 40 Vol.% TBP-Dodekan oder reinem TBP, ab.

2.2.3 Plutonium(III) im Gemisch zweier Phasen

Wässrige Lösungen von PuCl_3 mit HNO_3 -Konzentrationen von 0.5 - 1 - 2 - 3 M und $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ von 0.04 - 0.08 M wurden mit 20 % TBP n-Dodekan gemischt. Nach möglichst kurzen Abständen wurde die Plutoniumkonzentration in der wässrigen und organischen Phase bestimmt und der Verteilungskoeffizient errechnet. Bei den Versuchen wurde ein Volumenverhältnis der organischen zur anorganischen Lösung von 5 gewählt. Bei der Gegenstromextraktion kann das Phasenverhältnis zwischen etwa 2 und 10 liegen.

Die bestimmten Verteilungskoeffizienten sind summarische Verteilungskoeffizienten D_S des Pu(III) und Pu(IV). Aus diesen und den bekannten Verteilungskoeffizienten D_3 für das Pu(III) (Abb. 39) und D_4 für das Pu(IV) bei den Versuchsbedingungen kann man den Anteil Pu(IV) und Pu(III) errechnen (33).

Der Anteil des Pu(III) im Gemisch, F_3 , ist:

$$F_3 = \frac{\text{Pu(III)}_{\text{aq}} + \text{Pu(III)}_{\text{org}}}{\text{Pu(III)}_{\text{aq}} + \text{Pu(III)}_{\text{org}} + \text{Pu(IV)}_{\text{aq}} + \text{Pu(IV)}_{\text{org}}}$$

Der summarische Verteilungskoeffizient:

$$D_S = \frac{\text{Pu(III)}_{\text{org}} + \text{Pu(IV)}_{\text{org}}}{\text{Pu(III)}_{\text{aq}} + \text{Pu(IV)}_{\text{aq}}}$$

Die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Wertigkeitsstufen:

$$D_3 = \frac{\text{Pu(III)}_{\text{org}}}{\text{Pu(III)}_{\text{aq}}} \quad D_4 = \frac{\text{Pu(IV)}_{\text{org}}}{\text{Pu(IV)}_{\text{aq}}}$$

Daraus ergibt sich bei einem Volumenverhältnis der zwei Phasen von 1:1 der Anteil F_3 des Pu(III):

$$F_3 = \frac{(D_4 - D_S) (D_3 + 1)}{(D_S + 1) (D_4 - D_3)}$$

und des Pu(IV), $F_4 = 1 - F_3$:

$$F_4 = \frac{(D_S - D_3) (1 + D_4)}{(D_S + 1) (D_4 - D_3)}$$

Bei dem von uns gewählten Volumenverhältnis organisch zu anorganisch von 5:1 ist der Pu(IV)-Anteil F_4 :

$$F_4 = \frac{(D_S - D_3) (1 + 5 D_4)}{(D_4 - D_3) (1 + 5 \frac{D}{S})}$$

Aus den in Abb. 40 dargestellten Versuchen ist zu entnehmen, daß es vom Standpunkt der Stabilität von Pu(III)-Lösungen günstig ist, eine Salpetersäurekonzentration kleiner als 2 M anzustreben. Der in der Zeiteinheit oxidierte Pu(III)-Anteil ist bei verschiedenen Pu(III)-Konzentrationen nahezu konstant, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Pu(III)-Konzentration proportional.

Auch für bedeutend geringere Pu(III)-Konzentrationen (0.5 g Pu/l) war dies gültig.

7.2.3 Oxidation von Pu(III) in Gegenwart von U(IV) und $N_2H_5NO_3$

Durch Bestimmung der summarischen Verteilungskoeffizienten wurde auch die Oxidation des Pu(III) in Gegenwart von U(IV) verfolgt. Allgemein nimmt die Stabilität der Pu(III)-Lösungen mit zunehmender Hydrazin-Konzentration zu, wobei sich 0.1 bis 0.2 M $N_2H_5NO_3$ -Lösungen als günstig erwiesen. Bei den statischen Verteilungs-Versuchen waren Lösungen mit 1 M HNO_3 von einem 2fachen Überschuß der stöchiometrisch notwendigen U(IV)Menge an genügend stabil. Sehr entscheidend ist der Einfluß der Säurekonzentration. In Abb. 41 ist der Zeitablauf der Oxidation von Pu(III) in Gegenwart eines 8fachen stöchiometrischen Überschusses an U(IV) bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen dargestellt.

Die Oxidationsversuche gaben Aufschluß darüber, wie sich das Pu in der 1B-Batterie verhalten würde. Vom Standpunkt der Reoxidation ist eine möglichst geringe Säurekonzentration unter 2 M HNO_3 in den wässrigen Lösungen zu empfehlen.

7.3 Gegenstromexperimente mit Uran(IV)

Die Gegenstromtrennung wurde in Misch-Absetzern aus Plexiglas mit 16 Stufen und einem Flüssigkeitsinhalt von 30 ml je Stufe (12.5 ml Mischkammern 17.5 ml Absetzkammern) durchgeführt. Bei den verwendeten Flüssen war die Aufenthaltszeit je Stufe im 1 BX-Teil (wässrige Wäsche) etwa 4.5 Minuten, im 1 BS-Teil (organische Wäsche) 10 Minuten. Eine 1.5 mal geringere Aufenthaltszeit wurde durch größere Flüsse erhalten, beispielsweise im Versuch 7, was aber keine merkbaren Effekte zur Folge hatte. Einen Überblick gibt Abb. 42. Die Zufuhr der wässrigen, U(IV) und N_2H_4 enthaltenden Reduktionslösung 1 BX war 1 bzw. 2 Stufen gegenüber der organischen Speiselösung 1 BF versetzt. Eine möglichst nahe Zufuhr beider Lösungen schien am günstigsten. Die noch Plutonium enthaltende und mit Uran beladene organische Phase wurde mit der wässrigen Waschlösung 1 BXS gewaschen. 1 BXS enthielt 0.1 M HNO_3 , 0.2 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ und in einigen Versuchen 0.01 - 0.02 M $\text{U}(\text{NO}_3)_4$. Das zusätzliche U(IV) in 1 BXS sollte in allen Stufen des 1BX-Teils eine ausreichende Konzentration von U(IV) für die Reduktion zu Pu(III) sichern. Aber auch ohne die zusätzliche Zufuhr von U(IV) konnte bei entsprechenden Versuchsbedingungen genügend U(IV) im 1BX-Teil erhalten werden. Bei Erhöhung der Zahl der Wasch-

stufen in 1 BX kann man eine bessere Reinigung des Uranstromes von Plutonium erwarten; im gleichen Sinne wirkt sich ein größerer Fluß von 1 BXS aus. Mit dem wässrigen Strom, bestehend aus 1 BXS und 1 BX, wird das Plutonium reduziert und in 1 bis 3 Extraktionsstufen ausgewaschen. Die weiteren Stufen in 1BS dienen zur Entfernung des U(IV) und U(VI) mit dem frischen Extraktionsmittel 1 BSX. Die im wässrigen Plutonium-Produkt, 1BP, zurückbleibende Urankonzentration hängt von der Säurekonzentration, den Flußverhältnissen und der Zahl der Stufen in diesem Teil des Extraktors ab. Während vom Standpunkt der Uranfreiheit des Plutoniums eine hohe Säurekonzentration günstig ist, hat diese eine größere Reoxidation des Pu(III) zu Pu(IV) und ein Rezyklieren des Plutoniums zur Folge. Rezyklieren des Plutoniums führt zu hohen Konzentrationen und Anhäufung des Plutoniums im 1BS-Teil des Extraktors verbunden mit Kritikalitätsproblemen. Die Aufenthaltszeit der Lösungen in 1BS hat einen Einfluß auf die reoxidierte Menge des Plutoniums. Bei unseren Versuchsbedingungen kam es bei Säurekonzentrationen über 2 M HNO_3 zum Anstieg der Plutoniumkonzentration im 1 BS-Teil. Bei Konzentrationen über 3 M HNO_3 der wässrigen Phase trat nach etwa 5 - 6 Stunden Extraktionsdauer eine schnelle, nicht mehr zu unterdrückende Oxidation des gesamten Pu(III) auf, ausgehend von den Stufen 10 - 13, in denen die maximale Säurekonzentration vorlag. Die Versuchsdauer war allgemein 8 - 12 Stunden, ausreichend um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dauerversuche von 24 Stunden gaben Aussagen über die Stabilität des Systems über längere Zeit.

7.3.1 Versuchsauswertung

In den Versuchen wurde der Einfluß der Säurekonzentration, des U(IV)Überschusses, der Zugabestellen, der Flußverhältnisse und der Aufenthaltzeit untersucht. Die Konzentrationsprofile der einzelnen Versuche sind in den Abbildungen 43 - 52 dargestellt. In den Tabellen 11 und 12 sind die Ausgangskonzentrationen und Flüsse der einzelnen Lösungen, die gegenüber der stöchiometrisch notwendigen U(IV)Menge verwendete tatsächliche Menge, die maximale HNO_3 -Konzentration der wässrigen Phase und die HNO_3 -Konzentration im Pu-Produkt 1BP einiger Versuche aufgeführt. Ferner sind der Plutoniumverlust im organischen Uranstrom (1BU) und der Urananteil im Plutoniumprodukt (1BP) angegeben. Bezüglich der maximalen Säurekonzentration in den wässrigen Lösungen können die Werte in drei Gruppen zusammengefaßt werden:

- | | | | |
|-----|---|------------------------|--|
| 2,5 | - | 3 M HNO_3 ; | 0.3 - 40 % des Pu im
BU-Strom (Versuch 1 - 3) |
| 2 | - | 2,5 M HNO_3 ; | 0.13 - 0.24 % im BU-Strom
(Versuch 4 - 7) |
| 1 | - | 1,7 M HNO_3 ; | 0.15 - 0.04 % im BU-Strom
(Versuch 8 - 11) |

Der Einfluß des U(IV)-Überschusses ist aus den Versuchen 8 - 14 zu entnehmen.

Wie die Versuche zeigen, ist eine Salpetersäurekonzentration größer als 2 M im 1 BS-Teil des Extraktors nicht zu empfehlen, da Reoxidation des Pu(III) und Rezyklieren des Plutoniums stattfand. Am günstigsten waren maximale Säurekonzentrationen zwischen 1.35 und 1.7 M, bei denen es nur manchmal zu einer geringfügigen Pu-Rezirkulation (in Stufen mit ungenügender U(IV)-Konzentration) kam. Unzureichende U(IV)-Konzentrationen traten bei den Versuchen 12 bis 14 auf, in denen die 3- bis 5-fache stöchiometrische U(IV)-Menge eingesetzt wurde. Der Anteil des Plutoniums im organischen Uranstrom war bei der 3.1 fachen U(IV)-Menge (Versuch 12) 1.37 % der Gesamtmenge des Plutoniums, gegenüber einem Anteil von 0.15 bis 0.11 % Pu mit 8 bis 9facher U(IV)Menge (Versuch 9 und 10). Bei der 10fachen U(IV)Menge und 1.7 M HNO_3 maximal in 1 BS bzw. 1.4 M in 1 BP (Versuch 11) verblieben nur noch 0.04 % des Plutoniums im organischen Uranstrom 1 BU. Eine Verminderung des U(IV)-Überschusses auf etwa das 4- bis 5-fache der stöchiometrischen Menge brachte selbst bei Herabsetzung der HNO_3 -Konzentration auf maximal 1 M keine befriedigende Ergebnisse, da 0.4 bzw. 0.6 % des Pu im 1 BU-Strom verloren gingen (Versuch 13 und 14).

Die Aufteilung des Uran(IV) in zwei Zufuhrströme 1 BX und 1 BXS, wobei 1 BXS 0.01 - 0.02 M U(IV) enthielt ist günstig, aber nicht entscheidend. Auch mit einem einzigen Uran(IV)-Strom 1BX konnten die notwendigen Uran(IV)-Konzentrationen erreicht werden.

Die Verringerung der Aufenthaltszeiten im Misch-Absetzer um das 1.5fache (Versuch 7) brachte keine meßbaren Effekte, gegenüber dem Versuch 6, der unter sonst ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurde.

Betrachtet man die Konzentrationsprofile der Uran-Extraktion und den Urangehalt der Plutonium-Produktlösungen 1BP, so ist, wie nicht anders zu erwarten war, eine geringe Säurekonzentration für die Uran-Extraktion ungünstig. Bei maximal 1 M HNO_3 in 1 BS (Versuch 13 und 14) lag der Urangehalt des Plutoniumproduktes bei 3.5 bis 40 %, trotz des kleinen U(IV)Überschusses von 3.3 bis 3.9 der stöchiometrisch notwendigen Menge. Bei maximal 1.5 M HNO_3 im 1 BS-Extraktor war bei 3.1 fachem Überschuß an U(IV) (Versuch 12) 0.06 %, bei 8 bis 9fachem Überschuß (Versuch 9 und 10) 5.7 bis 30 % Uran im Plutoniumprodukt. Bei 1.7 M HNO_3 und 10.4 fachem U(IV) betrug der Urangehalt noch immer 1 % entsprechend einem DF_U 10^3 (Versuch 11). Plutoniumprodukte mit geringem Urangehalt von 0.05 - 0.06 % wurden bei den vorgegebenen Flüssen mit Säurekonzentrationen über 2 M erhalten (Versuch 4, 6, 7).

Für die Plutoniumausbeute im 1 BP und die Plutoniumdekontamination des Urangehaltes (1BU) ist es somit günstig, bei hohem U(IV)-Überschuß und kleiner HNO_3 -Konzentration zu arbeiten, während für die Urandekontamination des Plutoniumproduktes (1BP) das Umgekehrte vorteilhaft ist; man wird

aber in der 1B-Batterie nicht so sehr die Uranfreiheit des Plutoniums anstreben, besonders dann nicht, wenn dieses Plutonium erneut für Pu-U-Brennstoffe wieder verwendet wird. Man wird eher Bedingungen wählen, bei denen eine möglichst große Plutoniumausbeute und ein Plutonium-freies Uranprodukt, das leichter zu handhaben ist, erzielt wird. Zudem kann bei der Ionenaustausch-Endreinigung des Plutoniums leicht eine weitere Reinigung von Uran erfolgen.

Es sind demnach eine maximale Säurekonzentration im 1 BS-Extraktor von ca. 1.5 M HNO_3 , die etwa 8-fache der stöchiometrisch notwendigen Uran(IV)Menge und nicht zu lange Aufenthaltszeiten im 1 BS als optimal anzusehen. Im 1 BX-Extraktor-Teil ist eine geringe Säurekonzentration, eine genügende U(IV)-Konzentration (Größenordnung einige g/l in allen Stufen), ein nicht zu kleiner Fluß der wässrigen Phase, genügende Kontaktzeiten und möglichst viele Stufen zu empfehlen. Änderungen der Flußverhältnisse bzw. der Zahl der Extraktionsstufen können Verbesserungen bezüglich der Dekontamination des Plutoniums von Uran und eventuell auch des Uranproduktes von Plutonium bringen.

7.4 Gegenstromexperimente mit Eisen(II)

Zum Vergleich wurden zwei Versuche für die Trennung des Plutoniums von Uran mit Eisen(II)-sulfamat durchgeführt. Eisen(II) wurde in der 8.1fachen stöchiometrischen Menge verwendet, die Salpetersäurekonzentrationen der wässrigen Lösungen und die Flußverhältnisse waren ähnlich wie bei den Uran(IV)-Versuchen. Die Konzentrationsprofile des Plutoniums und Urans sind in Abb. 53 aufgezeichnet. Die Reduktion mit Eisen(II)-sulfamat ist insofern unproblematisch, als nur eine geringe Reoxidation des Plutonium(III) zu beobachten und ein Dekontaminationsfaktor für Plutonium im Uranstrom von $D_{Pu} = 5 \cdot 10^3$ ohne Schwierigkeiten zu erreichen ist. Die wässrige Plutonium-Produktlösung enthält jedoch etwa $0.7 \text{ M Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ bzw. dessen Oxidationsprodukte, Fe(III) und Sulfationen. Im Verhältnis zu der 0.1 M Plutoniumkonzentration ist das eine sehr große, unerwünschte Menge an Fremdsalzen im Produkt.

Neuestens hat Horner (45) durch Reduktion mit Eisen(II)nitrat die Sulfationen ausschalten können. Auch in diesem Falle bringt der notwendige Eisenüberschuß eine größere Menge an Fremdsalzen in die Lösungen.

Herrn Prof. F. Baumgärtner danken wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt außerdem Herrn P. Schwab für die Mitarbeit bei den Experimenten und der analytischen Gruppe des Institutes für Heiße Chemie für die Durchführung der Analysen.

Literatur:

1. F. Baumgärtner: Reprocessing Problems Associated with the Increasing Burn-up of Future Fuels. KFK-884 (1968).
2. E.L. Nicholson: Preliminary Investigation of Processing Fast Reactor Fuel in an Existing Plant, ORNL-TM-1874 (1967).
3. H. Grümm, D. Gupta, W. Häfele et al.: Kernbrennstoffbedarf und Kosten verschiedener Reaktortypen in Deutschland, Bericht KFK-366 (1965) und KFK 466 (1966).
4. K. Gast, E.G. Schlechtendahl: Schneller Natriumgekühlter Reaktor Na₂, Bericht KFK-660 (1967).
5. D. Gupta, P. Zühlke: Effect of Cooling Time of Irradiated Fuels on Different Aspects of Fast-Breeder Fuel Reprocessing Costs, in "Economics of Nuclear Fuels", IAEA, Wien 1968.
6. H. Zimmermann: Strahlendosis des wiederaufgearbeiteten Na-1-Brüterbrennstoffes, KFK-603 (1967).
7. H. Tebbert, W. Schuler und P. Zühlke: "Die deutsche Wiederaufarbeitungsanlage WAK", in Atomwirtschaft 12, S. 194 (1967).
8. W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel, H. Schmieder, E. Kuhn: Verteilungsdaten für Pu(IV) und U(VI) und deren rechnerische Ermittlung im System Metallnitrat Salpetersäure und Tributylphosphat, KFK-671 (1967).

9. G. Baumgärtel, W. Ochsenfeld, H. Schmieder: Die Verteilung von Metallnitratem im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodekan}$, KFK-680 (1967).
10. W.R. Burton, A.L. Mills: Computer Calculation of Flow-sheets for Reprocessing Nuclear Fuels, Nuclear Engineering 7 (1963) p. 248.
11. S.H. Jury, M.E. Whatley: Equilibrium Calculation in the System: Uranyl Nitrate, Nitric Acid, Water, TBP, and Kerosene Diluent Using the ORACLE Digital Computer, Report CF-59-8-122 (1959).
12. W. Ochsenfeld, S. Krawczynki: Mixer-Settler für Extraktionsversuche, KFK-170 (1963).
13. D. Ertel, W. Wettstein:
"Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Uran und Plutonium in Kernbrennstofflösungen". KFK 747, EUR 3728d.
14. E. Schwind, unveröffentlicht
15. W. Ochsenfeld, H. Schmieder:
"Spektralphotometrische Bestimmung der Wertigkeiten des Plutoniums in salpetersauren Lösungen" KFK 610 (1967).
16. D. Thiele und W. Bähr, KFK-503 (1966).
17. H. Schmieder, E. Kuhn:
"Bestimmung der freien Säure in Plutonium-, Uran- und Thoriumlösungen", Talanta, 16, S. 691 (1969).
18. Analytical Method for the Determination of Dibutylphosphoric Acid in Tributylphosphate Kerosene Mixtures (Infrared Spectrometry). PG Report 402.

19. A. Brunstad: "Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid". Ind.Eng.Chem. 51, No. 1 (1959), S. 38.
20. D.W. Ockenden, G.A. Welch:
"Colloidal Quadrivalent Plutonium".
J.Chem.Soc., (1956), S. 3358.
21. A. Lindenbaum, W. Westfall:
"Colloidal Properties of Plutonium in Dilute Aqueous Solution". Intern. J. of Appl. Radiation and Isotopes, 16, (1965), S. 545.
22. V.I. Grebenshchikova, Yu. P. Davyelov;
"A Study of the State of Pu(IV) in Dilute Solutions of Nitric Acid", Radiokhimiya, III. No. 2: 155 - 164, 1961.
23. M.R. Cowan, J.K. Floreman:
"The Separation of the Tri-, Tetra- and Hexa-Valent States of Plutonium by Paper Chromatography" Chem. and Industry, Dec. 25, 1954, S. 1583.
24. R.M. Fink, K.F. Fink:
"The possible Use of Paper Chromatography and Radioactive Reagents in Ultramicro Inorganic Analysis with special Reference to Uranium and Plutonium."
UCLA-30, (1949).
25. M. Lesigang-Buchtela, K. Buchtela:
"Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. Über eine selektive Abtrennung des Urans".
Mikrochim.Acta, 1967/3, S. 570.

26. L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder:
"Der Einfluß der Radiolyse von Tributylphosphat auf die Plutoniumausbeute im Purexprozeß bei hohem Plutoniumgehalt". KFK 691, EUR 3712 d (1968).
27. W. Ochsenfeld, H. Schmieder: Deutsche Patentanmeldung G 52 645 IVa/12 n (1968).
28. H.A.C. McKay, R.J.W. Streeton und A.G. Wain:
Mixer-Settler Runs to Study Uranium(IV) as a Reductant in Uranium/Plutonium Separation, AERE-R 4381, 1963.
29. T.W. Newton: The Kinetics of the Reaction between Pu(IV) and U(IV). J.Phys.Chem. 63, 1493 (1959).
30. W. Baxter und A. Naylor:
"Solvent Extraction Chemistry of Metals" S. 117 (Vrlg. Macmillan, London, (1965)).
31. P. Biddle, H.A.C. McKay und J.H. Miles:
"Solvent Extraction Chemistry of Metals" S. 133 (Vrlg. Macmillan. London, 1965).
32. X.L.R. Talmont:
"Solvent Extraction Chemistry of Metals" S. 103. (Vrlg. Macmillan, London, (1965)).
33. E.K. Dukes: Kinetics and Mechanism for the Oxidation of Trivalent Plutonium by Nitrous Acid. J.Amer.Chem. Soc. 82, 9 (1960).
34. E. Abel: Zur Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans. Monatshefte für Chemie, 80, 379 (1949).

35. E.N. Jenkins: The Effect of Dissolved Air on the Reduction of Tracer Level Plutonium(IV) by Uranium(IV), *J.Inorg.Nucl.Chem.* 13, 323 (1960).
36. E. Lopez-Menchero, L. Salomon und S. Ilardi: Etude du nitrate uraneux comme reducteur du plutonium. III-Stabilité de l'U(IV)-en Solutions: ETR-181 (1966).
37. C.S. Schlea, M.R. Caverly, H.E. Henry und W.J. Jenkins: Uranium(IV)Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium(IV) in the Purex Process. DP-808 (1963).
38. E. Lopez-Menchero, L. Salomon, G. Bardone u. J. Lopez de Manterola: Etude de nitrate uraneux comme reducteur du plutonium. IV-Reduction du Pu en solution par l'U(IV). ETR-184 (1966).
39. E. Schwind: Privatmitteilung.
40. H.A.C. McKay u. R.J.W. Streeton: Extraction of Uranium(IV) Nitrate by Tri-n-butyl Phosphate and by Dibutyl Carbitol. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27p. 882 (1965).
41. A.L. Slade: Oxidation of Uranium(IV) by Oxygen and Nitrous Acid, DP-554 (1961).
42. R.J.W. Streeton, E.N. Jenkins: The Preparation, Stabilisation and Analysis of Uranium(IV)Nitrate Solutions. AERE-R 3938 (1962).
43. E.N. Jenkins, R.J.W. Streeton: The Use of Uranium(IV) as a Reagent in the Aqueous Processing of Irradiated Uranium, AERE-R 3158 (1959).

44. E. Lopez-Menchero, L. Salomon und S. Ilarrdi:
Etude de nitrate uraneux comme reducteur du plutonium.
V-Essais en melangeurs-decanteurs d'un diagramme
chimique de partition U-Pu avec l'U(IV) comme reducteur
ETR-185 (1966).
45. D.E. Horner: The Use of Ferrous Nitrate as a Plutonium
Reductant for Partitioning Plutonium and Uranium in
Purex Processes, ORNL-4383 (1969).
46. W.M. Latimer: Oxidation Potentials, Prentice-Hall,
Inc. (1959).
47. J. Halpern, J.G. Smith:
Kinetics of the Oxidation of Uranium(IV) by Molecular
Oxygen in Aqueous Perchloric Acid Solution. Canad.J.of
Chem., 34, 1419 (1956).
48. N.R. Geary: "Collected Partition Data for TBP"
UKAEA-Risley Rep.-8142 (1959).

Tab. 1 Brennstoffdaten nach Abbrand im Na-1 Brutreaktor (3)

Zone im Reaktor	Im Reaktor		jährlich aufzu-		mittl. Abbrand	nach Abbrand	
	Gewicht	Standzeit	arbeiten			Spaltprod.	Pu
	t	d	t	%	MWd/t	%	%
Core	15	604	9.1	25.8	80 000	8	18
Axial-Brutmantel	13	604	7.8	22.4	3 400	0.3	3.0
Radial-Brutmantel	60	1208	18.1	51.8	1 200	0.1	1.3
Mischung zur ge- meinsamen Aufar- beitung			35	100	22 800	2.2	6.0

Tab. 2 Brennstoffdaten und Abbrand im Na-2 Brutreaktor (4)

Zone im Reaktor	Im Reaktor		gleichzeitig zur		mittlerer Abbrand	nach Abbrand	
	Gew.	Stand zeit	Aufarbeitung			Spaltprod. Pu	
	t	d ^{x)}	t	%	MWd/t	%	%
Core	4.1	350	4.1	35.0	56.000	5.6	24.8
Axial-Brutmantel	3.8	350	3.8	32.5	1.500	0.15	1.3
Radial-Brutmantel, 3 innere Ringe	11.4	1050	3.8	32.5	3.300	0.33	2.6
Mischung zur gemeinsamen Aufarbeitung			11.7	100	21.150	2.1	9.9

x) Volllasttage

Tab. 3 Koextraktion von Plutonium und Uran im 1. Zyklus (HA)

Flußverhältnis HAF : HAS : HAX	Speiselsg. (HAF)		Sättigung des 20 Vol.% TBP		Rückwäsche im HASR		Verlust im HAW		Abb. Nr.
	Pu g/l	U g/l	Speise- punkt	HAF	% Pu	% U	% Pu	% U	
a) Speiselösung (HAF) : 3 M HNO ₃ Wäsche (HAS) : 3 M HNO ₃									
1. 1 : 0.6 : 3.2	23	196	97.5	79	78	24	0.1	0.04	14
2. 1 : 0.61 : 3.7	21.7	213	78.5	74	28	14	0.07	<0.01	15
3. 1 : 0.67 : 4.0	24.5	223	70	66	19	10	0.04	<0.01	10,11
4. ⁺ 1 : 0.55 : 3.8	25.4	204	81.5	70	54	25	<0.01	<0.01	16

⁺ Extraktionsmittel bestrahlt auf 1.2 Wh/l

Tab. 4 Koextraktion von Plutonium und Uran im 1. Zyklus (HA)

Flußverhältnis HAF : HAS : HAX	Speiselsg. (HAF)		20 Vol.% TBP Sättigung %		Rückwäsche im HASR		Verlust im HAW		Abb. Nr.	
	Pu g/l	U g/l	Speise- punkt	HAP	% Pu	% U	% Pu	% U		
b) Speiselösung (HAF) : 3 M HNO ₃ Wäsche (HAS) 2 M HNO ₃										
5.	1.0 : 0.63 : 4.0	23.2	196.6	78.5	61.5	88	33	< 0.03	0.01	17
6.	1.0 : 0.62 : 4.7	22.2	221	61	59.5	10	7	0.08	0.02	
7.	1.0 : 0.63 : 4.3	25.2	203	67	62	28	13	0.2	0.01	18
8.	1.0 : 0.63 : 4.3	25.6	202	71	58.6	41	27	0.15	0.01	19
c) Speiselsg. (HAF) 2 M HNO ₃ Wäsche (HAS) 3,3 M HNO ₃										
9.	1 : 0.63 : 4.0	25.6	225	86.8	64	62.3	32.2	0.2	0.01	20

Tab. 5 Koextraktion von Plutonium und Uran aus "verdünnter" Speiselösung (1 A)

	Flußverhältnis 1AF : 1AS : 1AX	1 AF		Extraktm. % Sättigung		1 ASR Rückwäsche		1 AW		Abb. Nr.
		Pu g/l	U g/l	Feedp.	1AP	% Pu	% U	% Pu	% U	
10	1.0 : 0.57 : 1.14	5.0	55.1	76	61	104	27.5	1.8	0.15	23
11	1.0 : 0.73 : 1.45	5.45	63.5	68	57	58	24	0.25	0.03	24
12	1.0 : 0.6 : 1.1	5.9	48.3	58	55.5	45	16.5	0.22	0.03	25
13	1.0 : 0.56 : 1.33	5.4	54.5	54	50	20	7.5	0.17	0.03	
14	1.0 : 6.67 : 1.6	5.45	59.9	50	46.5	18	7.4	<0.1	0.03	26

Tab. 6 Gemeinsame Rückextraktion von Plutonium und Uran (HC)

	Flußverhältnis HAP : HCX : HCIX	HAP		U(IV)	HCW		Extraktm.	Abb. Nr.
		Pu g/l	U g/l	Pu	Pu mg/l	% Pu		
15	1.0 : 1.195 : 0.08	5.75	58.1	-	22	0.3	unbestr.	30
16	1.0 : 0.83 : 0.15	6.3	54.0	0.25	0.2	0.0035	bestr.1,2 Wh/l(275 mg DBP/l)	33
17	1.0 : 0.87 : 0.125	6.3	53.5	0.25	0.3	0.005	"	34

Tab. 7 Plutonium-Rückhaltung in 1 Wh/l
bestrahltem 20 % TBP-Dodekan

Organische Lösung von Rückextraktion		Nach 5 x Wäsche mit 0.1 M HNO ₃ verbleiben im TBP	
U g/l	Pu g/l	Pu mg/l	% des Pu
0	6	115	2
50	6	64	1
58	0.5	2	0.4

Tab. 9

Standard-Redoxpotentiale
bei 25°C in bezug auf die
Standard-Wasserstoffelektrode

			E° (Volt)
Pu^{3+}	\longrightarrow	Pu^{4+}	+ 1 e ⁻ + 0.97
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{PuO}_2^+ + 4 \text{H}^+$	+ 1 e ⁻ + 1.15
$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{PuO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+$	+ 2 e ⁻ + 1.04
<hr/>			
$\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+$	+ 2 e ⁻ + 0.33
Fe^{2+}	\longrightarrow	Fe^{3+}	+ 1 e ⁻ + 0.77
N_2H_5^+	\longrightarrow	$\text{N}_2 + 5 \text{H}^+$	+ 4 e ⁻ - 0.23
<hr/>			
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+$	+ 2 e ⁻ + 0.94
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+ 1 e ⁻ + 1.00
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+$	+ 3 e ⁻ + 0.96
$2\text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	+ 4 e ⁻ + 1.229

Tab. 10 Oxidation von Pu(III) in 20 % TBP n-Dodekan

M HNO_3	M Pu(III)	Zeit zur 100 % Oxidation (min)
0.1	0.002	14
0.27	0.012	4 - 6
0.43	0.022	< 2

Tab. 11

Plutonium-Uran-Trennung

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Abb. Nr.					43	44	45
<u>1 BF</u> : 20 % TBP Alkan							
Pu g/l	3.1	4.1	4.1	5.2	7.15	6.1	6.8
U g/l	46.6	48.3	36.0	42.8	46.2	44.2	49.7
M HNO ₃ ml/h	0.17	0.19	0.2	0.17	0.2	0.2	0.2
	220	240	180	220	240	240	360
<u>1 BSX</u> ml/h 20 % TBP/Alkan	90	91	110	90	100	100	150
<u>1 BX</u> U(IV) g/l	111.5	111.5	82.0	147	152.7	152.7	152.7
U(VI) g/l	1.2	1.2	-	0.8	11.5	11.5	11.5
M HNO ₃	2.6	2.6	2.2	2.0	3.7	3.7	3.7
M N ₂ H ₅ NO ₃ ml/h	0.1	0.1	0.2	0.1	0.18	0.18	0.18
	21	30	50	30	30	30	45
<u>1 BXS</u> U(IV) g/l	-	-	-	-	2.95	2.95	2.95
M HNO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
M N ₂ H ₅ NO ₃ ml/h	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	35	41	40	55	60	60	90
2U(IV)/Pu(IV)	6.9	6.8	11	7.7	5.5	6.5	5.9
M HNO ₃ maximal	3	2.5	2.8	2.4	2.2	2.2	2.0
" " 1 BP	1.9	2.0	2.25	2.0	1.9	1.9	1.8
<u>1 BU</u> U g/l	44.1	46	36.3	40.0	49.5	45.0	45.5
Pu mg/l	100	9	13	6	12	6	6
Verlust (% des gesamten Pu)	4.5	0.3	0.5	0.18	0.24	0.14	0.13
<u>1 BP</u> Pu g/l	6.5	14	8.8	17.0	18.0	17.5	19.8
U mg/l	20	30	30	10	60	10	10
% U in Pu-Prod.	0.31	0.22	0.37	0.06	0.33	0.06	0.05

Tab. 12 Plutonium-Uran-Trennung

Versuch Nr.	8	9	10	11	12	13	14
Abb. Nr.	46	47	48	49	50	51	52
1 BF: 20 % TBP Alkan							
Pu g/l	5.6	3.9	3.9	3.3	4.0	4.7	5.8
U g/l	52.0	45.0	45.0	36.7	34.6	48.2	51.5
M HNO ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ml/h	240	240	240	240	240	240	240
1 BSX ml/h 20 % TBP/Alkan	100	90	91	90	90	100	90
1 BX: U(IV)g/l	229	218	229	229	229	229	229
U(VI)g/l		6,8	7				
M HNO ₃	0.8	0.7	1.3	0.6	0.6	0.6	0.6
M N ₂ H ₅ NO ₃	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16
ml/h	20	16	17	17	6.5	10	15
1 BXS U(IV)g/l	3.0	5	5	-	-	3	-
M HNO ₃	0.14	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
M N ₂ H ₅ NO ₃	0.18	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ml/h	60	60	60	60	60	50	60
2 U(IV)/Pu(IV)	7.1	8.1	9.0	10.4	3.1	4.3	5.0
M HNO ₃ max.	1.35	1.5	1.5	1.7	1.5	1.0	1.0
" 1 BP	1.2	1.3	1.3	1.4	1.25	0.85	-
1 BU U g/l	43.1	45.7	44.8	39.0	32.5	41.0	44.1
Pu mg/l	6	5	3	1	40	13	27
Verlust %	0.15	0.15	0.11	0.04	1.37	0.39	0.64
1 BP U mg/l	33 000	700	5000	100	10	700	12 000
% U in Pu	68	5.7	30	1	0.06	3.5	40
Pu g/l	15.9	12.2	11.6	10.7	15.1	20.0	18.5

Fließschema der Aufarbeitung von Brüter-Brennelementen

Abb. 1

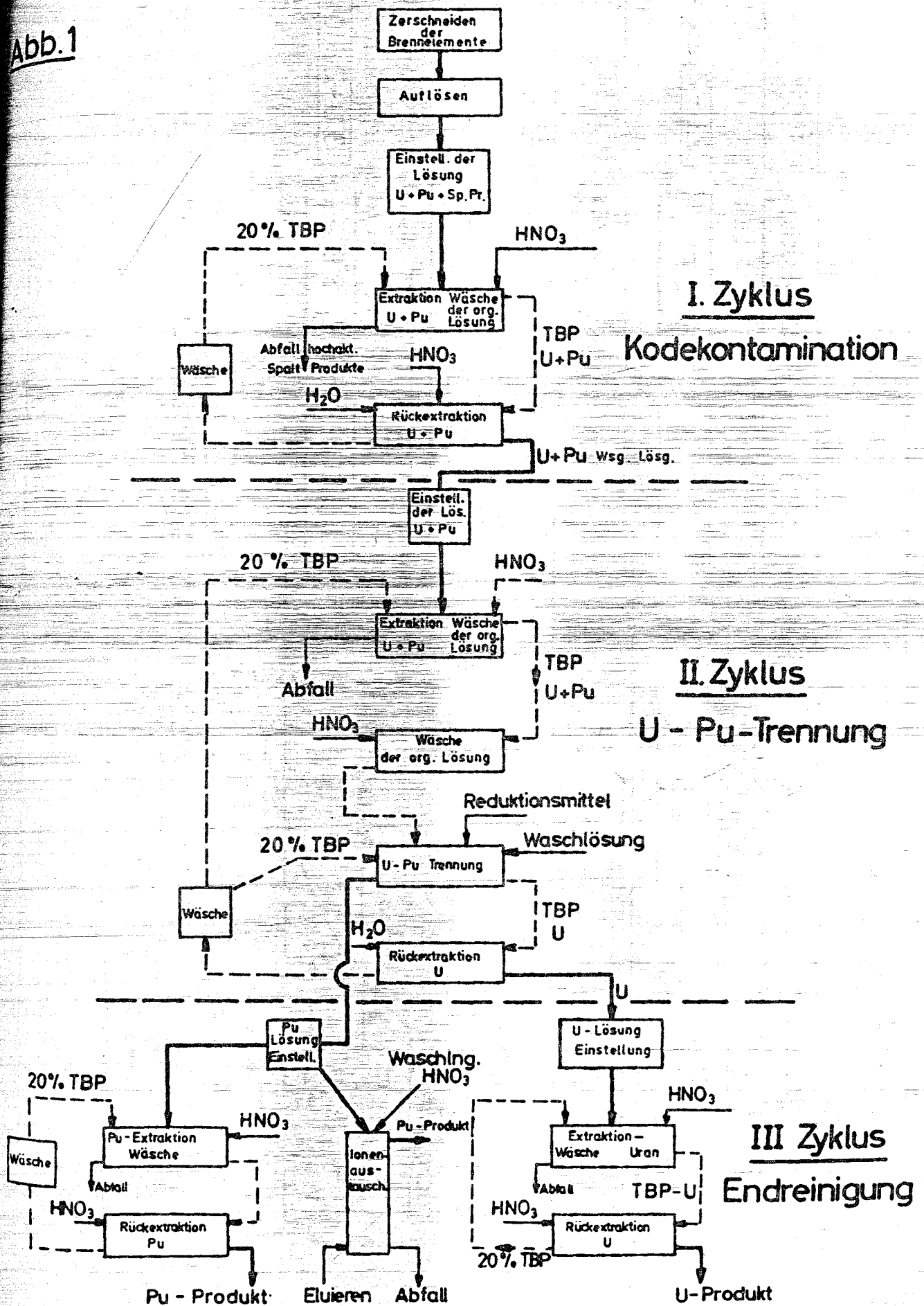


Abb. 3 Verteilung von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ bei einer Anfangskonzentration an HNO_3 von 3.10 M

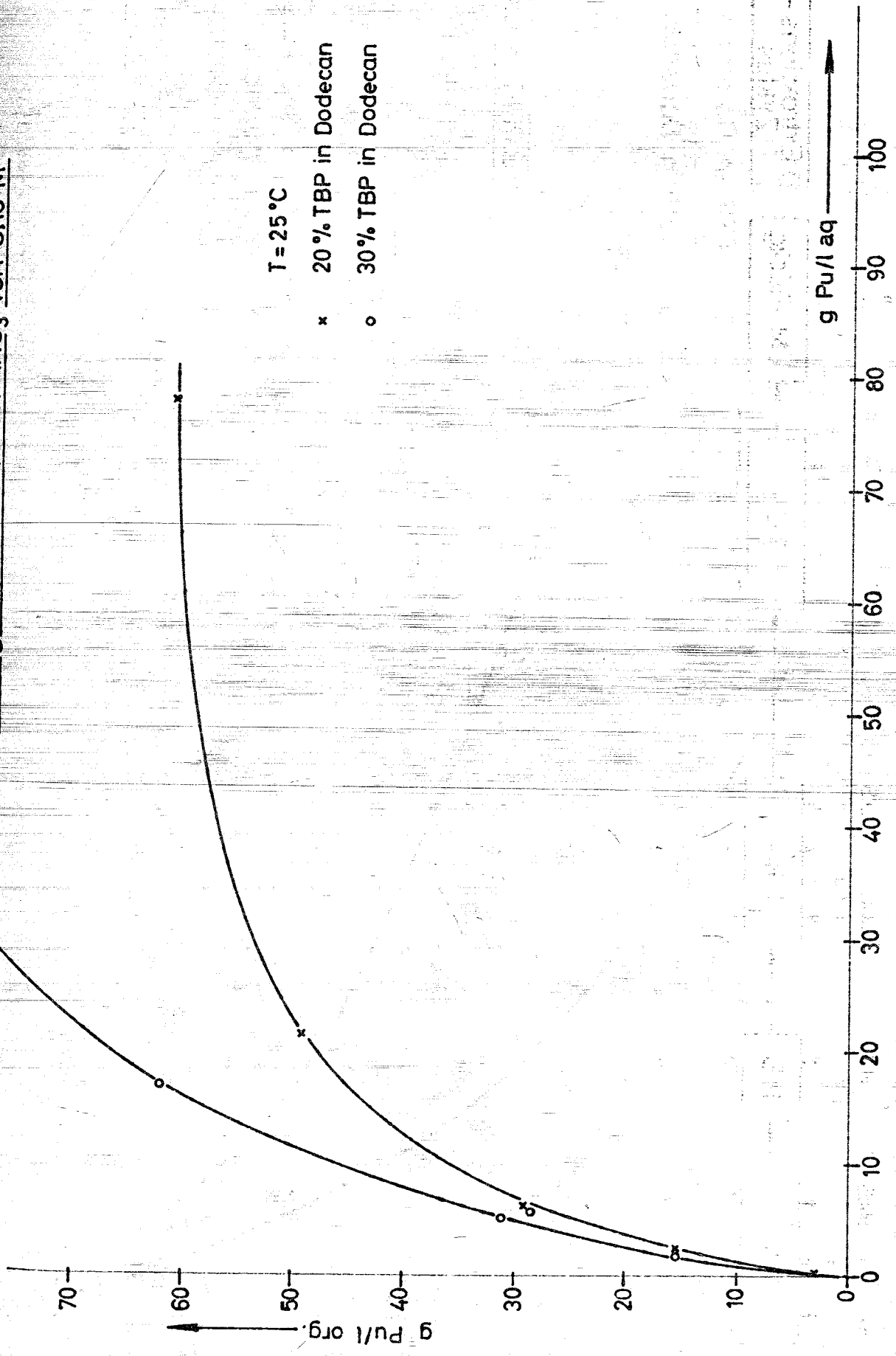


Abb: 4 Verteilung von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ bei einer Anfangskonzentration an HNO_3 von 1,53 M

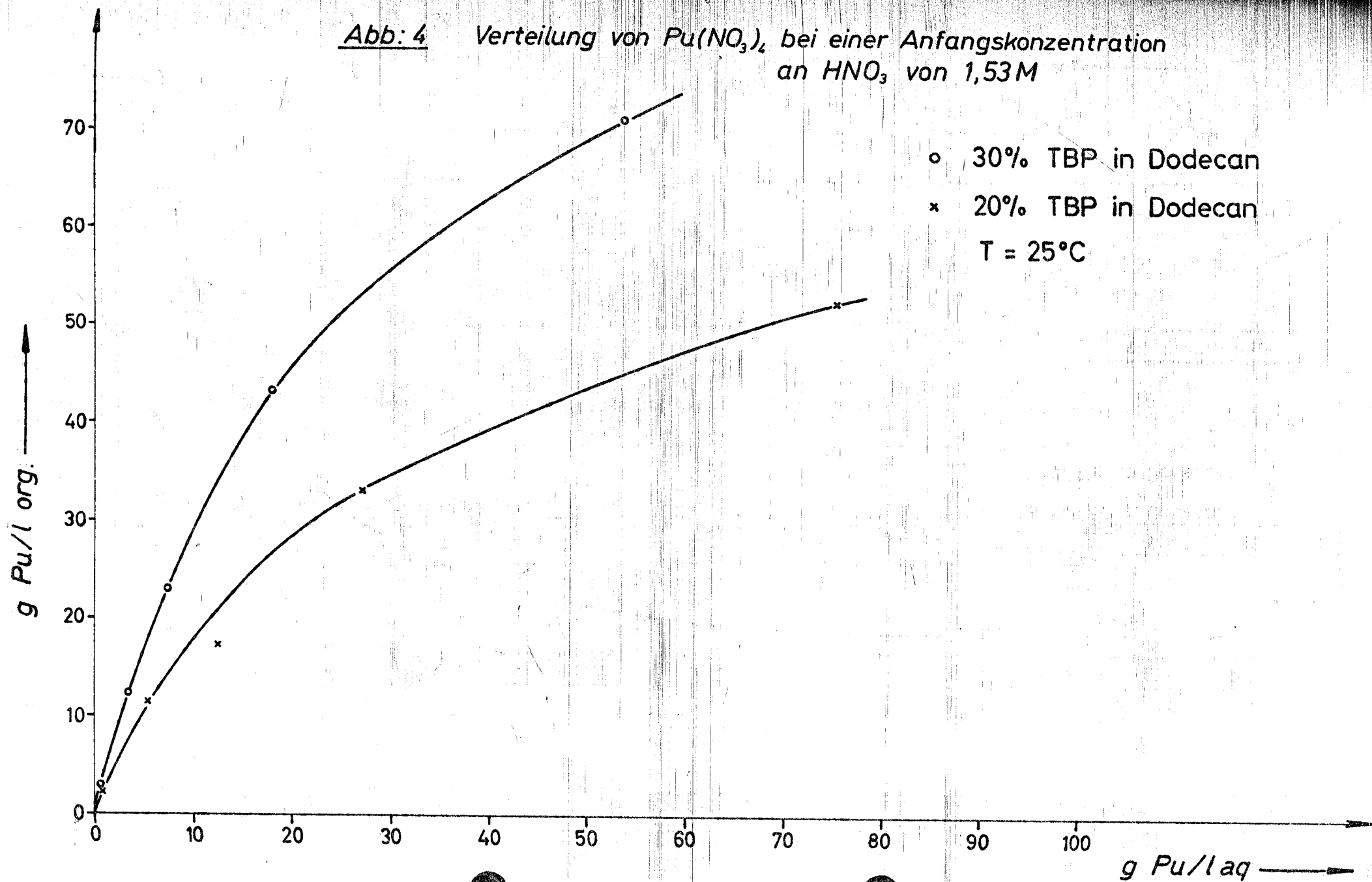
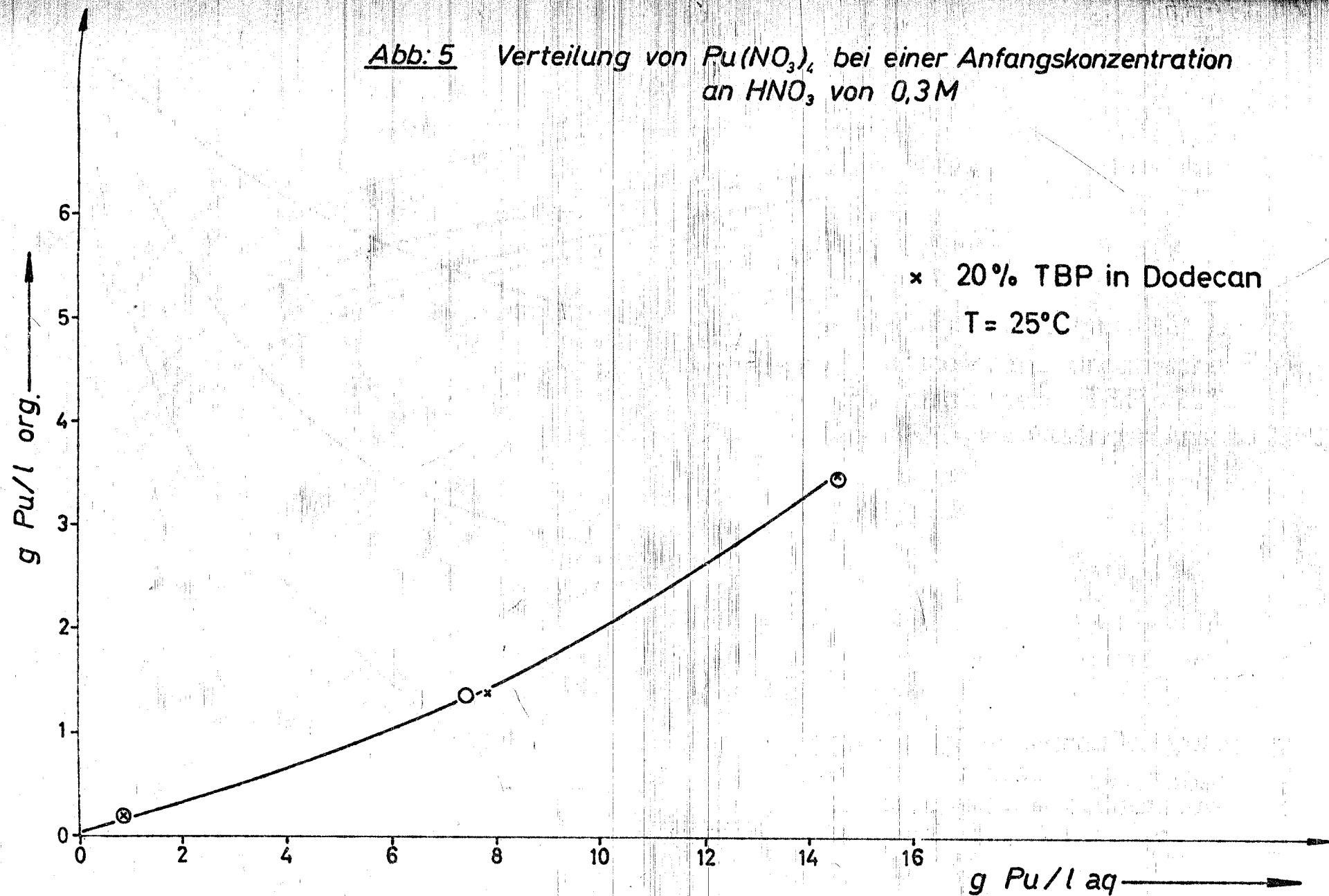


Abb: 5 Verteilung von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ bei einer Anfangskonzentration an HNO_3 von 0,3 M



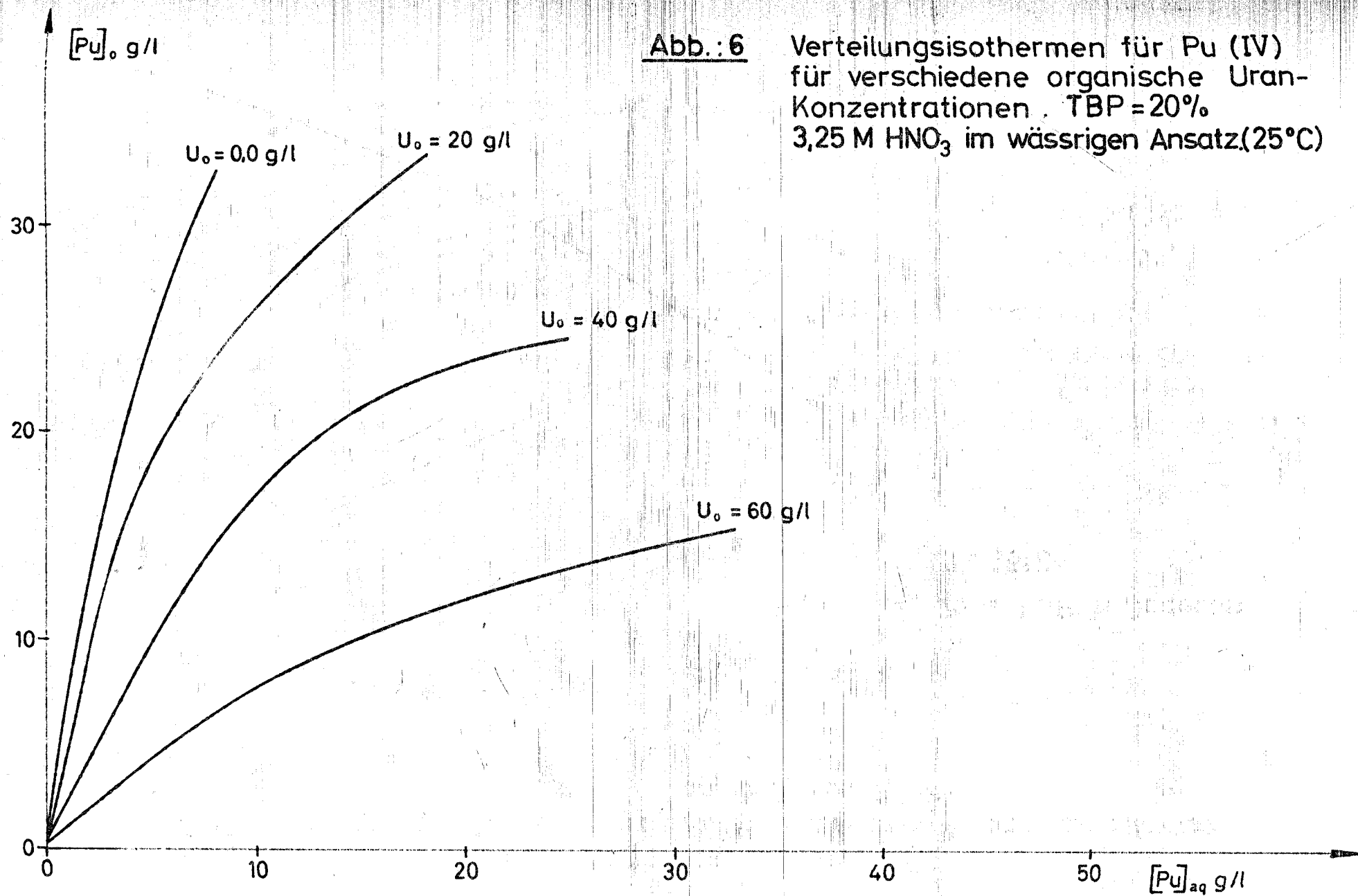


Abb.: 6

Verteilungsisothermen für Pu (IV)
 für verschiedene organische Uran-
 Konzentrationen. TBP = 20%
 3,25 M HNO₃ im wässrigen Ansatz (25°C)

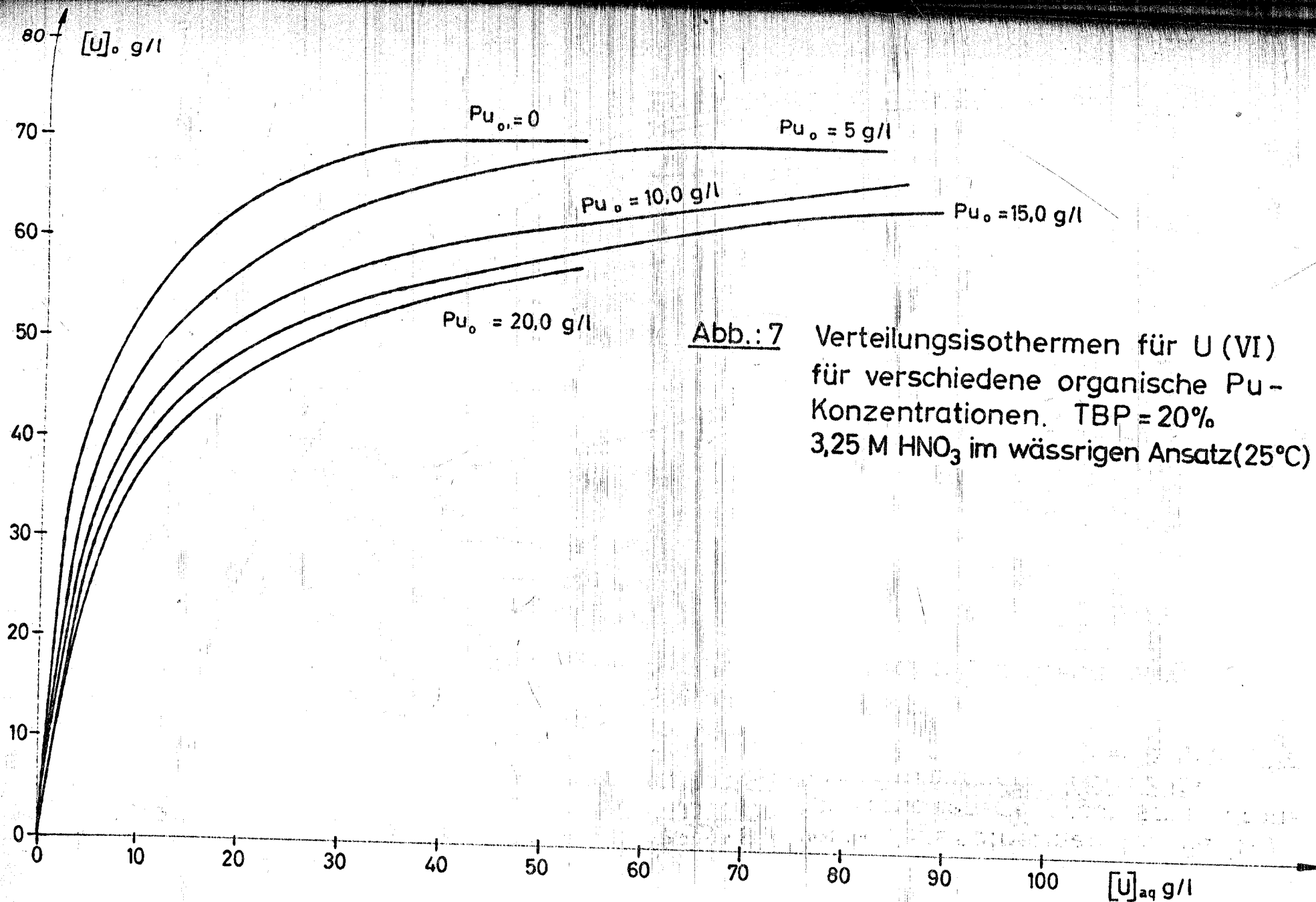


Abb.: 7 Verteilungsisothermen für U (VI) für verschiedene organische Pu-Konzentrationen. TBP = 20% 3,25 M HNO₃ im wässrigen Ansatz (25°C)

Abb.: 8 Verteilungskoeffizient von Plutonium-IV-nitrat in 20 Vol % n-TBP-Dodekan in Abhängigkeit von der Uranyl-nitratkonzentration in der Speiselösung

$V_o : V_a = 1:1, 25^\circ\text{C}$

Speiselösung: 3,2 M HNO_3

Parameter: $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Konzentration der Speiselösung

$\text{Pu } D_a^\circ$

5

4

3

2

1

- 2,4 g Pu/l
- 12 g Pu/l
- △— 78 g Pu/l

50

100

150

200

U g/l

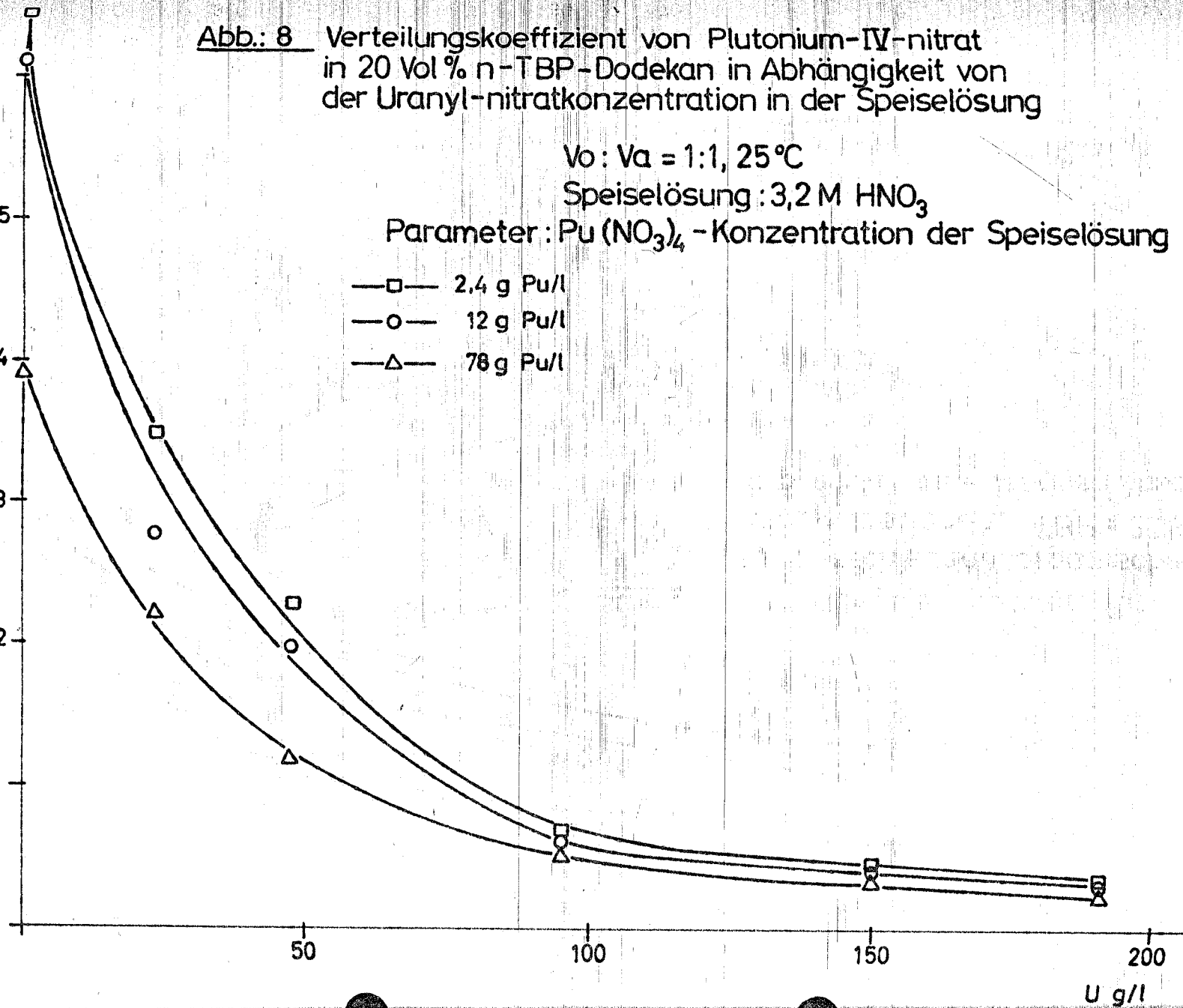


Abb.: 9 Verteilung Uran-Plutonium

Parameter: Anfangskonzentrationen an Uran U_F und Plutonium Pu_F im wsg. Ansatz

Anfangs- HNO_3 : 0,62 M $T = 25^\circ C$

TBP = 20% in Dodecan

$V_o : V_a = 1:1$

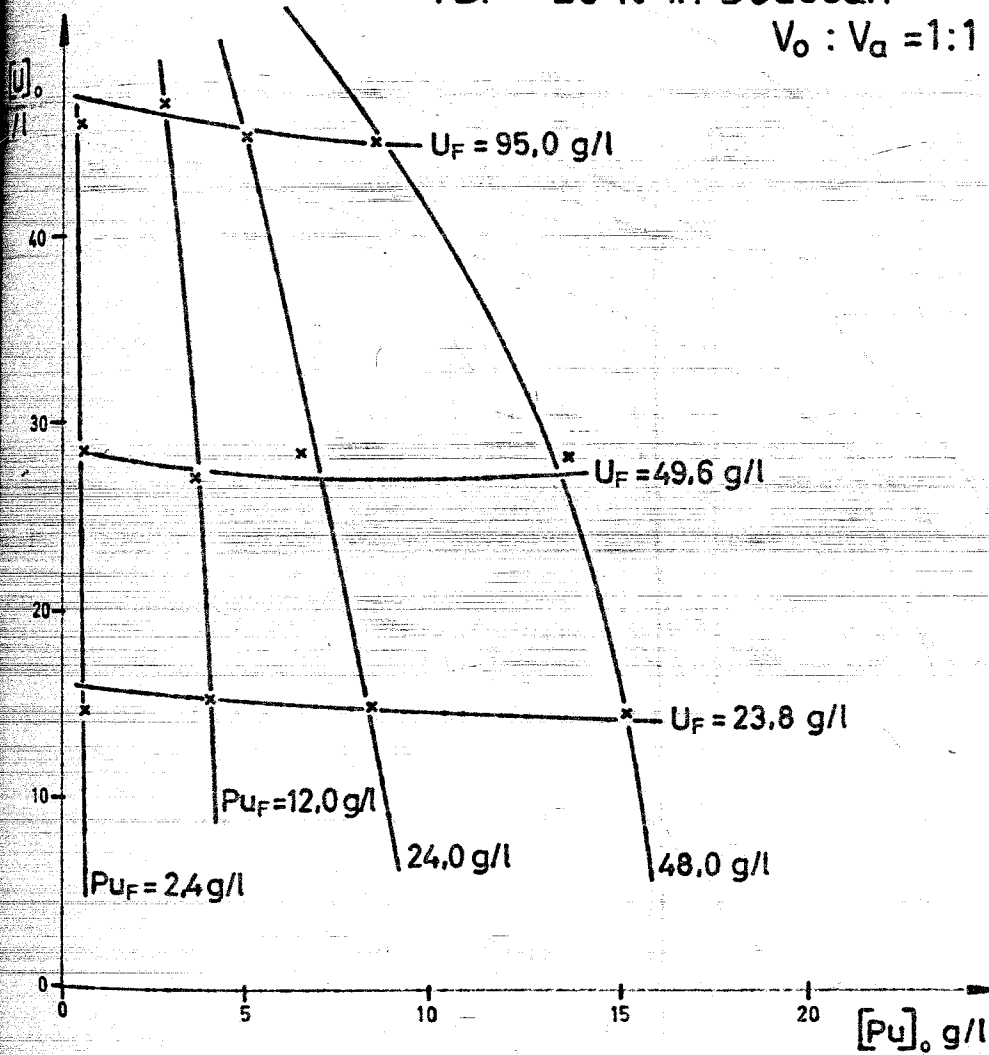


Abb. 10 Mc Cabe-Thiele Diagramm für Uran im HA-Extraktor.

Für Konstante 3 M HNO₃ Konz.

Versuch Nr. 3

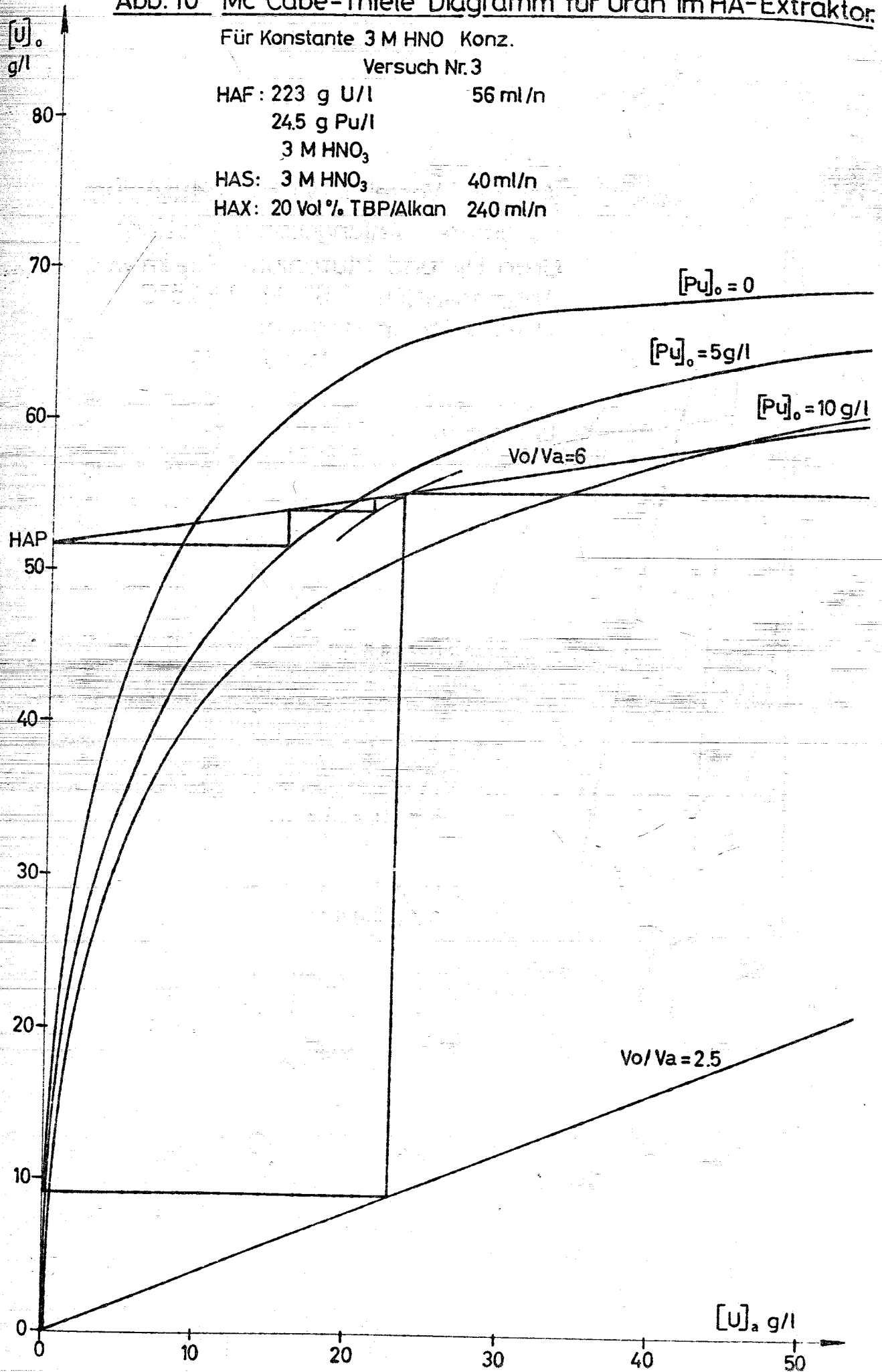
HAF: 223 g U/l 56 ml/n

24.5 g Pu/l

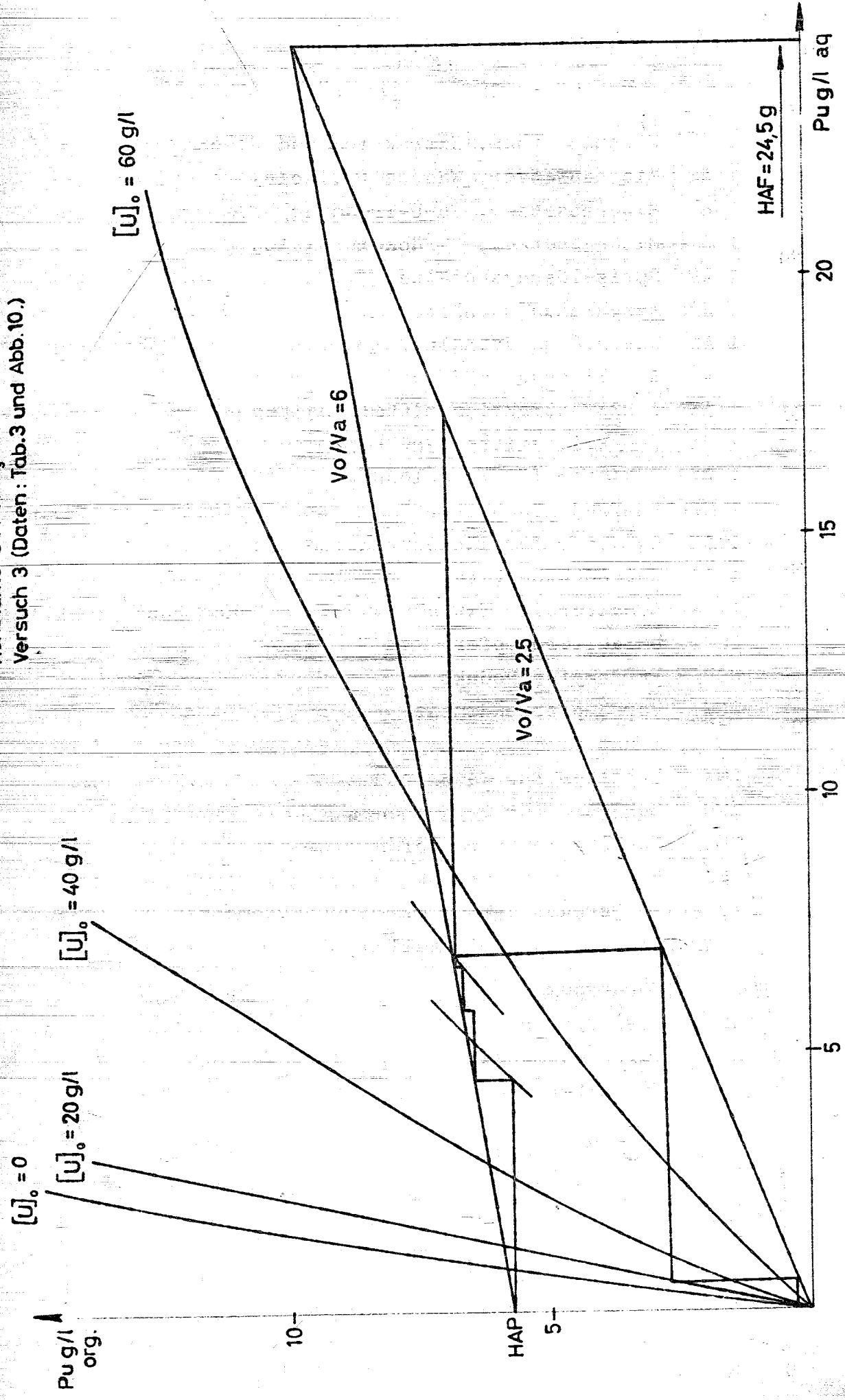
3 M HNO₃

HAS: 3 M HNO₃ 40 ml/n

HAX: 20 Vol % TBP/Alkan 240 ml/n



Konstante 3 M HNO₃ Konz.
Versuch 3 (Daten: Tab.3 und Abb.10.)



Positionsliste zum schematischen Fließbild, Abb. 12

- 1 A Mischabsetzer, Extraktion und Wäsche
- 1 AS Mischabsetzer, Wäsche (heizbar)
- 1 B Mischabsetzer, Pu-U-Trennung
- 1 C Mischabsetzer, U-Rückextraktion
- 1 AF Speiselösungsbehälter
- 1 AIS Waschlösungsbehälter
- 1 AS Waschlösungsbehälter
- 1 AW Abfallösungsbehälter
- 1 AX, 1 BSX Extraktionsmittelbehälter
- 1 BX Reduktionsmittelbehälter
- 1 BXS Behälter für Waschlösung
- 1 BP Pu-Produktbehälter
- 1 CX Behälter für Rückextraktionsmittel
- 1 CP U-Produktbehälter
- 1 CW Behälter für Extraktionsmittel nach Rückextraktion
- UC Umlaufverdampfer
- UCP Verdampferprodukt
- UCW Verdampferkondensat
- LW 1, 2 und 3. Extraktionsmittelwäscher
- LWW Behälter für Waschlösung
- LWP Behälter für gewaschenes Extraktionsmittel
- PUC Pu-Rotationsverdampfer
- PUCP Pu-Verdampferprodukt
- PUCW Pu-Verdampferkondensat
- 1 AFA Behälter zur Einstellung der Speiselösung
- P Förderpumpe
- DP Dosierpumpe
- SM Durchsatzmessung
- R Rotameter

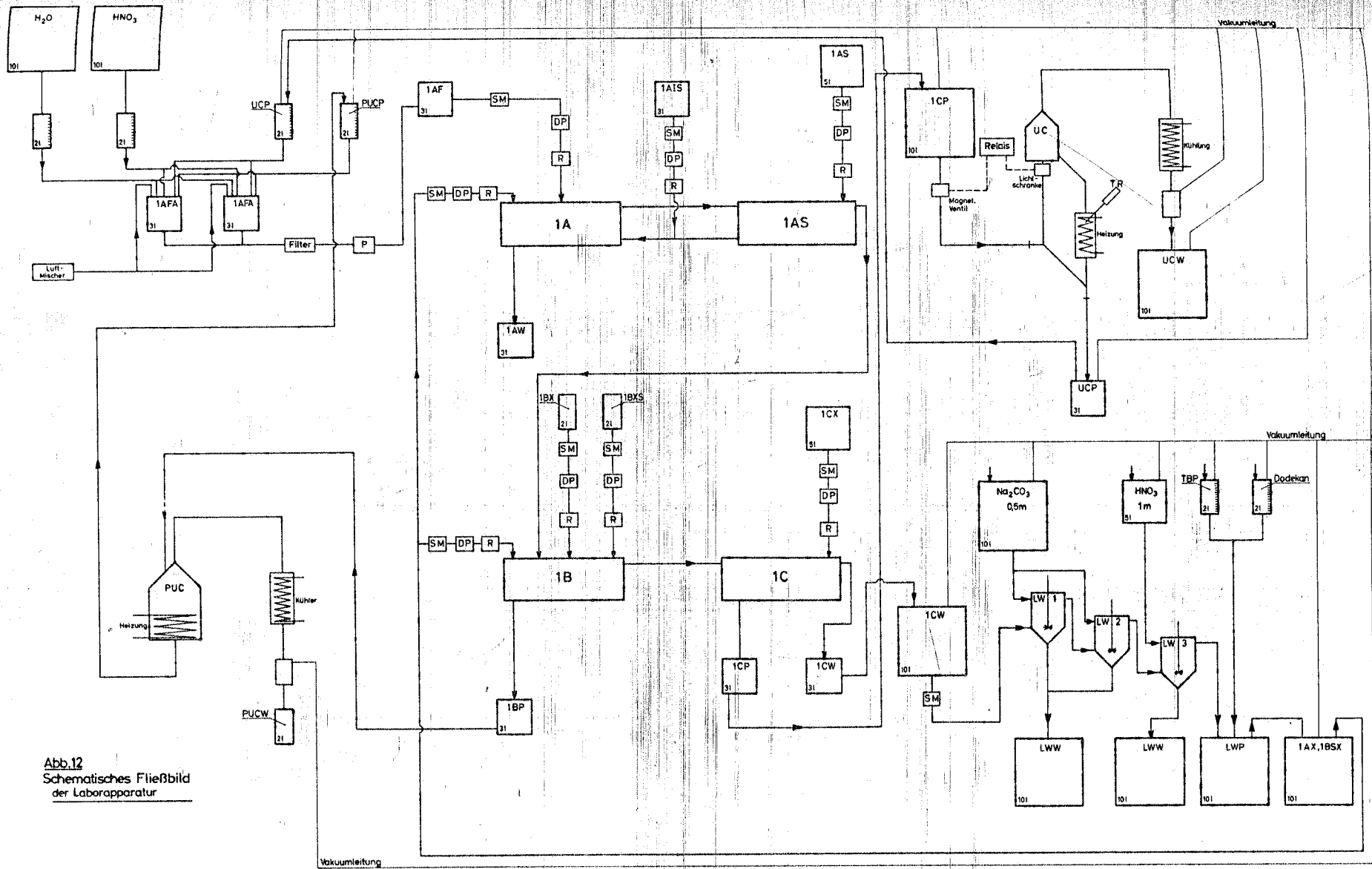
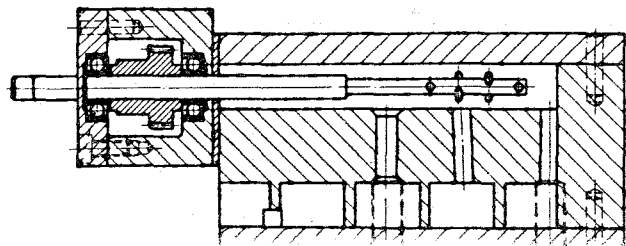
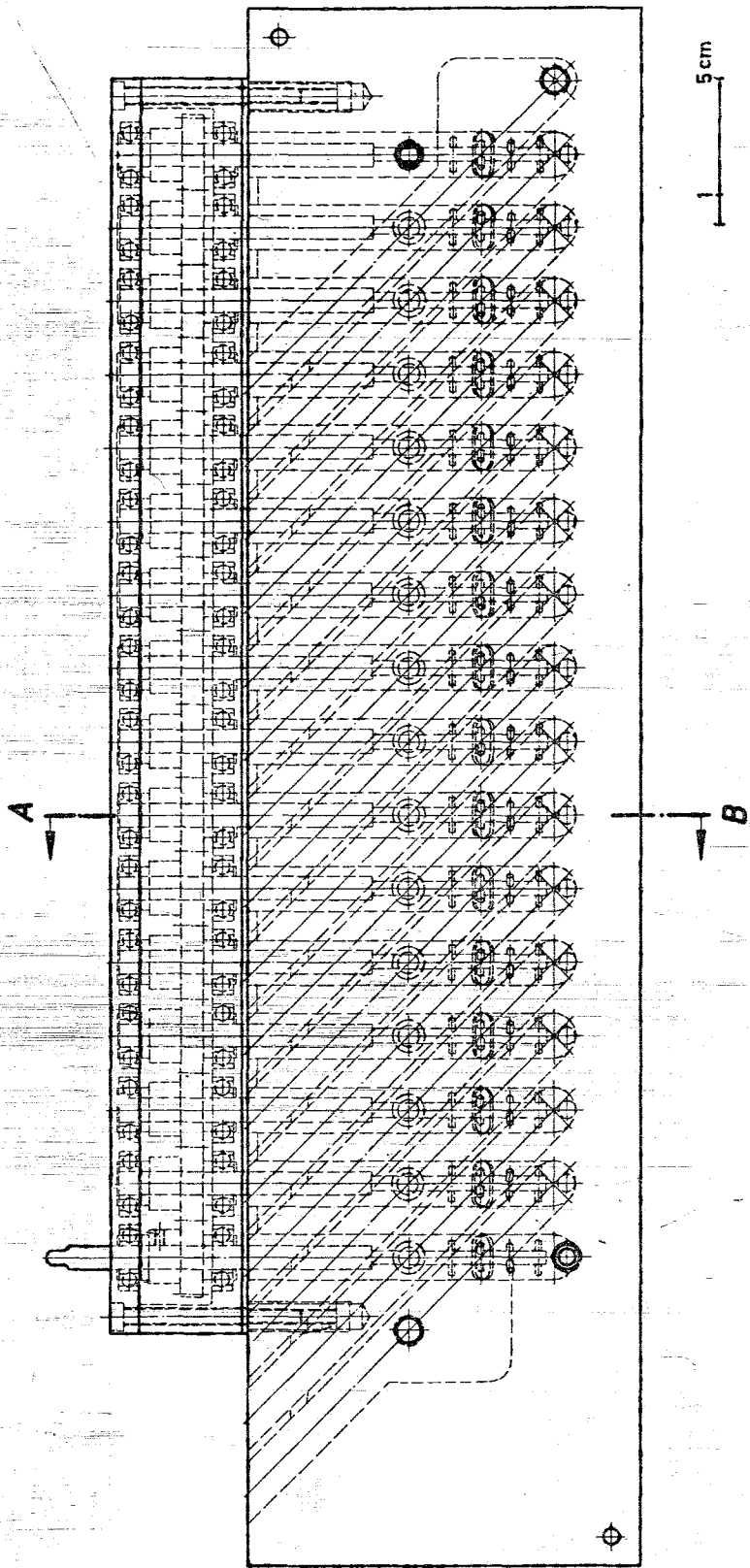


Abb. 12
Schematisches Fließbild
der Laborapparatur

Abb. 13 Misch-Absetzer



Schnitt A - B

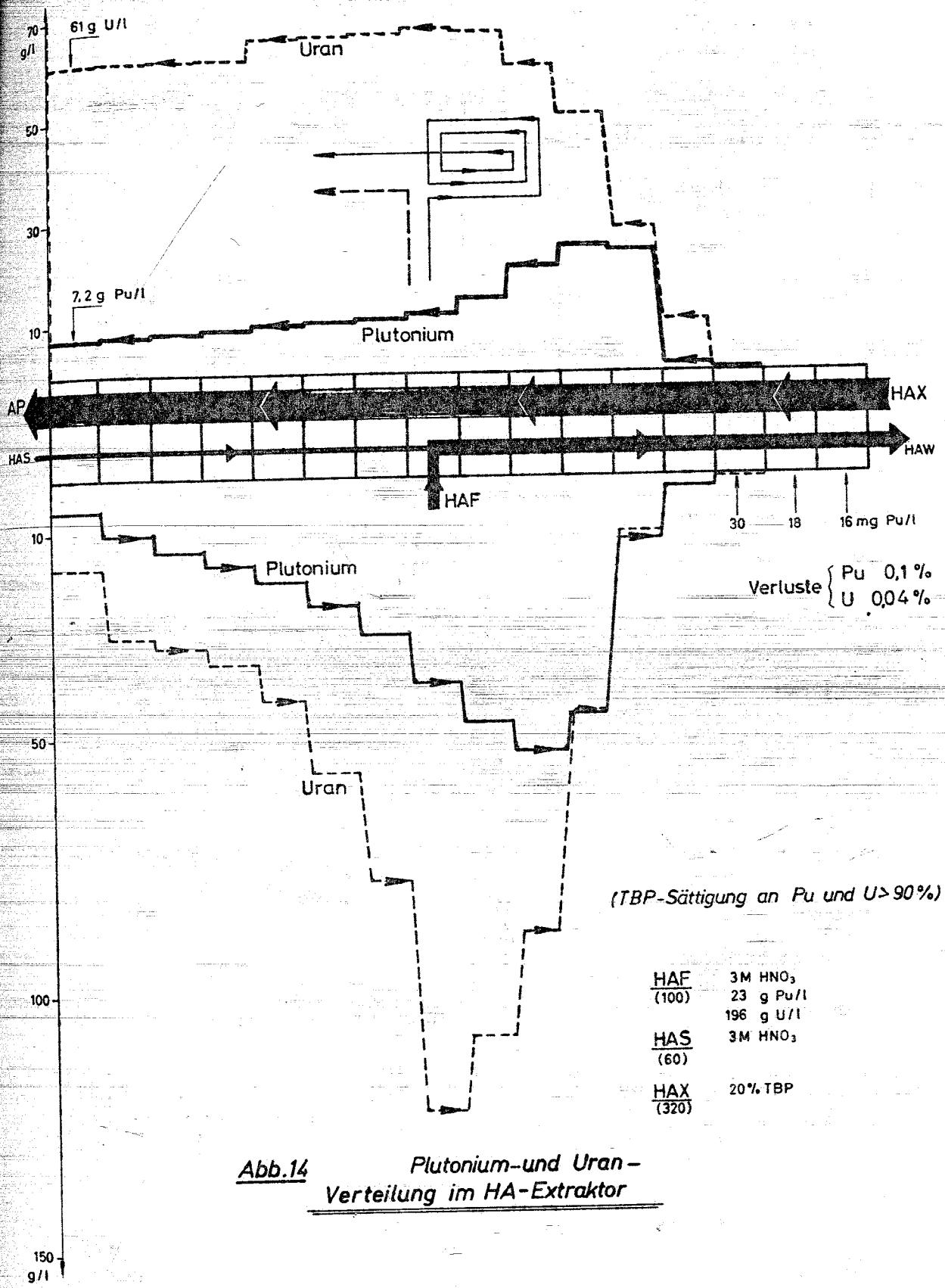


Abb.14 Plutonium- und Uran-
Verteilung im HA-Extraktor

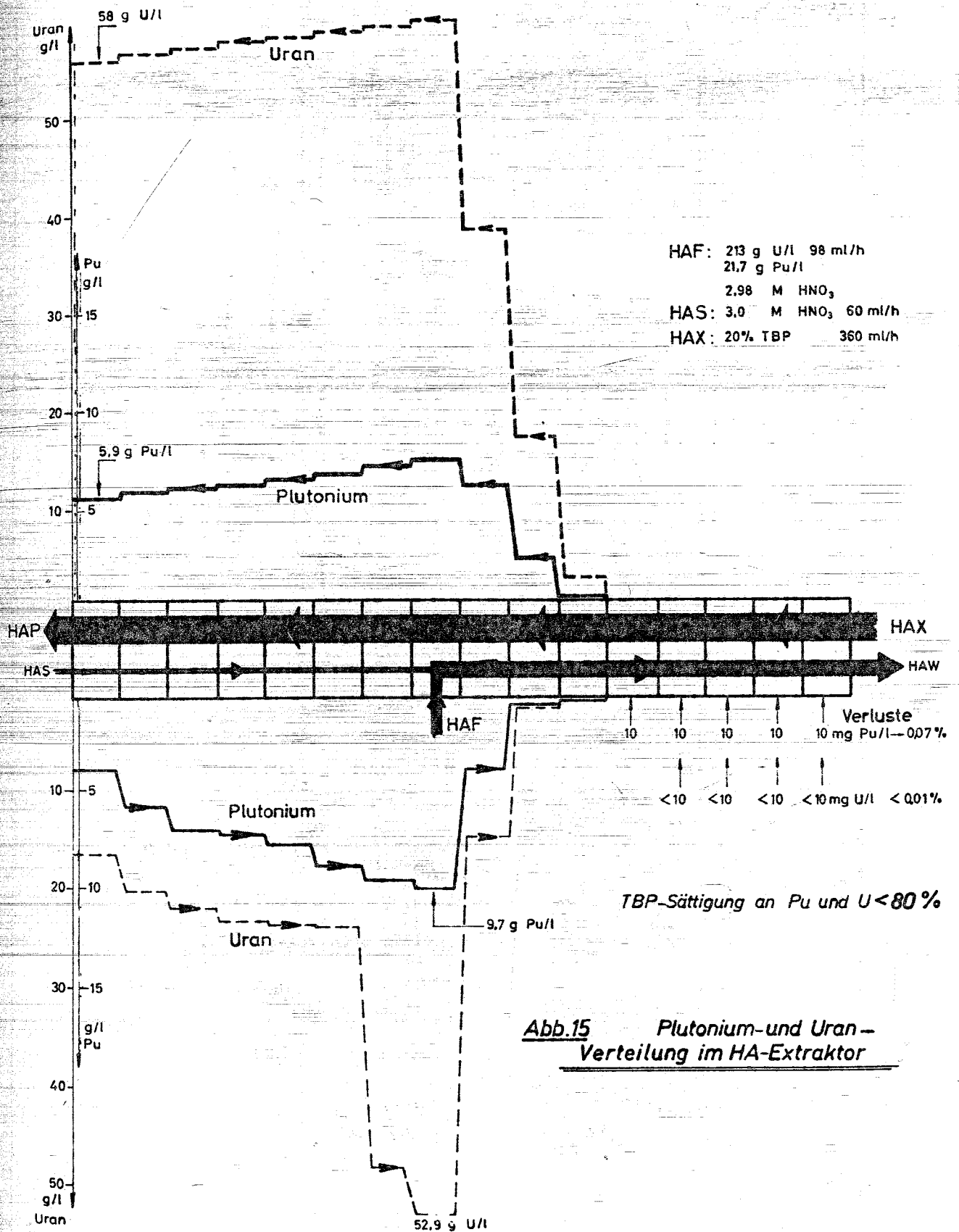


Abb.15 Plutonium- und Uran-
Verteilung im HA-Extraktor

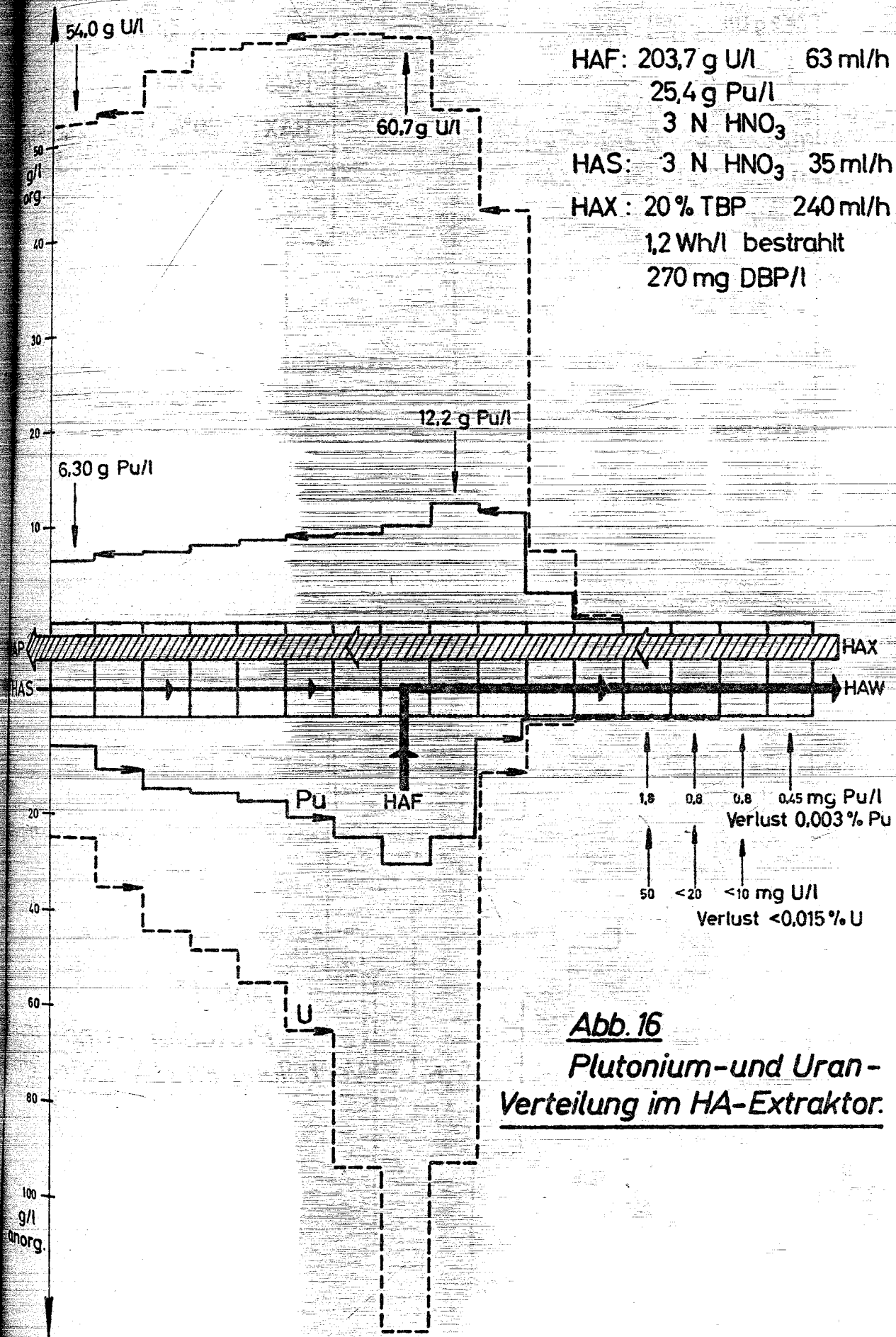


Abb. 16
Plutonium- und Uran-
Verteilung im HA-Extraktor.

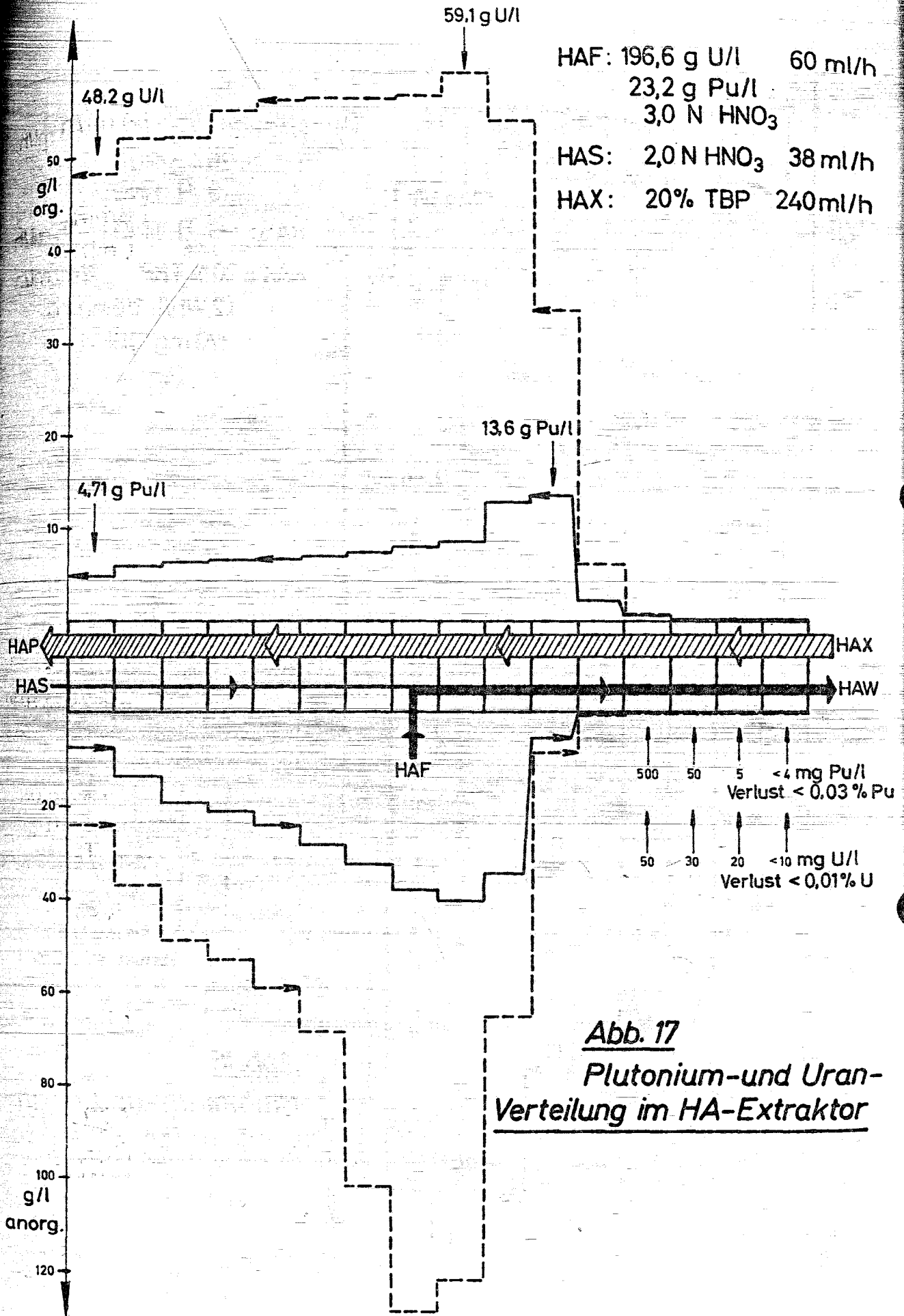


Abb. 17
Plutonium- und Uran-
Verteilung im HA-Extraktor

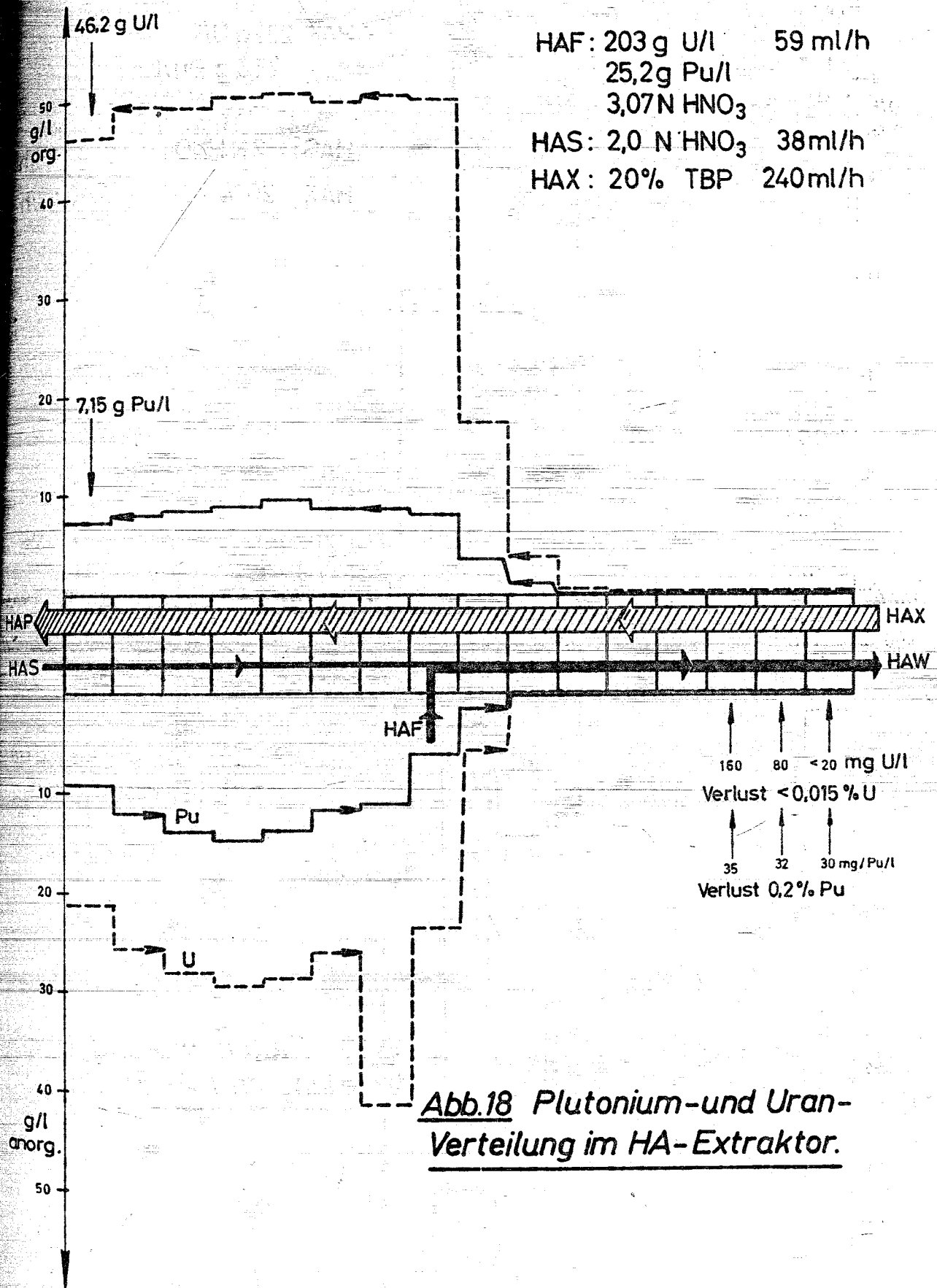


Abb.18 Plutonium-und Uran-Verteilung im HA-Extraktor.

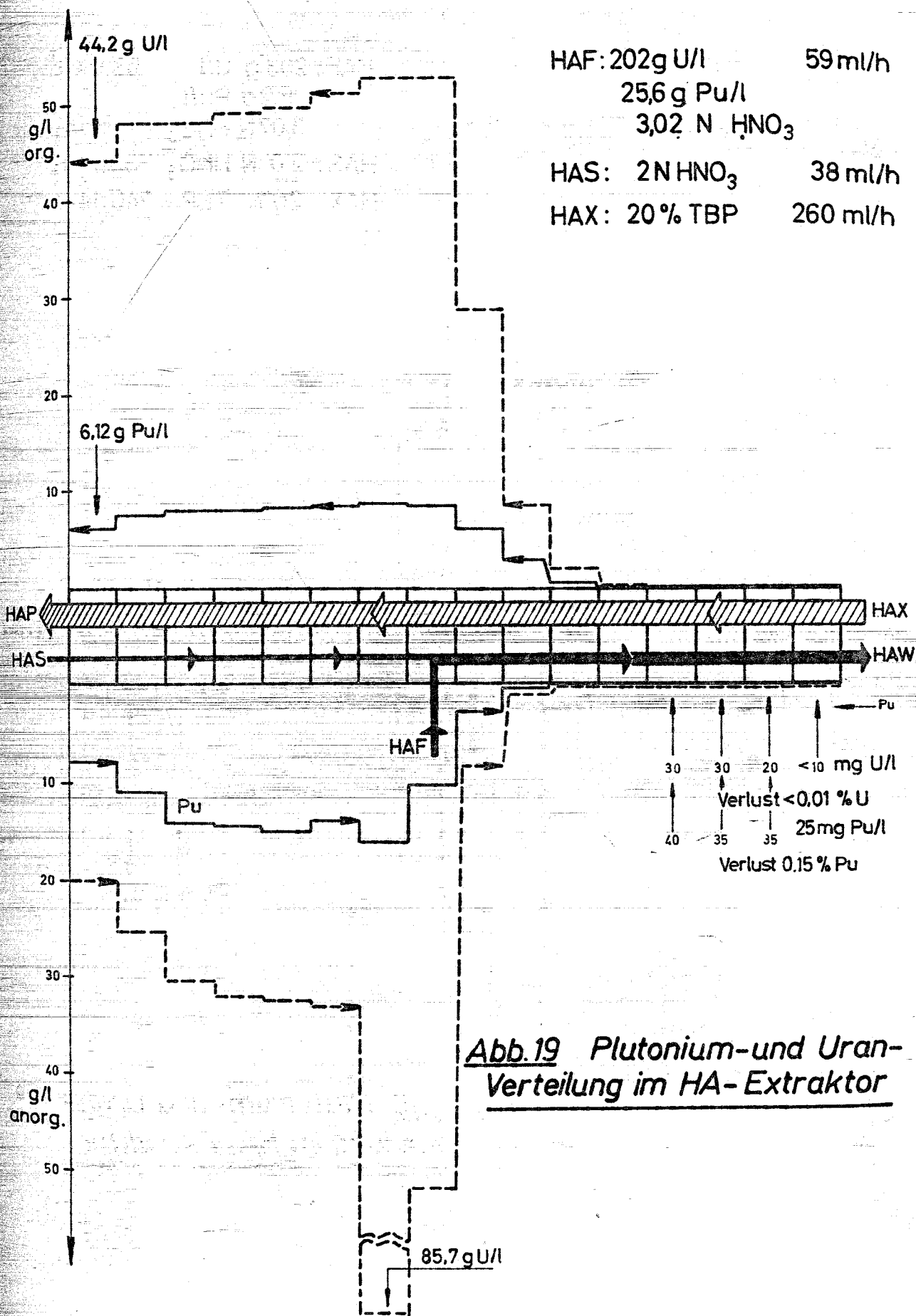


Abb.19 Plutonium- und Uran-Verteilung im HA-Extraktor

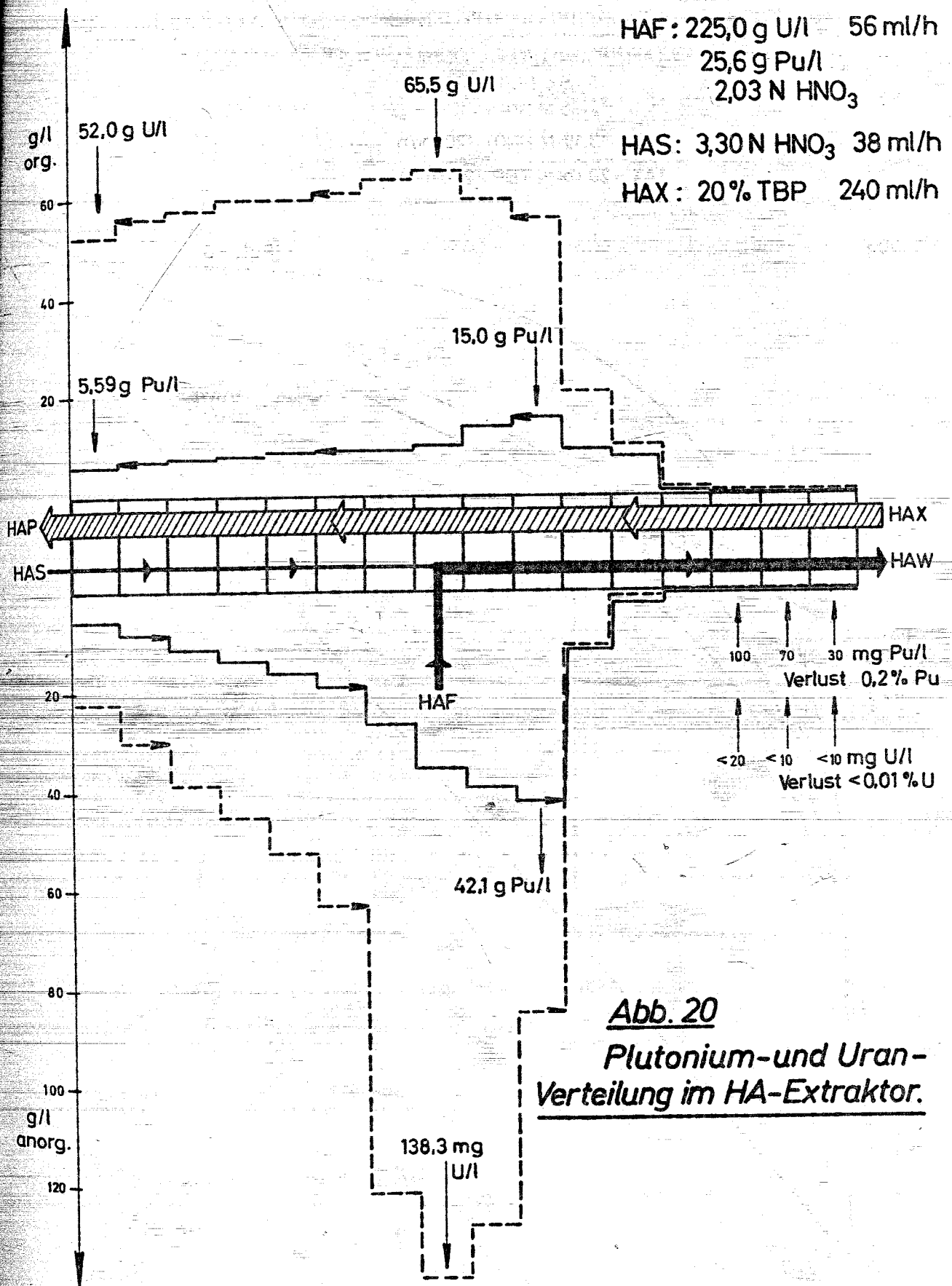


Abb. 20
Plutonium- und Uran-
Verteilung im HA-Extraktor.

Abb. 21 McCabe-Thiele Diagramm für Uran bei der (1A) Koextraktion mit Plutonium aus „verdünntem“ Ansatz

1AF : 63.5 g U/l 165 ml/h
 5.45 g Pu/l
 2.96 M HNO₃
 1AS : 3.19 M HNO₃ 120 ml/h
 1AX : 20 Vol% TBP 240 ml/h

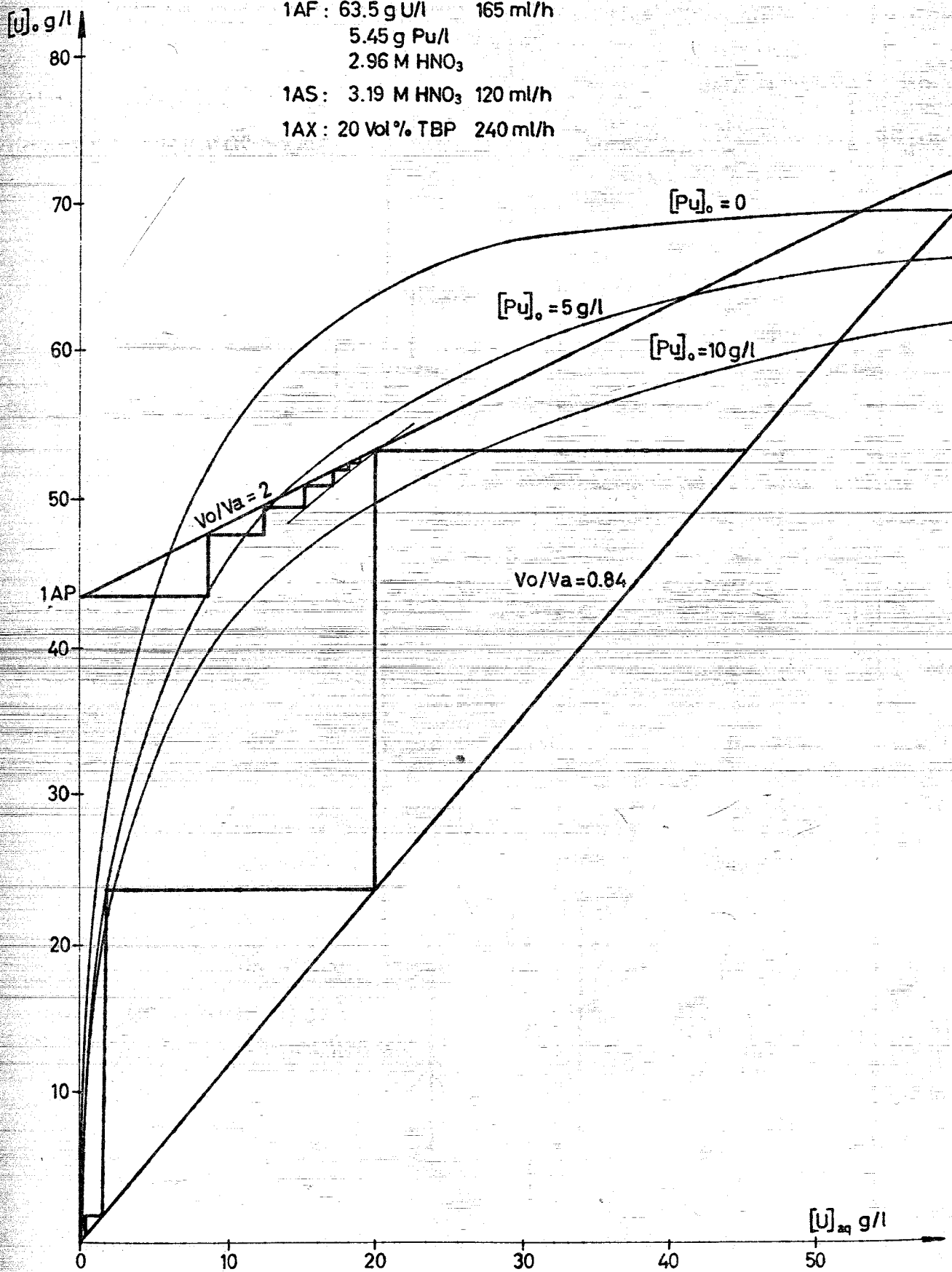
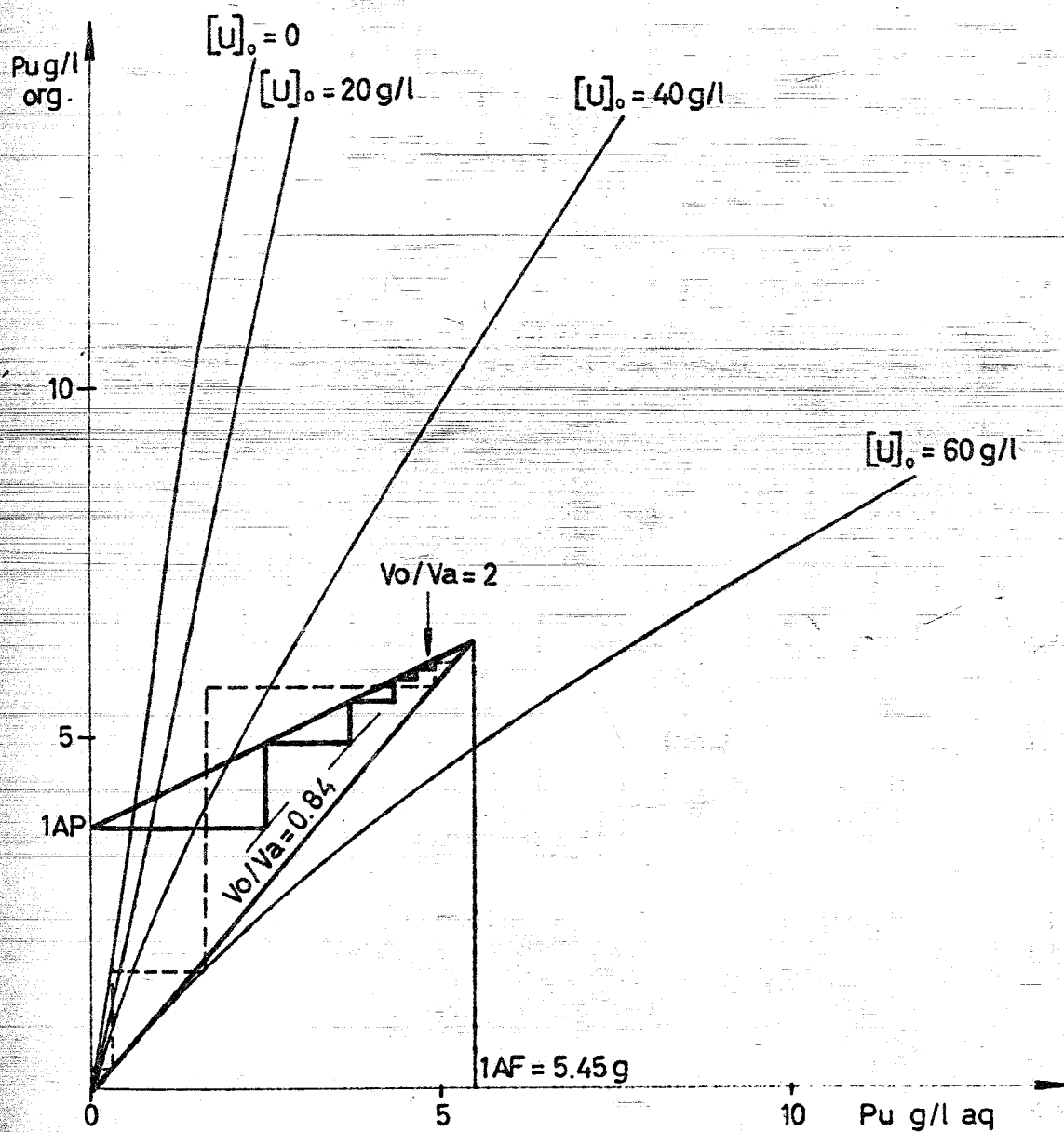


Abb.:22 McCabe-Thiele Diagramm für Pu bei der (1A) Koextraktion mit Uran aus „verdünnter“ Speiselösung
 Versuch 11. (Daten: Tab.5, Abb. 21 u. 24)



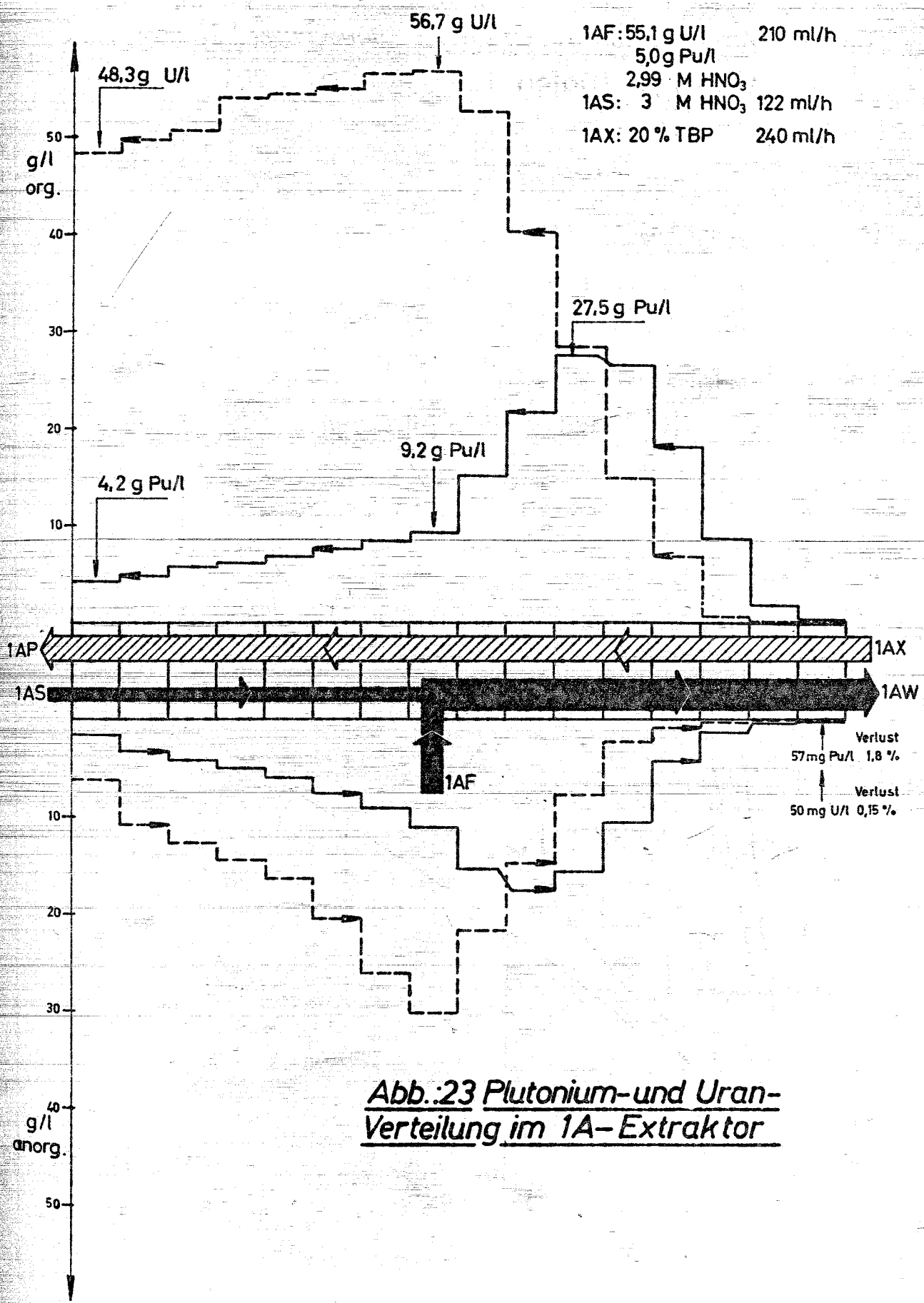


Abb.:23 Plutonium- und Uran-
Verteilung im 1A-Extraktor

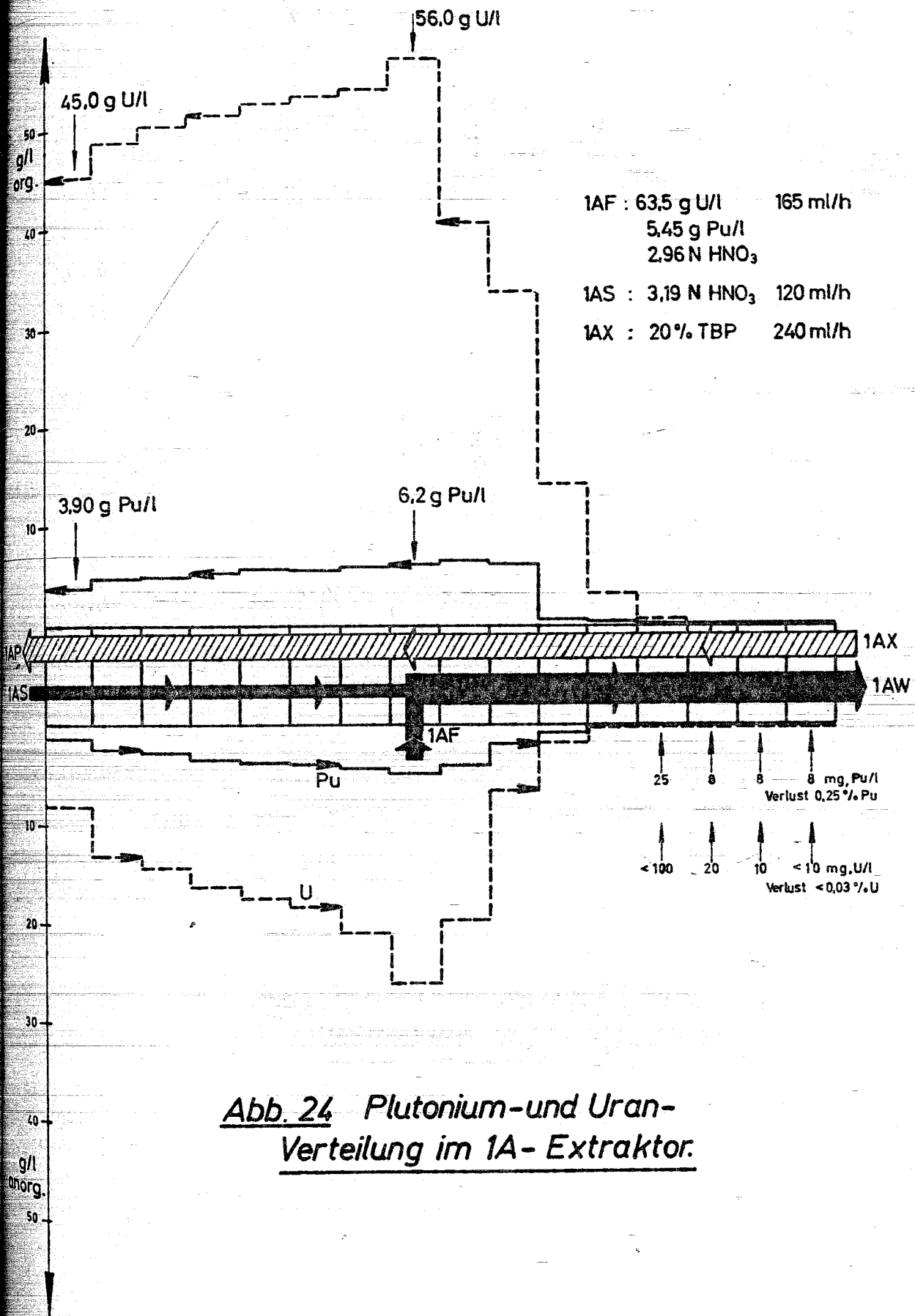


Abb. 24 Plutonium- und Uran-
Verteilung im 1A-Extraktor.

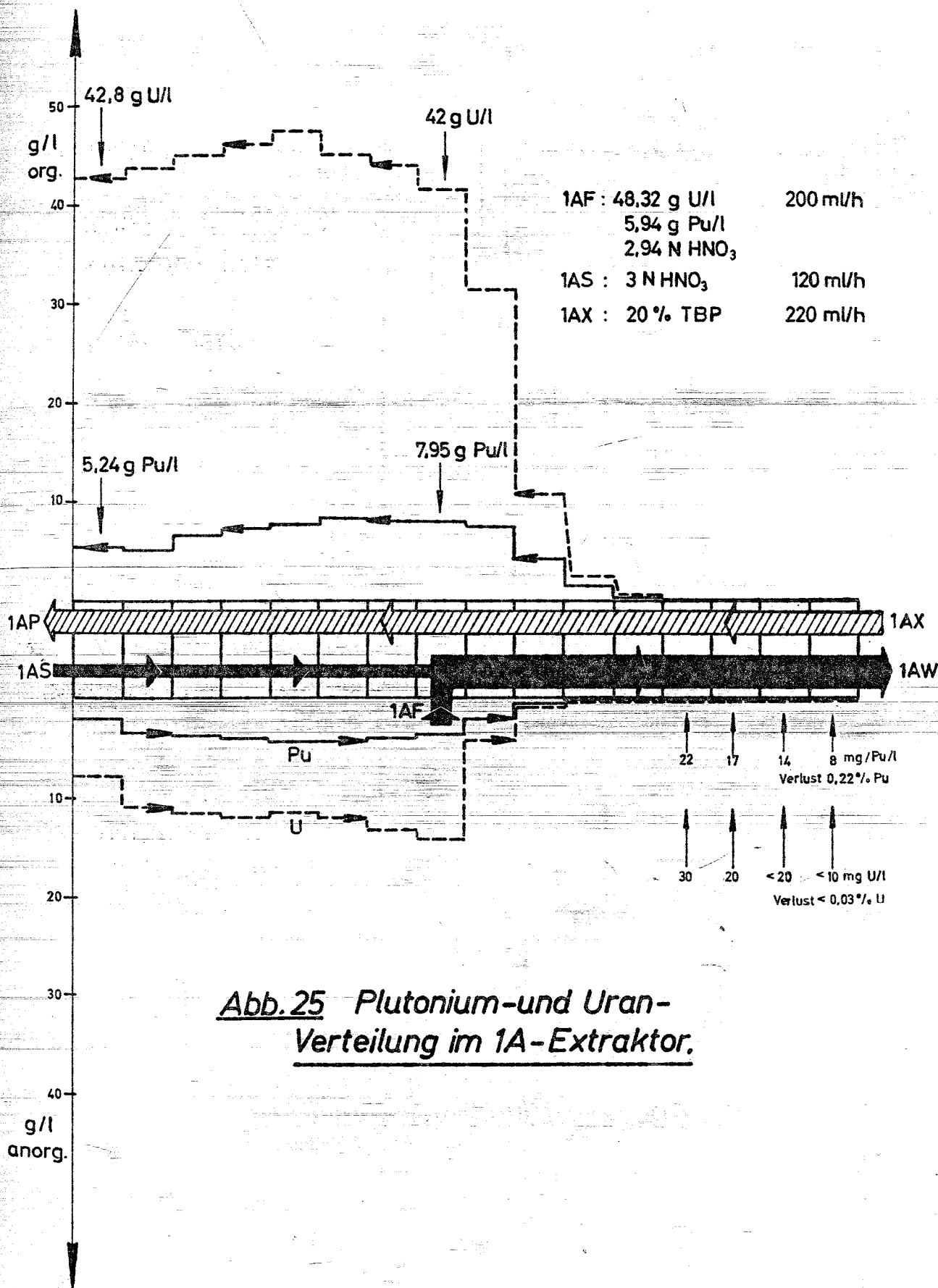


Abb. 25 Plutonium- und Uran-
 Verteilung im 1A-Extraktor.

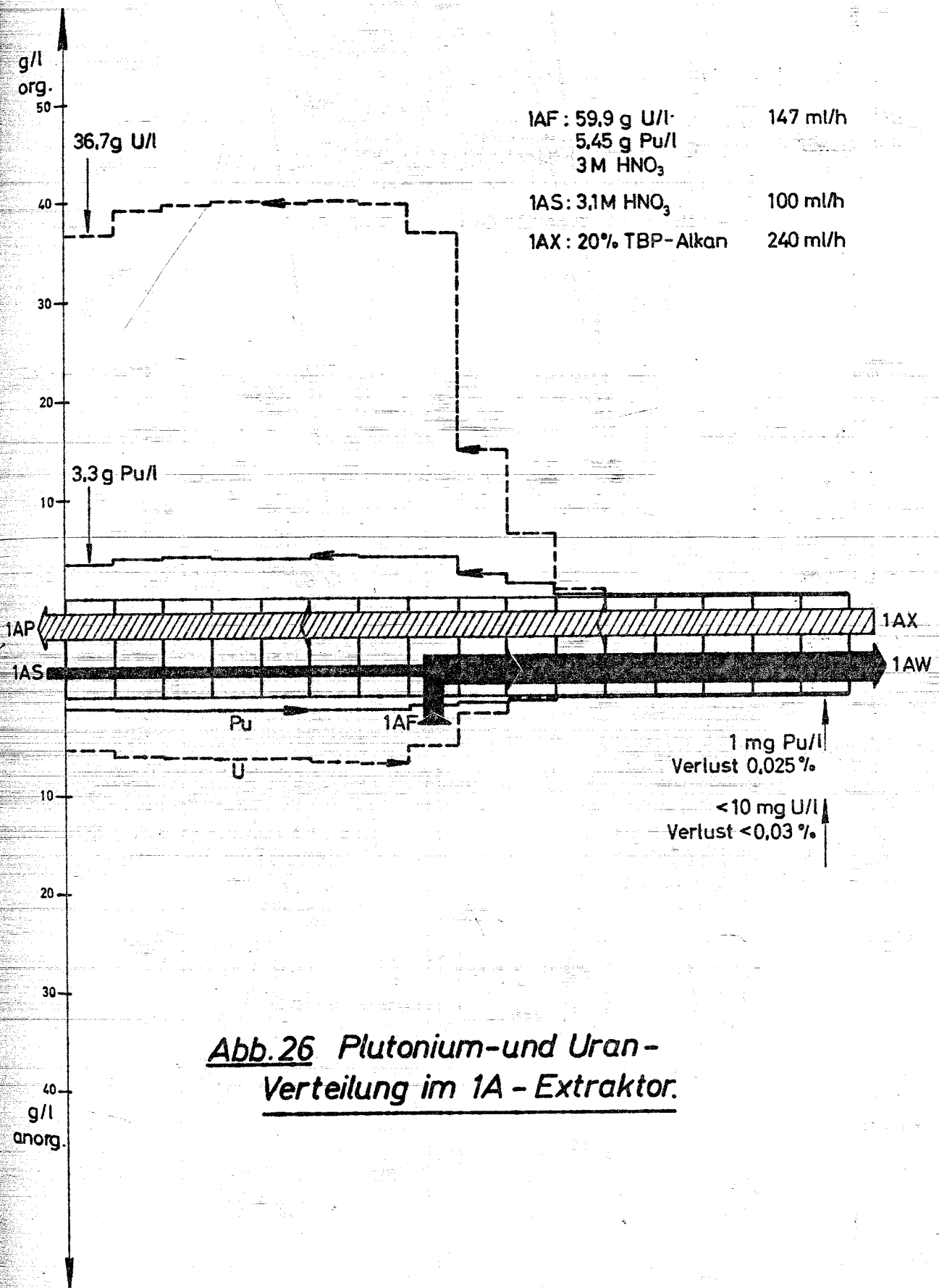


Abb.26 Plutonium-und Uran-
Verteilung im 1A - Extraktor.

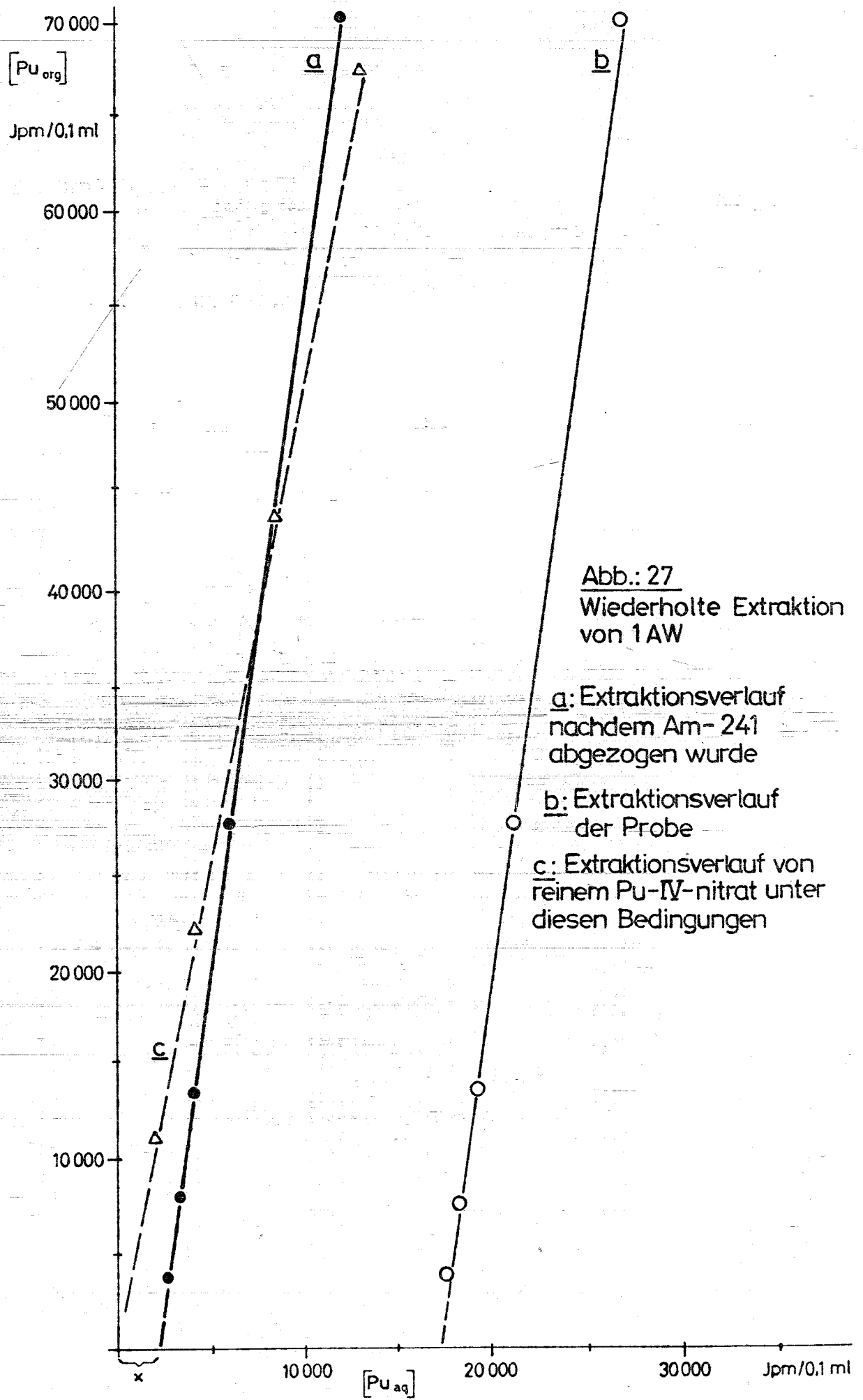


Abb.: 27
Wiederholte Extraktion
von 1AW

a: Extraktionsverlauf
nachdem Am-241
abgezogen wurde

b: Extraktionsverlauf
der Probe

c: Extraktionsverlauf von
reinem Pu-IV-nitrat unter
diesen Bedingungen

Abb.: 28

Verteilung der „polymeren Species“ auf Membranfiltern

0,22 mg Pu/ml Lösung, pH ~ 2

— Filtration d. Lösung nach 8 d

- - - Filtration d. Lösung nach 34 d

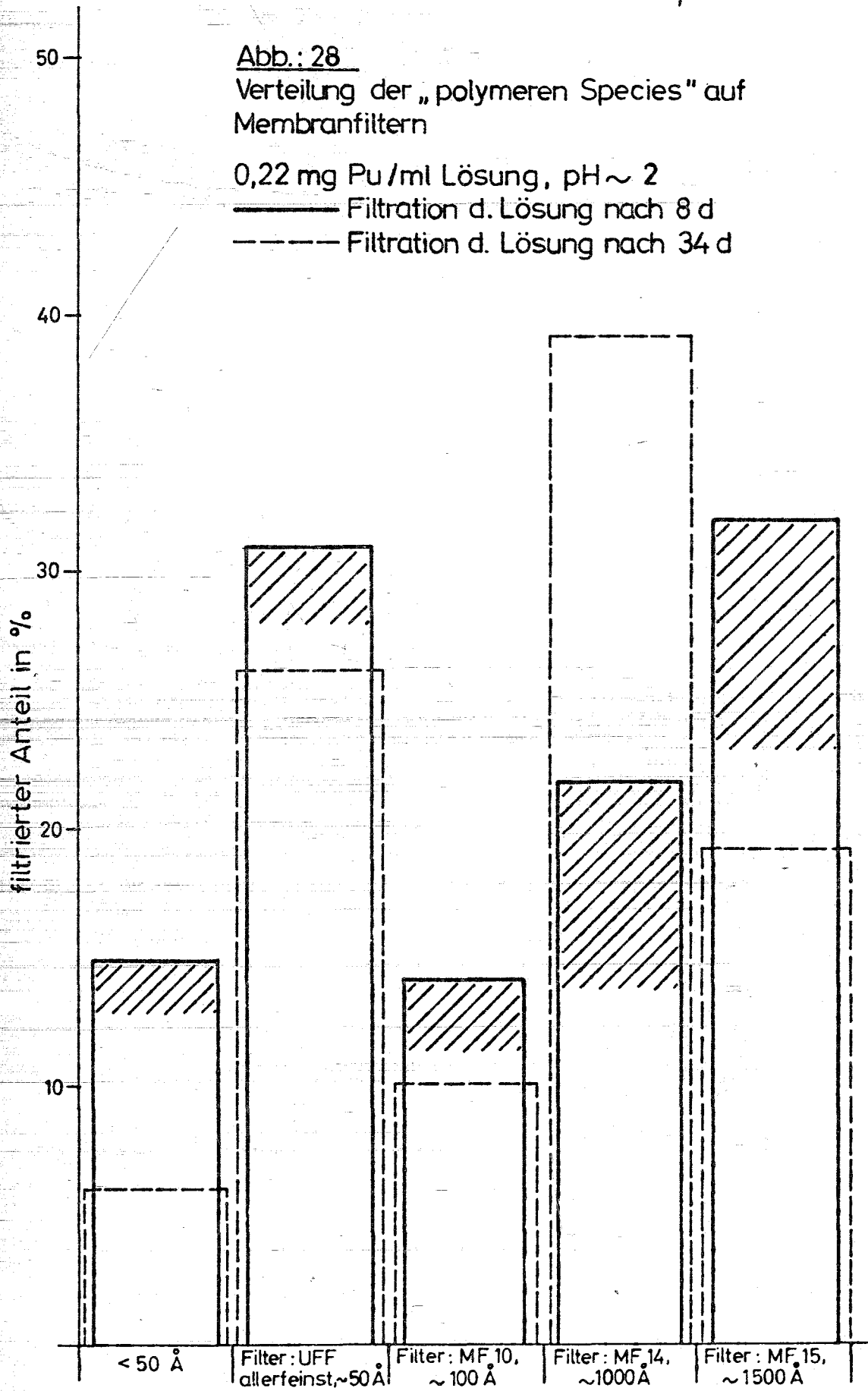


Abb.: 29

Dünnschichtchromatogramm

Probe: 10 μl , ca 30 μg Pu, $\sim 3 \text{ M HNO}_3$

Laufmittel: MiBK mit HCl Gas gesättigt.

Laufzeit: 2 h
20°C

α
Jpm

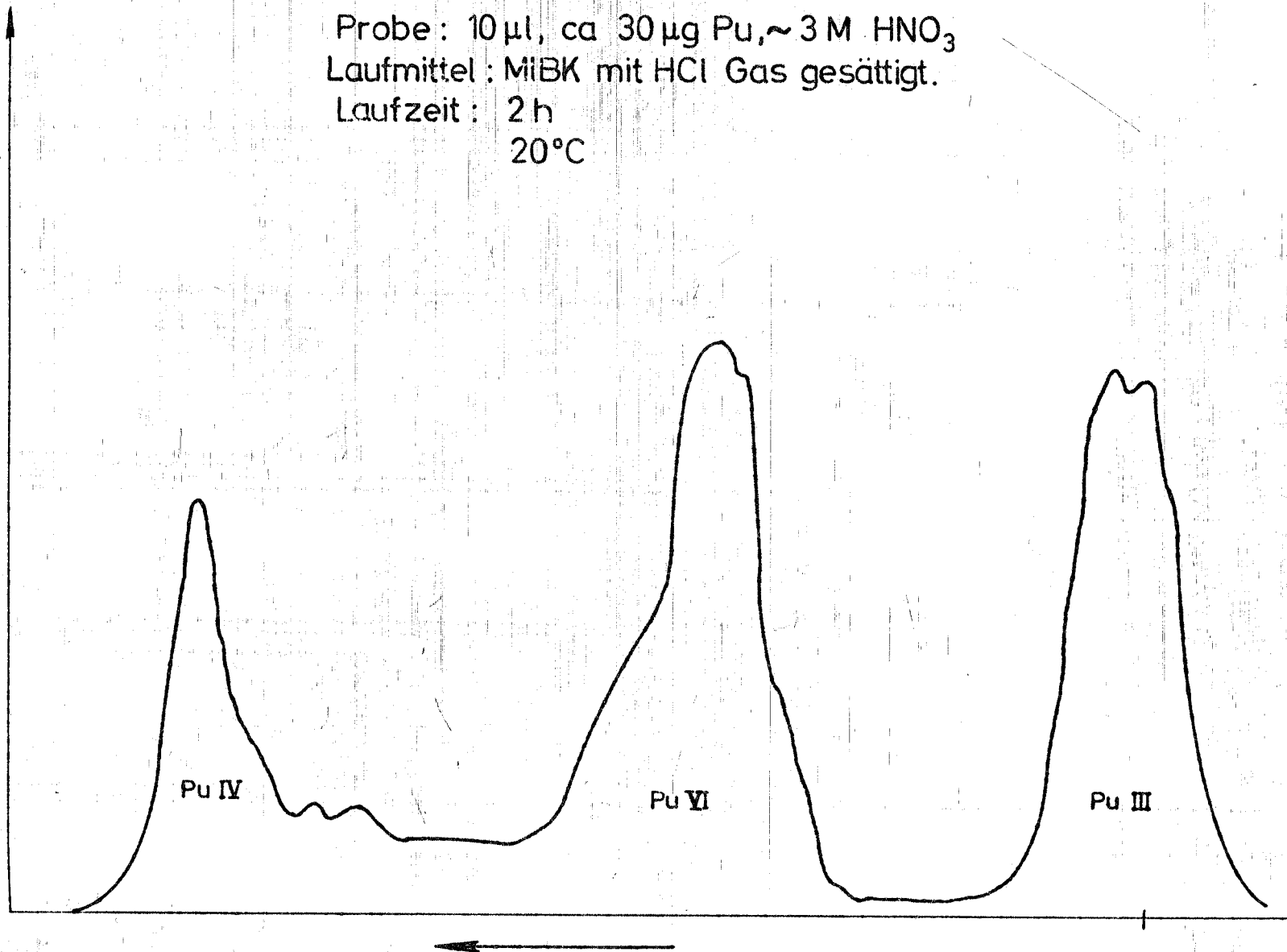
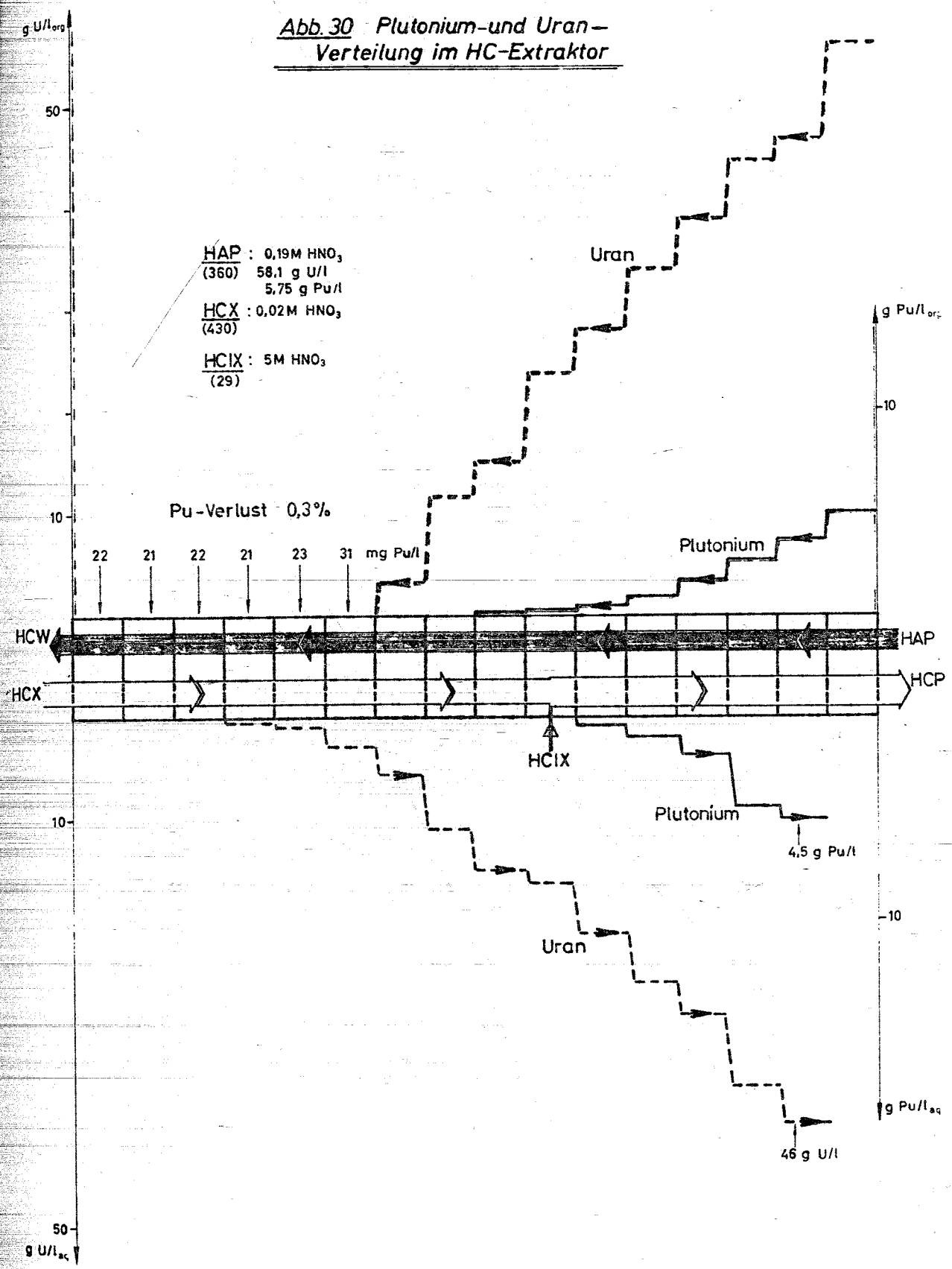


Abb. 30 Plutonium- und Uran-
Verteilung im HC-Extraktor



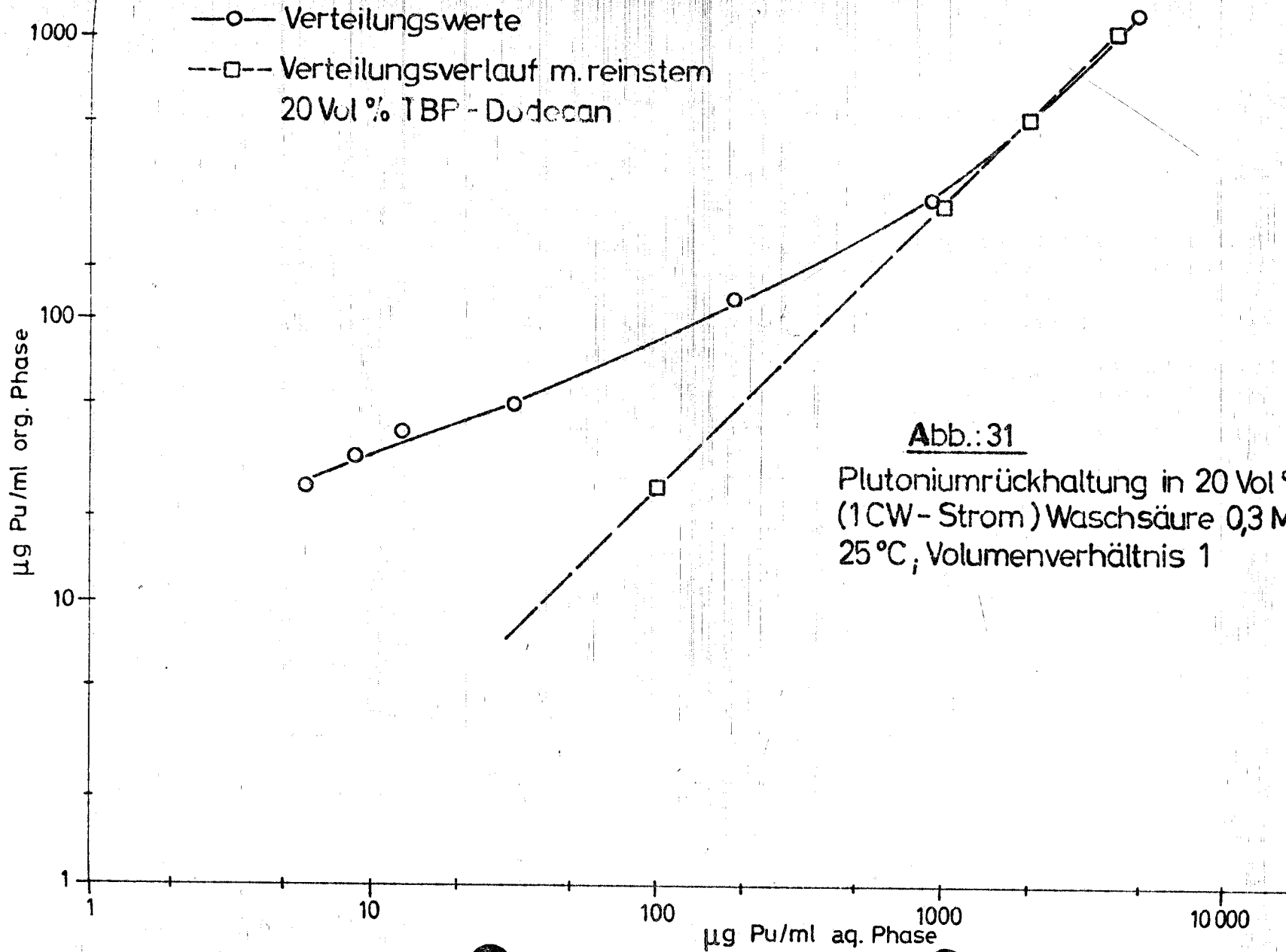


Abb.: 31

Plutoniumrückhaltung in 20 Vol % TBP-Alkan
 (1 CW - Strom) Waschsäure 0,3 M HNO_3 ;
 25 °C; Volumenverhältnis 1

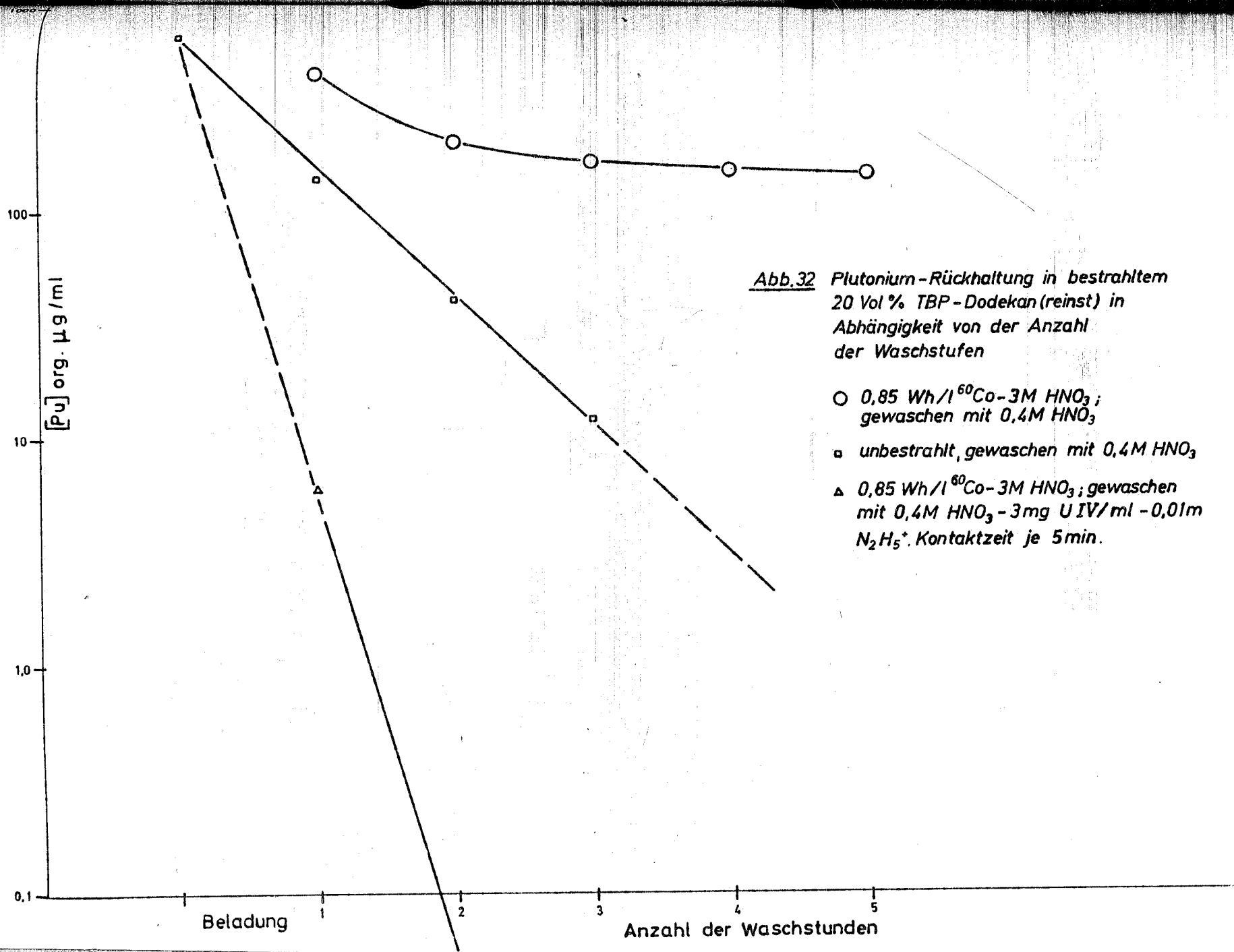


Abb.32 Plutonium-Rückhaltung in bestrahltem 20 Vol % TBP-Dodekan (reinst) in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschstufen

- 0,85 Wh/l ⁶⁰Co-3M HNO₃; gewaschen mit 0,4M HNO₃
- ◻ unbestrahlt, gewaschen mit 0,4M HNO₃
- △ 0,85 Wh/l ⁶⁰Co-3M HNO₃; gewaschen mit 0,4M HNO₃ - 3mg U IV/ml - 0,01m N₂H₅⁺. Kontaktzeit je 5min.

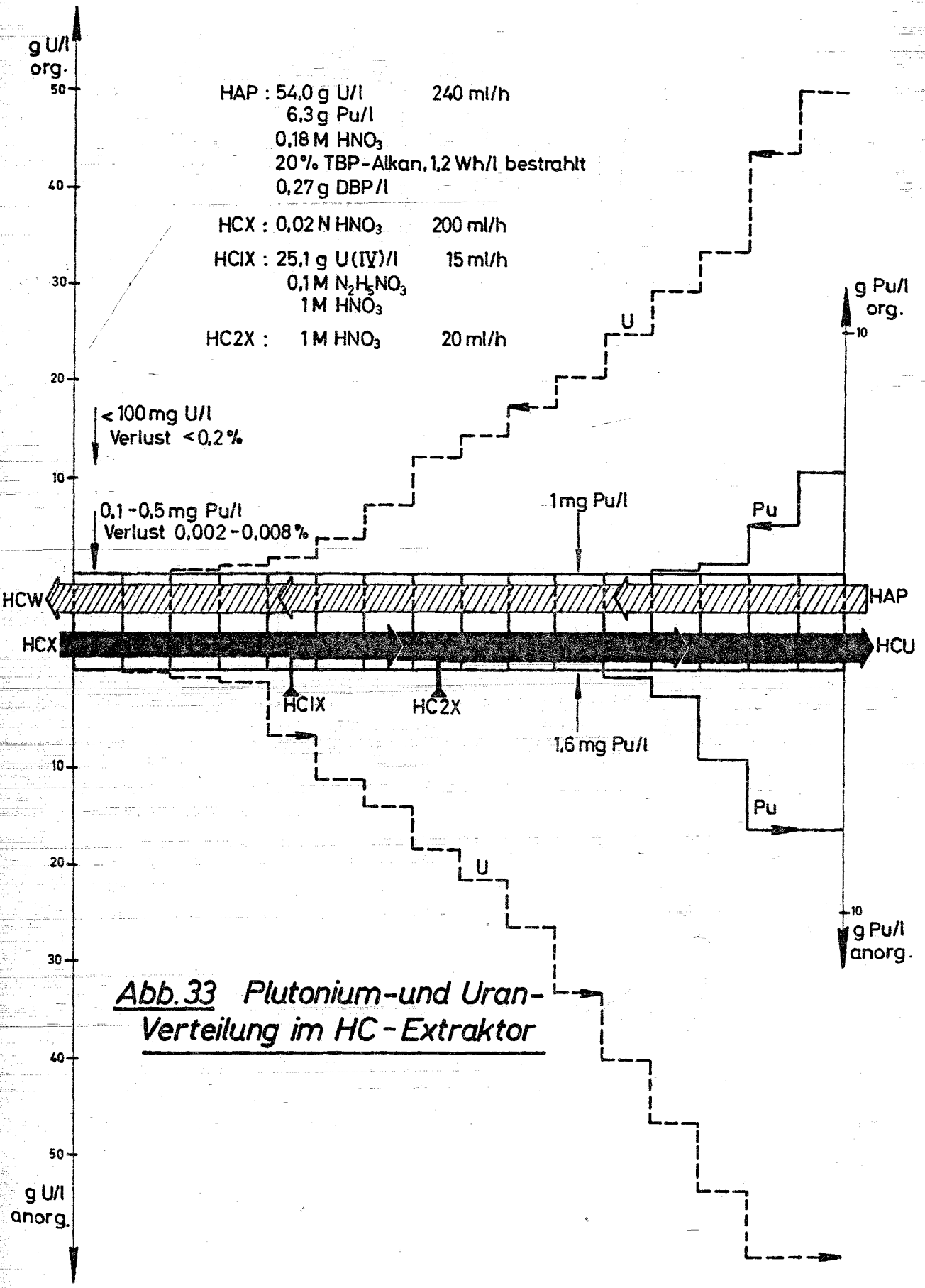


Abb.33 Plutonium-und Uran-
 Verteilung im HC-Extraktor

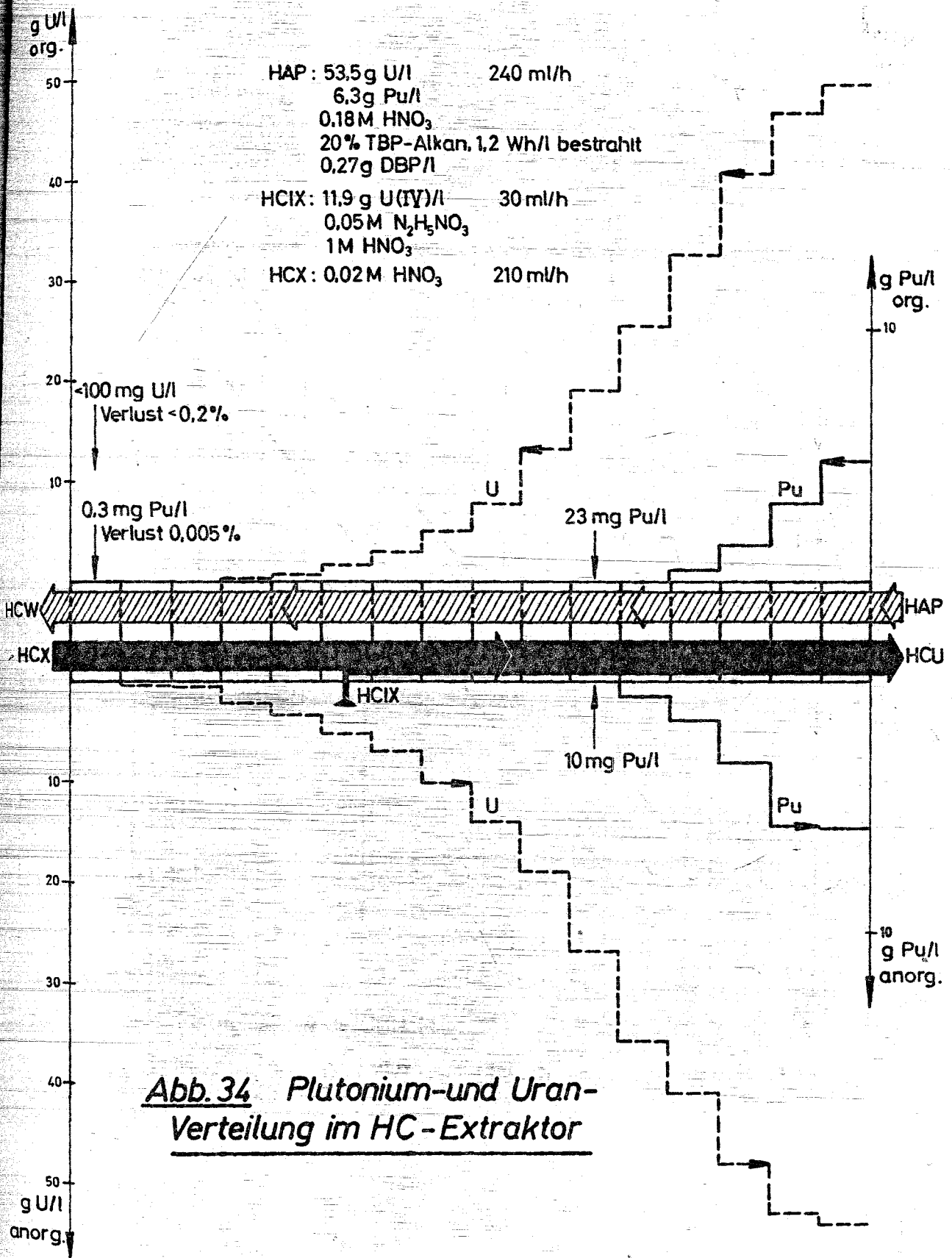


Abb. 34 Plutonium-und Uran-Verteilung im HC-Extraktor

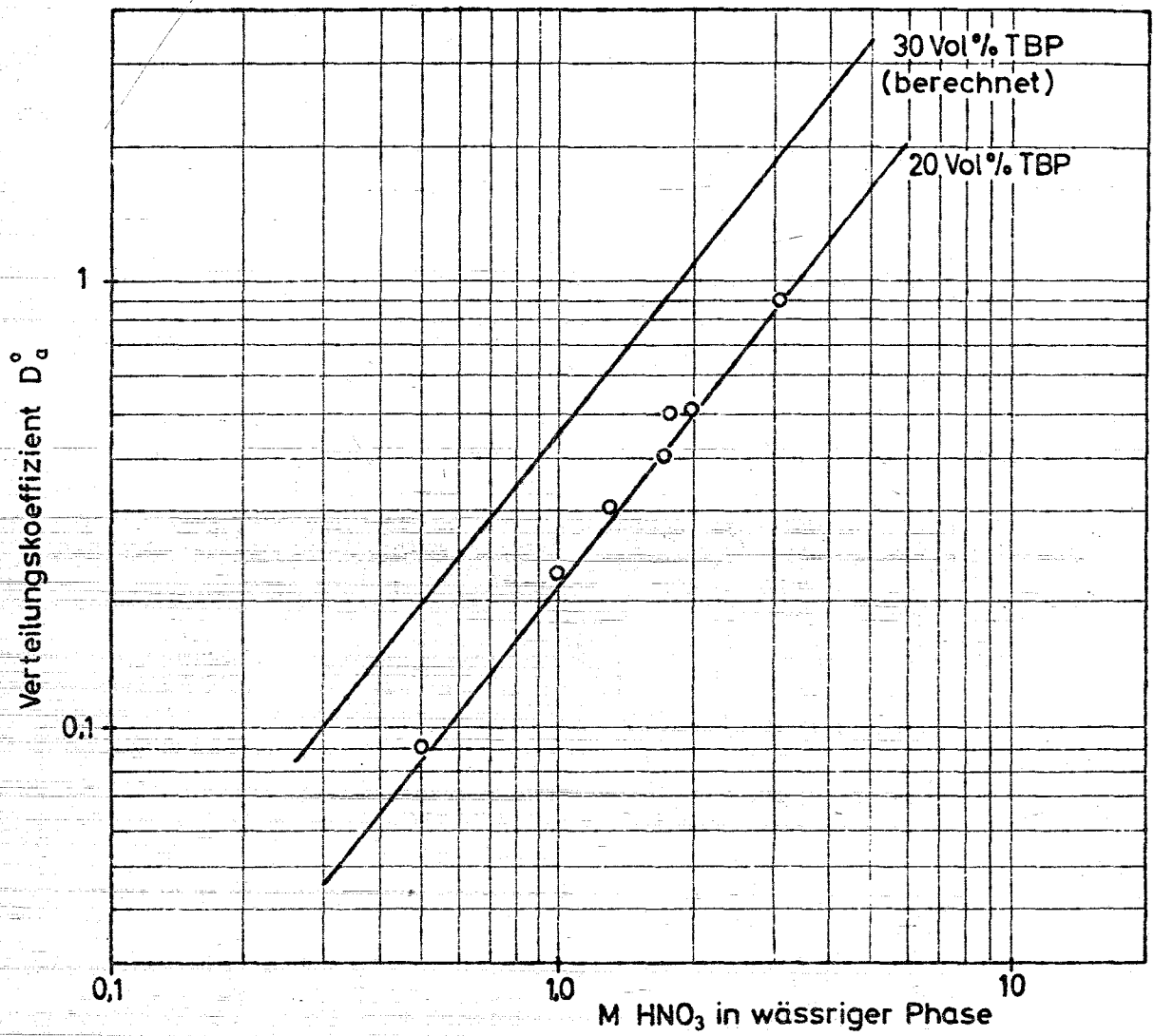
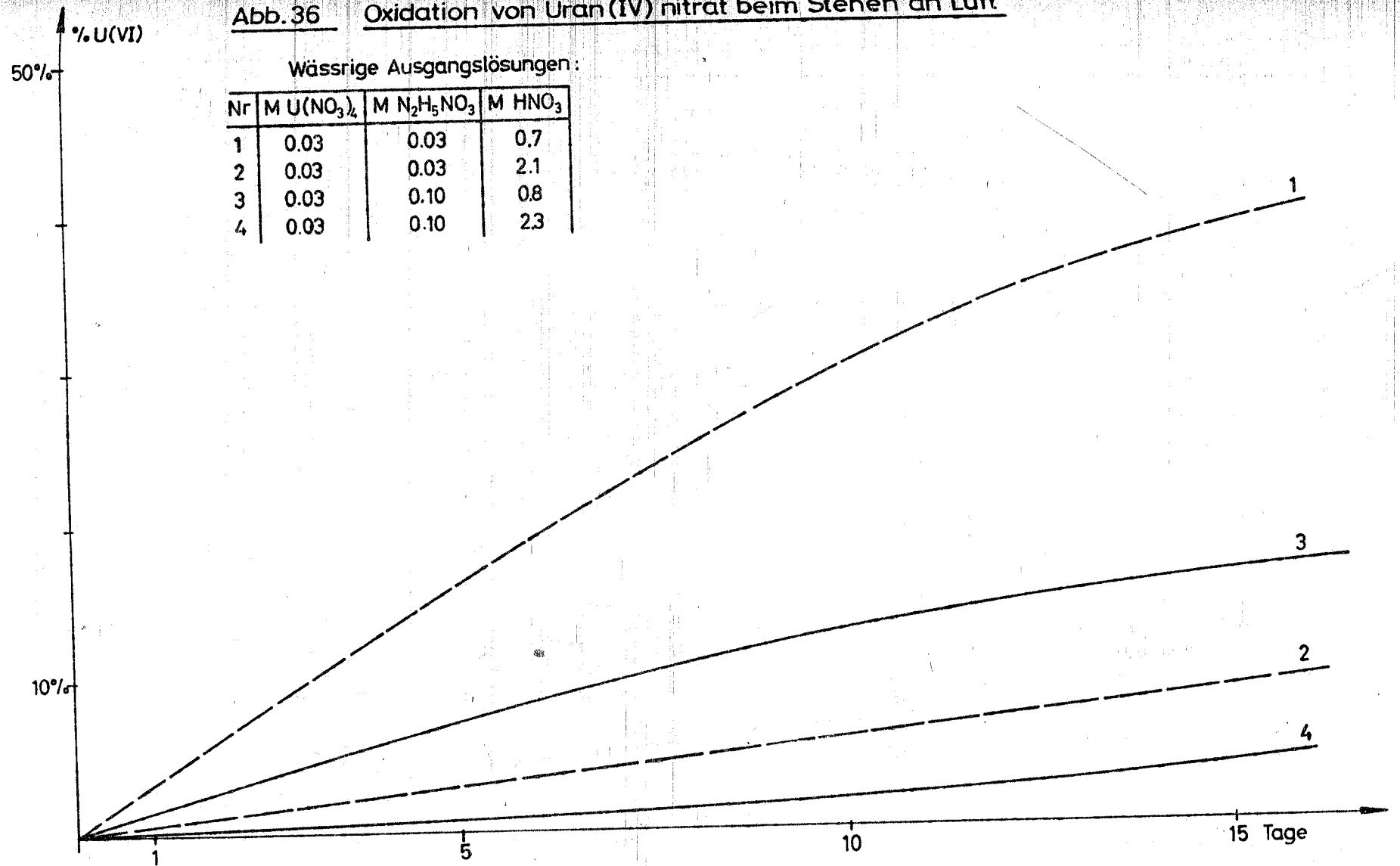


Abb.35: Extraktion des Uran(IV)-nitrats mit TBP (37)

Abb. 36 Oxidation von Uran(IV) nitrat beim Stehen an Luft

Wässrige Ausgangslösungen:

Nr	M $U(NO_3)_2$	M $N_2H_5NO_3$	M HNO_3
1	0.03	0.03	0.7
2	0.03	0.03	2.1
3	0.03	0.10	0.8
4	0.03	0.10	2.3



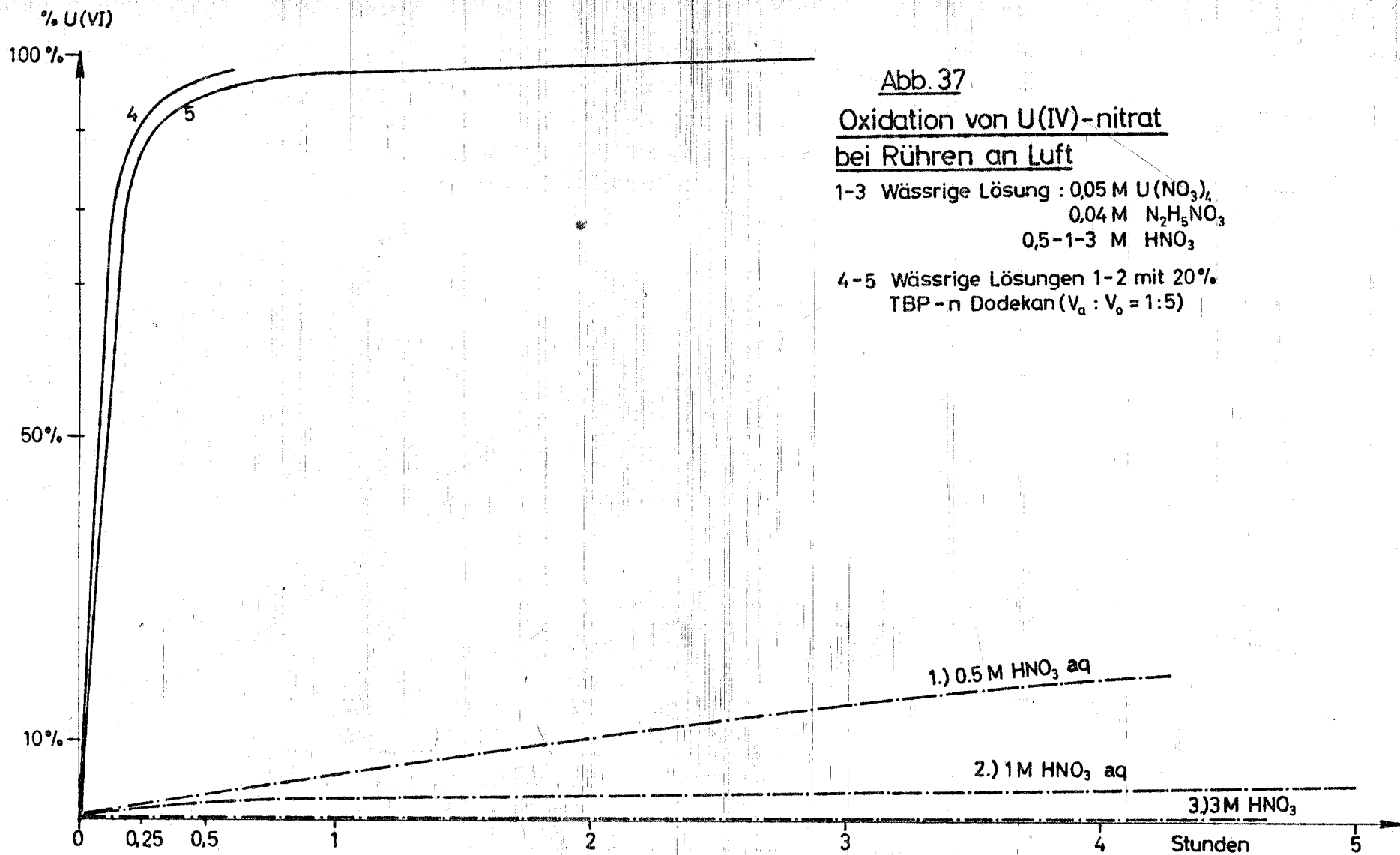


Abb. 37

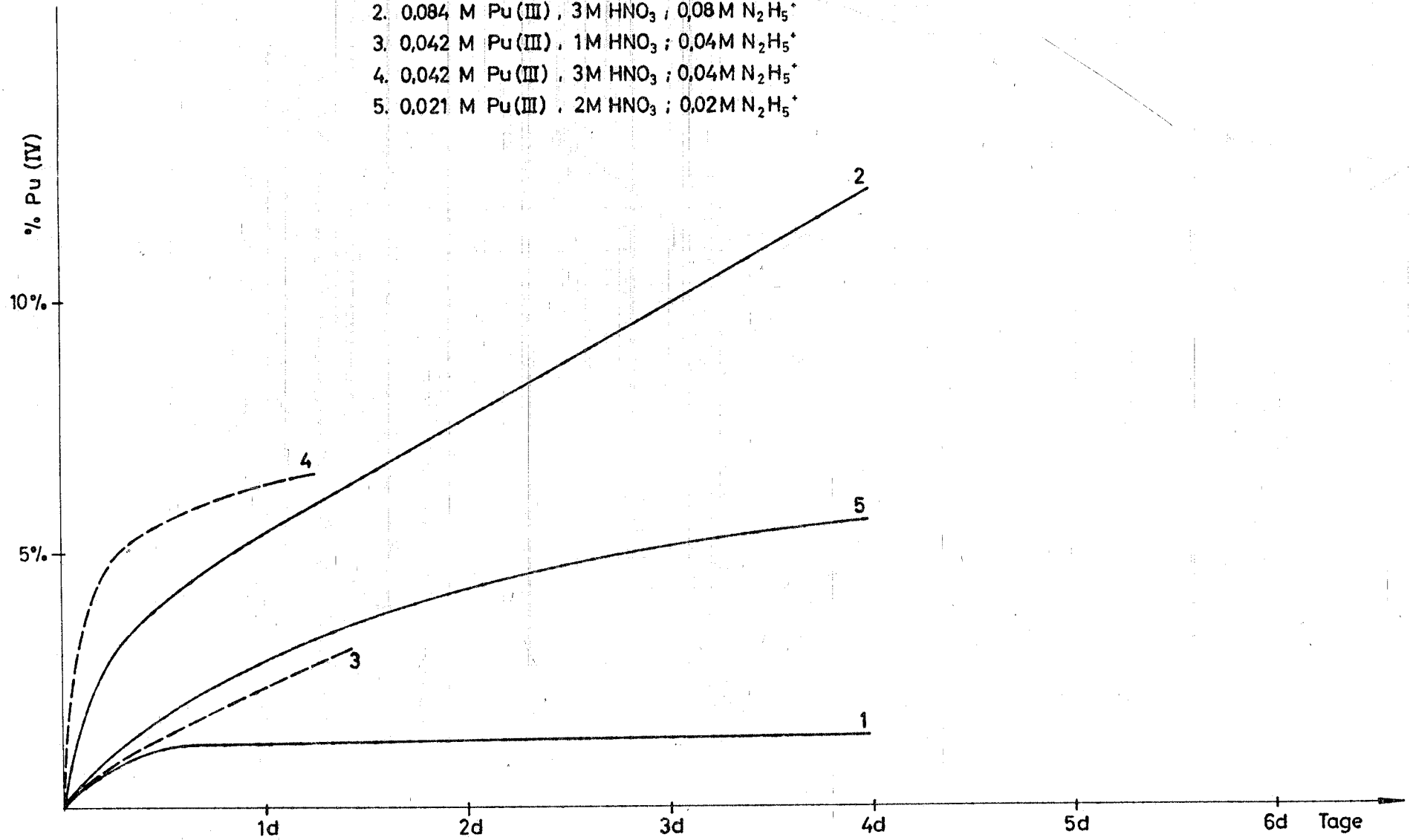
Oxidation von U(IV)-nitrat
bei Rühren an Luft

1-3 Wässrige Lösung : 0,05 M $U(NO_3)_4$,
0,04 M $N_2H_5NO_3$,
0,5-1-3 M HNO_3

4-5 Wässrige Lösungen 1-2 mit 20%
TBP - n Dodekan ($V_a : V_o = 1:5$)

Abb.:38 Oxidation von Pu(III) in stehenden wäßrigen Lösungen

1. 0,084 M Pu(III) , 1M HNO₃ ; 0,08 M N₂H₅⁺
2. 0,084 M Pu(III) , 3M HNO₃ , 0,08 M N₂H₅⁺
3. 0,042 M Pu(III) , 1M HNO₃ ; 0,04M N₂H₅⁺
4. 0,042 M Pu(III) , 3M HNO₃ ; 0,04M N₂H₅⁺
5. 0,021 M Pu(III) , 2M HNO₃ ; 0,02M N₂H₅⁺



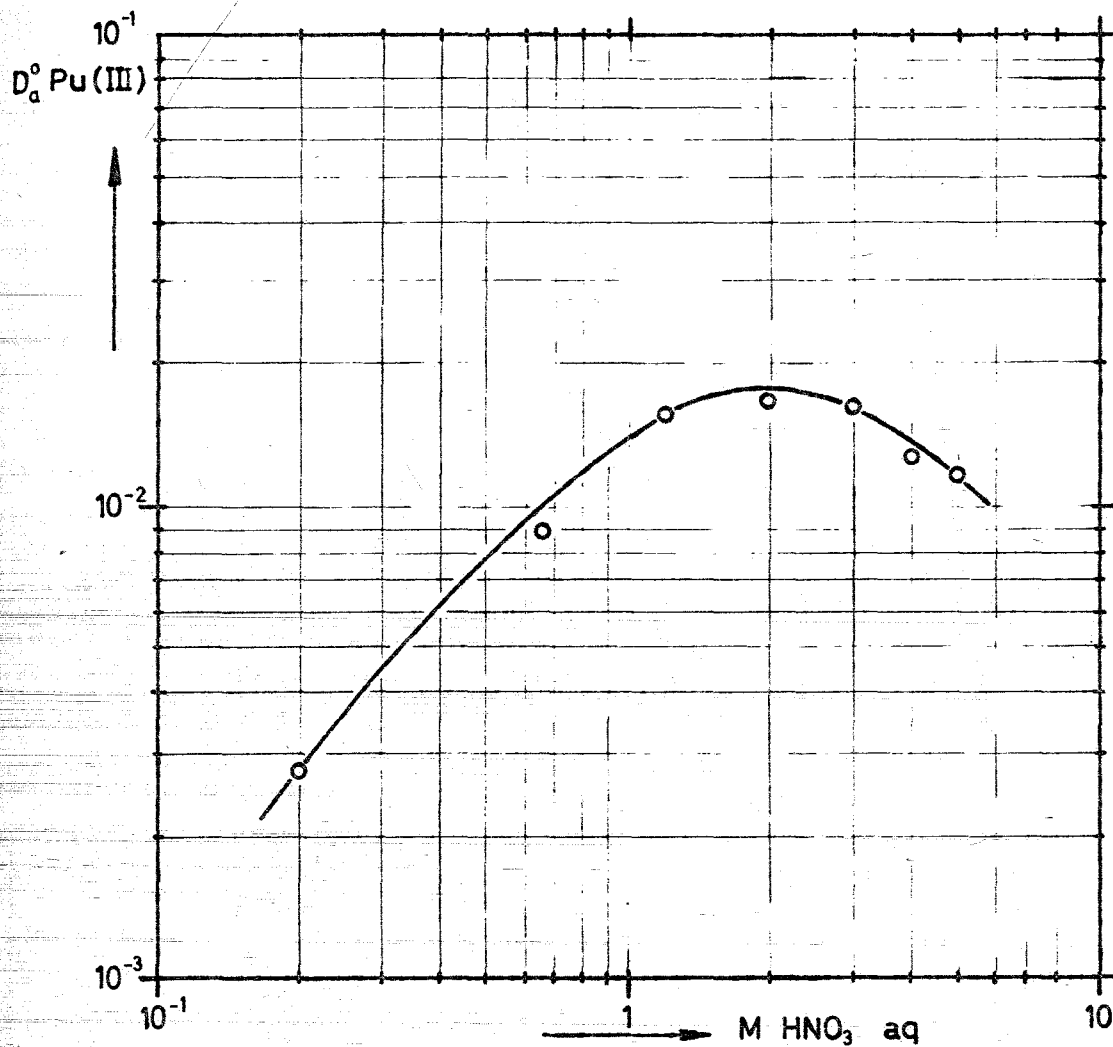


Abb. 39 Pu(III) Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration. 20% TBP/OK, nach Geary (48)

Abb.:40 Oxidation des Pu(III) im Phasengemisch

20 Vol.% TBP in Dodekan mit wässrigen Lösungen (Vo:Va = 5:1):

1. 0,084 M Pu(III), 0,5 M HNO₃, 0,08 M N₂H₅⁺ ———
2. 0,084 M Pu(III), 1 M HNO₃, 0,08 M N₂H₅⁺ ———
3. 0,084 M Pu(III), 2 M HNO₃, 0,08 M N₂H₅⁺ ———
4. 0,042 M Pu(III), 0,5 M HNO₃, 0,04 M N₂H₅⁺ - - - - -
5. 0,042 M Pu(III), 1 M HNO₃, 0,04 M N₂H₅⁺ - - - - -
6. 0,042 M Pu(III), 2 M HNO₃, 0,04 M N₂H₅⁺ - - - - -

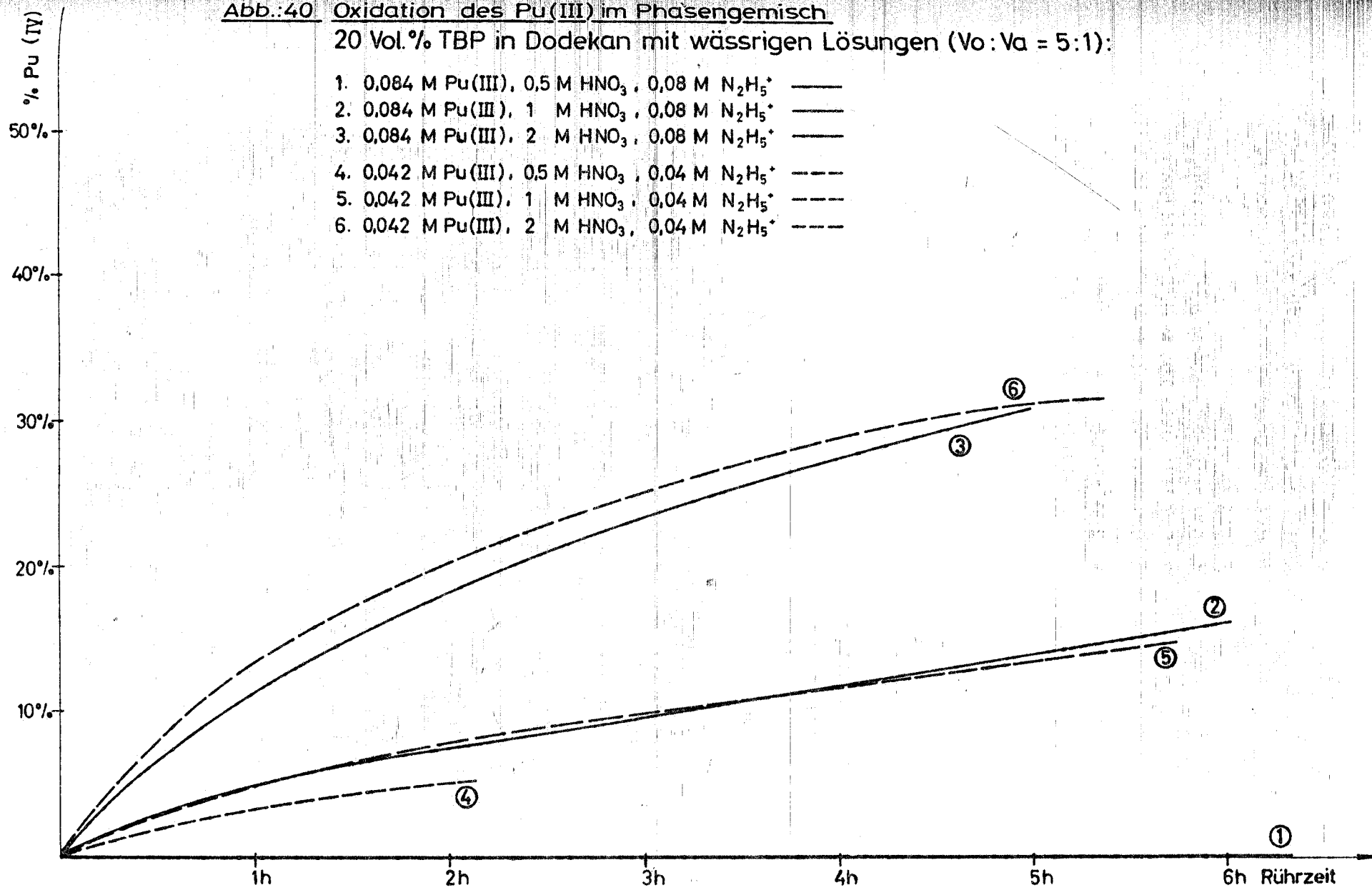


Abb.: 41 Oxidation von Pu(III) im Phasen-
gemisch in Anwesenheit von U (IV).

20 Vol.% TBP-Dodekan und wsg. Lösungen (5:1):

A. 0,04 M Pu (IV)

1. 0,16 M U (IV) + 0,04 M $N_2H_5^+$ + 3 M HNO_3
2. 0,16 M U (IV) + 0,04 M $N_2H_5^+$ + 1 M HNO_3
3. 0,16 M U (IV) + 0,04 M $N_2H_5^+$ + 0,5 M HNO_3

B. $2 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)

4. $8 \cdot 10^{-3}$ M U (IV) + 0,04 M $N_2H_5^+$ + 2 M HNO_3

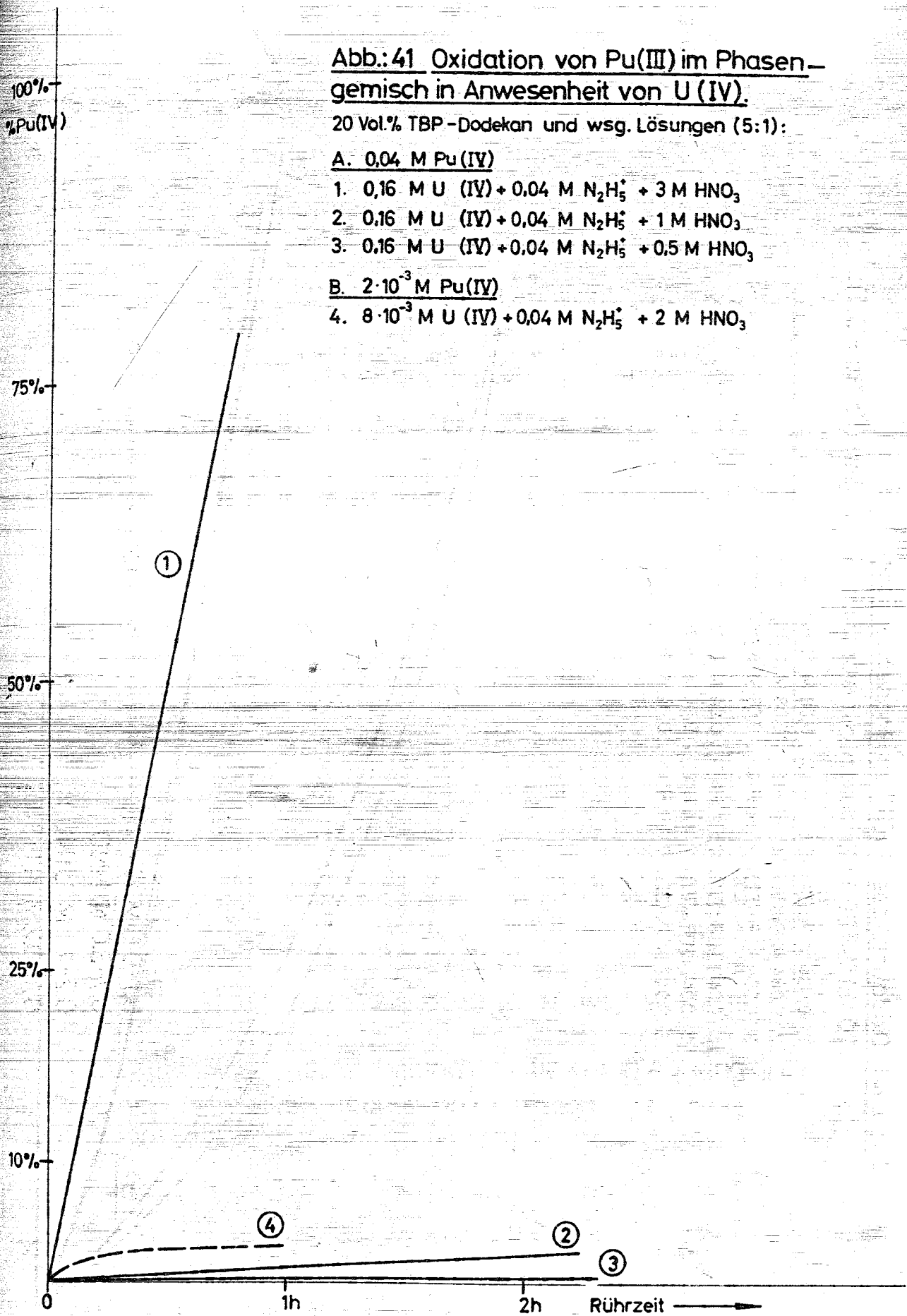
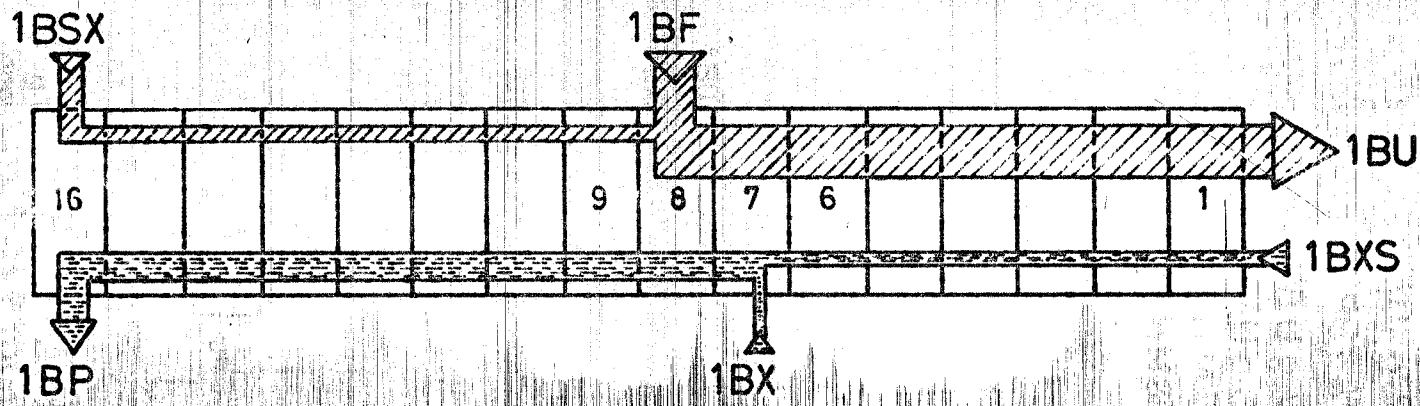


Abb. 42 Reduktion des Pu(IV) mit U(IV) im Gegenstrom



<u>Strom</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Fluss</u>	<u>Einführung in Stufe</u>
<u>1BF</u>	3- 6,0 g Pu(IV) / l 35- 52 g U(VI) / l 0,17 N HNO ₃ 20% TBP in n - Dodekan	220-360 ml/h	7- 8-9
<u>1BSX</u>	20% TBP in n - Dodekan	90-160 ml/h	16
<u>1BXS</u>	0,1 N HNO ₃ 0,2 M N ₂ H ₅ NO ₃ 0-0,02 M U(NO ₃) ₄	variabel	1
<u>1BX</u>	0,1-0,15 M N ₂ H ₅ NO ₃ 0,7-3,0 N HNO ₃ 0,2-1 M U(NO ₃) ₄ 0,1-0,2 M N ₂ H ₅ NO ₃	variabel	6- 7

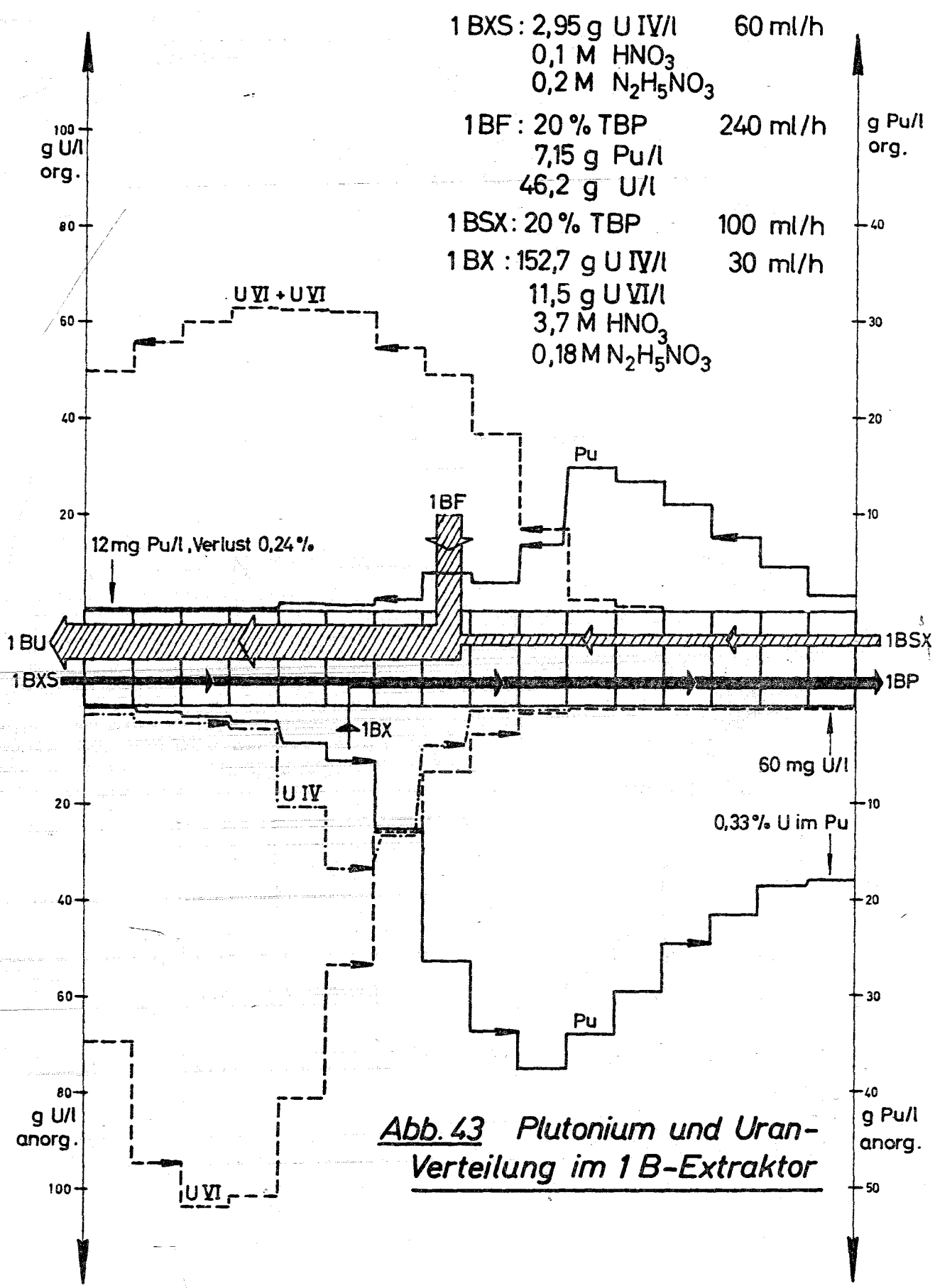


Abb. 43 Plutonium und Uran-Verteilung im 1 B-Extraktor

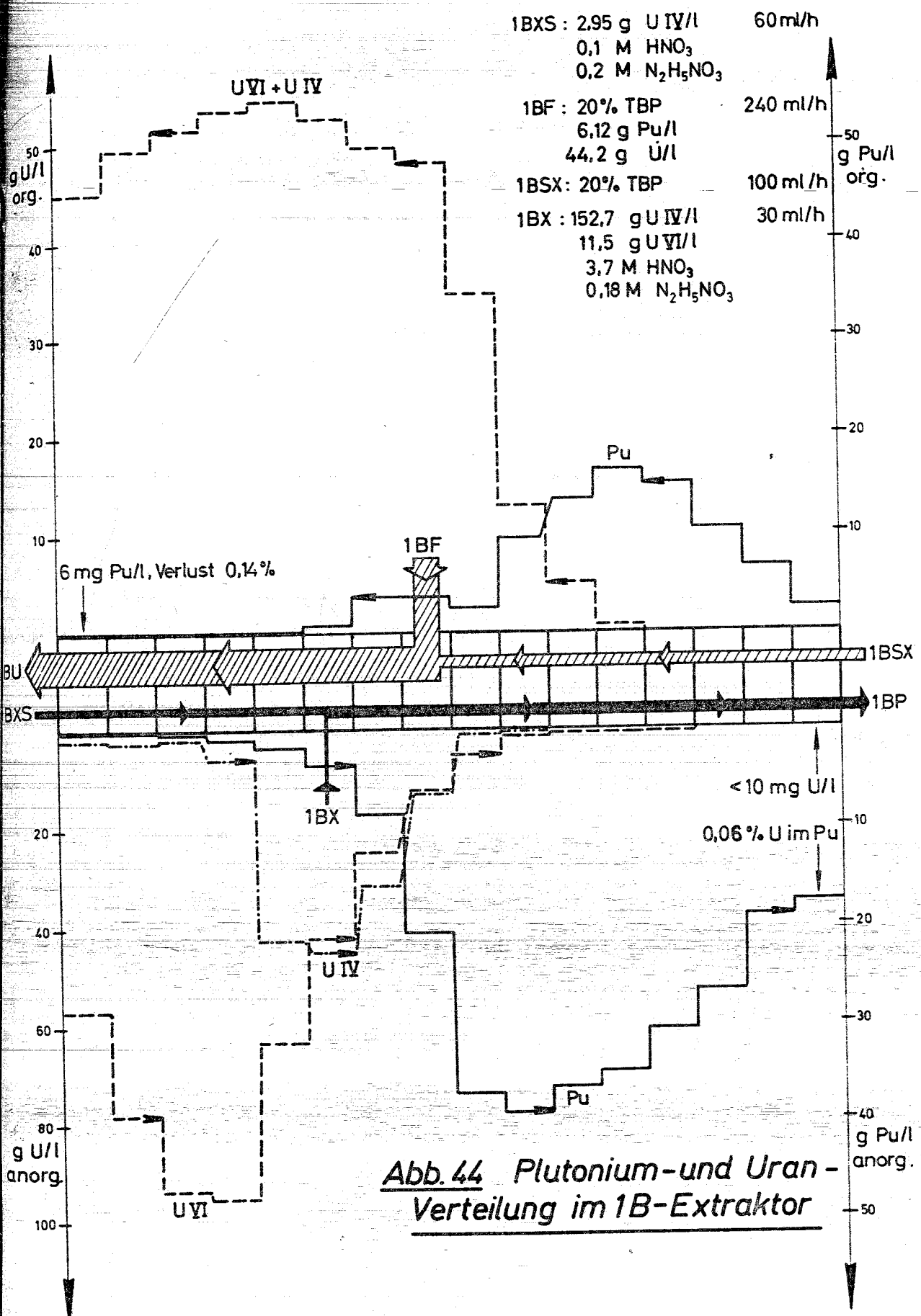


Abb. 44 Plutonium- und Uran-Verteilung im 1B-Extraktor

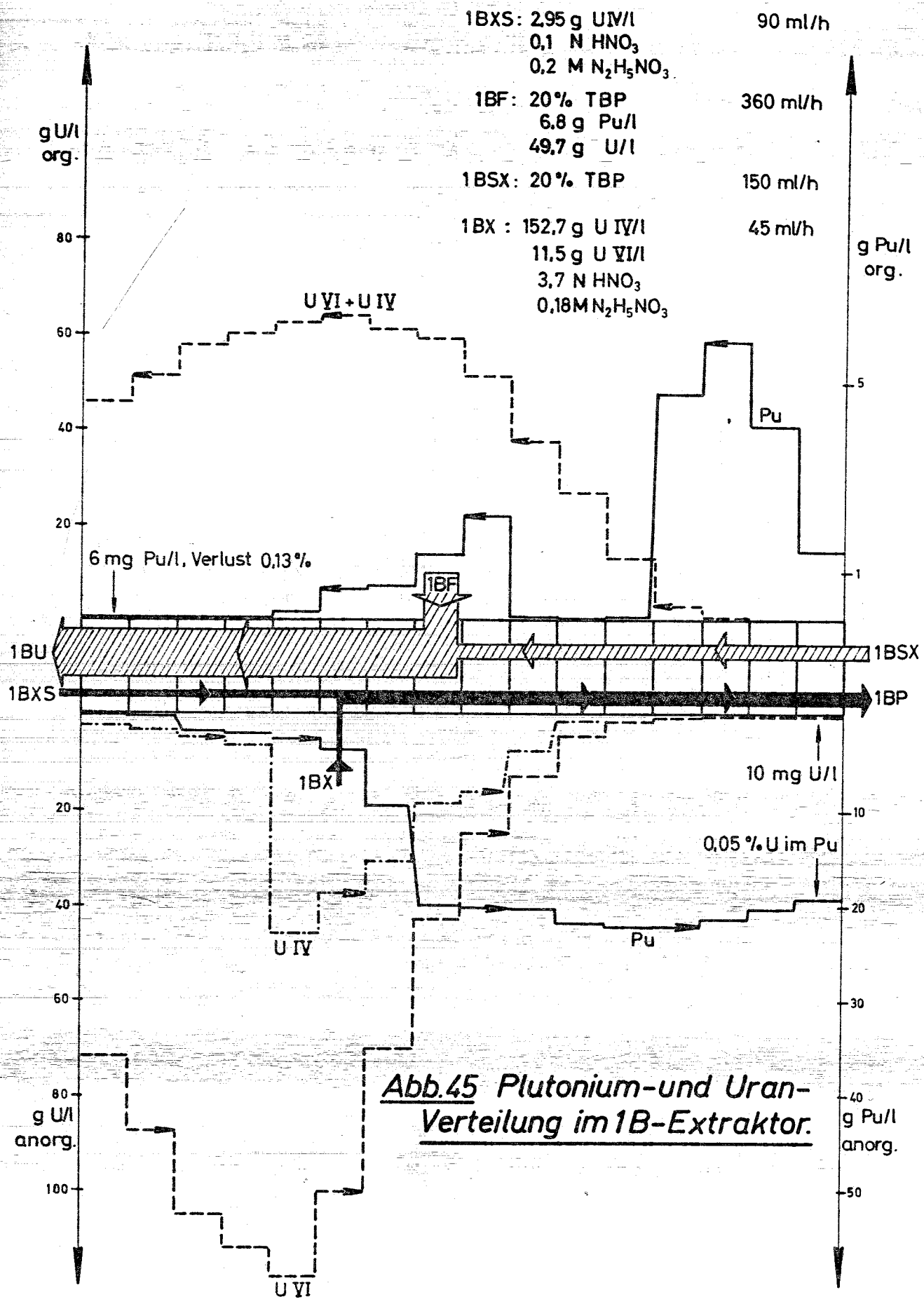


Abb.45 Plutonium- und Uran-Verteilung im 1B-Extraktor.

1BXS: 3 g U IV/l 60 ml/h

0,14 M HNO₃
0,18 M N₂H₅NO₃

1BF : 20% TBP 240 ml/h

5,59 g Pu/l
52,0 g U/l

1BSX : 20% TBP 100 ml/h

1BX : 229 g U IV/l 20 ml/h
0,76 M HNO₃
0,16 M N₂H₅NO₃

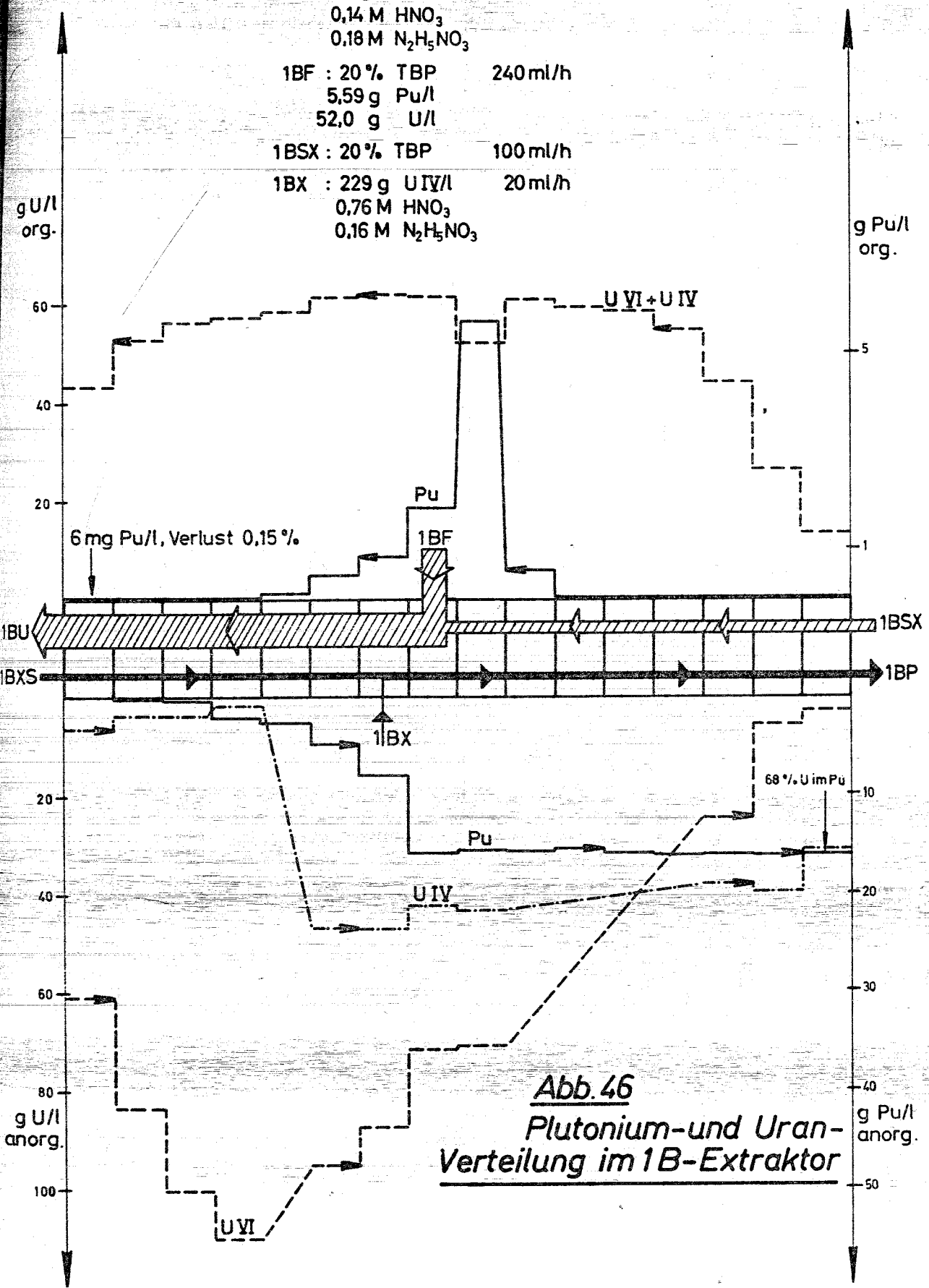
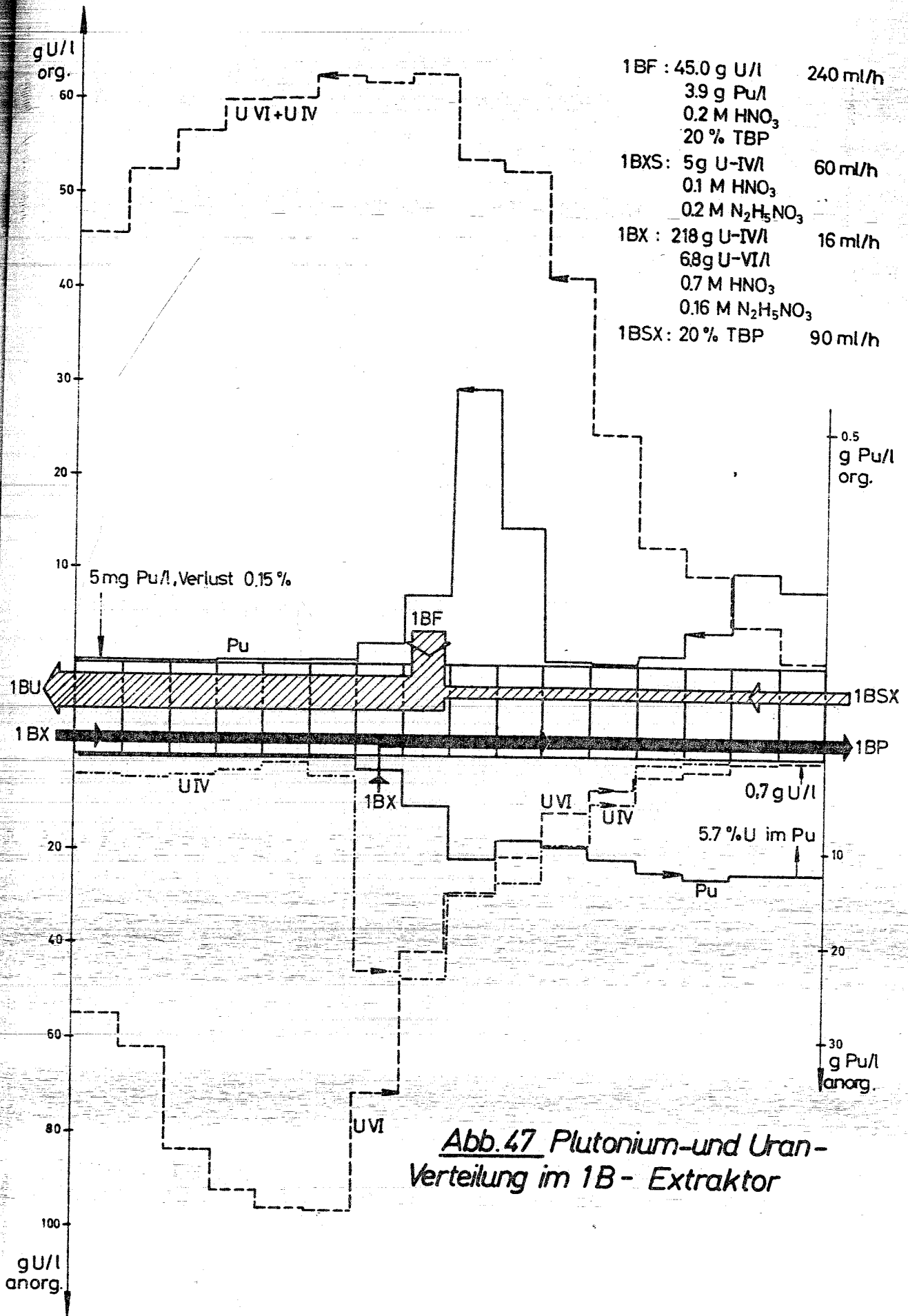


Abb. 46
Plutonium- und Uran-
Verteilung im 1B-Extraktor



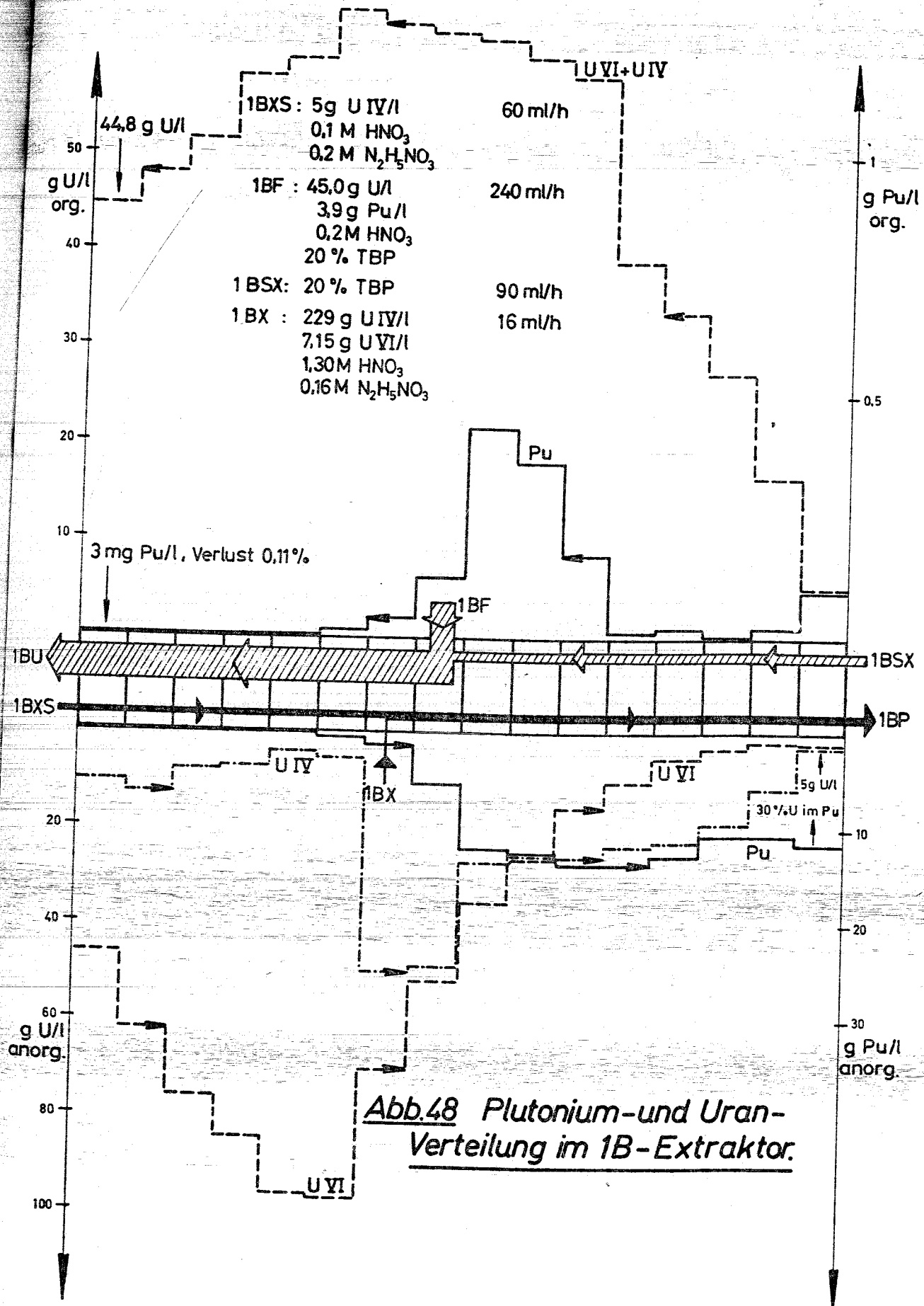


Abb.48 Plutonium- und Uran-
Verteilung im 1B-Extraktor.

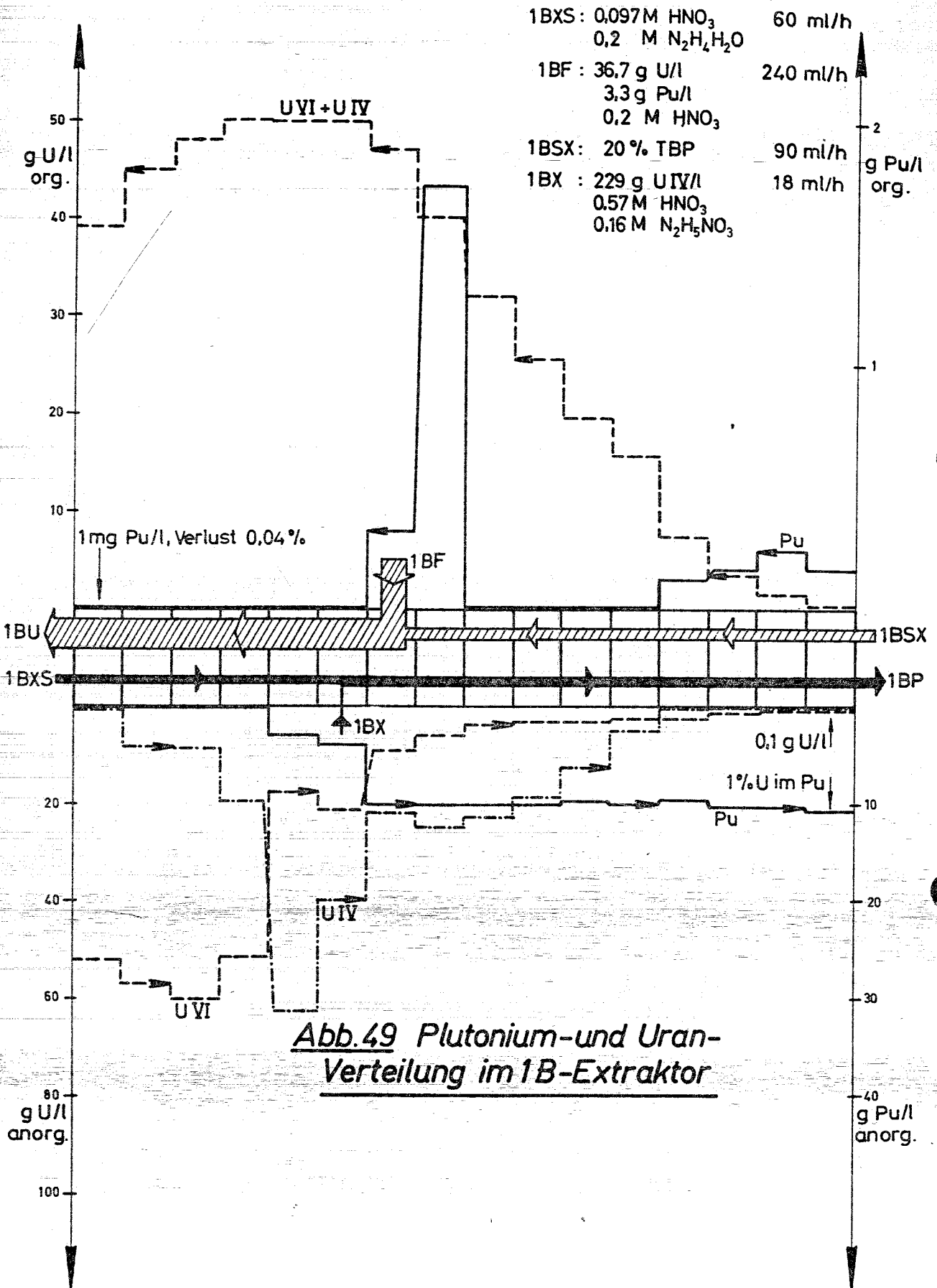
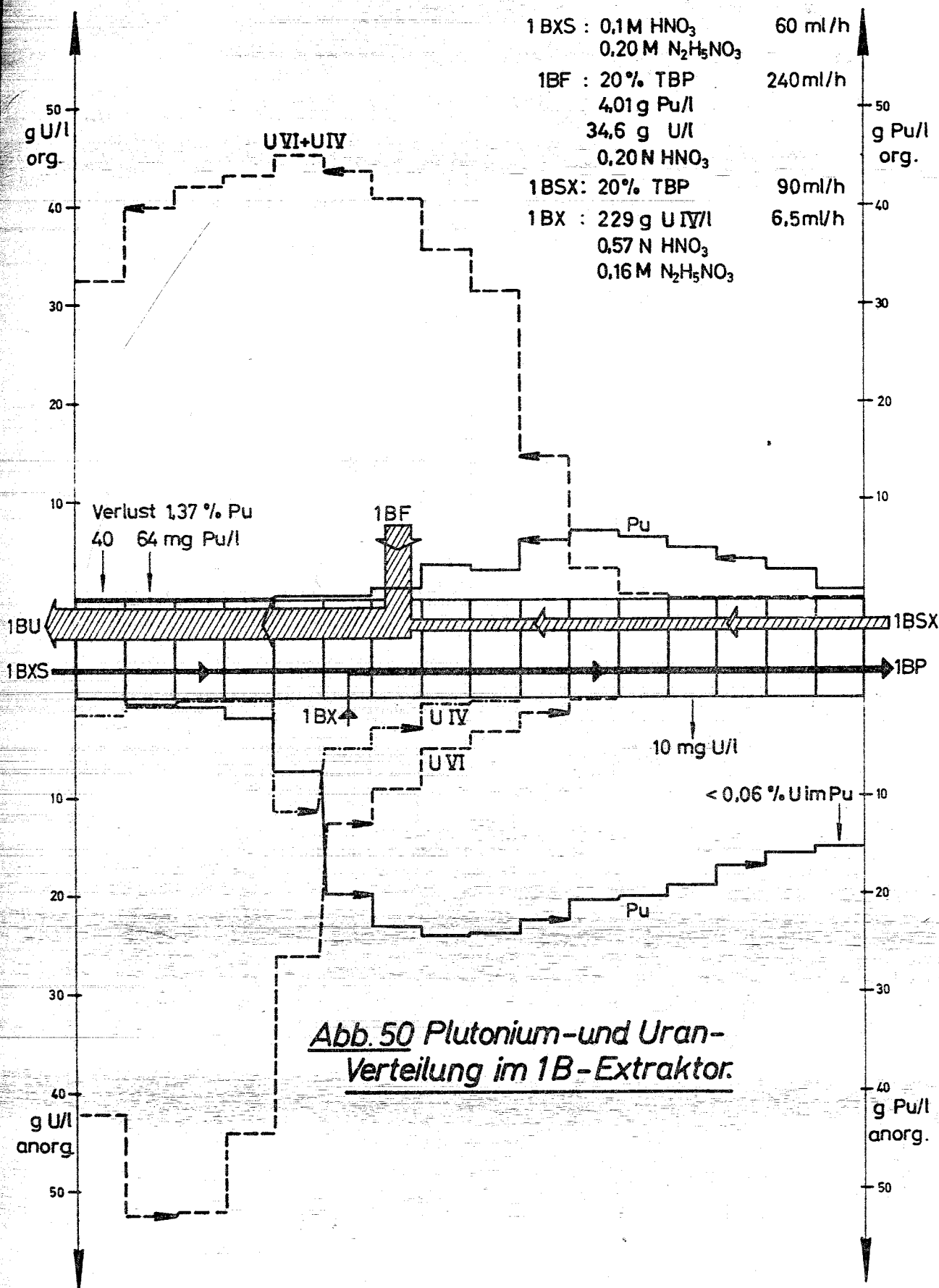


Abb.49 Plutonium- und Uran-Verteilung im 1B-Extraktor



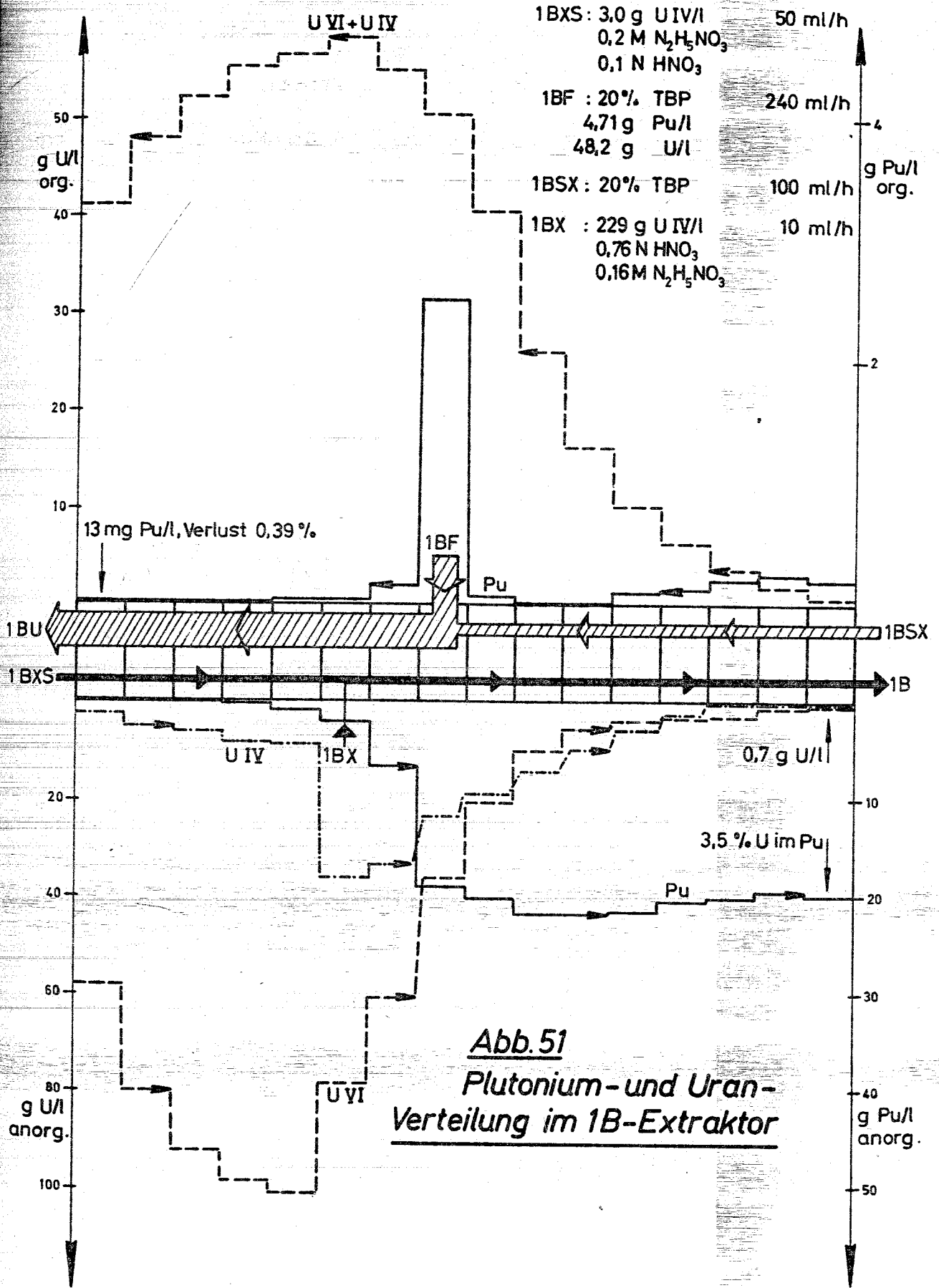


Abb. 51
Plutonium- und Uran-
Verteilung im 1B-Extraktor

1BXS: 0,1 M HNO₃ 60 ml/h
 0,2 M N₂H₅NO₃

1BF: 51,5 g U/l 240 ml/h
 5,83 g Pu/l
 0,2 M HNO₃
 20 % TBP

1BSX: 20 % TBP 90 ml/h

1BX : 229 g U IV/l 15 ml/h
 0,57 M HNO₃
 0,16 M N₂H₅NO₃

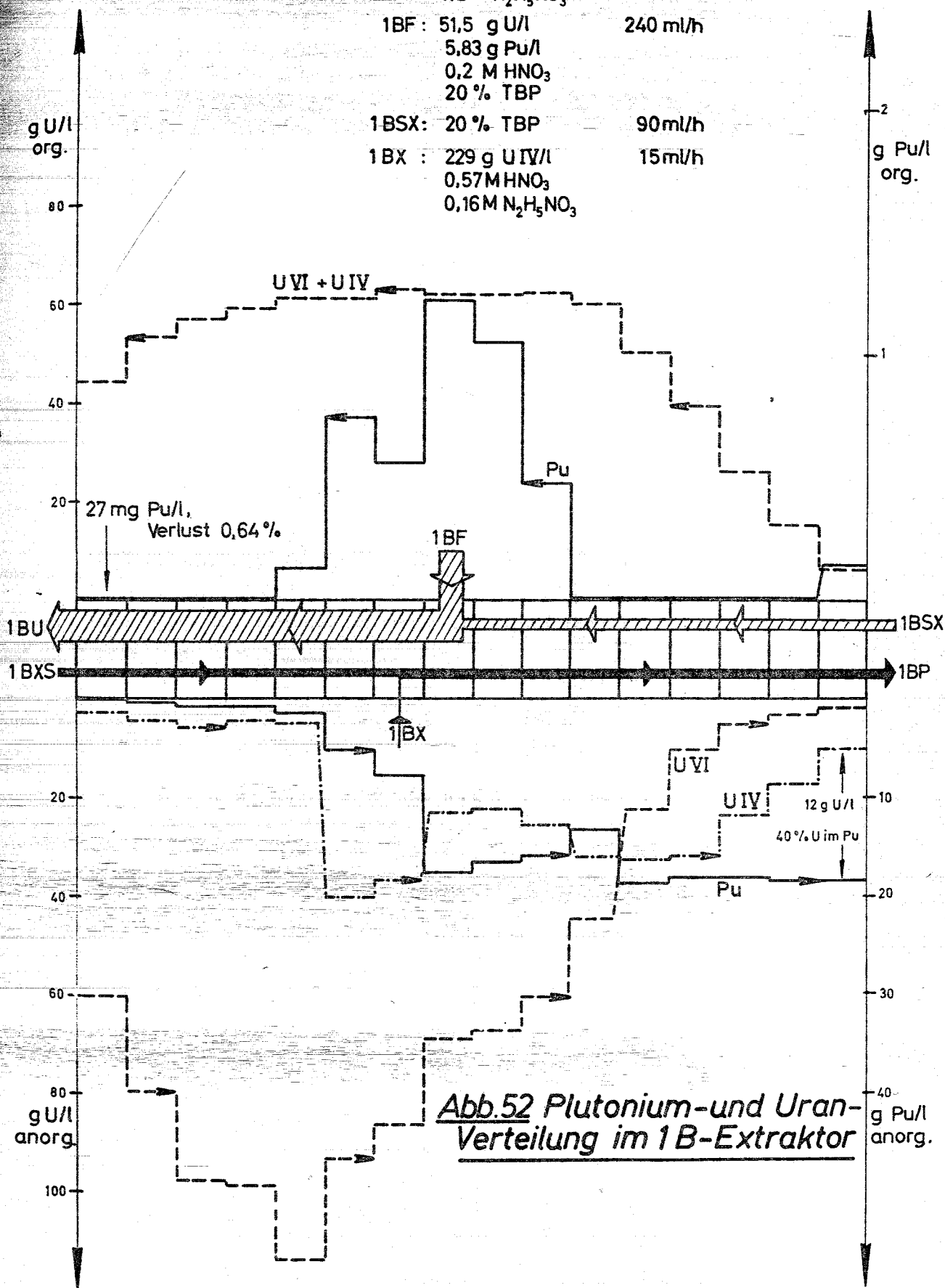


Abb.52 Plutonium- und Uran-Verteilung im 1B-Extraktor

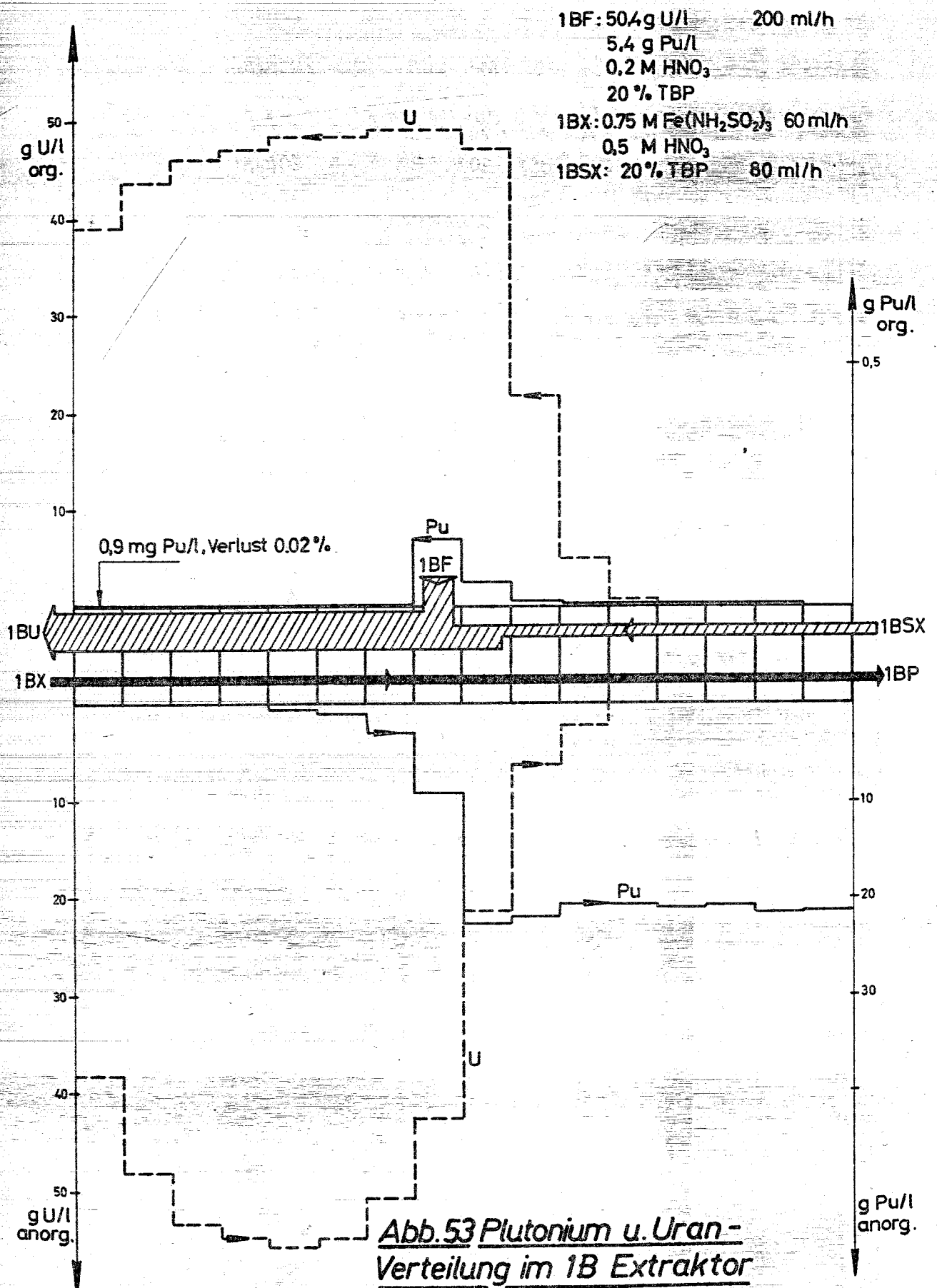


Abb. 53 Plutonium u. Uran-
Verteilung im 1B Extraktor
Reduktionsmittel : Fe (II)