

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

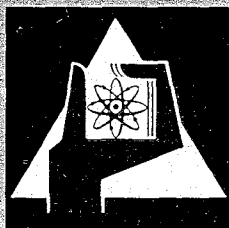
Februar 1967

KFK 573

Institut für Heiße Chemie

Untersuchungen zur Auflösung von UO_2 -Mo-Kernbrennstoffen
in Salpetersäure

W. Bähr



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1967

KFK 573

Institut für Heiße Chemie

Untersuchungen zur Auflösung von UO_2 -Mo-Kern-
brennstoffen in Salpetersäure

von

W. Bähr ^x

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE

x

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Untersuchungen zur Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen
mit Salpetersäure

1. Allgemeine Betrachtungen
2. Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalten in Salpetersäure
 - 2.1 Bestimmung von Auflöseraten, Auflösegeschwindigkeiten und Gesamtauflösezeiten
 - 2.2 Untersuchungen nach dem Löseprozeß und nach der Filtration
 - 2.3 Bestimmung von Auflöseraten und Gesamtauflösezeiten in Gegenwart von Ultraschall
3. Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalten in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$
 - 3.1 Bestimmung von Auflöseraten und Gesamtauflösezeiten
 - 3.2 Herstellung von Feedlösungen und Stabilität der Lösungen
4. Untersuchungen über die Absorption von Spaltprodukten am Molybdänniederschlag
 - 4.1 Auflösungen von bestrahlten UO_2 -Mo-Brennstoffen in Salpetersäure

1. Allgemeine Betrachtungen

Metallische Brennelemente einiger Reaktoren enthalten als Legierungsbestandteile Molybdän zwischen 3 und 10 %. Für andere, in Planung befindlicher Reaktoren, ist vorgesehen, oxydischen Brennstoffen metallisches Molybdän bis zu 20 % beizufügen. Es dient als Strukturmaterial vor allem zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit⁽¹⁾.

Bei der wäßrigen Wiederaufarbeitung molybdänhaltiger Kernbrennstoffe bereitet vor allem der Auflöseprozeß beträchtliche Schwierigkeiten.

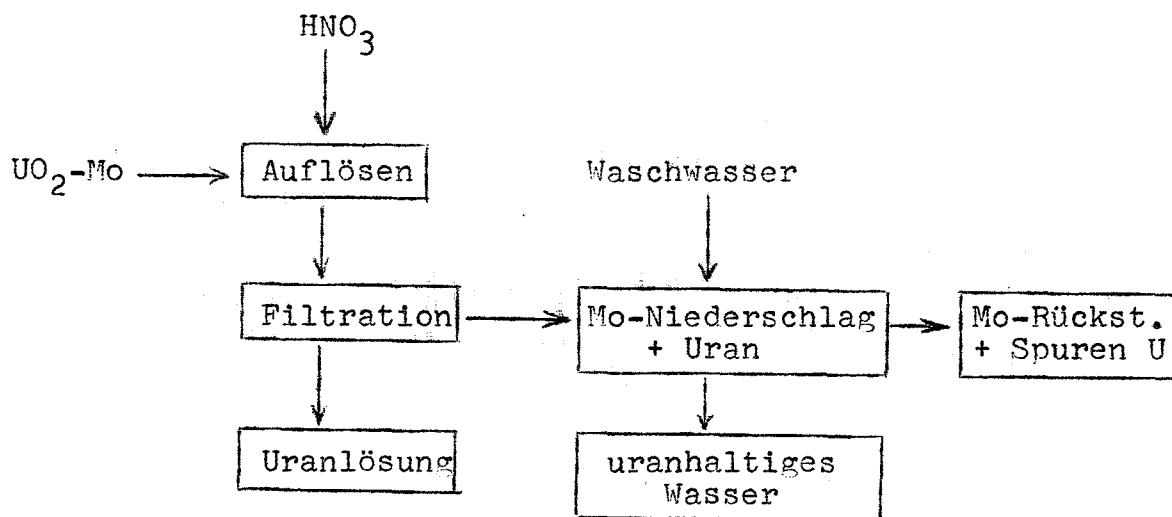
Bisher wurde das Auflöseverhalten von Uran-Molybdän-legierten Brennstoffen mit bis zu 10 % Mo-Anteil in Salpetersäure untersucht. Man kann grundsätzlich zwei Wege gehen.

- a) Auflösen mit Salpetersäure und Abtrennen der ausgefällten Molybdänsäure⁽²⁾⁽³⁾,
- b) Auflösen mit Salpetersäure in Gegenwart eines Komplexbildners z.B. Eisennitrat⁽⁴⁾⁽⁵⁾, wobei das Molybdän mit in Lösung geht.

Beide Möglichkeiten wurden von uns auf das System UO_2 -Mo mit 10, 15 und 20 % Mo angewendet und untersucht.

2. Auflösung von UO_2 -Mo (10, 15 und 20 %)-Sinterpellets in Salpetersäure

Folgendes Fließschema wurde für den Auflöseprozeß zu Grunde gelegt und die einzelnen Prozeßstufen und Produkte genauer untersucht.



2.1 Bestimmung von Auflöseraten, Auflösegeschwindigkeiten und Gesamtauflösezeiten von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalt in HNO_3

Beim Auflösen selbst wurden zunächst Auflöseraten, Auflösegeschwindigkeit und Gesamtauflösezeit in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bestimmt. Die Auflöseraten (definiert als $\text{mg cm}^{-2} \text{min}^{-1}$) von UO_2 -Mo-Pellets nehmen mit steigender Salpetersäurekonzentration zu. Sie sind gegenüber reinem UO_2 beträchtlich höher. Von 10 % Molybdän an unterscheiden sich die Auflöseraten nicht mehr wesentlich (Abb. 1).

Die Auflösegeschwindigkeiten sind definiert als gelöste Menge Brennstoff (angegeben in %) pro Zeiteinheit. Es hat sich gezeigt, daß bei Pellets mit 10 % Mo-Gehalt die Menge gelösten Brennstoffes in 4 M Salpetersäure nach 1 Stunde bereits von 50 % auf 90 % in 9 M HNO_3 ansteigt. Lediglich in 3 M HNO_3 ist sie niedriger.

In 10 M Salpetersäure nimmt die Auflösegeschwindigkeit gegen Ende der Auflösung hin wieder ab. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß sich bei hoher Anfangssäurekonzentration im Verlauf des Löseprozesses auf dem Pellet eine Mo-Oxydschicht

ausbildet die sich nicht mehr entfernt und dadurch den Lösevorgang hemmt. Die Auflösung erfolgt jetzt nur noch langsam durch Diffusion der Säure durch die Molybdänoxydschicht. Außerdem bildet sich in der Lösung eine Suspension von Molybdänoxyd, so daß zusätzlich eine Niederschlagsbildung des Molybdänoxydes am Pellet erfolgt (Abb. 2 - 4).

Im Zusammenhang mit der Auflösengeschwindigkeit steht die Gesamtauflösezeit. Normalerweise nimmt sie bei UO_2 -Mo mit steigender Salpetersäurekonzentration ab. Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber, daß von 8 M HNO_3 an durch die Ausbildung der Molybdänoxydschicht an der Oberfläche des Pellets bei 10 % Mo-Gehalt die Gesamtauflösezeit wieder ansteigt. Ganz deutlich macht sich diese Erscheinung bei 15 % und 20 % Mo bemerkbar. Hier steigt sie bei 15 % Mo auf über 20 Stunden an. Bei Brennstoffen mit 20 % Mo ist die vollständige Auflösung in 10 M Salpetersäure überhaupt nicht mehr möglich (Abb. 5). In diesem Falle werden nur ca. 80 - 90 % der Pellets gelöst. Die resultierenden Lösungen sind von breiartiger Konsistenz die nur sehr schwer zu handhaben sind.

2.2 Untersuchungen nach dem Auflöseprozeß und nach der Filtration

Bereits beim Löseprozeß wird eine möglichst hohe Uran- und relativ geringe Säurekonzentration der Feedlösung angestrebt. Die zur Bestimmung der Auflösengeschwindigkeiten und Gesamtauflösezeiten eingesetzte Säuremenge wurde so bemessen, daß 100 % Säureüberschuß vor der Auflösung vorhanden waren. Diese Säuremenge hat sich als unbedingt erforderlich erwiesen um eben noch bei diesen großen Molybdänoxydniederschlägen arbeiten zu können. Folgende schematische Skizze zeigt die Versuchsanordnung (Abb. 6).

Für die Untersuchung der Auflösung und die weiteren Schritte wurde jeweils ein Pellet verwendet. Nach der vollständigen Auflösung des Pellets bei ca. 105°C in der entsprechenden Säuremenge wurde das erhaltene Produkt auf 25°C abgekühlt, über Mem-

branfilter das ausgefällte Molybdänoxyd abfiltriert und mit einer konstanten Menge Waschwasser gewaschen. Produktlösungen und Waschwasser wurden getrennt analysiert. Der ausgewaschene Molybdänniederschlag wurde mit H_2SO_4 vollständig aufgelöst und darin Uran bestimmt.

Die Tabellen geben obere und untere Werte aus je 4 Versuchsreihen an.

T a b e l l e 1

Produktlösungen von UO₂-10 % Mo-Auflösung

H ⁺ ,M Anfang	H ⁺ ,M Ende	% v. einge- setzten Uran	erzielte Molarität Uran	% v. einge- setzten Molybdän	erzielte Mola- rität (10 ⁻²) Molybdän
3	2,3-2,5	83-95	0,33-0,35	22-38	3-4
4	2,7-3,1	90-93	0,42-0,50	17-26	3-4
5	3,0-3,6	90-94	0,5-0,54	14-17	2-3
6	3,7-4,3	87-91	0,61-0,69	10-19	2-3
7	4,0-5,0	87-94	0,70-0,77	7- 9	2-3
8	4,8-5,7	80-94	0,75-0,84	5- 7	1-2
9	5,3-5,7	82-84	0,92-0,96	4- 9	1-2
10	5,8-6,4	82-87	1,0 -1,2	2- 4	1-2

T a b e l l e 2

Produktlösungen von UO₂-15 % Mo-Auflösung

H ⁺ ,M Anfang	H ⁺ ,M Ende	% v. einge- setzten Uran	erzielte Molarität Uran	% v. einge- setzten Molybdän	erzielte Mola- rität (10 ⁻²) Molybdän
3	2 -2,6	90-91	0,3	15-20	2-3
4	3,1-3,4	90-97	0,4-0,43	10-13	2-3
5	3,2-4,0	85-94	0,53-0,55	7-11	2-3
6	4,0-4,9	86-93	0,63-0,69	5-10	2-3
7	4,7-5,5	76-85	0,7 -0,75	4- 7	2-3
8	5,9-6,8	78-85	0,80-0,86	3,5- 4,5	1-2
9	6,5-6,9	68-76	0,85-0,95	3,5- 4,1	1-2
10	6,5-7,6	63-72	0,76-0,8	2 - 2,5	1-2

T a b e l l e 3

Produktlösungen von UO₂-20 % Mo-Auflösung

H ⁺ ,M Anfang	H ⁺ ,M Ende	% v. einge- setzten Uran	erzielte Molarität Uran	% v. einge- setzten Molybdän	erzielte Mola- rität (10 ⁻²) Molybdän
3	2,4	84-93	0,3	10-15	2-4
4	3,2-3,5	90-97	0,4 -0,45	7- 9,5	2-4
5	3 -4	84-92	0,45-0,5	6- 7	2-3
6	3,4-4,5	84-93	0,6 -0,65	3,5- 5,5	2-3
7	4,8-5,6	66-82	0,6 -0,75	3- 5	1-2
8	5,5-5,6	56-82	0,5 -0,9	3- 5	1-2
9	5,4-6,2	70-88	0,9 -1,0	2- 5	1-2
10	7 -8	54-84	1,0 -1,3	3- 5	1-2

Obwohl stets gleiche Versuchsbedingungen zu Grunde lagen streuen die Urangelhalte der Lösungen besonders bei Brennstoffen mit 15 % und 20 % Molybdän. Die Unterschiede bei den letztgenannten Brennstoffen haben mehrere Gründe: erstens lösen sich die Pellets, wie bereits erwähnt wurde, bei hohen Säureausgangskonzentrationen nicht mehr vollständig auf. Zweitens fällt die Molybdänsäure in verschiedenen Säurekonzentrationen in unterschiedlichen Formen aus und adsorbiert einmal mehr oder weniger Uran und drittens der erhöhte Anteil an Molybdän im Brennstoff selbst. So werden bei Brennstoffen mit 10 % Mo bis zu 20 % des eingesetzten Urans am Molybdänniederschlag adsorbiert, während bei 15 und 20 % Molybdän bis über 30 % adsorbiertes Uran gefunden wurden.

In Tabelle 4 - 6 werden die gefundenen Analysenwerte für das Waschwasser der einzelnen Molybdänoxyniederschläge angegeben. Die Säurekonzentration in der ersten Spalte jeder Tabelle bezieht sich auf die Säureausgangskonzentration bei der Auflösung des jeweiligen Brennstoffes, während in Spalte 2 die Säurekonzentration des Waschwassers nach dem Waschen des Niederschlages zu verstehen ist.

T a b e l l e 4

Waschwasser des Molybdänniederschlages von UO_2 -10 % Pellets

H^+ , M Anfang	H^+ , M Waschwasser	% v. eingesetzten Uran	% v. eingesetzten Molybdän
3	0,1 - 0,2	2,5 - 6	1,3 - 3,5
4	0,1 - 0,2	3 - 6	1,3 - 2,3
5	0,1 - 0,2	3 - 6	1 - 1,5
6	0,15 - 0,25	5 - 8	1 - 1,5
7	0,15 - 0,3	6 - 9,5	1 - 1,8
8	0,2 - 0,35	7 - 12	1 - 1,3
9	0,2 - 0,4	8 - 15,5	1 - 1,4
10	0,25 - 0,4	8 - 16	1 - 1,4

T a b e l l e 5

Waschwasser des Molybdänniederschlags von UO_2 -15 % Mo-Pellets

H^+ ,M Anfang	H^+ ,M Waschwasser	% v. eingesetzten Uran	% v. eingesetzten Molybdän
3	0,1 - 0,2	3,4 - 4,3	1 - 1,4
4	0,2 - 0,5	2,6 - 6,2	1 - 1,7
5	0,2 - 0,3	5,8 - 9	0,7 - 1,3
6	0,2 - 0,7	7,2 - 10,8	0,9 - 1,7
7	0,4 - 0,6	9,7 - 21,8	1 - 1,9
8	0,3 - 0,7	11,6 - 31,8	0,6 - 2
9	0,5 - 1,4	18,4 - 52	0,9 - 2
10	0,3 - 0,6	21,3 - 25,4	0,3 - 1,2

T a b e l l e 6

Waschwasser des Molybdänoxydniederschlags von UO_2 -20 % Mo-Pellets

H^+ ,M Anfang	H^+ ,M Waschwasser	% v. eingesetzten Uran	% v. eingesetzten Molybdän
3	0,1 - 0,3	5 - 16	1 - 1,3
4	0,2 - 0,3	6 - 8	1 - 1,2
5	0,3 - 0,4	7 - 13	1 - 1,4
6	0,3 - 0,45	6 - 13	0,7 - 1,3
7	0,3 - 0,8	12 - 33	0,9 - 1,5
8	0,3 - 0,8	12 - 23	0,6 - 2
9	0,3 - 0,9	10 - 24	0,5 - 2,3
10	0,3 - 0,6	16 - 19	0,5 - 2,5

Wie die Ergebnisse zeigen, wird ein Großteil des Urans aus dem Niederschlag ausgewaschen. Der im Wasser lösliche Anteil an Molybdän betrug durchschnittlich 1 - 2 % vom Gesamtmolybdän.

T a b e l l e 7

Gefundene Uranmengen in gewaschenen Molybdänrückständen

H ⁺ , M Anfang	UO ₂ -10 % Mo	UO ₂ -15 % Mo	UO ₂ -20 % Mo
	% v. eingesetzten Uran	% v. eingesetzten Uran	% v. eingesetzten Uran
3	0,2 - 10,5	0,2 - 0,6	0,3 - 0,5
4	1 - 4,2	0,2 - 0,4	0,2 - 0,5
5	0,2 - 0,8	0,1 - 0,3	0,2 - 0,5
6	0,1 - 1,6	0,1 - 0,8	0,2 - 0,6
7	0,2 - 1,5	0,6 - 1	0,5 - 1,3
8	0,2 - 3,5	0,2 - 2,4	0,6 - 2,0
9	0,2 - 2,3	1,2 - 2,8	0,8 - 1,2
10	0,1 - 1,2	0,3 - 2,9	0,3 - 2,9

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Aufbereitungsprozesses sind die Uranverluste. Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen, daß es unbedingt erforderlich ist, den Molybdänoxydrückstand nochmals zu behandeln, um das Uran zurückzugewinnen. Die Werte schwanken sehr und lassen sich aus ungeklärten Gründen schwer reproduzieren. Die Uranwerte dürften in einem Produkt das im technischen Maßstab erhalten wird, eher schlechter als besser sein. Auffallend war, daß bei niedrigen Säureausgangskonzentrationen der nicht auswaschbare Uranteil unterschiedlich hoch war. Bei niedrigen Säurekonzentrationen kann der Molybdänoxydniederschlag beträchtliche Mengen an UO₂Mo₄ enthalten⁽⁶⁾. Bei höheren Säurekonzentrationen ist Uran am Molybdänoxydniederschlag nur adsorbtiv gebunden und kann deshalb leichter mit Wasser ausgewaschen werden.

Wie bereits oben angeführt wurde, kann das im Niederschlag enthaltene Uran durch Auflösen des Molybdänoxydes mit Natronlauge zurückgewonnen werden. Dieser Schritt wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Wie aus der Literatur⁽⁷⁾ hervorgeht, können auf diesem Wege die Uranverluste auf weniger als 0,1 % gebracht werden. Wir wollten lediglich die in Tabelle 7 erhaltenen Uranwerte feststellen um auf die Notwendigkeit der Zurückgewinnung des Urans hinweisen. Der zusätzliche Auflöseschritt des Molybdänoxyniederschlags und die damit verbundene Zurückgewinnung bemerkenswerter Mengen an Uran ist der Hauptnachteil dieses Verfahrens. Das Uran-Molybdänverhältnis in den klar filtrierten Lösungen steigt mit zunehmender Säureausgangskonzentration an.
Abb. 7

Der Säureverbrauch liegt wie aus Tabelle 8 hervorgeht zwischen 2 Molen bei niedrigen Säureausgangskonzentrationen und 2,8 Molen bei höheren Säurekonzentrationen pro Mol Pellet. (Es wird hier auf ein "mittleres" Molgewicht des Pellets bezogen, das aus den unterschiedlichen Gehalten des UO_2 -Mo-Brennstoffes an Molybdän berechnet wurde. Für UO_2 - 10 % Mo ist das "mittlere" Molgewicht 252,6, für UO_2 -15 % Mo = 243,3 und für UO_2 -20 % Mo 235,3.

T a b e l l e 8

H^+, M Anfang	$Mol H^+$		
	Mol UO_2 -10 % Mo	Mol UO_2 -15 % Mo	Mol UO_2 -20 % Mo
3	1,9	1,6	1,6
4	2,4	1,9	1,9
5	2,4	2,2	2,3
6	2,3	2,1	2,4
7	2,2	2,0	1,8
8	2,4	2,0	2,5
9	2,7	2,6	2,8
10	2,8	2,4	2,2

Die nach der Filtration erhaltenen klaren Uranlösungen blieben bei Zimmertemperatur mehrere Wochen stabil.

Absetzgeschwindigkeiten von MoO_3 in Feedlösungen vor der Filtration. Zur Bestimmung der Absetzgeschwindigkeiten von MoO_3 in verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen wurden UO_2 -10 % Mo-Pellets in 7 M und 10 M Salpetersäure vollständig aufgelöst und das Volumen des Molybdänoxyds in bestimmten Zeitabständen abgelesen.

Es hat sich gezeigt, daß bei niedrigen Säureausgangskonzentrationen der Niederschlag wesentlich voluminöser ist und sich langsamer absetzt als bei höheren Säurekonzentrationen. Siehe Abb. 8.

2.3 Auflösung von UO_2 -Mo (10, 15 und 20 %)-Sinterpellets in Salpetersäure mit Hilfe von Ultraschall

Im Verlauf der Versuche hat es sich gezeigt, daß die an der Pelletoberfläche sich ausgebildete Molybdänoxydschicht durch mechanische Einwirkung verhältnismäßig leicht zu entfernen ist. Auf diese Weise könnte die Auflösung wieder vollständig erfolgen. Da nun aber der Einbau mechanisch bewegter Teile im Auflöser selbst oder ein vollständig rotierender Auflöser, der durch Eigenantrieb der Pellets die Ausbildung der Molybdänoxydschicht verhindern sollte, aus technischen Gründen nicht in Frage kommen dürfte, versuchten wir mit Hilfe von Ultraschall dieser Erscheinung zu begegnen. Wir untersuchten zunächst den Einfluß des Ultraschalls auf die Auflöseraten. Wie aus den Abb. 9-12 zu ersehen ist, erhöhen sich diese im Vergleich zu den Auflöseraten ohne Ultraschall bei niedrigen Säurekonzentrationen um den Faktor 3 und bei höheren Säurekonzentrationen um den Faktor 2. Da der Aufbau der Molybdänoxydschicht auf dem Pellet erst im Verlauf des Löseprozesses erfolgt, ist der Einfluß des Ultraschallfeldes ganz deutlich bei den Gesamtauflösezeiten zu erkennen. Bringt man nun eine Ultraschallquelle unmittelbar in den Auflöser so daß die im Auflöserkorb befindlichen Pellets direkt dem Ultraschallfeld ausgesetzt sind, kann es zur Ausbildung der Molybdänoxyd-

schicht gar nicht kommen. Der Vergleich der Gesamtauflösezeiten mit und ohne Ultraschall ist in (Abb. 13-16) zu ersehen. Der Einsatz von Ultraschall beim Auflösen von Brennstoffen mit hohen Molybdängehalten könnte so von Vorteil sein.

Es ist jedoch hierbei zu bedenken, daß die Reichweite des Ultraschallfeldes in einem mit Pellets dicht gepackten Auflösekorb nicht mehr groß ist. Aus Abb. 17 geht hervor, daß bei der doppelten Gewichtsmenge an Pellets die Gesamtauflösezeit bei gleichbleibender Schallintensität ebenfalls um etwa das Doppelte ansteigt. Es wäre aus diesem Grunde notwendig, an mehreren Stellen eines Auflösers Ultraschallgeber einzuführen um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Verwendung einer solchen Anordnung im technischen Maßstab dürfte fraglich sein.

Experimentelles

Für die Versuche wurden UO_2 und UO_2 -Mo-Pellets mit 10, 15 und 20 % Mo-Gehalt von der Firma Nukem verwendet. Die in einer Stunde bei $1.600^{\circ} C$ gesinterten Pellets hatten einen Durchmesser von 6 mm und 12 mm Länge. Die Pellets wurden vor den eigentlichen Versuchen mit Alkohol entfettet. Das Gewicht der Pellets betrug durchschnittlich 3-3,5 g.

Für die Ultraschallversuche diente der Ultraschall-Industriegenerator Type USIG 750 von der Firma Schoeller & Co. mit einem 20 KHz Koppelschwinger. Auf den konisch zulaufenden Koppelpstempel war ein Exponentialvorsatz mit 20 mm \emptyset eingeschraubt, der zur Erzeugung sehr großer Schallintensitäten führte. Die mittlere Schalleistungsdichte betrug ca 55 - 60 W/cm^2 .

In Abb. 18 und 19 ist die Versuchsanordnung für die Bestimmung der Auflöseraten und die Bestimmung von Gesamtauflösezeiten in Gegenwart von Ultraschall zu sehen.

Abb. 20 zeigt eine Aufnahme von UO_2 -15 % Mo-Sinterpellets

- a) vor der Auflösung
- b) während der Auflösung ohne Ultraschall
- c) während der Auflösung mit Ultraschall

3. Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen in Salpetersäure-Eisennitrat-Lösungen

Bei der Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen lassen sich durch Verwendung von Eisennitrat als Komplexbildner für Molybdän wesentlich höhere Urankonzentrationen erzielen. Über Vor- und Nachteile bei der Auflösung molybdänhaltiger Brennstoffe mit Salpetersäure allein und Salpetersäure-Eisennitrat wird in der Literatur ausführlich berichtet⁽⁸⁾.

Wir versuchten zu prüfen, inwieweit sich UO_2 -Mo-Brennstoffe mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalten auch in Gegenwart von Eisennitrate noch optimal auflösen lassen. In der Literatur sind unseres Wissens auf diesem Wege nur Uran-Molybdänlegierungen mit höchstens 10 % Molybdän untersucht worden.

3.1 Bestimmung der Auflöseraten und Gesamtauflösezeiten von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalten in 1 M $Fe(NO_3)$ - HNO_3

Die Auflöseraten von UO_2 -Mo-Brennstoffen sind im Gegensatz zu den Auflöseraten ohne Eisenionen wesentlich höher und nehmen mit steigender Salpetersäurekonzentration bei konstanten Eisennitratgehalt (1M) zu. Bei einer Lösetemperatur von $80^\circ C$ steigen die Auflöseraten wie aus Abb. 21 zu sehen ist auch mit steigendem Molybdängehalt an. Bei $105^\circ C$ dagegen steigen zwar die Auflöseraten mit steigender Salpetersäure an, aber sind nur noch unwesentlich von Molybdängehalt des Brennstoffs selbst abhängig. Abb. 22 zeigt die gegenüber bei $80^\circ C$ deutlich höhere Auflöseraten, während der Molybdängehalt fast keinen Einfluß mehr hat.

Die erhaltenen Auflöseraten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration und konstanter Eisenionenkonzentration lassen sich durch folgende Gleichung ausdrücken

$$R = k \cdot c^n_{(HNO_3)} \quad (R = \text{mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1})$$

Durch Ausgleichsrechnungen wurden für die einzelnen Brennstoffe bei 80° C und 105° C Lösetemperatur folgende k- und n-Werte gefunden. Abb. 23 und Abb. 24 bzw. Tabelle 9.

T a b e l l e 9

	80° C		105° C	
	n	k	n	k
UO ₂	1,56	0,73	0,44	27,5
UO ₂ - 10 % Mo	2,2	0,9	0,75	45,1
UO ₂ - 15 % Mo	1,87	2,77	0,91	36,8
UO ₂ - 20 % Mo	1,46	6,52	0,90	33,6

Die Auflöseraten werden durch die Anwesenheit von Uranylнитrat kaum beeinflusst. Wir untersuchten dies an UO₂ - 10 % Mo-Brennstoff in Gegenwart von 0,2, 0,4 und 0,6 M Uranylionenkonzentration Abb. 25 und Abb. 26.

Die aus diesen Kurven berechneten k- und n-Werte sind in Tabelle 10 angegeben.

T a b e l l e 10

	80° C		105° C	
	n	k	n	k
0,2 m UO ₂ ⁺⁺	2,56	0,47	0,78	41,1
0,4 m UO ₂ ⁺⁺	1,7	3,1	0,86	33,2
0,6 m UO ₂ ⁺⁺	1,8	2,6	0,87	31,38

Die Gesamtauflösezeiten von UO_2 -Mo-Brennstoffen sind gegenüber denen ohne Eisenzusatz wesentlich kürzer. Siehe Abb. 27. Die Reaktion ist vor allem zu Beginn der Auflösung und bei höheren Säureausgangskonzentrationen sehr heftig. Sie verläuft unter starker Stickoxydentwicklung. Erst gegen Ende der Auflösung nimmt die Reaktion wieder ab.

3.2 Herstellung von Feedlösungen durch Auflösen von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10, 15 und 20 % Molybdängehalten in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 -Lösungen

Für den Extraktionsprozeß ist eine ca. 1 M Urankonzentration und 3 M Salpetersäurekonzentration wünschenswert. Wir versuchten zunächst durch Auflösen von UO_2 -Mo-Pellets mit 10, 15 und 20 % Mo in 1 m $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und steigender Säurekonzentration Lösungen zu erzielen, deren Urankonzentrationen so hoch und deren Säurekonzentrationen so niedrig wie möglich waren. Es wurden zuerst konstante Volumina an 1 M Eisennitrat-Salpetersäure vorgelegt, und UO_2 -Mo-Pellets so lange gelöst, bis eine schwache Trübung der Lösungen auftrat. Der ungelöste Anteil an UO_2 -Mo wurde entfernt und zurückgewogen. Auf diese Weise konnte in erster Näherung die Konzentration an Brennstoff festgelegt werden, die gerade noch ohne nennenswerte Ausfällung in Lösung geht. Bei der Wiederholung der Versuche wurden dann auf Grund der vorherigen Festlegung der Konzentrationen bei konstanten Einwaagen an Brennstoffproben die Säuremengen so bemessen, daß keine Trübung der Lösungen mehr auftrat. Es lassen sich auf diesem Wege folgende Konzentrationen an Uran, Molybdän und Endsäure in Abhängigkeit von der Ausgangssäurekonzentration bei konstantem Eisengehalt erreichen. Siehe

Abb. 28 für UO_2 - 10 % Mo

Abb. 29 für UO_2 - 15 % Mo

Abb. 30 für UO_2 - 20 % Mo

Die Auflösungen wurden alle bei 80°C durchgeführt. Bei höheren Lösetemperaturen werden die Lösungen instabiler und es tritt teilweise Zersetzung des Eisen-Molybdän-Komplexes ein. Vor allem

bei Brennstoffen mit 15 und 20 % Molybdän. Während sich bei Brennstoffen mit 10 % Molybdängehalt in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - 12 M HNO_3 noch Urankonzentrationen von 2,2 M ohne Ausfällung von MoO_3 erzielen lassen, erreicht man bei 15 % Molybdän bei gleicher Eisen-Säurekonzentration Lösungen von nur 1,2 molarer Urankonzentration und bei 20 % Mo nur noch 1 molar. Bei Lösungen mit UO_2 - 10 % Mo treten ab 8 M Säureausgangskonzentration nach dem Abkühlen Konzentrationsniederschläge von Uranylнитrat auf.

In der Praxis wird man deshalb Lösungen mit so hohen Urankonzentrationen nicht herstellen, sondern in Konzentrationsbereichen arbeiten, bei denen die Gefahr einer Kristallisation der Lösung nach dem Erkalten nicht besteht. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist für die nachfolgende Extraktionsstufe keine so hohe Urankonzentration erforderlich. Zweckmäßigerweise wird man die Auflösung so führen, daß man ohne große Feed-Einstellung in den 1. Extraktionszyklus gehen kann. Da die Lösungen auf Grund der später beim Brüterbrennstoff zu erwartenden hohen Spaltproduktkonzentration filtriert werden müssen, wurden sie nach der Auflösung über Feinfilter filtriert und zur Prüfung ihres Stabilitätsverhaltens 8 Wochen bei 25° C aufbewahrt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser, nach Abb. 28 - 30, erhaltenen Lösungen

T a b e l l e 11

Verhalten der Lösungen nach dem Auflösen und Filtrieren

HNO_3, M Anfang	UO_2 - 10 % Mo Konz. siehe Abb. 28	UO_2 - 15 % Mo Konz. siehe Abb. 29	UO_2 - 20 % Mo Konz. siehe Abb. 30
3	stabil	stabil	stabil
4	"	"	"
5	"	"	"
6	"	"	"
7	"	"	"
8	z.T. kristallisiert	"	"
9	"	"	"
10	"	"	"
11	"	"	geringe MoO_3 -Aus-
12	"	"	scheidung

Der Säureverbrauch beim Auflösen von UO_2 -Mo-Brennstoffen in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ nimmt mit steigender Säurekonzentration zu. Auch das Ansteigen des Molybdängehaltes im Brennstoff hat einen zunehmenden Säureverbrauch zur Folge. Bei 3 M Säureausgangskonzentration wurden für alle 3 Brennstoffarten durchschnittlich 2 Mole H^+ pro Mol Brennstoff verbraucht. (Es wurde wiederum auf ein "mittleres" Molgewicht bezogen, siehe Seite 9.) Bei 12 M Säureausgangskonzentration ist der Säureverbrauch auf über 4 Mole angestiegen. Wie bereits angeführt wurde verläuft die Auflösung bei hohen Säurekonzentrationen unter starker Stickoxydentwicklung sehr stürmisch. In der Tatsache, daß hierbei große Mengen Stickoxyde über den Rückflußkühler entweichen, liegt der Grund weshalb bei hohen Säurekonzentrationen der Säureverbrauch wesentlich höher ist als bei niedrigen. Im Einzelnen wurden folgende Werte gefunden Abb. 31.

Die Auflösungen wurden in einem Glaskolben mit Rückflußkühler durchgeführt. Die Beheizung erfolgte in einem Ölbad, das mit einem Thermostat auf 80°C gehalten wurde.

Die Titration der freien Säure wurde nach der LiCl_2 -Methode von Kubota (9) vorgenommen.

4. Untersuchungen über die Adsorption von Spaltprodukten am Molybdänniederschlag

8

Für die Aufbereitung von bestrahlten molybdänhaltigen Brennstoffen erschien es uns interessant inwieweit Spaltprodukte durch den Molybdänniederschlag adsorbiert werden und später bei der Lagerung von Molybdatlösungen berücksichtigt werden müssen. Wir untersuchten deshalb zunächst an Modellversuchen durch Markierung eines Spaltproduktes dessen Verhalten während des Prozesses. Zu diesem Zweck wurde vor der Auflösung eines unbestrahlten UO_2 -Mo-Pellets zur Salpetersäure eine unter Brüterbedingungen entstehende Menge eines Spaltproduktes zugegeben und mit dem entsprechenden radioaktiven Nuklid markiert. Nach der Auflösung des Brennstoffes wurden

analog dem Prozeßverlauf 4 Lösungen erhalten nämlich, Uranlösung, Waschwasser, Molybdänlösung und Lösung des Uranrückstandes nach der alkalischen Lösung des Molybdänniederschlages. In diesen 4 Lösungen wurde nun die Verteilung des betreffenden Spaltproduktes gemessen.

Hierbei wurden folgende Ergebnisse gefunden

	Cs	Ru	Ce	Zr
Feed	70 %	86 %	90 %	9 %
WW	8,5 %	11 %	8 %	1 %
Mo-Rückst.	22 %	1,5 %	0,2 %	2,4 %
U-Rückst.	0,2 %	0,2 %	2 %	88 %

Die Daten stellen Durchschnittswerte aus je 4 Versuchsreihen dar. Die Ergebnisse ließen sich sehr leicht reproduzieren und stimmten gut überein.

4.1 Auflösung von bestrahlten UO_2 -Mo-Brennstoffen in Salpetersäure

Weitere Modellversuche wurden schließlich an kurzzeitig bestrahlten UO_2 -Mo-Pellets unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Um auch hier einen hohen Abbrand zu simulieren, wurden vor der Auflösung gelöste inaktive Spaltprodukt-Trägermengen in die Salpetersäure gegeben. Nach der vollständigen Auflösung der bestrahlten Probe wurden wiederum die vier anfallenden Lösungen auf die Spaltproduktverteilung in einem Vielkanal-Impulshöhenanalysator nach der Subtraktionsmethode untersucht.

	Cs	Ru	Ce	Zr
Feed	88 %	83 %	79 %	50 %
WW	-	15 %	19 %	5,3 %
Mo-Rückst.	12 %	1,5 %	0,3 %	0,6 %
U-Rückst.	-	-	1,6 %	45 %

Die Ergebnisse stimmen mit den oben gefundenen Werte gut überein.

Zusammenfassung

Es wurde das Auflöseverhalten von UO_2 -Mo-Brennstoffen mit 10 - 20 % Molybdängehalt in Salpetersäure allein und in Salpetersäure-Eisennitratlösung untersucht.

Vor allem wurden Auflöseraten, Auflösengeschwindigkeiten und Gesamtauflösezeiten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bestimmt. Ferner wurde die Möglichkeit der Anwendung von Ultraschall bei der Auflösung von UO_2 -Mo-Brennstoffen in Salpetersäure geprüft. Im Hinblick auf die Wiederaufbereitung solcher Kernbrennstoffe sind die erzielbaren Uran- und Säurekonzentrationen beim Auflöseprozeß von großem Interesse. Aus diesem Grunde wurden optimale Bedingungen für den Auflöseschritt festgelegt und die resultierenden Lösungen analysiert. Gegenstand weiterer Untersuchungen war das Adsorptionsverhalten einiger wichtiger Spaltprodukte am Molybdänoxydniederschlag und deren weiteren Verteilung auf die verschiedenen anfallenden Prozeßlösungen.

Herrn Hamburger und Herrn Flory habe ich für die sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche und Analysen zu danken.

Literaturverzeichnis

- 1.) Beißwenger, H. etc. Fuel development for a high temperature fast reactor.
EAES-Symposium Baden-Baden Sept. 9-14. 1963
- 2.) W.W. Schulz HW 64432
- 3.) L.M. Ferris, ORNL-3068
- 4.) L.M. Ferris, ORNL-3068
- 5.) W.W. Schulz, E.M. Duke HW 62086
- 6.) L.M. Ferris ORNL-3068 Seite 13
- 7.) L.M. Ferris ORNL-3068 Seite 9
- 8.) L.M. Ferris ORNL-3068 Seite 9 und 30
- 9.) H. Kubota, D.A. Costanzo: Analyt.Chem. 36, 3454 (1964)

Abb. 1

Auflöseraten von UO_2 -Mo-Pellets
in HNO_3 bei 100°C

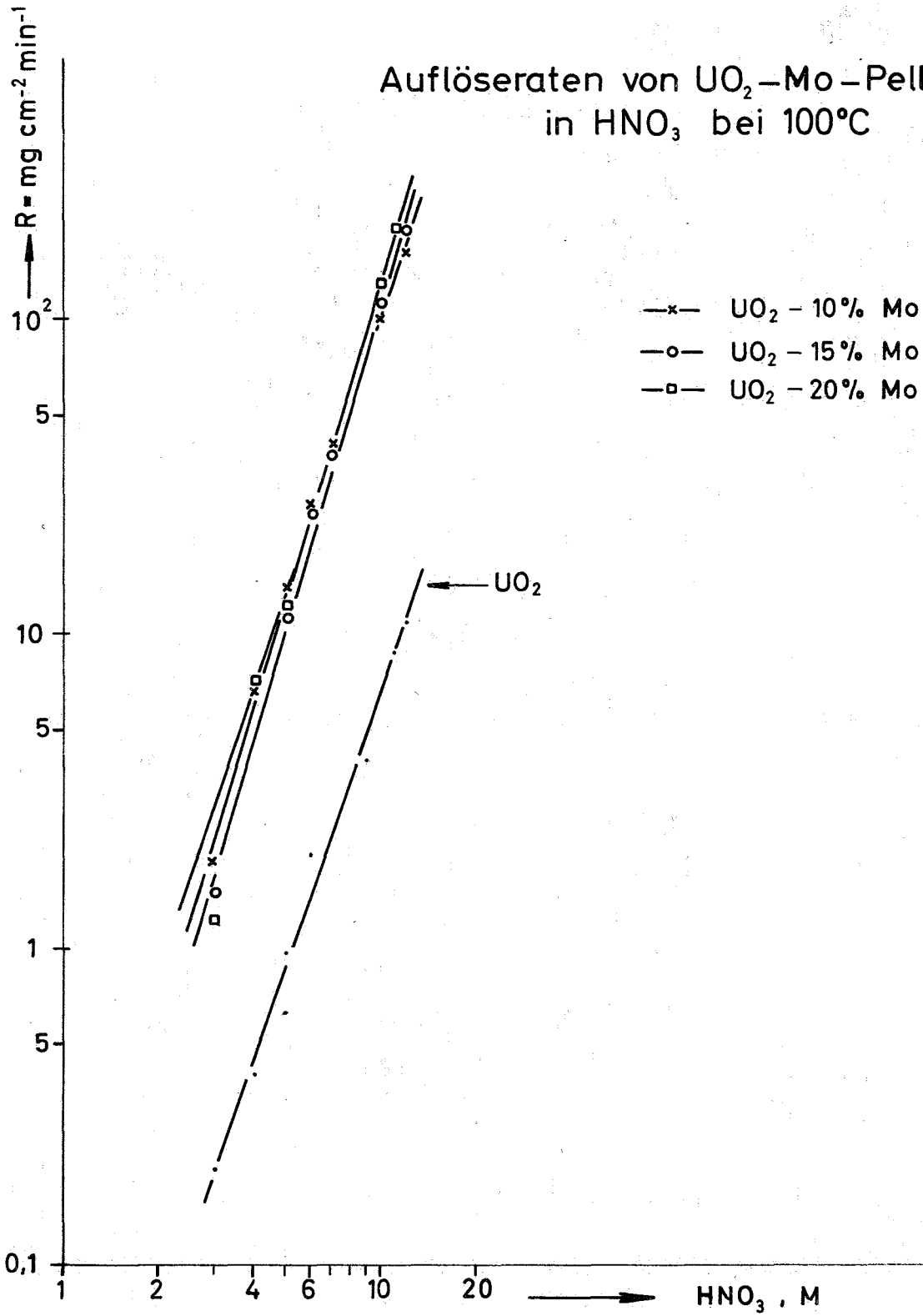


Abb. 2

Auflösegeschwindigkeiten von UO_2 -Mo (10%)-Pellets in Salpetersäure

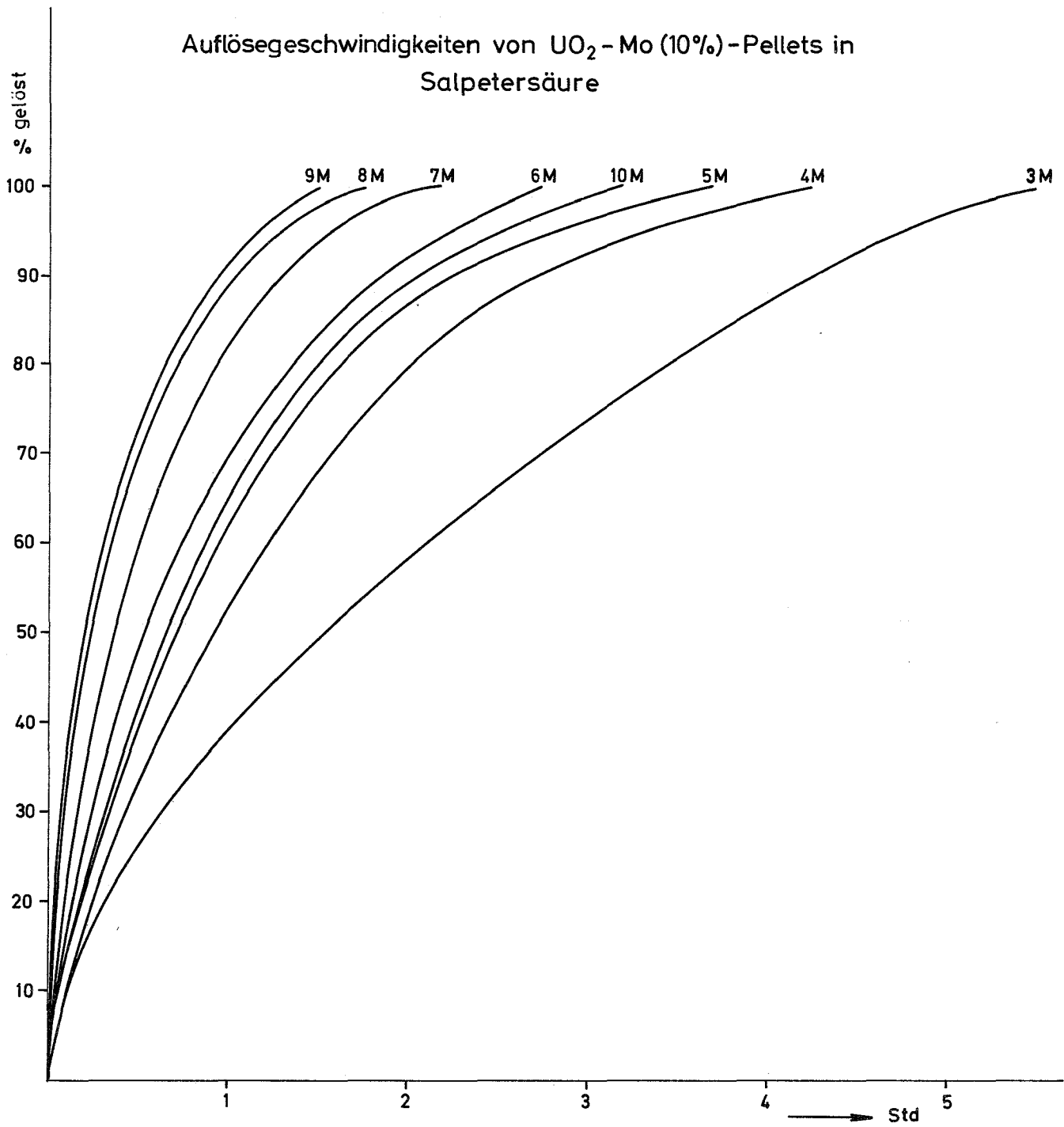


Abb. 4

Auflösegeschwindigkeiten von $\text{UO}_2\text{-Mo (20\%)$ -Pellets in Salpetersäure

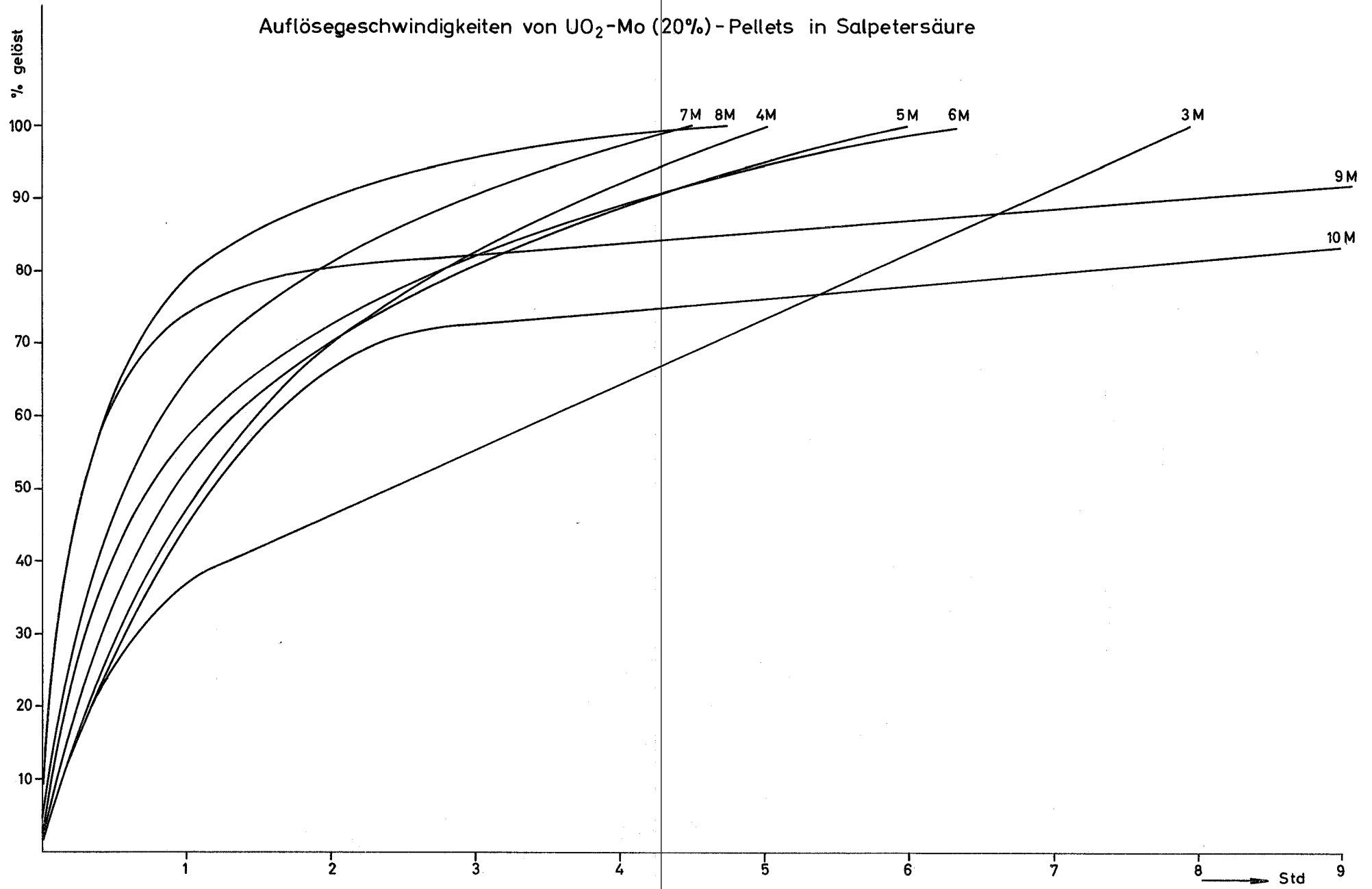


Abb. 5

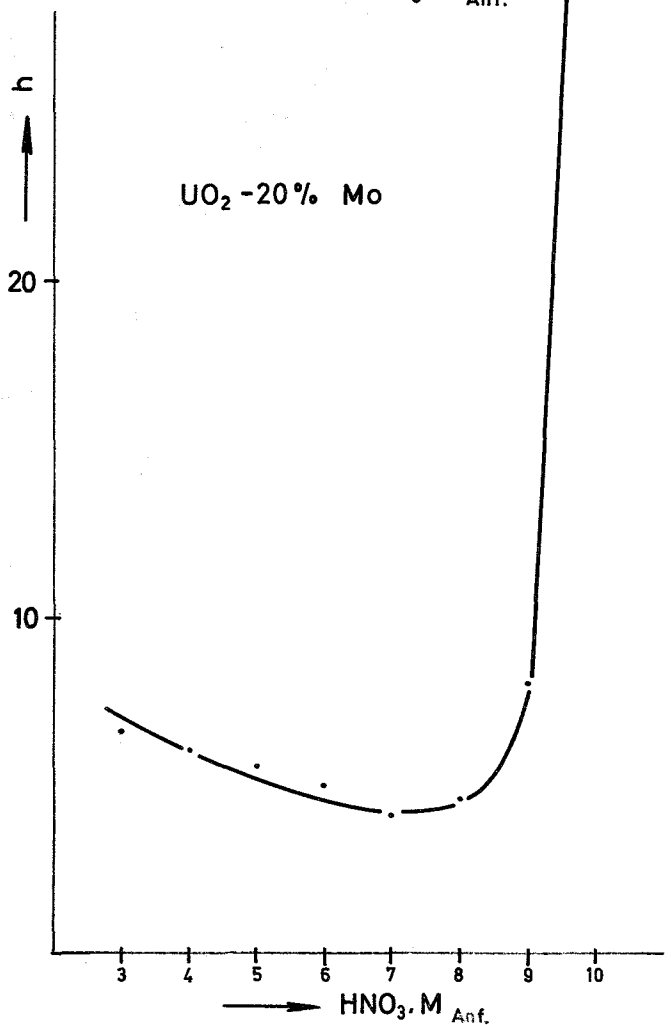
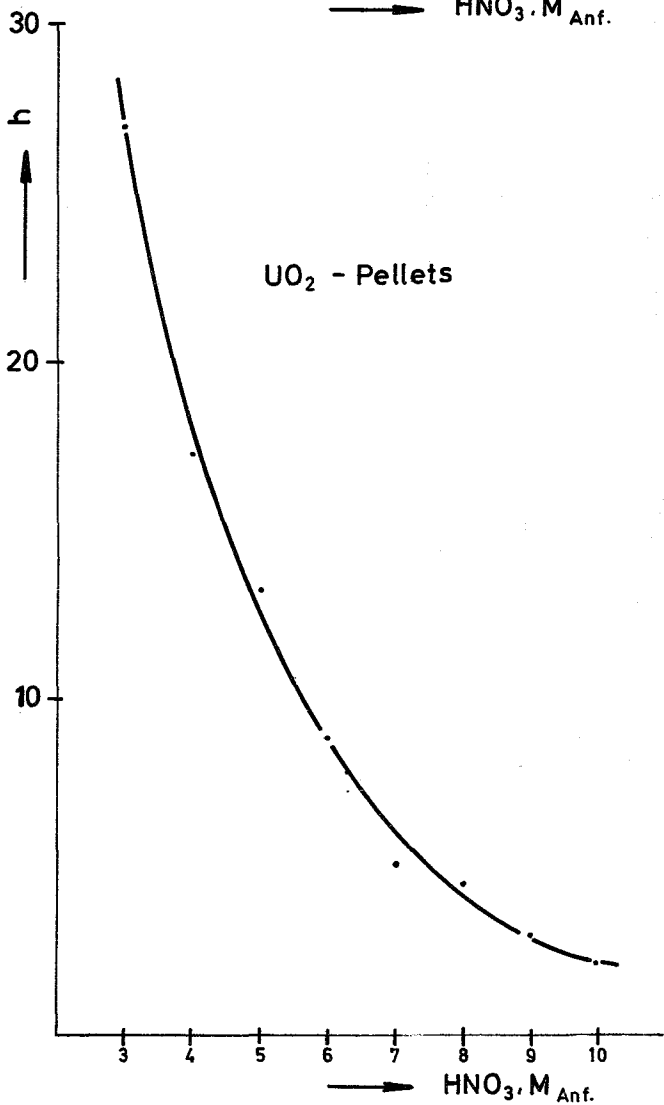
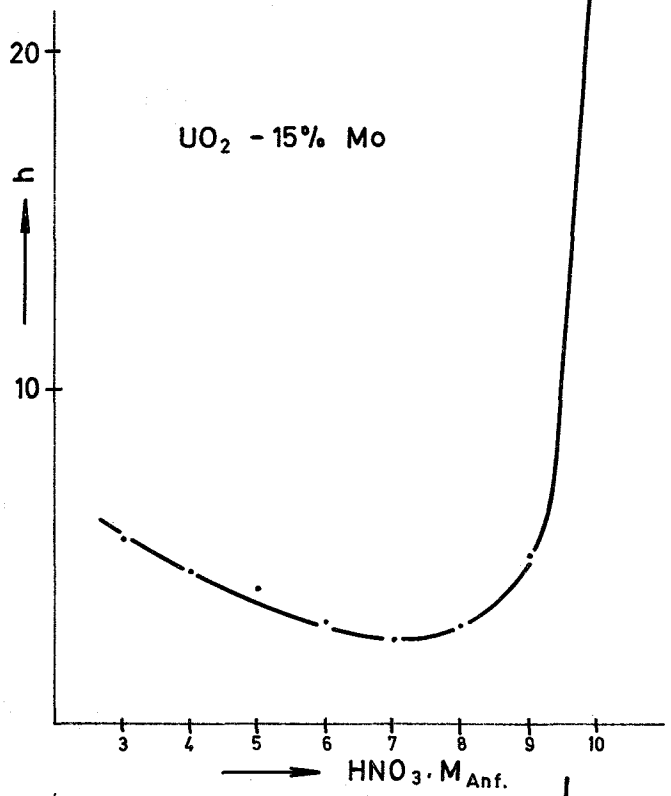
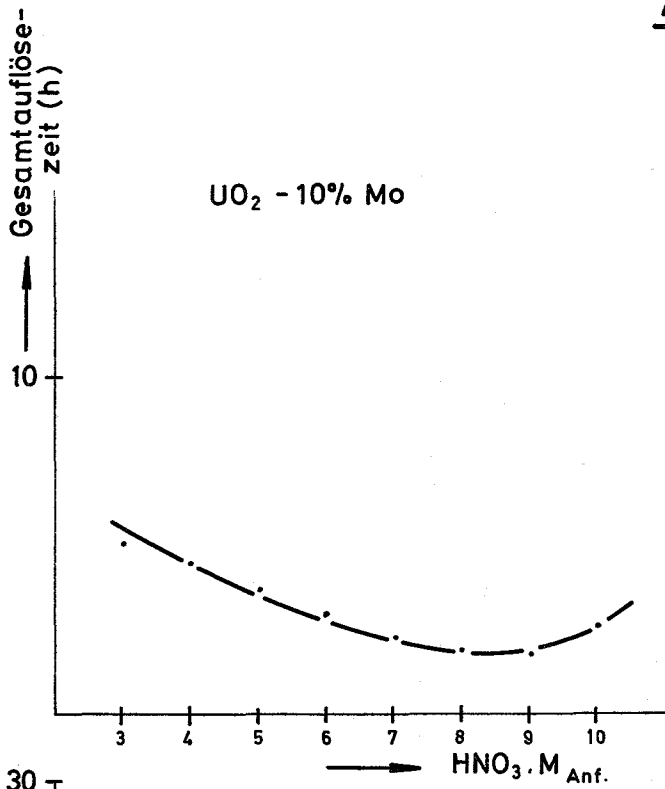
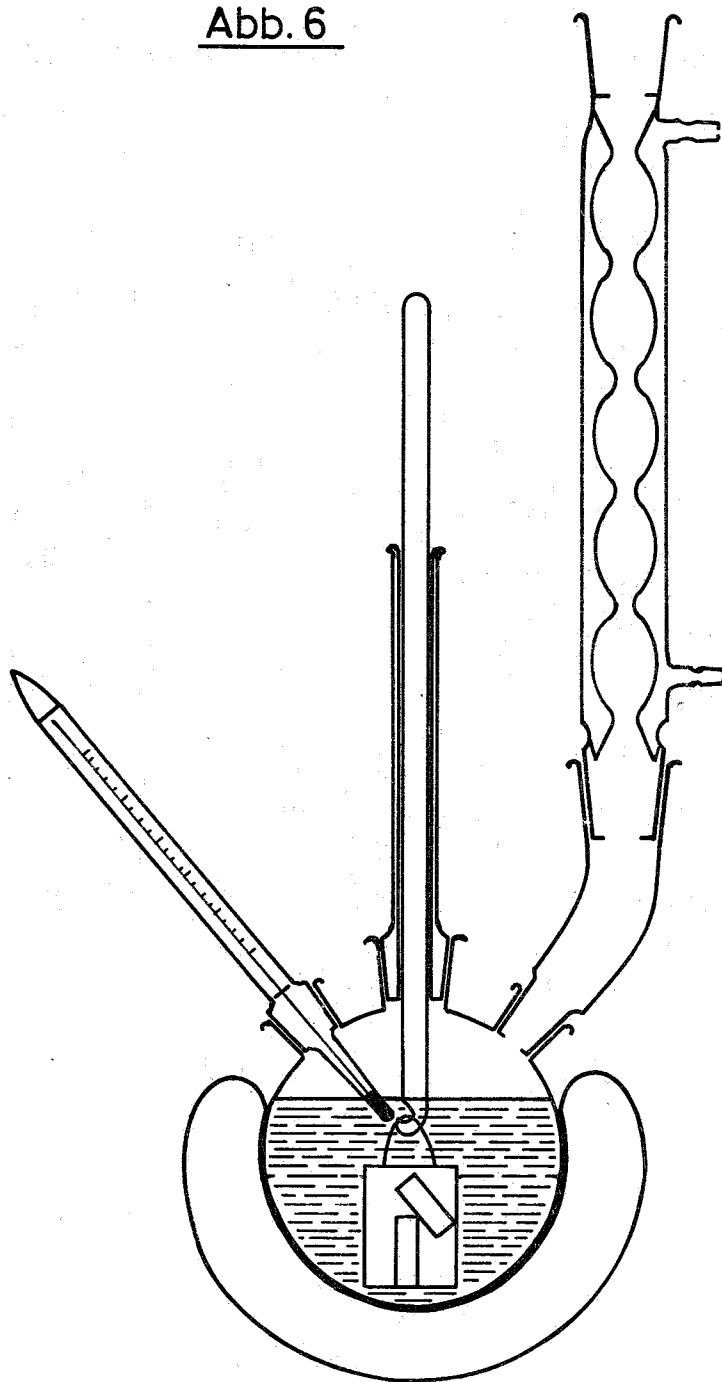


Abb. 6



Auflösung von UO_2 -Mo(10%) Pellets in Salpetersäure

Uran-Mo-Verhältnis in der Feedlösung in Abhängigkeit von der Anfangssäurekonzentration

Abb.7

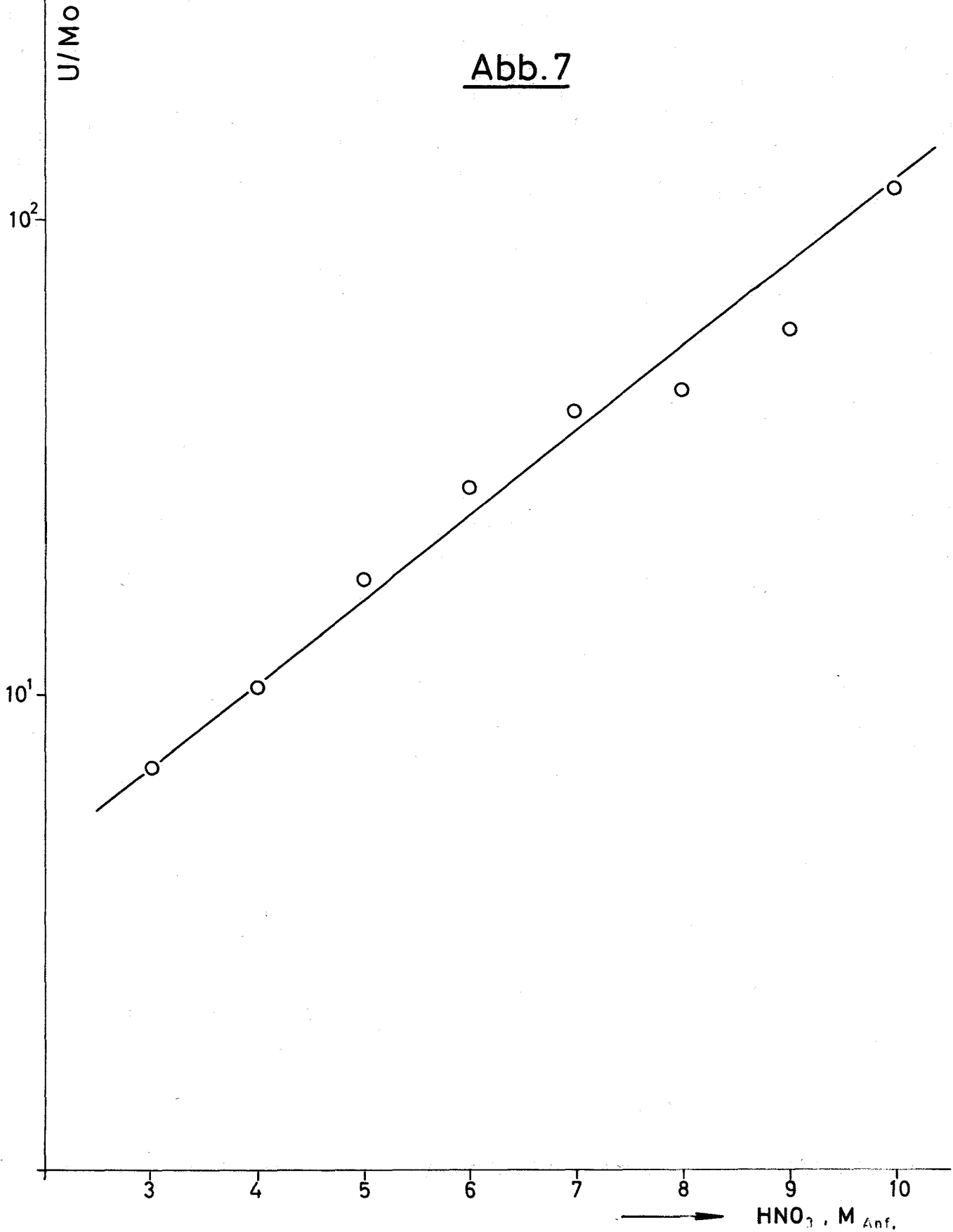


Abb. 8

Absetzgeschwindigkeit von MoO_3 nach der Auflösung von UO_2 -Mo(10%)-Pellets mit Salpetersäure

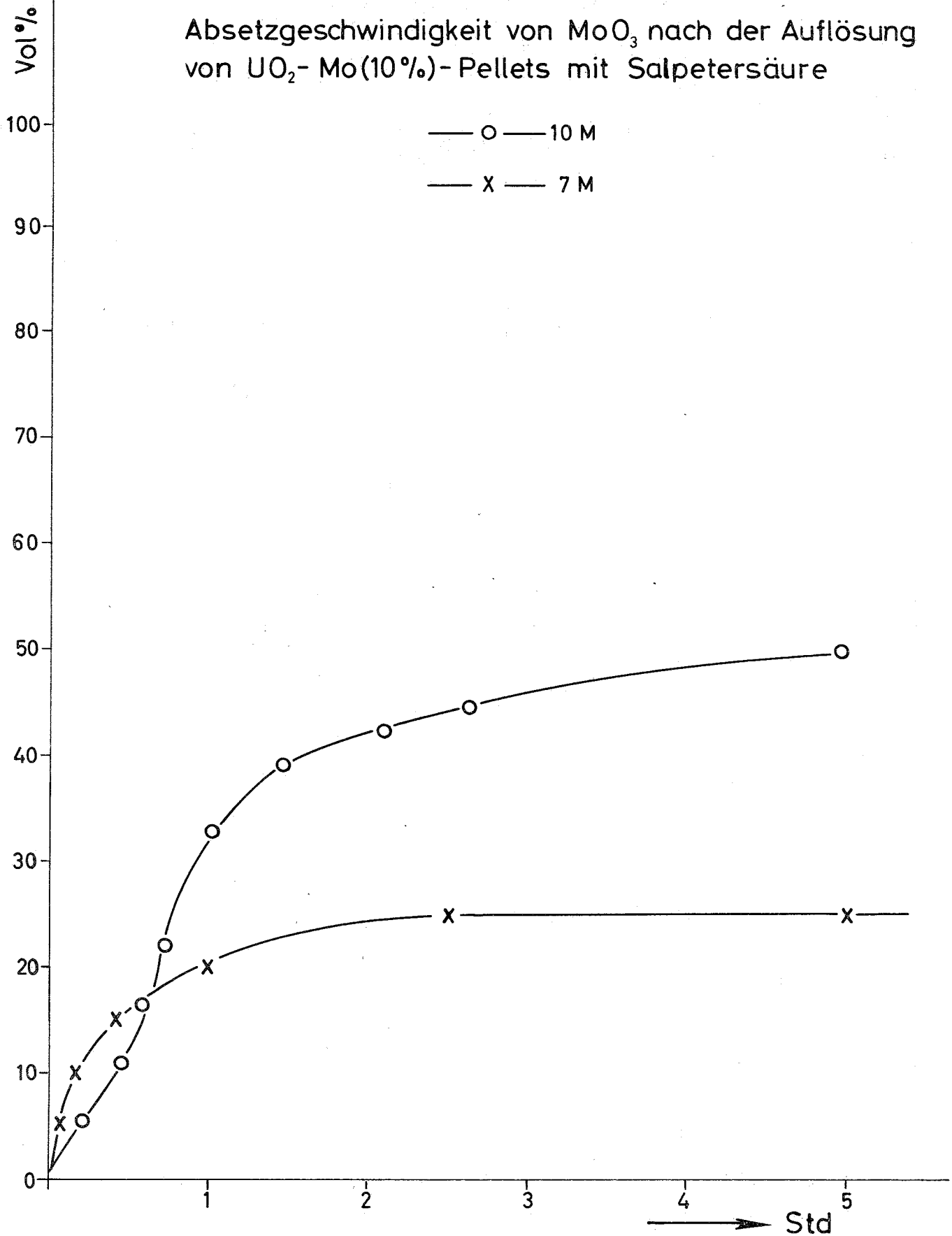


Abb. 9

Auflöseraten von UO_2 -Pellets
in HNO_3 (bei 100°C)

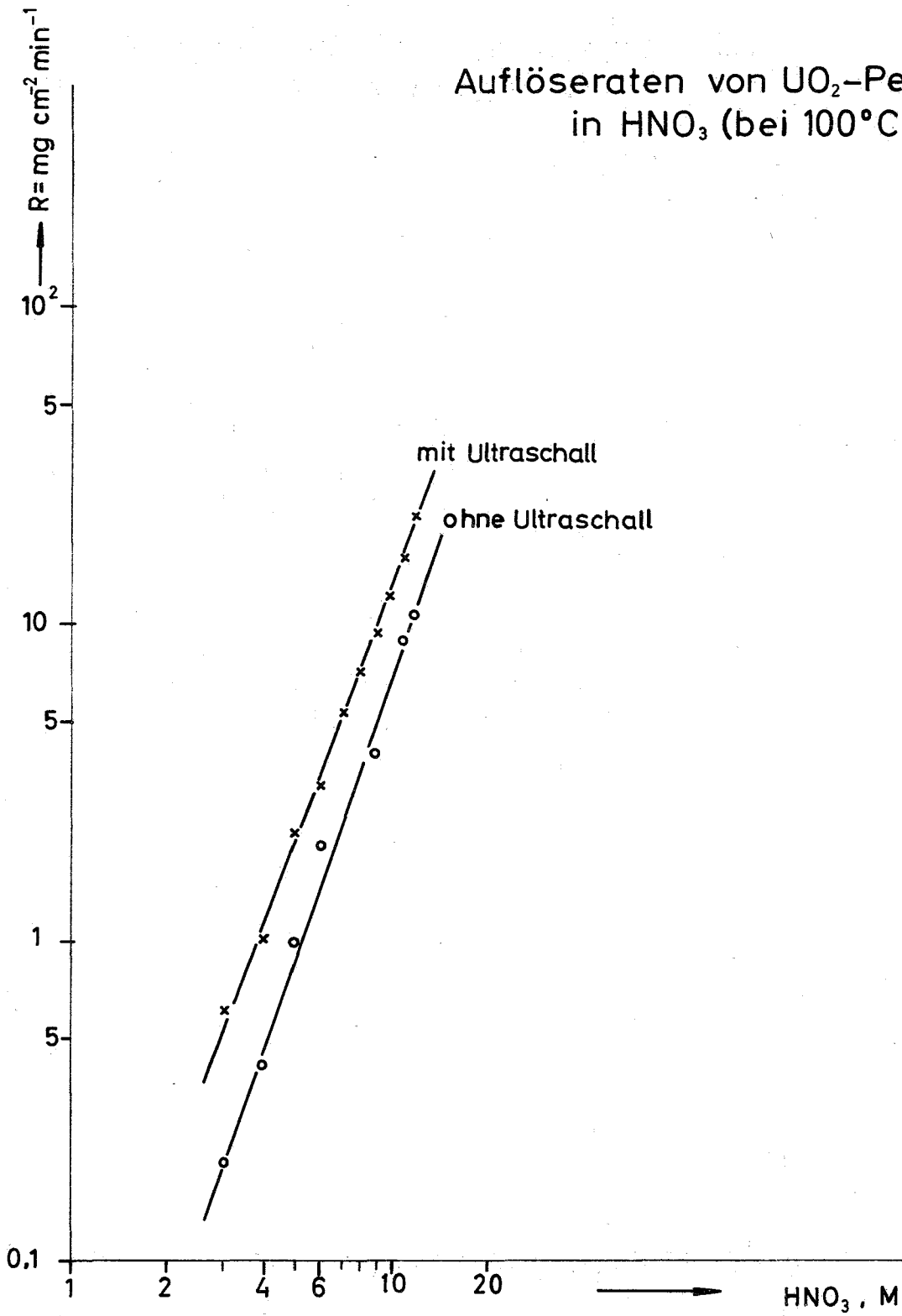


Abb. 10

Auflöseraten von $\text{UO}_2\text{-Mo (10\%)}$ -Pellets
in HNO_3 (100°C)

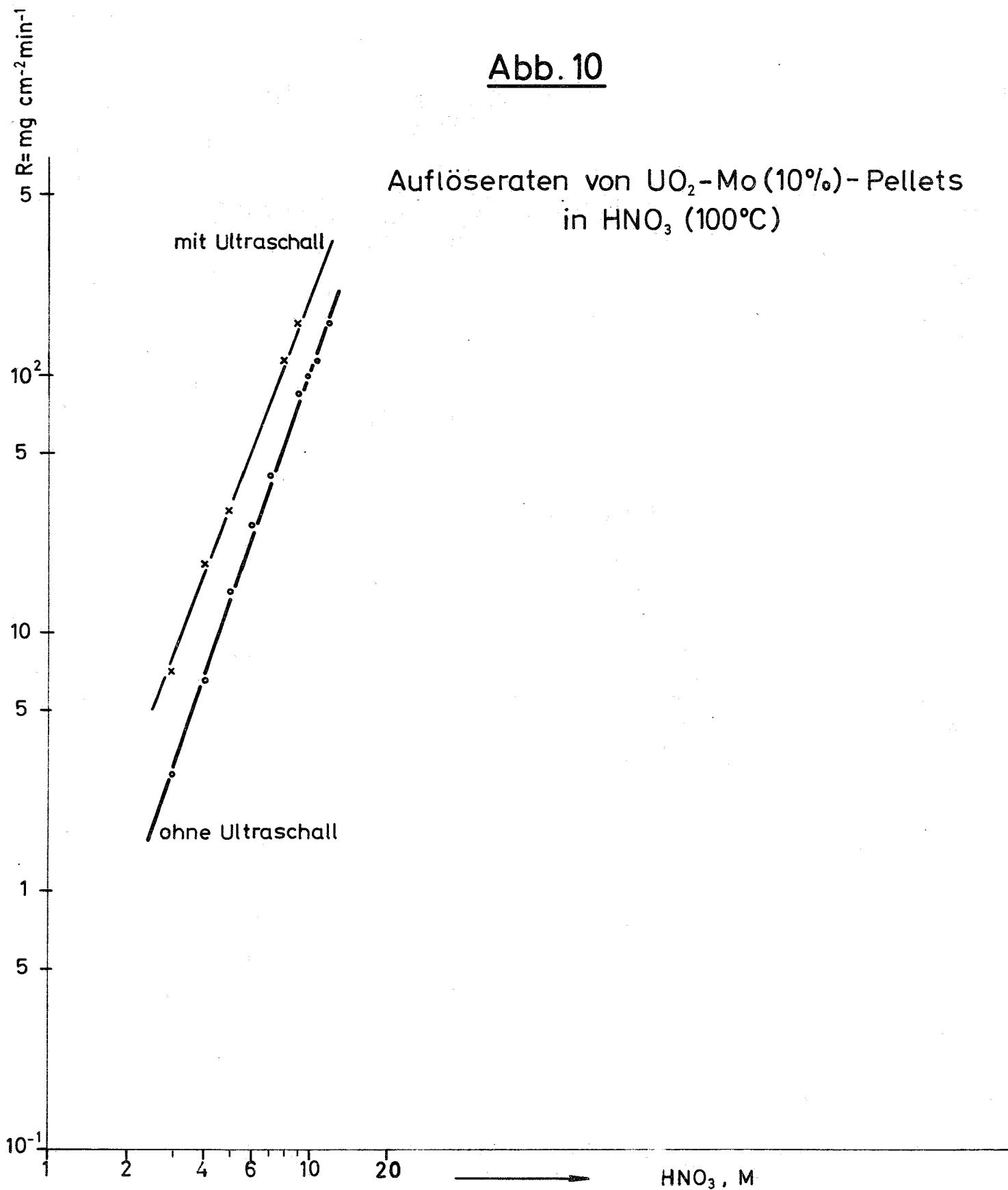


Abb. 11

Auflöseraten von UO_2 -Mo (15%) Pellets
in HNO_3 (100°C)

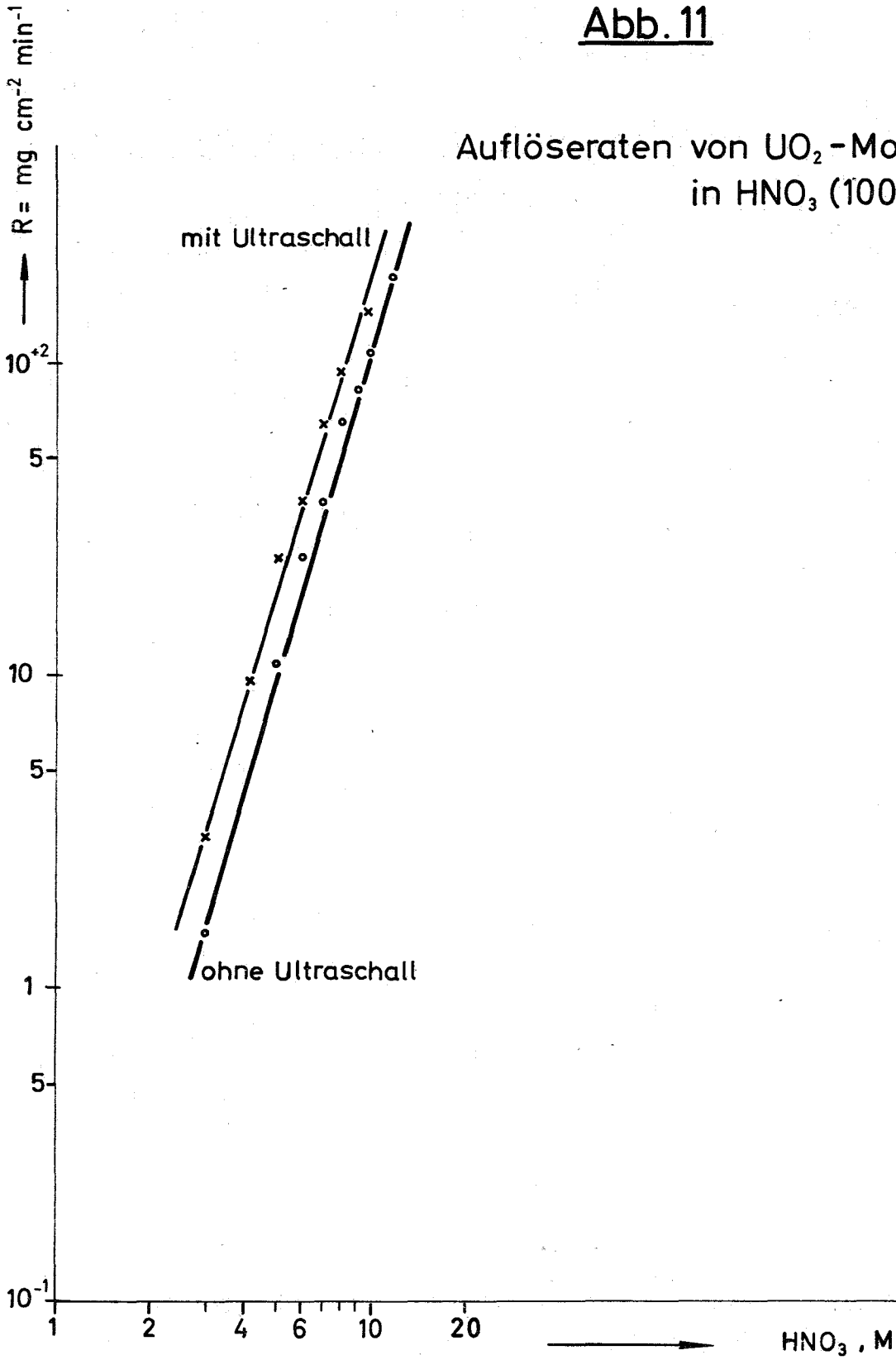


Abb. 12

Auflöseraten von UO_2 -Mo (20%) Pellets
in HNO_3 (100°C)

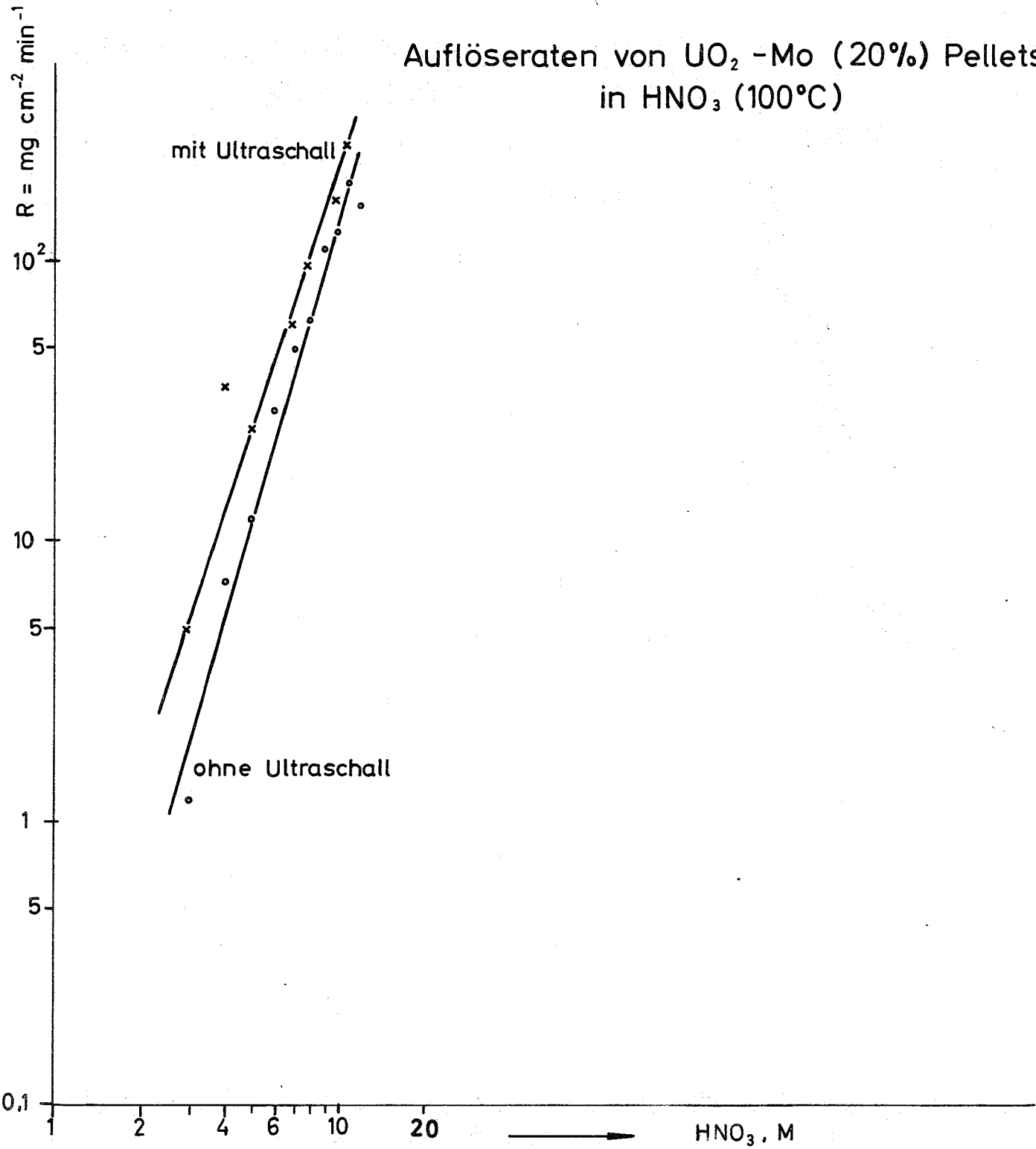


Abb. 13

UO₂-Pellets

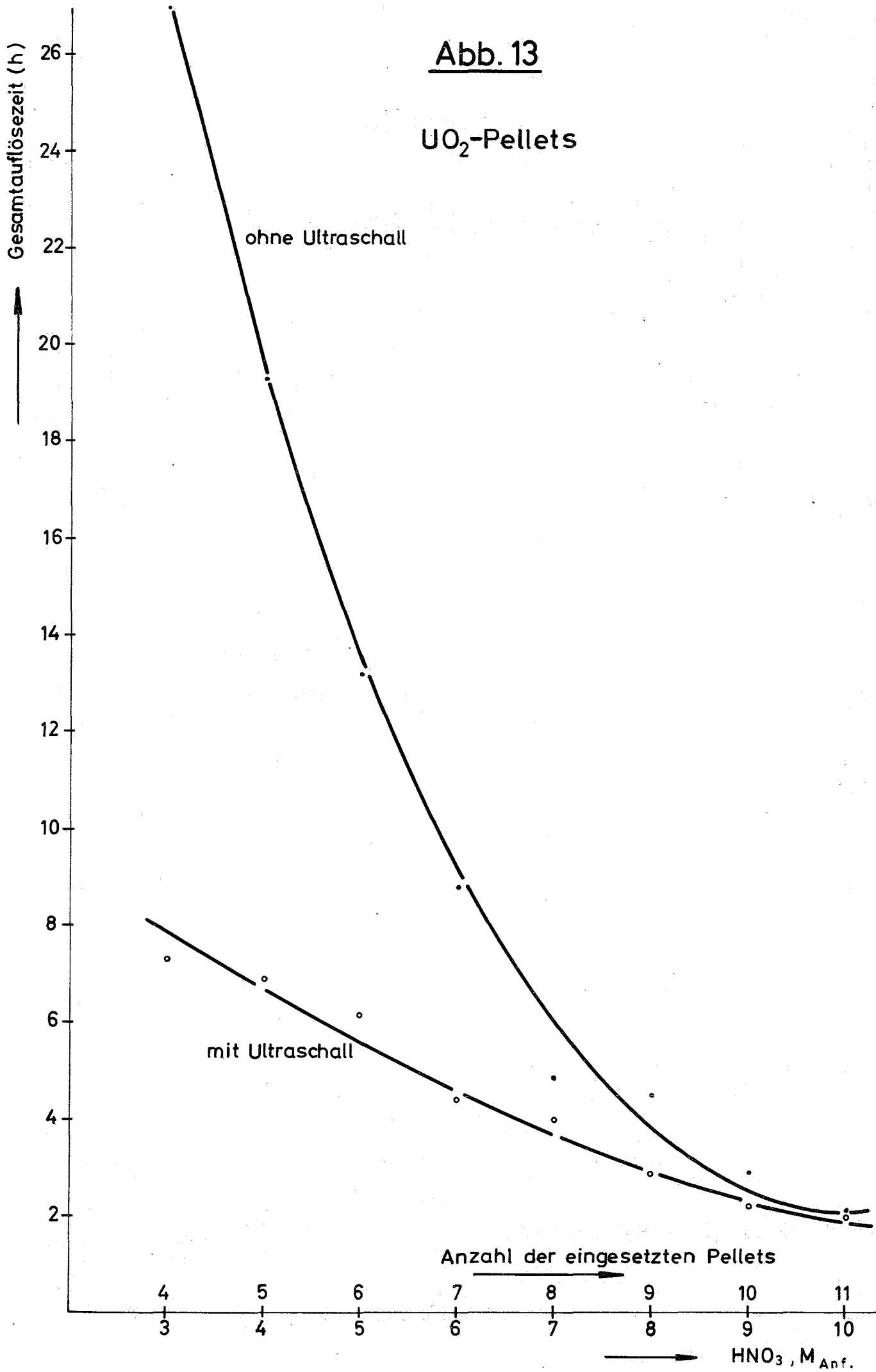


Abb. 14

UO₂-Mo (10%)- Pellets

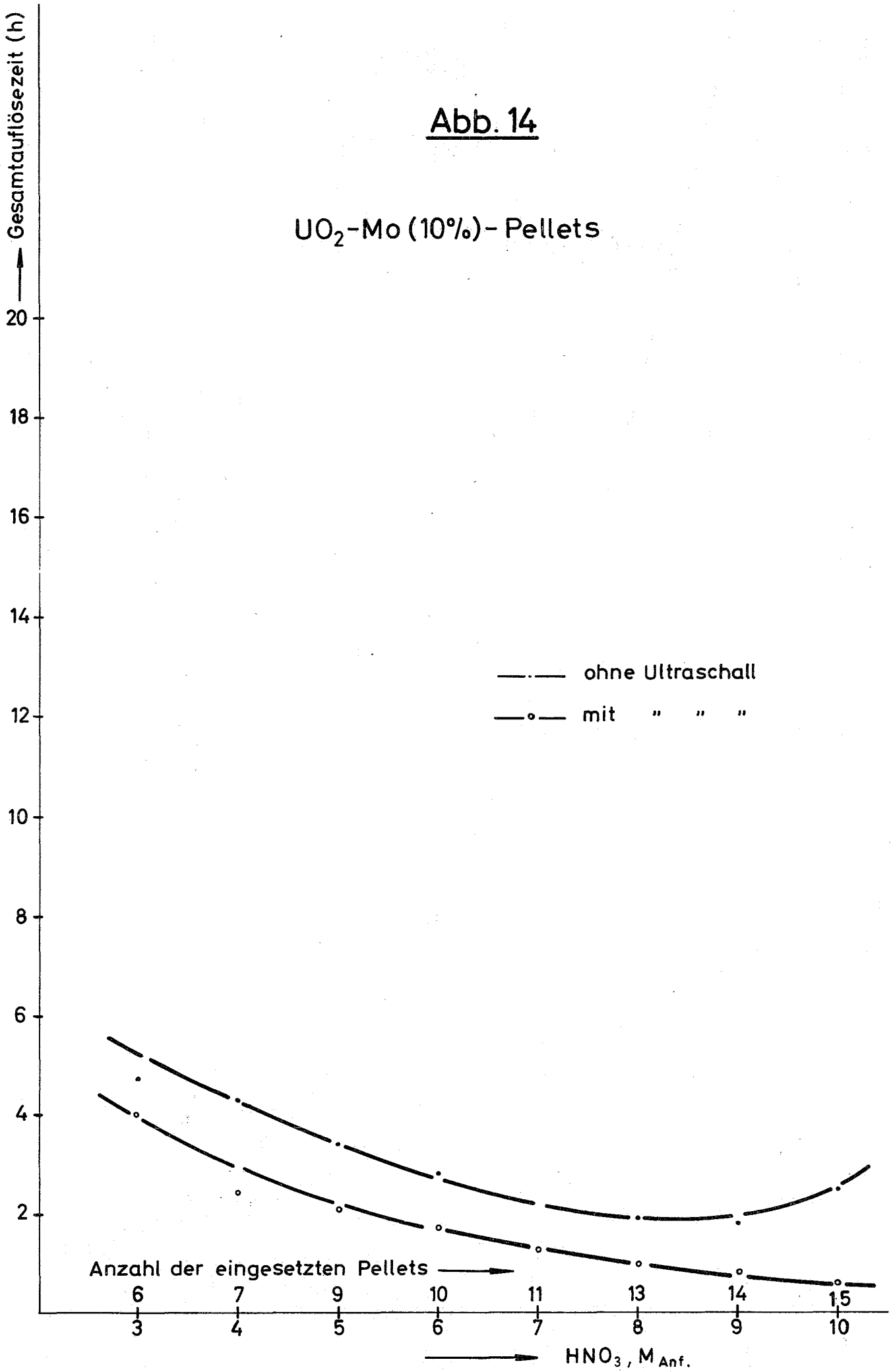


Abb. 15

UO₂ - Mo (15%) - Pellets

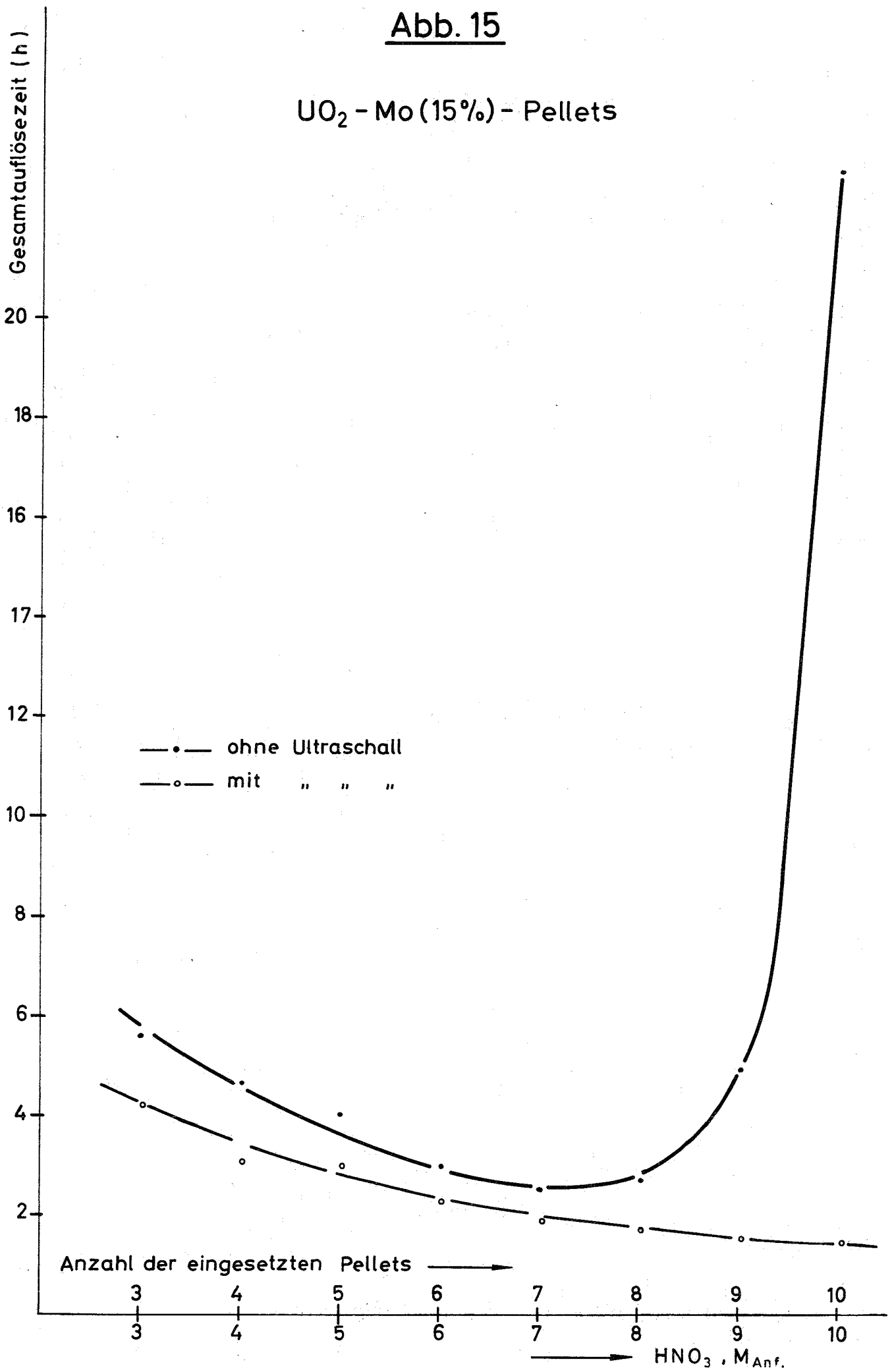


Abb. 16

UO - Mo (20%) Pellets

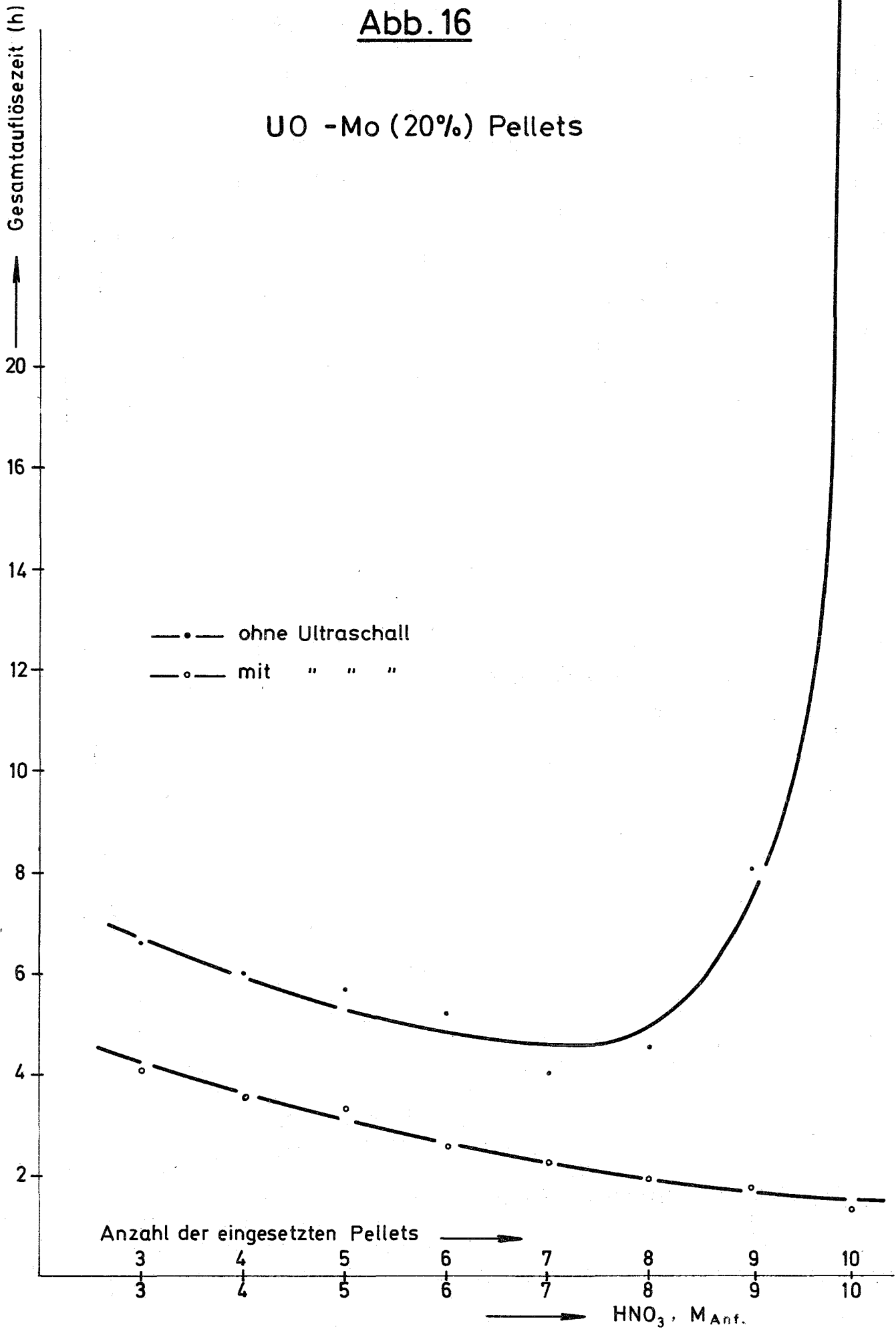
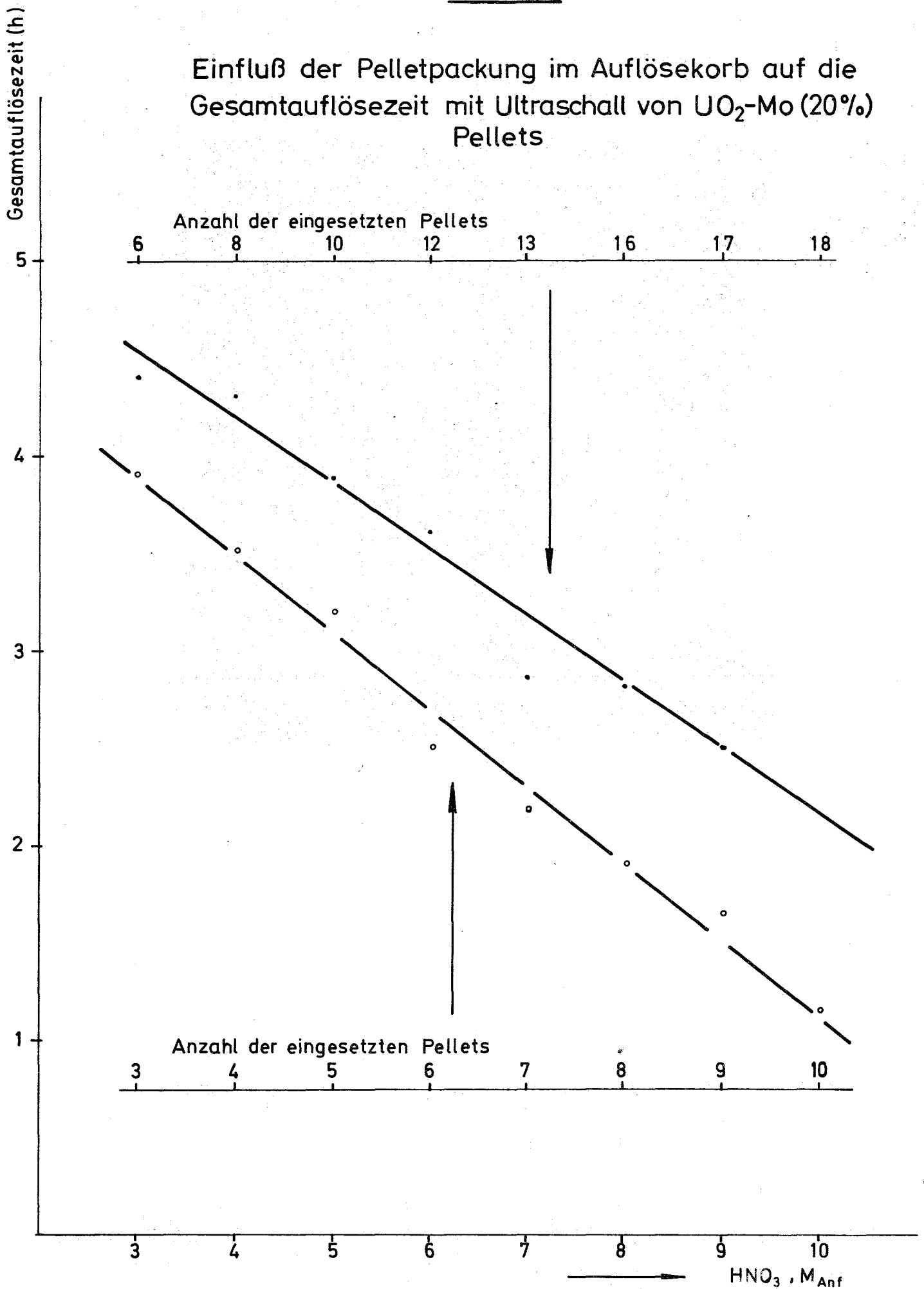


Abb. 17

Einfluß der Pelletpackung im Auflösekorb auf die Gesamtauflösezeit mit Ultraschall von $\text{UO}_2\text{-Mo}$ (20%) Pellets



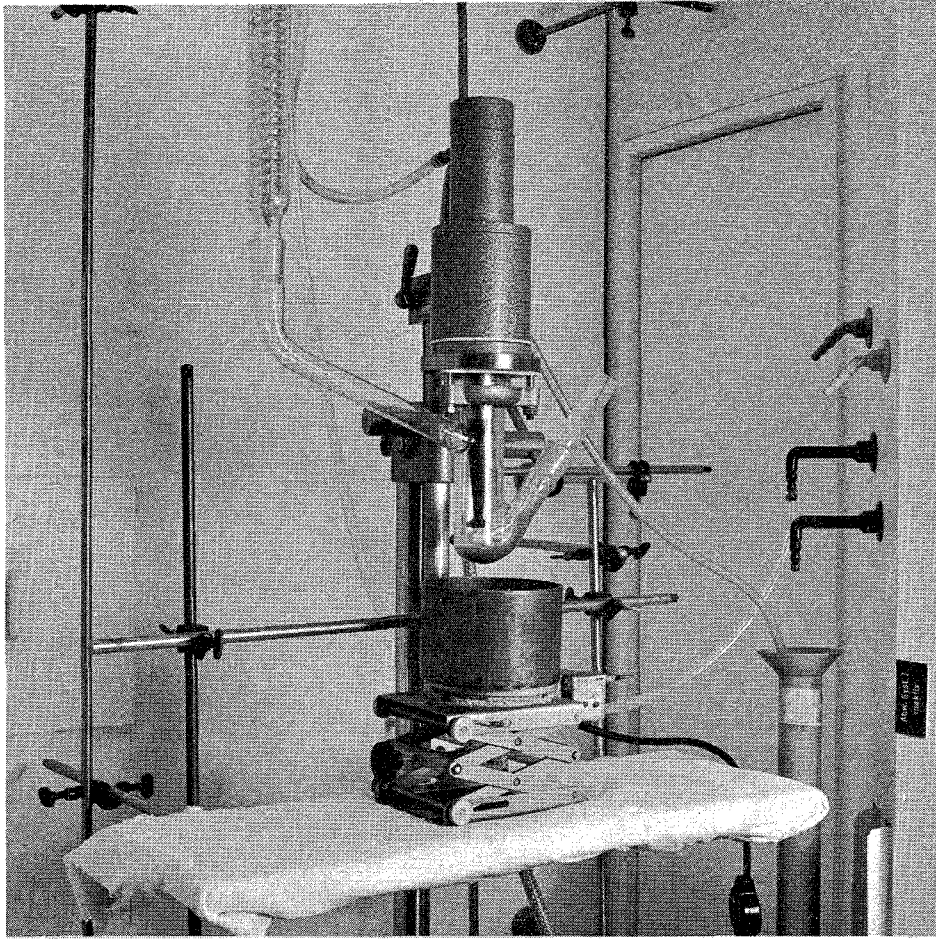


Abb.18

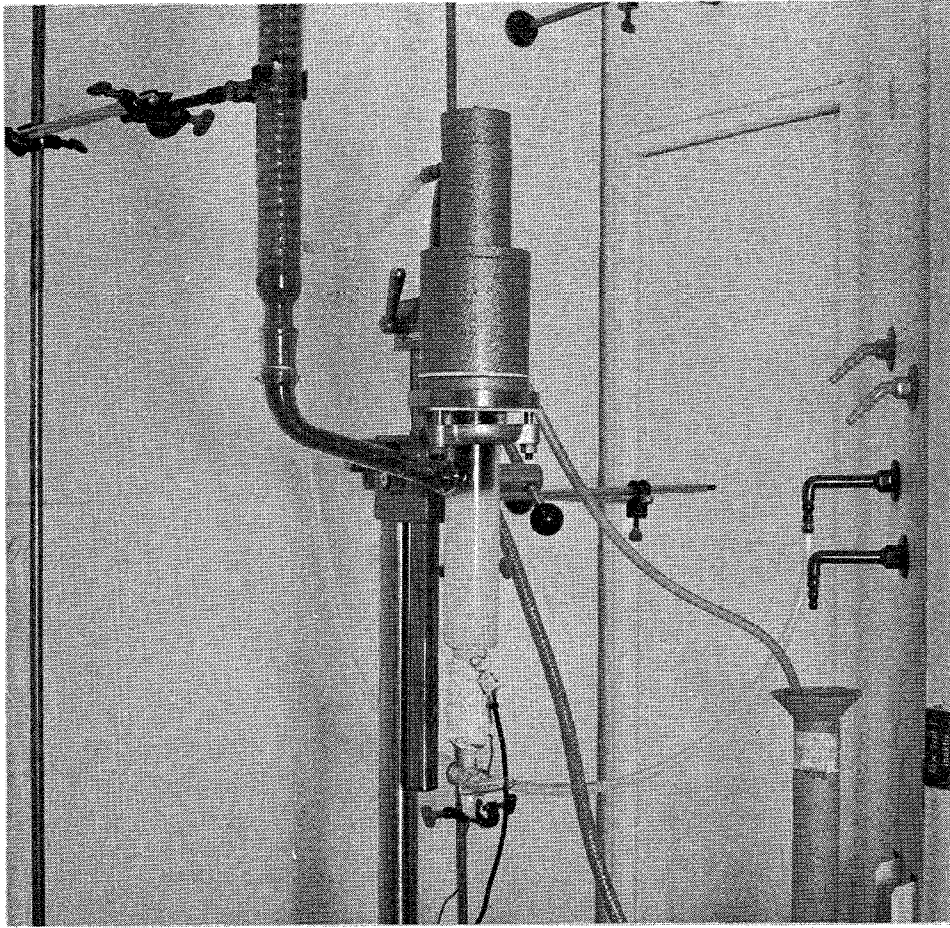


Abb. 19a

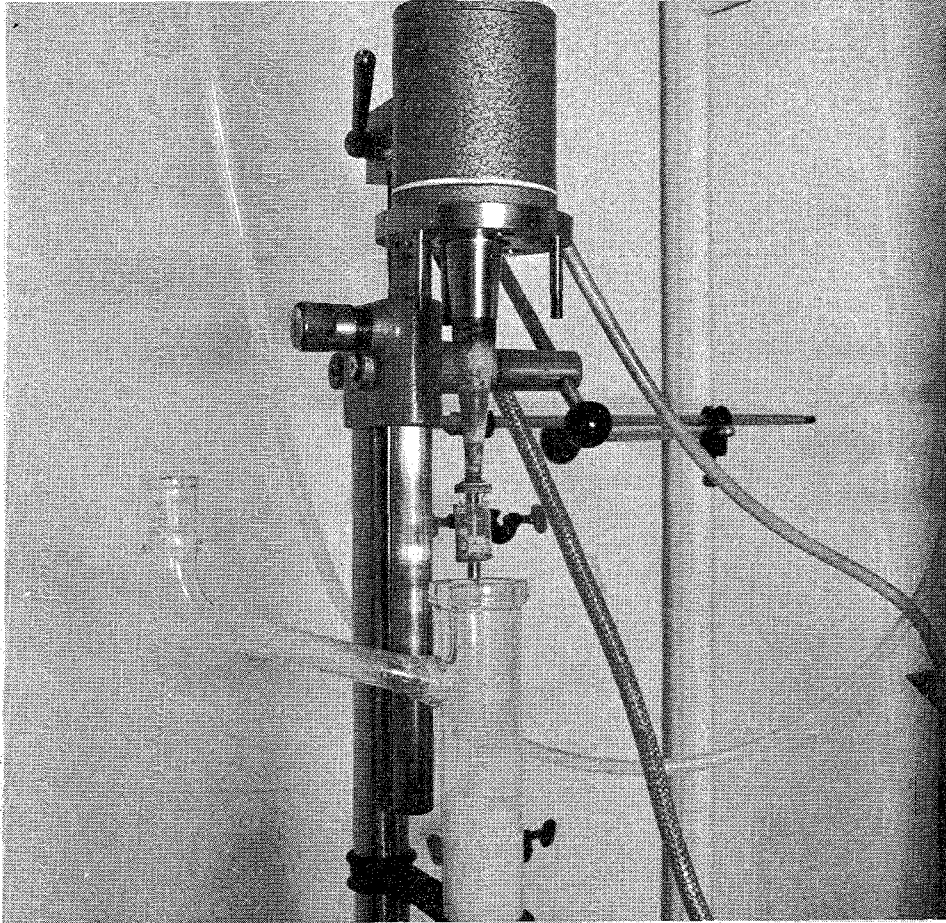


Abb. 19 b



Abb. 20

Abb. 21

Auflöseraten von UO_2 -Mo-Pellets in
 $1\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 80°C

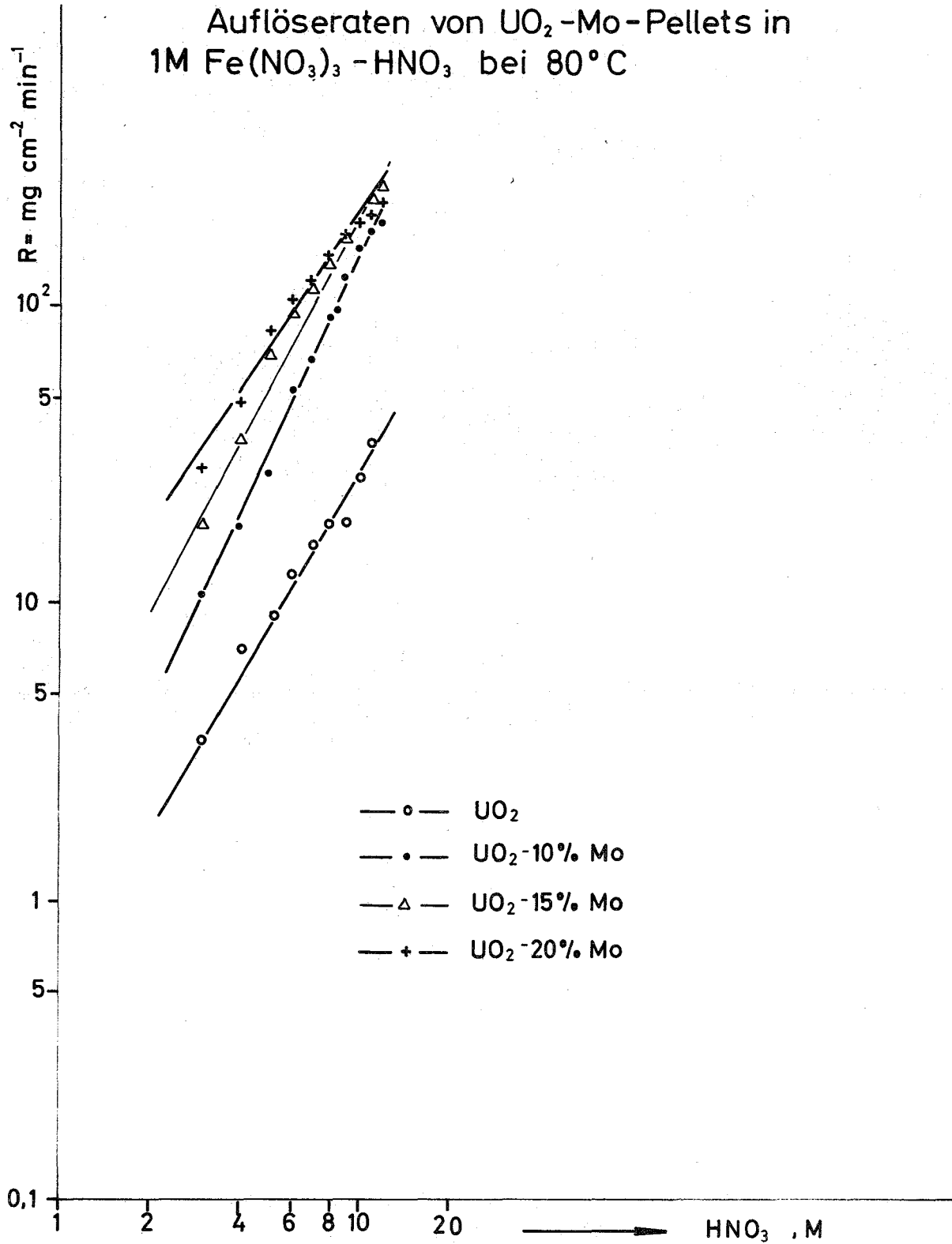


Abb.22

Auflöseraten von UO_2 -Mo-Pellets in
 $1\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 105°C

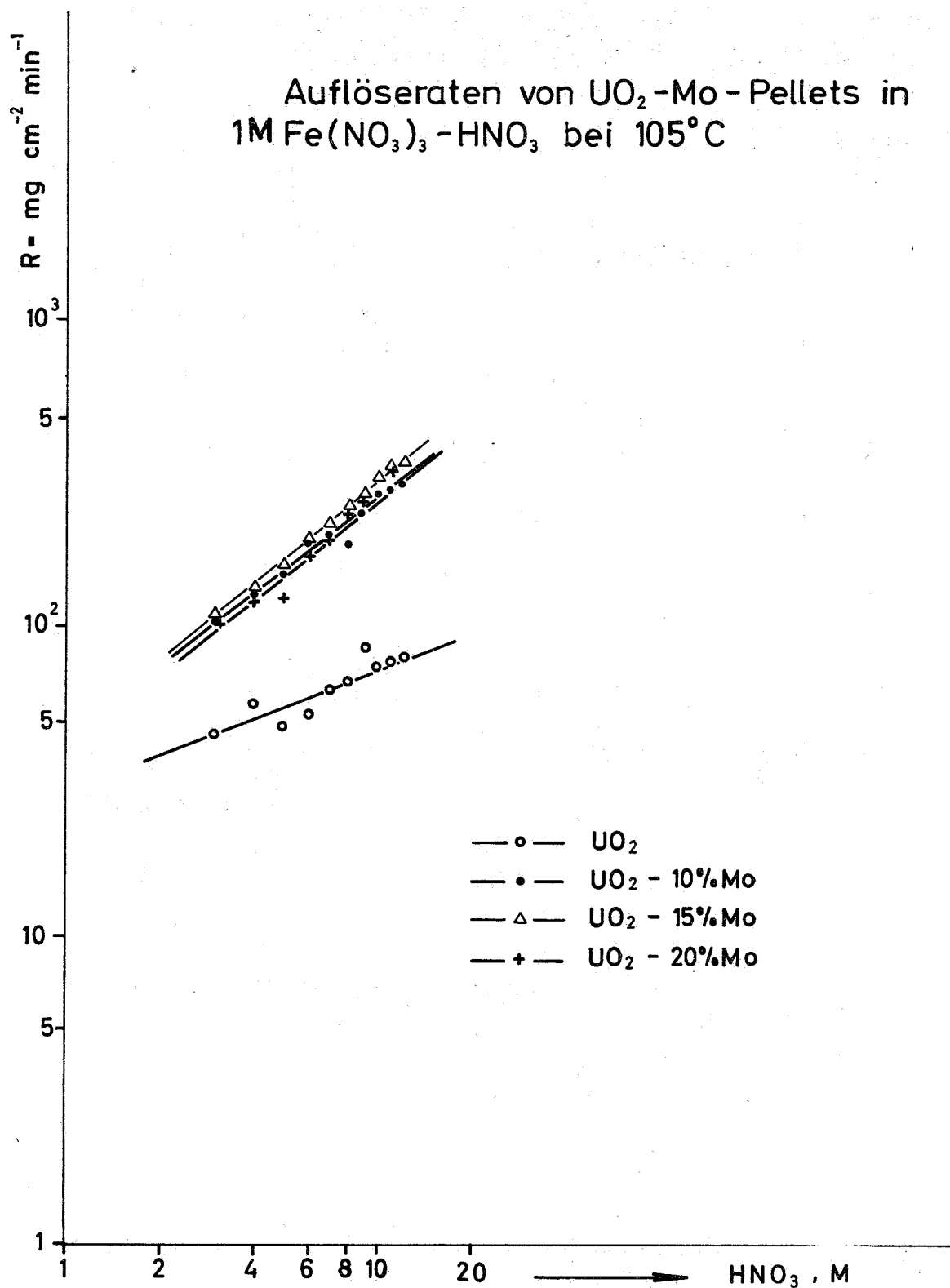


Abb. 23

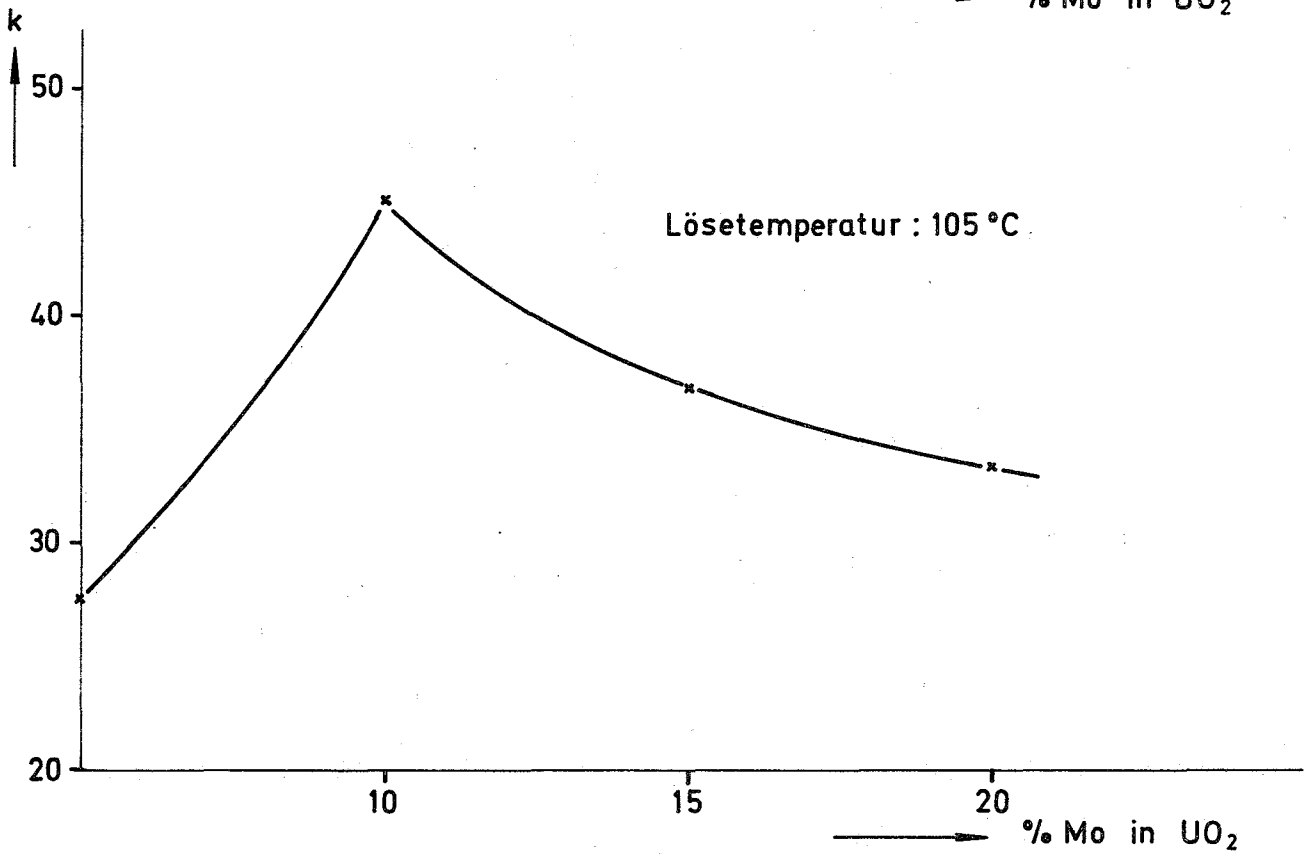
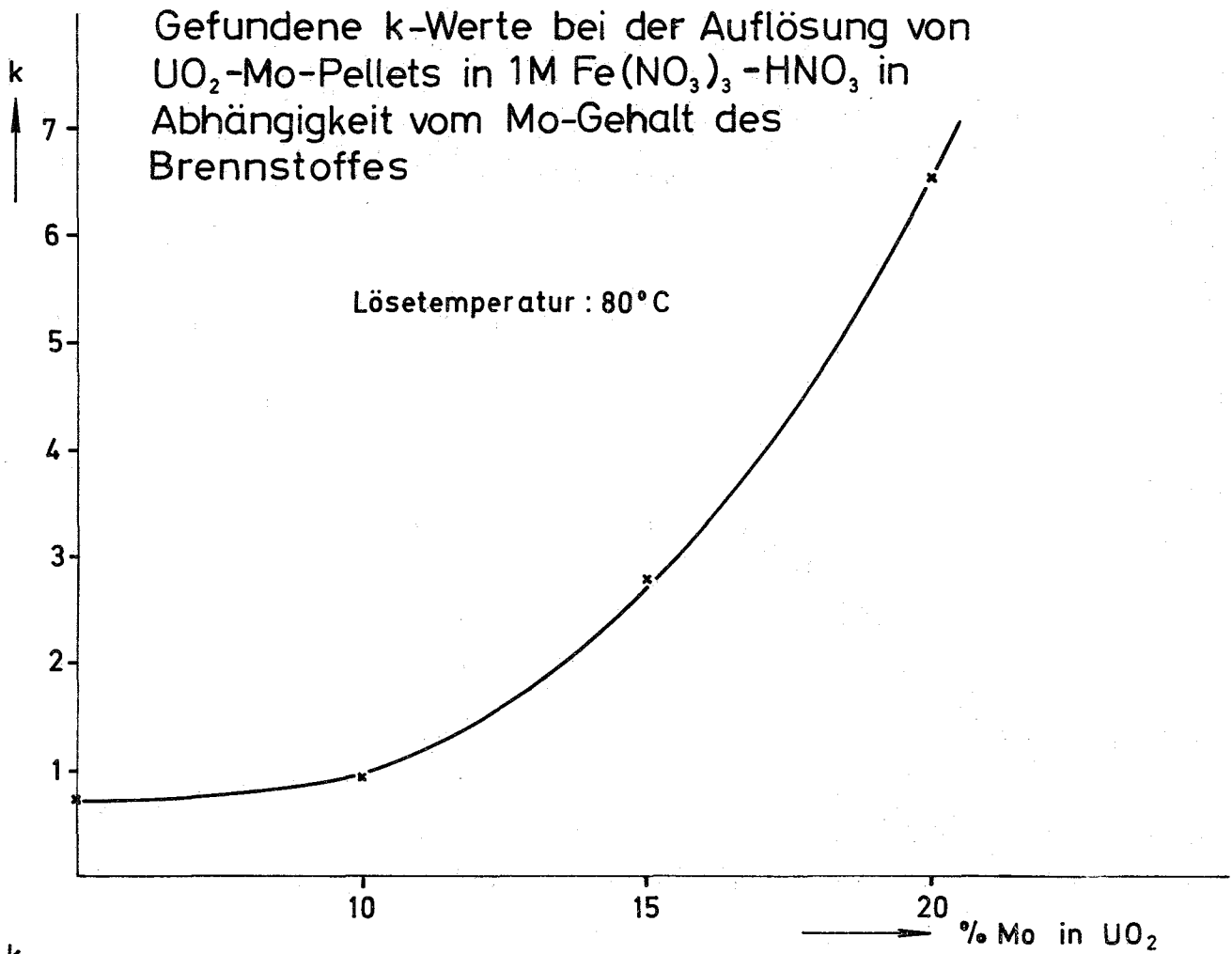


Abb. 24

Gefundene n-Werte bei der Auflösung von UO_2 -Mo-Pellets in 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt des Brennstoffes

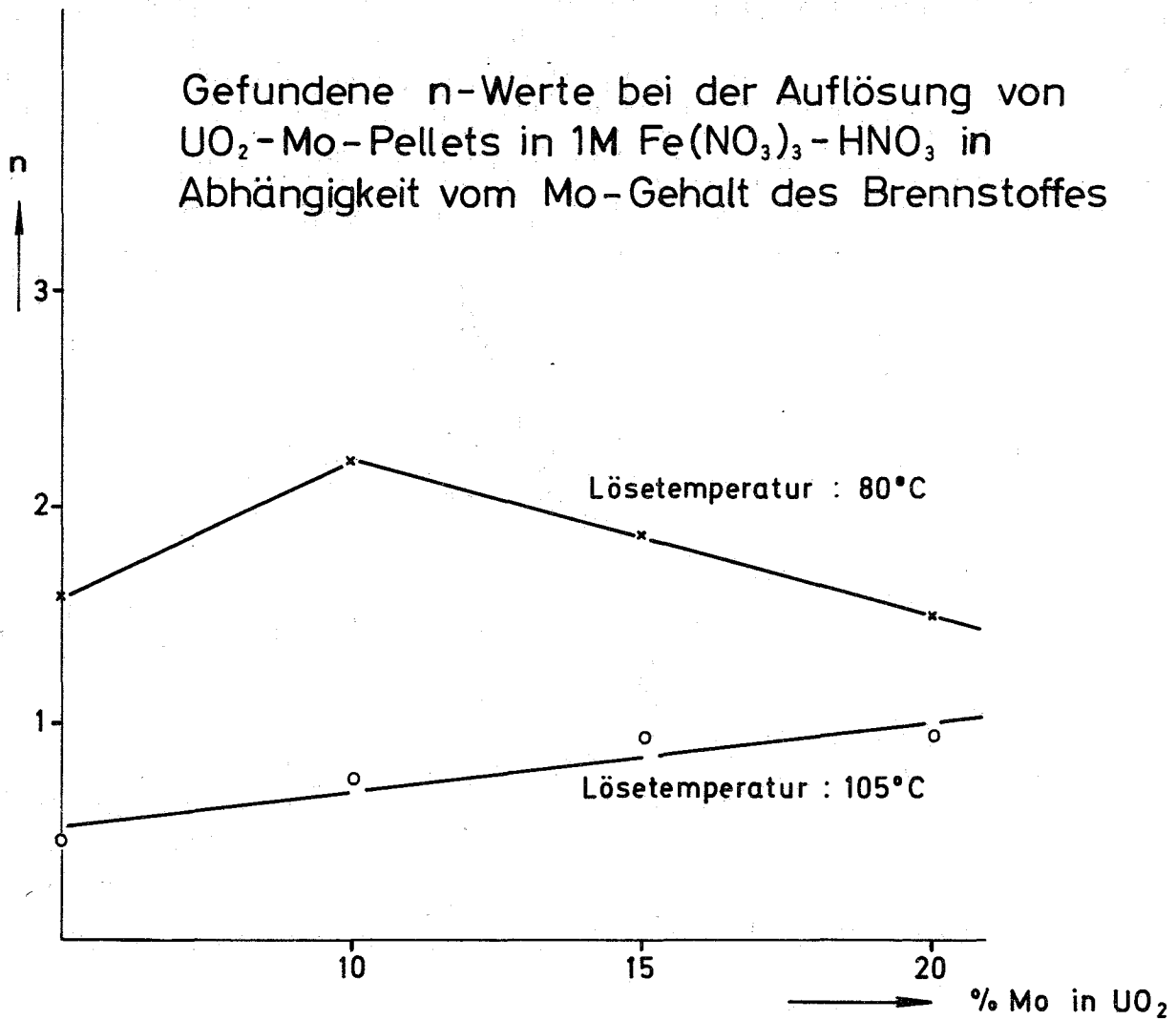


Abb.25

Auflöseraten von $\text{UO}_2\text{-Mo}(10\%)$ Pellets in
1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ bei Anwesenheit von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (80°C)

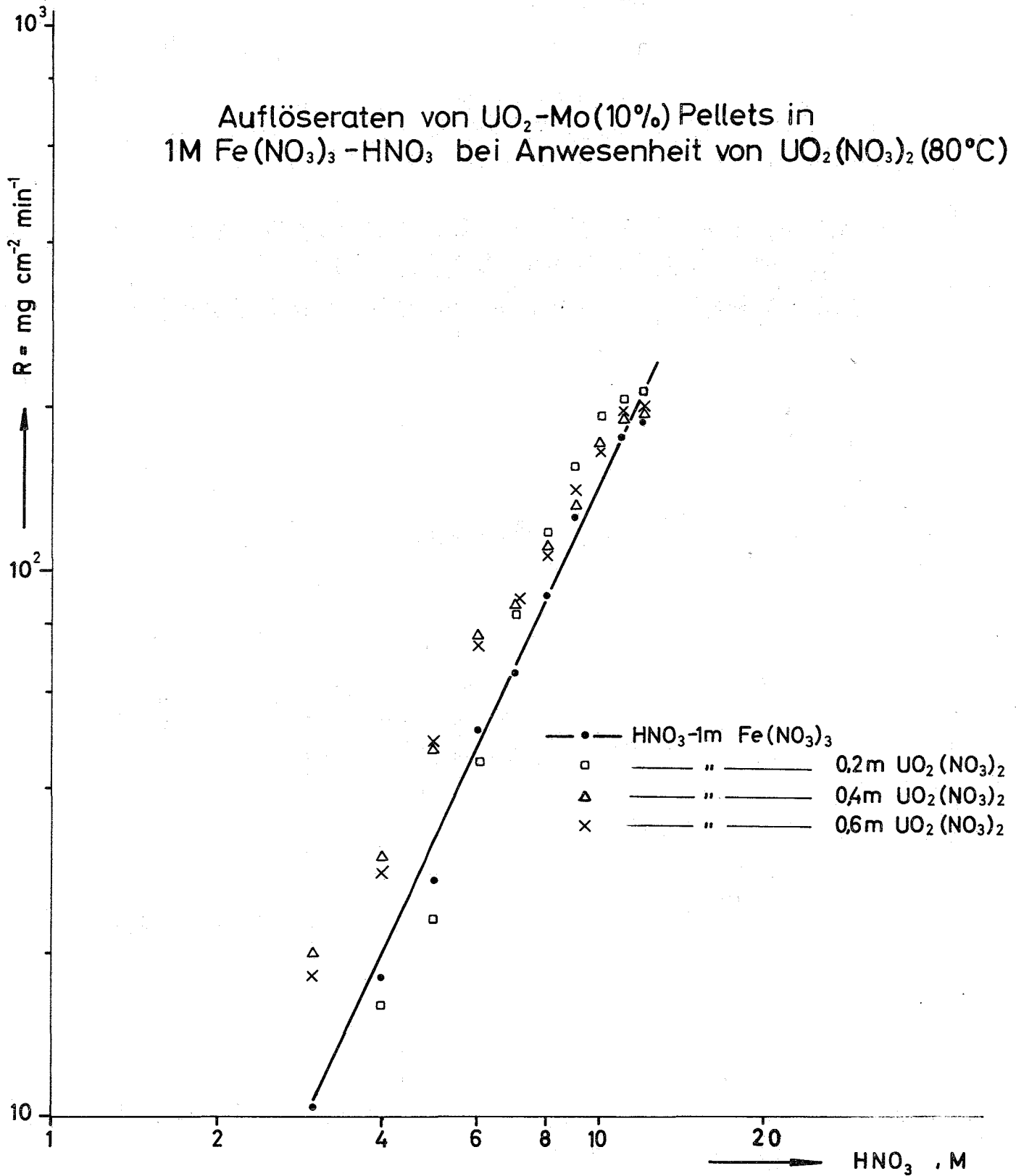


Abb. 26

Auflöseraten von $\text{UO}_2\text{-MO}$ (10%) Pellets in
1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ bei Anwesenheit von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (105°C)

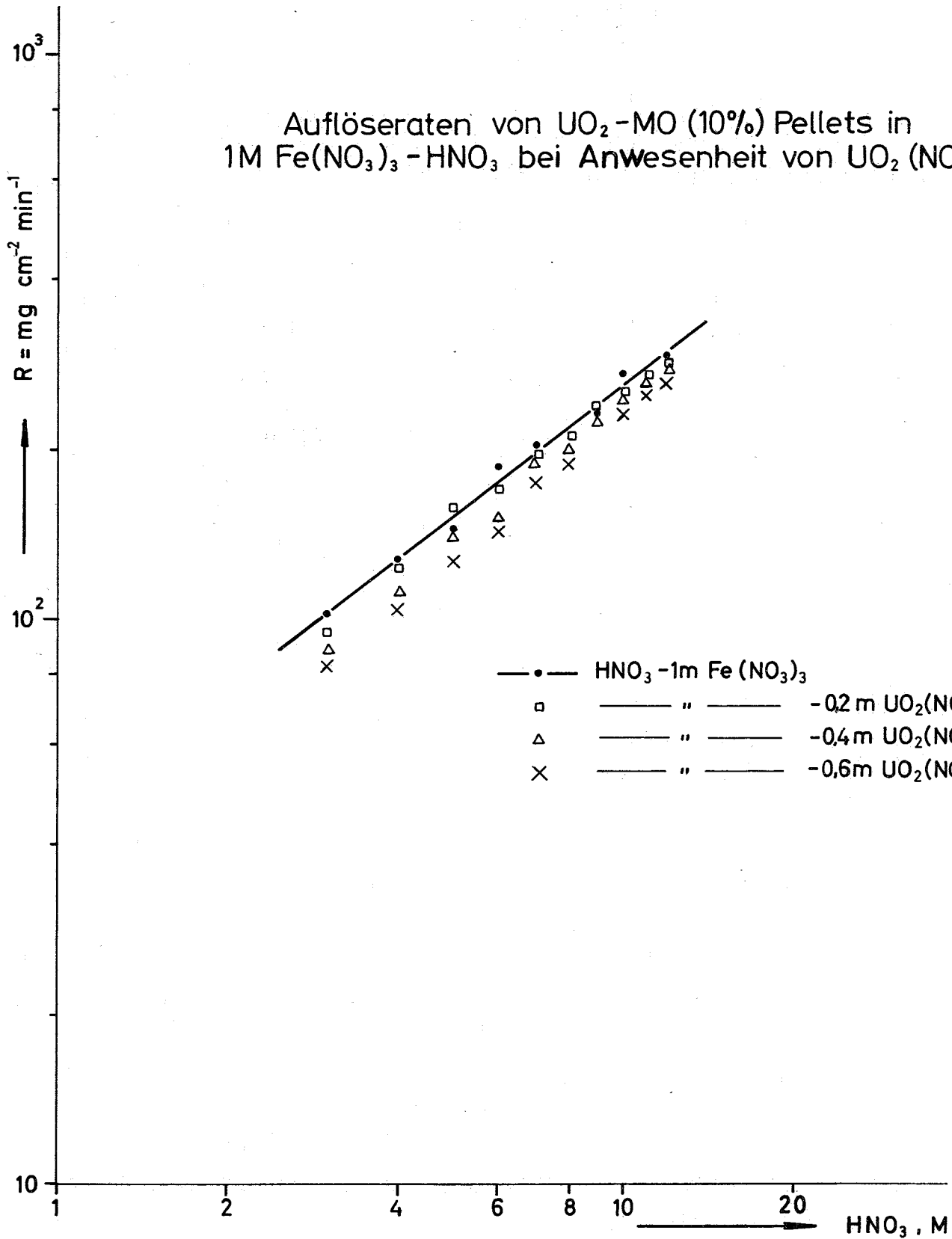


Abb. 27

Gesamtauflösezeiten von UO_2 - Mo - Pellets
in $1\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 80°C

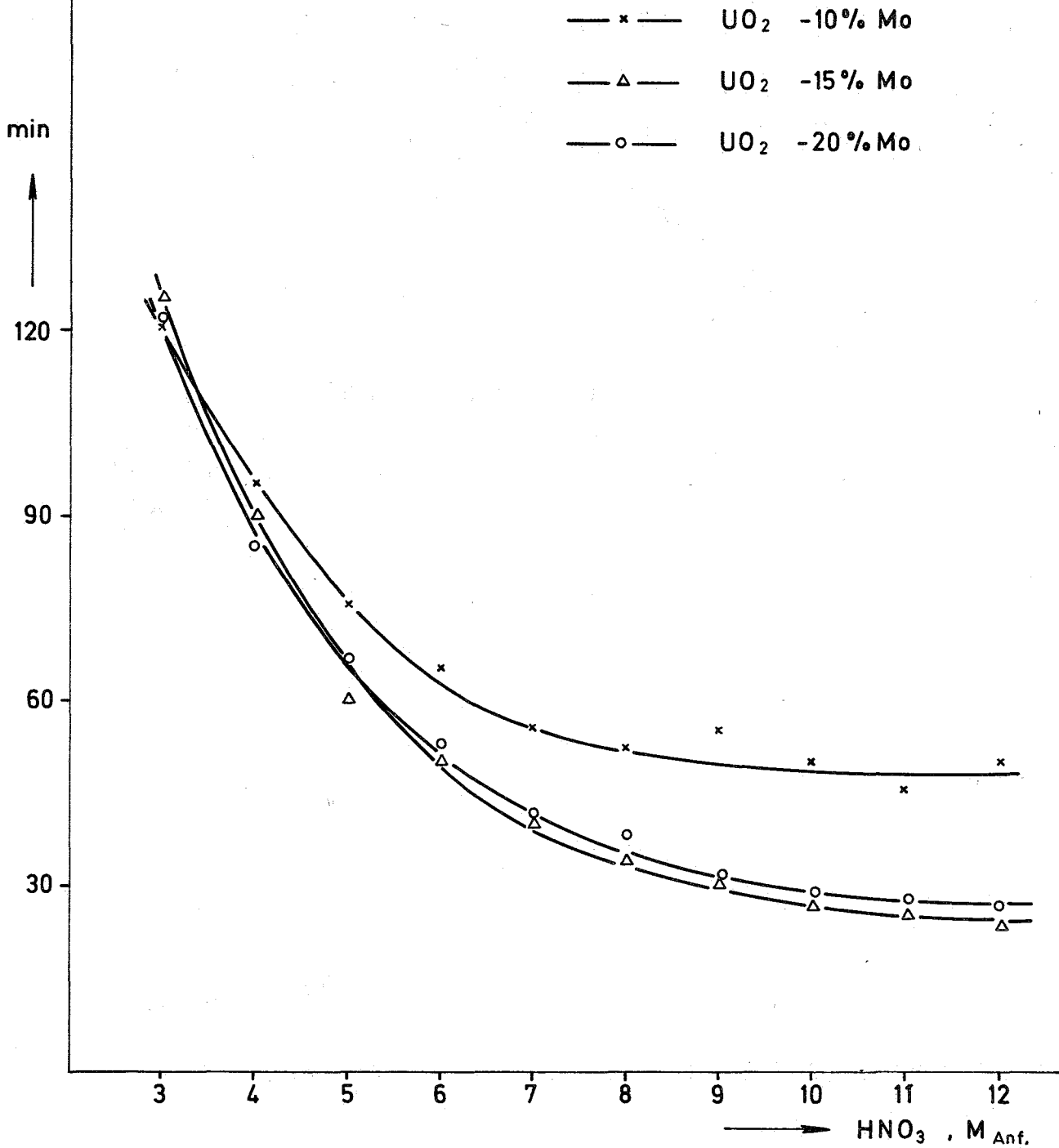


Abb. 28

Mögliche Endkonzentrationen nach dem Auflösen von UO_2 -10% Mo-Pellets in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 80°C

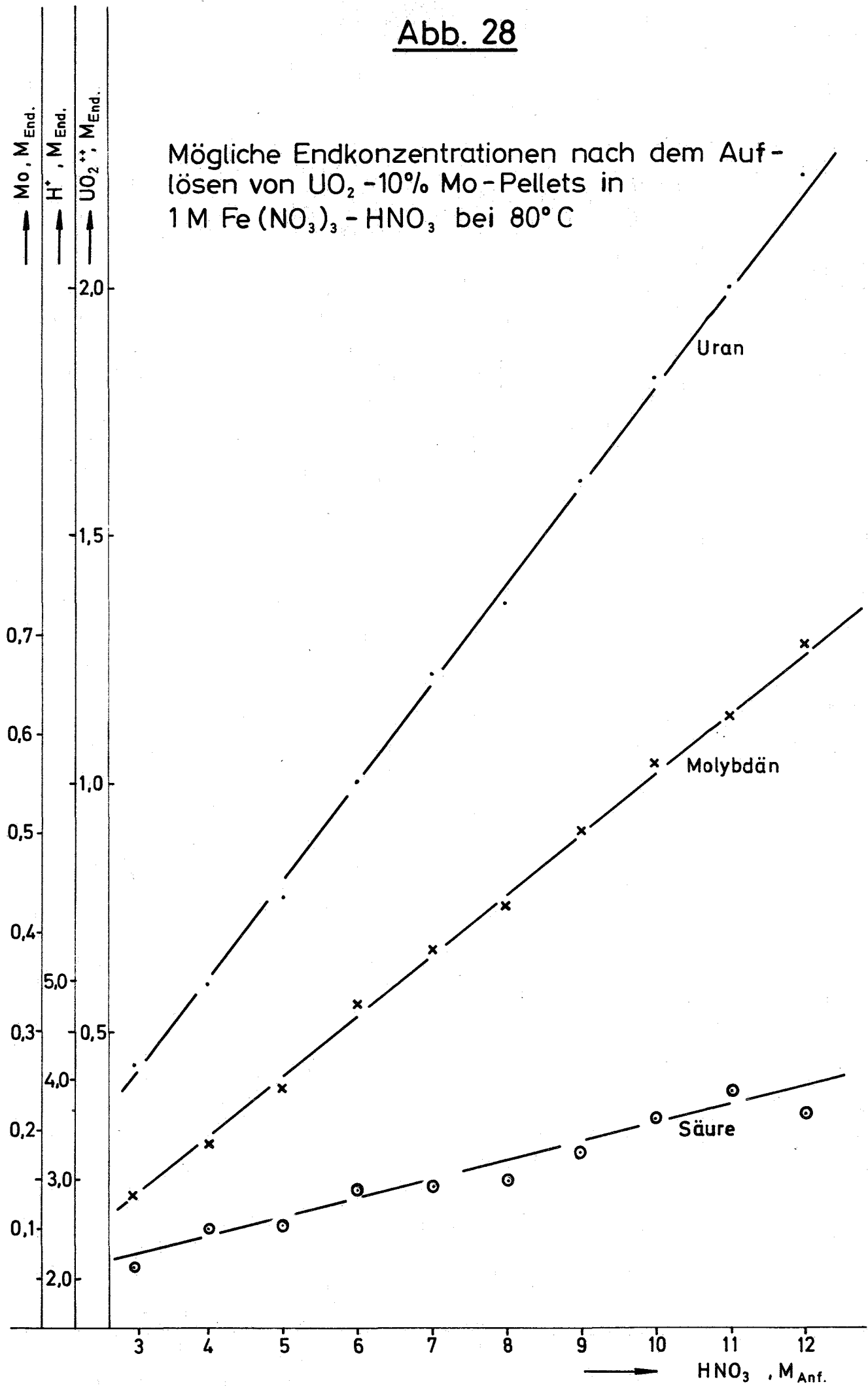


Abb. 29

Mögliche Endkonzentration nach dem Auflösen von UO_2 -15% Mo-Pellets in 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 80°C

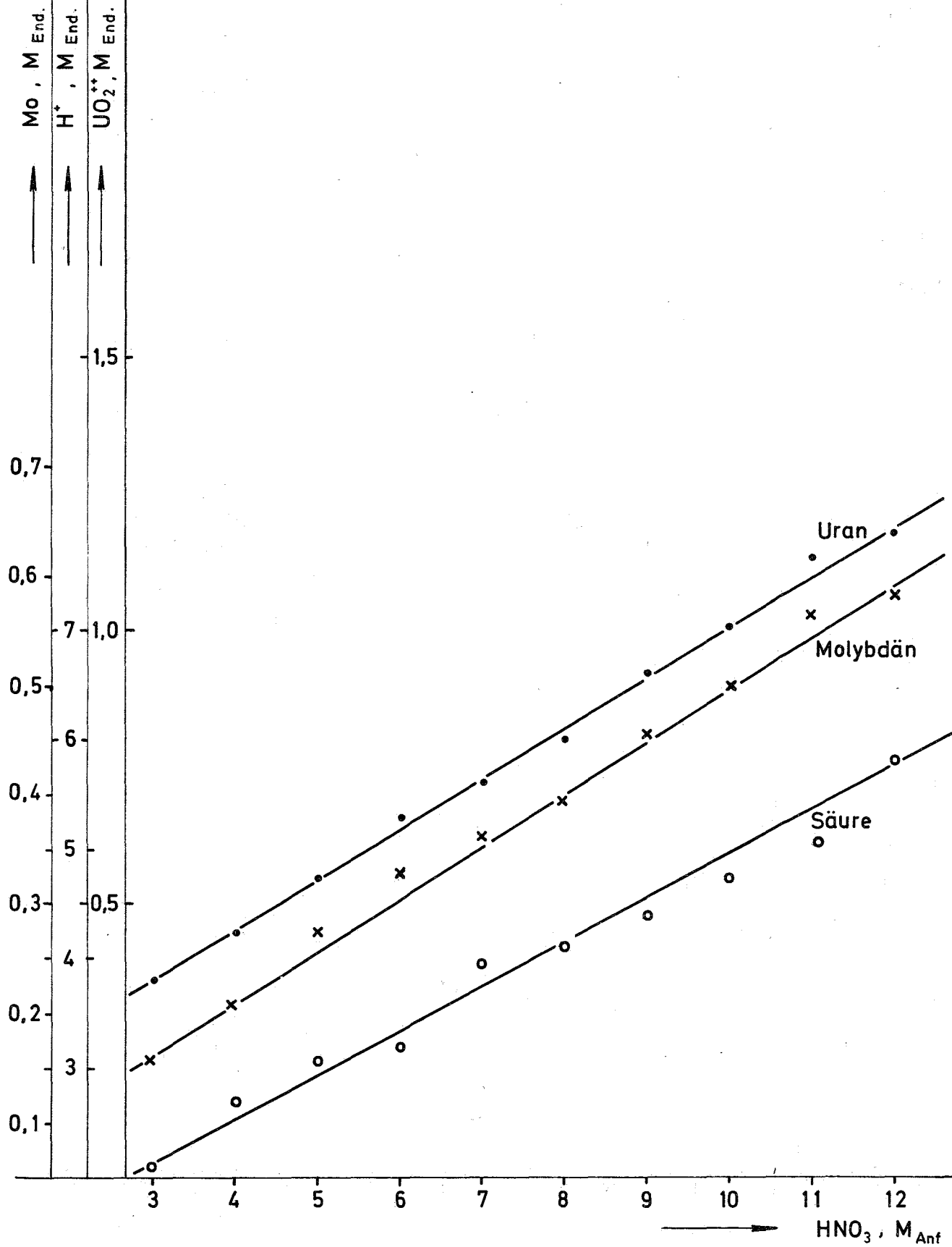


Abb. 30

Mögliche Endkonzentrationen nach dem Auflösen von UO_2 -20% Mo - Pellets in 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 bei 80°C

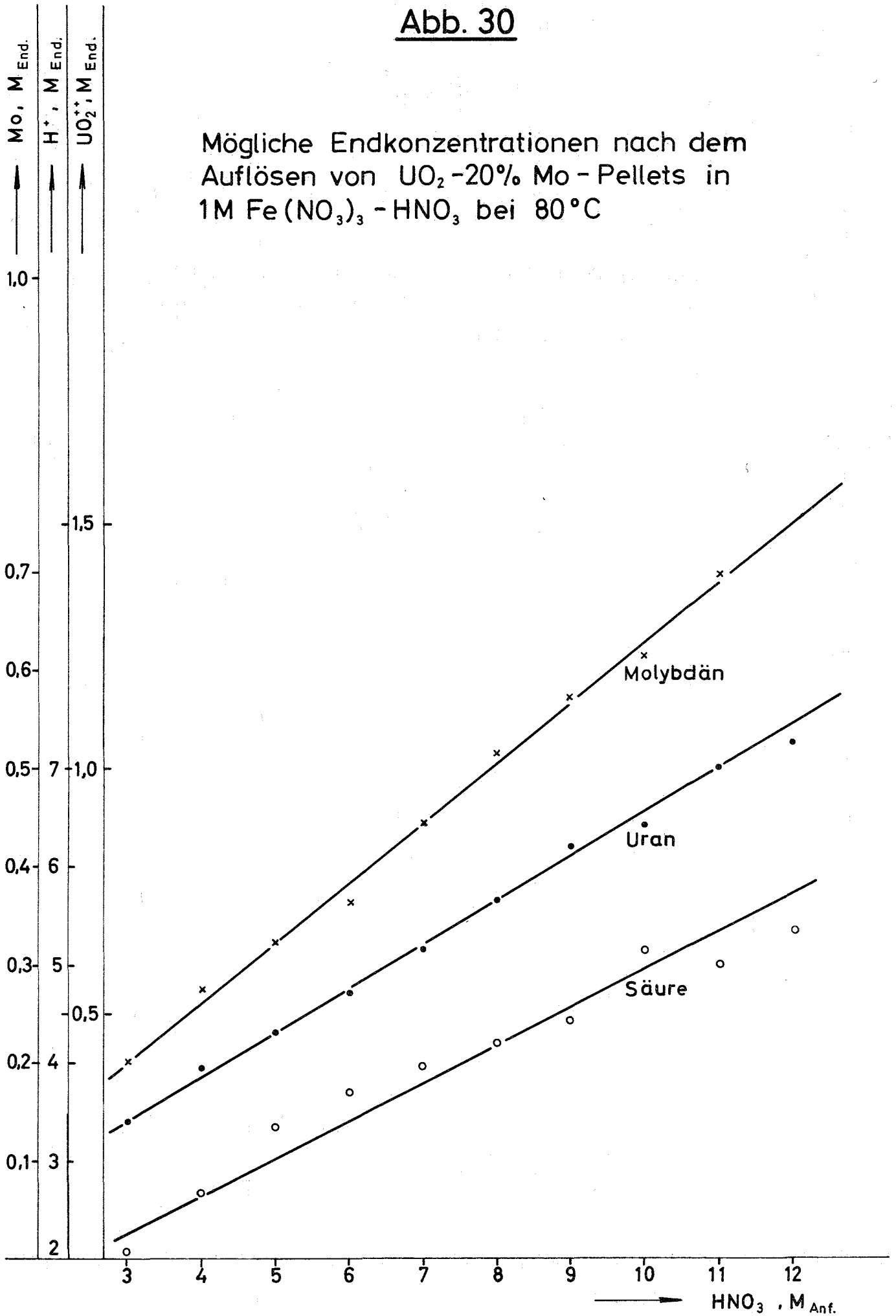


Abb. 31

Verbrauch an Molen HNO_3 pro Mol Pellet in
Abhängigkeit von der Salpetersäureanfanga-
konzentration

