



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Chemische Technologie

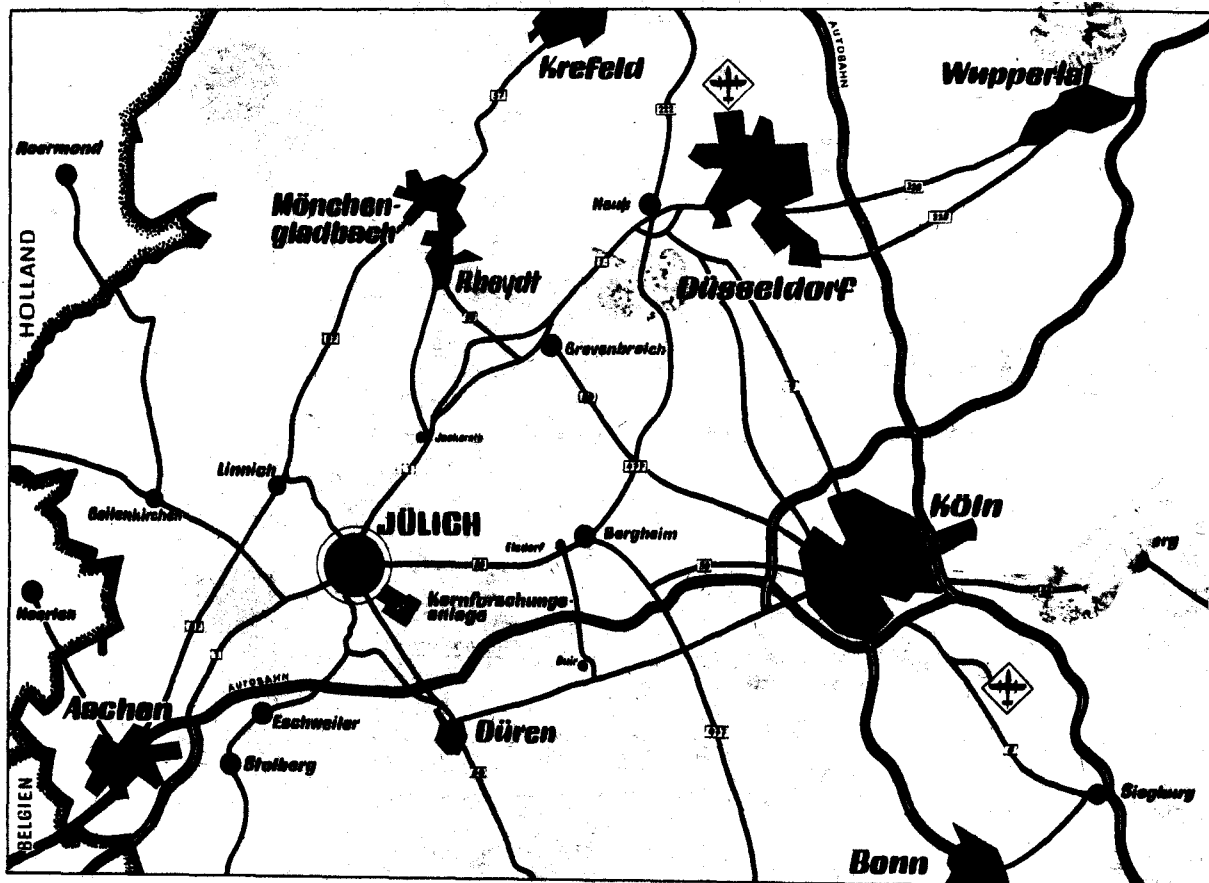
**Entwicklung eines Verfahrens
zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung aus
Reaktorbrandstofflösungen**

von

O. Coenegracht

JÜl - 822 - CT
Januar 1972

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 822
Institut für Chemische Technologie Jül - 822 - CT

Dok.: Reactor Fuel Reprocessing - Pa-233 Separation
Pa-233 - Adsorption
Vycor Glass - Pa-233 Adsorption

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Entwicklung eines Verfahrens
zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung aus
Reaktorbrandstofflösungen**

von

O. Coenegracht

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Einleitung und Aufgabenstellung</i>	5
2.	<i>Literaturübersicht zum Stande der Technik</i>	9
3.	<i>Versuchsbeschreibung</i>	
3.1	<i>Versuchsmaterial</i>	11
3.2	<i>Versuchsapparaturen</i>	12
3.3	<i>Analytische Methoden</i>	22
3.4	<i>Vorbehandlung des Vycorglases</i>	23
4.	<i>Vorversuche</i>	
4.1	<i>Statische Schüttelversuche</i>	23
4.2	<i>Dynamische Adsorptionsversuche</i>	24
4.3	<i>Adsorptionsmechanismus von Protaktinium an Vycorglas</i>	26
5.	<i>Versuchsreihe I</i>	
5.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	27
5.2	<i>Versuchsergebnisse</i>	30
5.2.1	<i>Tabellen</i>	30
5.2.2	<i>Nicht adsorbierbarer Pa-Anteil und Beladung</i>	32
5.2.3	<i>Verluste durch Waschen</i>	34
5.2.4	<i>Dekontaminationsfaktoren</i>	34
6.	<i>Versuchsreihe II</i>	
6.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	35
6.2	<i>Versuchsergebnisse</i>	36
6.2.1	<i>Massenbilanz</i>	36
6.2.2	<i>Nicht adsorbierbarer Pa-Anteil</i>	37
6.2.3	<i>Beladung des Vycorglases</i>	40
6.2.4	<i>Verluste durch Waschen</i>	41
6.2.5	<i>Desorption des adsorbierten Protaktiniums</i>	41
6.2.6	<i>Auswertung der Durchbruchkurven</i>	45
7.	<i>Zusammenfassung</i>	63
8.	<i>Literaturverzeichnis</i>	65

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Zur Energieerzeugung auf nuklearem Wege kennt man zwei verschiedene Brennstoffkreisläufe, den Uran-Plutonium- sowie den Thorium-Uran-Zyklus. Beide Kreisläufe lassen sich zur Kernenergieerzeugung im technischen Maßstabe in sog. fortgeschrittenen Reaktoren einsetzen. Man versteht darunter entweder fortgeschrittene Konverter oder echte Brüter, d. h. solche Reaktoren, die aus den zunächst nicht direkt spaltbaren Isotopen ^{238}U und ^{232}Th die entsprechenden spaltbaren Isotope ^{239}Pu bzw. ^{233}U brüten, die dann ihrerseits zur Energieerzeugung dienen.

Voraussetzung für einen ökonomischen Einsatz dieser fortgeschrittenen Reaktorkonzeptionen ist das Vorhandensein eines geschlossenen äußeren Brennstoffkreislaufes. Man versteht darunter die Reinsolierung der beiden gebrüteten Isotope ^{239}Pu und ^{233}U aus den entsprechenden Brenn- bzw. Brutelementen und deren Verwendung zur Herstellung (Refabrikation) neuer Reaktor-Brennelemente.

Während die technologische Entwicklung der Wiederaufarbeitung plutoniumhaltiger Brenn- und Brutstoffe ziemlich weit fortgeschritten, ja sogar bereits in industriellen Anlagen realisiert ist (1), trifft dies für den zweiten Brennstoffzyklus noch in keiner Weise zu (2). Hier steckt die technologische Entwicklung noch ziemlich in den Anfängen (3). Aus ökonomischen sowie wirtschaftspolitischen Gründen setzt jedoch eine ganze Reihe von Ländern in der Welt große Hoffnungen auf die Verwertung der großen Thoriumvorräte zur nuklearen Energieerzeugung. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es der Entwicklung und Erprobung geeigneter Wiederaufbereitungsverfahren.

In der Bundesrepublik Deutschland gilt ein Schwerpunkt staatlicher Förderung dem Thoriumbrennstoffkreislauf, insbesondere dessen Einsatz in den sog. gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren (4). Der in Jülich im Betrieb befindliche AVR-Reaktor wird mit kugelförmigen Brennelementen betrieben. Auch für das geplante 300 MW-THTR-Prototypenkraftwerk bei Schmehausen ist dieser Brennelementtyp vorgesehen. Die Graphitkugel hat einen Durchmesser von 60 mm, und im Innern befinden sich die Schwermetall enthaltenden Partikeln. Diese Partikeln haben einen Kern aus Thorium- und Uranmischoxiden oder -carbiden mit einem Durchmesser zwischen 200 bis 400 μm , der mit einer bzw. mehreren Schichten pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffe zur Rückhaltung der Spaltprodukte umhüllt ist. Der Gesamtdurchmesser der Partikeln beträgt etwa 600 bis 800 μm .

In dem nunmehr seit knapp 6 Jahren laufenden Projekt "Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brenn- und Brutelemente" entwickelt und untersucht das Institut für Chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich gemeinsam mit mehreren Industriefirmen geeignete Verfahrensmöglichkeiten. Wesentliches Ergebnis der früheren Projektarbeiten war die Erkenntnis, daß in absehbarer Zukunft nur ein solcher Prozeß zum Zuge kommen wird, bei dem die Abtrennung des Brenn- und/oder Brutstoffes von den Spaltprodukten auf naßchemischem Wege, d. h. durch Solventextraktion, erfolgt. Dazu konnten prinzipiell drei Verfahrenswege erarbeitet werden, die sich im wesentlichen nur in der ersten Verfahrensstufe, dem sog. Head-End, unterscheiden: allen gemeinsam sind jedoch die Auftrennung und Reinigung des spalt- und brütbaren Materials durch eine Solventextraktion (5).

Sie sind durch die Namen

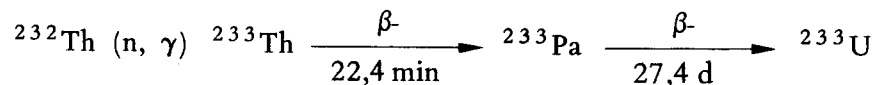
- THOREX-Prozeß
- CHLORINEX-Prozeß sowie
- KFA/TBP-23/25-Prozeß

gekennzeichnet.

Dabei hat sich herausgestellt, daß nur das erstgenannte Verfahrensprinzip gute Erfolgsaussichten für eine baldige technische Realisierung verspricht. Es umfaßt folgende Verfahrensschritte:

- Verbrennung des Graphits und der Pyrokohlenstoffschichten
- Auflösung der Schwermetalloxide in mit F⁻-Ionen katalysierter Salpetersäure
- Lösungseinstellung mit anschließender U- und Th-Abtrennung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von Tributylphosphat (TBP).

Der Thorium-²³³Uran-Kreislauf zeichnet sich durch eine Besonderheit aus. In der Brutkette



tritt als Zwischenglied das relativ langlebige ²³³Pa auf. Sein Gehalt in den Brennstofflösungen hängt von mehreren Faktoren ab. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über den ²³³Pa-Gehalt eines AVR-Brennelementes in Abhängigkeit vom Abbrand.

	Abbrand in % fima		
	5 %	10 %	15 %
Restschwermetall			
gehalt in g	5,709	5,380	5,169
Th-232 in g	4,970	4,910	4,900
Pa-233 in g	0,006	0,006	0,006
U-233 in g	0,033	0,063	0,083
U-234 in g	0,001	0,005	0,015
U-235 in g	0,590	0,290	0,062
U-238 in g	0,109	0,107	0,103

Tabelle 1: Zusammensetzung eines bestrahlten AVR-Brennelementes als Funktion des Abbrandes (nach [6])

Der absolute Gehalt an ²³³Pa bei der Entnahme des Brennelementes aus dem Reaktor spielt für die Wiederaufarbeitung eine untergeordnete Rolle. Entscheidend ist die Abkühlungs- (oder Zerfalls-) zeit der Brenn- und Brutelemente. Erst nach einer Abkühlungszeit von mehr als 10 Halbwertzeiten, was ca. 300 Tagen entspricht, kann man den Gehalt an ²³³Pa in den Brennstofflösungen vernachlässigen. Obgleich das ²³³Pa als potentieller Spaltstoff nur in relativ geringen Mengen in den aus dem Reaktor entnommenen Elementen vorhanden ist, bereitet seine Anwesenheit bei der Wiederaufarbeitung gewisse Schwierigkeiten, denn

1. besitzt es als potentieller Spaltstoff einen erheblichen wirtschaftlichen Wert, und auf seine Isolierung kann daher nicht verzichtet werden, und
2. bildet es in kurzgekühlten Brennstofflösungen etwa die Hälfte der Gesamtradioaktivität und trägt somit zur gefürchteten Strahlenerosion des Extraktionsmittels bei.

Beide Störeffekte lassen sich vermeiden, wenn man ausreichend lange Kühlzeiten in Kauf nimmt. Diese bedeuten aber andererseits hohe Zinsverluste durch die langen Wartezeiten, und deshalb legt man großen Wert auf eine rasche Wiederaufarbeitung.

Einen Ausweg böte ein geeignetes Verfahren zur selektiven Vorabtrennung des Protaktiniums als Schritt zwischen Auflösung und TBP-Solventextraktion. Es muß noch erwähnt werden, daß das wertvolle Protaktinium bei der normalen TBP-Solventextraktion mit den Spaltprodukten in den radioaktiven Abfall gelangt und somit verlorengelht. Außerdem dürfte es wegen seines komplexen chemischen Verhaltens weitere Schwierigkeiten im Prozeßablauf bereiten.

Diese Einsicht ist seit längerem bekannt (7), und es wurden daher in der Vergangenheit schon mehrere Methoden zur Pa-Vorabtrennung vorgeschlagen:

- selektive Extraktion mit langkettigen Alkoholen (8)
- Mitfällung an Braunstein (9)
- Adsorption an Silicagel oder Vycorglas (10), (27), (28).

Nach Literaturuntersuchungen stellten sich die Adsorption an sog. Vycorglas und Desorption mit Oxalsäure als das erfolgversprechendste Verfahrensprinzip heraus. Die beiden erstgenannten Methoden ergaben unbrauchbare Resultate. Aber auch das dritte Verfahren konnte nach den Literaturdaten noch in keiner Weise befriedigen, vor allem fehlten fast alle für die technologische Auslegung eines Verfahrens erforderlichen physikalisch-chemischen Daten. Angesichts der Tatsache, daß die Wiederaufarbeitung fernbedient hinter einer starken Strahlenabschirmung stattzufinden hat, ergibt sich für die adsorptive Protaktiniumabtrennung ein erheblicher Vorteil dadurch, daß sich diese Verfahren im Kolonnenbetrieb mit einem relativ geringen technischen Aufwand kontinuierlich gestalten läßt. Das als geeignetes Adsorbens in Aussicht genommene Vycorglas zeichnet sich außerdem durch seine hohe Strahlenbeständigkeit, reversible Adsorptions-Desorptionseigenschaft sowie seinen relativ niedrigen Preis aus. Es handelt sich um ein Spezialglas hoher Oberflächenentwicklung mit ausgezeichneten Sorptionseigenschaften gegenüber Protaktinium.

Die wichtigsten Eigenschaften des Vycorglases, Type 7930, sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Physikalische Werte		Chemische Zusammensetzung	
Dichte (trocken)	1,45 g/cm ³	SiO ₂	96 %
mittlerer Porendurchmesser	4 Å	B ₂ O ₃	3 %
Oberfläche	150 – 200 m ² /g	Me ₂ O ₃	0,4 %
Hohlraum	28 %	Alkali	Spuren
		Arsen	Spuren

Tabelle 2: Eigenschaften von Vycorglas, Type 7930 (Firma Corning Glass Co., USA)

Die Chemie des Protaktiniums ist noch sehr unvollkommen bekannt. Der Grund dafür dürfte einmal in der äußerst geringen Verbreitung des Elementes in der Natur und zum anderen in dem sehr komplexen chemischen Verhalten des Elementes und seiner Verbindungen liegen. In wässrigen Lösungen neigen die ionischen Spezies häufig zu unkontrolliert ablaufenden Kondensations- und Polymerisationsreaktionen. Protaktinium findet sich als radioaktives Zerfallsprodukt des Urans spurenweise in Uranmineralien in etwa der gleichen Häufigkeit wie Radium (Gleichgewichtskonzentration 0,3 ppm). Dementsprechend macht die Isolierung des Elementes, von dem insgesamt 14 instabile Isotope bekannt sind, große Schwierigkeiten. Bisher verfügt man in der ganzen Welt nur über wenig mehr als hundert Gramm des relativ langlebigen ^{231}Pa mit einer Halbwertszeit von 32.480 Jahren. Alle übrigen Isotope sind relativ kurzlebig. Die meisten Untersuchungen zur Chemie des Protaktiniums wurden und werden noch immer mit Mikrogrammmengen durchgeführt. Da das Material sehr kostbar ist (ca. 15.000 DM/g), muß das Versuchsmaterial immer wieder zurückgewonnen werden. Außerdem erschwert die hohe spezifische α -Radioaktivität den Umgang erheblich; alle Hantierungen dürfen nur in Handschuhboxen vorgenommen werden.

In gewissem Sinne noch unangenehmer ist der Umgang mit ^{233}Pa . Es ist zwar als β -Strahler prinzipiell nicht ganz so gefährlich wie entsprechende α -Strahler, infolge seiner wesentlich kürzeren Halbwertszeit von ca. 27 Tagen und der damit verbundenen hohen spezifischen Radioaktivität läßt sich das ^{233}Pa im Labor nur in Spurenmengen handhaben. Wägbare ^{233}Pa -Mengen können nur in Heißen Zellen und auch hier nur unter Vorsichtsmaßnahmen verarbeitet werden. Der Grund liegt in der hohen spezifischen Radioaktivität und der damit verbundenen hohen Selbsterhitzung durch die radioaktive Zerfallswärme.

Versuche mit Spurenmengen Protaktinium sind im allgemeinen nicht ohne weiteres auf wägbare Konzentrationen übertragbar. Es ist schwierig, nur mit Spurenmengen genaue und reproduzierbare Versuche durchzuführen. Gelegentlich weisen gleiche Versuche bei verschiedenen Autoren unterschiedliche Ergebnisse auf (11).

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens wägbarer Mengen ^{233}Pa an Vycorglas. Andere Adsorbentien, wie Silicagel, konnten wegen ihrer in Vorversuchen erwiesenen schlechteren Eigenschaften ausgeschlossen werden. Bei positiv verlaufenden Vorversuchen sollte dann versucht werden, ein Verfahren zur adsorptiven und selektiven Protaktiniumvorabtrennung aus salpetersauren Kernbrennstofflösungen im sog. THOREX-Prozeßschema zu entwickeln. Zur Durchführung mußten echte Prozeßlösungen in der Heißen Zellenanlage der KFA im Zusammenhang mit Wiederaufarbeitungsläufen nach dem THOREX-Prinzip verarbeitet werden. Dabei war festzustellen, ob die Abtrennung des Protaktiniums bei den vorgegebenen Bedingungen möglich ist und ob zufriedenstellende Dekontaminationsfaktoren erreichbar sind.

Bei weiterem erfolgreichem Verlauf gilt es sodann, die für eine technische Auslegung des Verfahrens wichtigen Parameter, wie Strömungsgeschwindigkeit, Abmessungen der Kolonne sowie Korngröße, nach Betriebsbedingungen festzulegen. Dazu braucht man einige für den Vorgang spezifische Daten (u.a. Verteilungskoeffizient oder Adsorptionsisotherme, allgemeine Geschwindigkeitskonstante), damit der Konzentrationsverlauf bei einer Säule für z. B. größeren Durchsatz oder veränderte Adsorptiv-Konzentration berechnet werden kann. Unabhängig von den Wiederaufarbeitungsexperimenten wurde dazu eine zweite Versuchsserie mit speziell reaktorbestrahltem Thoriumoxid als Experimentiermaterial durchgeführt.

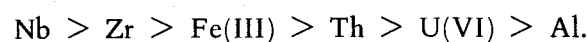
2. Literaturübersicht zum Stande der Technik

Der weitaus größte Teil der in der Literatur erschienenen Veröffentlichungen berichtet über Experimente mit Spurenelementen Pa-231.

HARDY, SCARGILL und FLETCHER (12) untersuchten schon im Jahre 1958 die Adsorption von Pa-231 aus salpetersauren Lösungen an Feststoffen. Daraus geht hervor, daß in salpetersauren Lösungen kationische, anionische und nichtionische Komplexe von Protaktinium existieren, zwischen denen schnell verlaufende Gleichgewichtsveränderungen stattfinden. Eine Reihe von Nitrate-Hydroxo-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Pa}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_m]^{5-n-m}$ wird für wahrscheinlich gehalten. Nach Spurenversuchen von MOORE (13) ist ein Teil der Komplexe nicht adsorbierbar an Vycorglas. Dieser Anteil ist in Salpetersäurelösungen einer Konzentration oberhalb 3 M kleiner als 2%. DAVYDOV et al. (14, 15) fanden hingegen eine quantitative Abtrennung von Spurenmengen Pa-233 aus 6 M HNO_3 an Silicagel.

Bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten unter den gleichen Bedingungen findet der letztgenannte Autor, daß der Verteilungskoeffizient $K_D = 3440$ beträgt und über ein großes Intervall der Säurekonzentration konstant bleibt. Demgegenüber berichten STARIK, SHEYDINA und IL'MENKOVA (16) über die Messung eines Maximums in der Kurve mit K_D -Werten von $18 \cdot 10^3$ bei 2 M HNO_3 und eines Minimums von $2 \cdot 10^3$ bei 8 M HNO_3 . MOORE et al. (17) berichten bei Vycorglas über ein Maximum des Verteilungskoeffizienten bei 6 M HNO_3 . Dieser maximale Wert beträgt $K_D = 3000$.

Bei der Abtrennung des Protaktiniums aus Lösungen mit hohen Konzentrationen anderer Elemente ist der Einfluß dieser Elemente auf die Adsorption des Protaktiniums zu berücksichtigen. Dies gilt in erster Linie für Niob und Zirkonium, die in hohem Maße aus starken Säurelösungen adsorbiert werden. Nach dem störenden Einfluß auf die Adsorption von Protaktinium bzw. ihrer Fähigkeit, adsorbiert zu werden, lassen sich die Elemente in folgender Weise ordnen:



MOORE (13) bestimmte die Verteilungskoeffizienten bei Vycorglas bei verschiedenen Th^{4+} -, Al^{3+} - und F^- -Ionenkonzentrationen. In einer Lösung der Zusammensetzung 10 M HNO_3 , 0,4 M Th, 0,04 M HF beträgt der Verteilungskoeffizient $K_D = 150$. Durch Zugabe von 0,4 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ steigt dieser Wert wieder auf $K_D = 1700$.

Das Protaktinium widersteht einer Desorption mit starker Salpetersäurelösung. Dagegen lassen sich die Elemente Th, U, Ce, Ru und zum größten Teil Nb und Zr unter diesen Bedingungen wieder desorbieren. Deshalb wird bei dynamischen Versuchen die Kolonne nach dem Beladen mit HNO_3 gewaschen, damit man die anderen Elemente vor der Elution möglichst weitgehend entfernt. Auf diese Weise lassen sich relativ hohe Dekontaminationsfaktoren erzielen.

Bisher sind keine Werte von Verteilungskoeffizienten für wägbare Mengen Protaktinium bekannt geworden. In Schüttelversuchen mit wägbaren Mengen Pa-231 wurde festgestellt,

daß die Isotherme der Protaktiniumadsorption an Silicagel in 6 M HNO₃ der FREUNDLICH-Gleichung

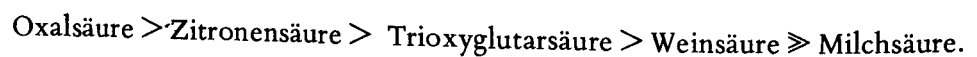
$$a = KC^{1/n} \quad (1/n = 0,7)$$

entspricht und daß die Kapazität des Silicagels 26 mg Pa/g beträgt (14). In einem dynamischen Versuch wurde eine Vycorglas-Kolonnen mit einer Lösung der Zusammensetzung: 11 M HNO₃, 0,5 M TH, 0,1 M Al(NO₃)₃, < 0,1 M HF und 0,1 mg Pa-231/ml bis zum 30 %igen Durchbruch beladen. Dabei wurden 10 mg Pa/g erreicht (17). In weiteren Versuchen an reaktorbestrahltem ThO₂, das mit dem obigen THOREX-Reagenz gelöst wurde, konnten Vycorglas-Kolonnen bis zu einem Durchbruch von 5 bis 15 % beladen und 2–6 mg Pa-233/g gemessen werden (18,19).

Über den stattfindenden Adsorptionsmechanismus liegen keine Veröffentlichungen vor. Bei dynamischen Versuchen wird der Mechanismus bestimmt durch das Adsorptionssystem, die Lösungskonzentration und die Strömungsgeschwindigkeit. Werte für die Diffusions- und Stofftransportkoeffizienten sind unbekannt.

Der Einfluß der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten wurde in Spurenexperimenten im Bereich von 20 bis 90 °C untersucht (20). Daraus geht hervor, daß die Temperatur wenig Einfluß auf die Zeit hat, welche für die Einstellung des Gleichgewichts erforderlich ist. Bei höherer Temperatur wird die Gleichgewichtseinstellung etwas schneller erreicht. Wichtiger ist aber, daß mit steigender Temperatur der Verteilungskoeffizient absinkt. Eine Adsorptionstemperatur zwischen 20 bis 30 °C wird deshalb als die günstigste angesehen. Zu beachten ist, daß die Kolonne zur Abführung der nuklearen Zerfallswärme gekühlt werden muß. Beim Ausfall der Kühlung und stärkerer Beladung der Säule beginnt die Lösung in kurzer Zeit zu kochen.

Die Desorption des Protaktiniums gelingt mit verschiedenen Lösungen anorganischer und organischer komplexbildender Reaktionsmittel (13, 17, 20, 21). Konzentrierte Lösungen von Salz- und Schwefelsäure können zum Ausspülen von Protaktinium verwendet werden, wobei man allerdings zu einer annähernd quantitativen Elution verhältnismäßig große Mengen der beiden Säuren benötigt. Entsprechend der Bindungsfestigkeit der entstehenden Protaktiniumkomplexverbindungen ergibt sich für die Elutionswirksamkeit organischer Säuren folgende Abhängigkeit:



Mit einer 0,5 M Oxalsäure-Lösung gelingt die nahezu vollständige Elution des Protaktiniums bereits in einigen Kolonnenvolumen. Die Löslichkeit von Protaktiniumhydroxiden in Oxalsäure wurde untersucht und ist bekannt (22). Sie ist von der Oxalsäurekonzentration abhängig und erklärt sich durch die Bildung unterschiedlicher Oxalatkomplexe. In 0,05 M Oxalsäure beträgt die Pa-Konzentration 0,015 mg/ml. In verdünnten Oxalsäure-Lösungen werden hauptsächlich Pa-Oxalatkomplexe mit einem Verhältnis 1 : 1 gebildet. Die Löslichkeit steigt dann auf 4 mg Pa/ml in 0,5 M Oxalsäure an. Der jetzt vorherrschende Komplex soll das Verhältnis Pa: C₂O₄²⁻ = 1 : 2 aufweisen.

Dekontaminationsfaktoren wurden in dynamischen Versuchen mit Spuren (17) und mit

wägbaren (18,19) Mengen Protaktiniums gemessen. Die bei "Tracer"-Versuchen gefundenen Werte betragen für

Th	=	6×10^3
U	=	$1,6 \times 10^4$
Ru	=	4×10^3
Zr/Nb	=	3
Seltene Erden	=	$5,8 \times 10^5$

und bei wägbaren Mengen für

Th	=	1×10^4
U	=	6×10^2
Zr/Nb	=	$5 \div 1 \times 10^2$
Seltene Erden	=	$2 \times 10^3 \div 5 \times 10^4$

Das gewonnene U-233 enthielt nur

$0,1 \div 0,5$ ppm U-232.

Der Gehalt dieses durch unerwünschte Nebenreaktionen entstehenden Isotops ist überraschend gering; ein Beweis, daß es sich bei den untersuchten Lösungen um solche mit kurzer Bestrahlungsdauer, d.h. sehr geringem Pa-Gehalt, handeln muß. Es ist zu erwarten, daß die Güte der Dekontamination mit steigender Bestrahlungszeit (entsprechend höherer Spaltproduktkonzentration) abnimmt.

3. Versuchsbeschreibung

3.1 Versuchsmaterial

Die Untersuchungen lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Vorversuche, Versuchsreihe I und II, für die jeweils verschiedene Versuchsmaterialien eingesetzt werden mußten. Zu den Vorversuchen genügten Spurenmengen an Pa-233, deren Herstellung durch kurze Reaktorbestrahlungen erfolgte, während für die eigentlichen Versuchsreihen I und II Makromengen an Pa-233 benötigt wurden. Im ersten Fall handelte es sich dabei um echtes bestrahltes Kernbrennstoffmaterial, für die zweite Versuchsreihe waren noch größere Gehalte an Pa-233 in den Brennstofflösungen notwendig. Ihre Herstellung erfolgte zweckmäßigerweise durch direkte Reaktorbestrahlung von reinem Thoriumoxid und sofortige anschließende Verarbeitung ohne lange Abkühlungszeiten.

Vorversuche

Spurenmengen Protaktinium-233 lassen sich auf einfachem Wege durch kurzzeitige Neutronenaktivierungen von Thoriumverbindungen herstellen. Grammengen Thoriumnitrat wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und mehrere Tage lang im Jülicher Forschungs-

reaktor FRJ-1 "MERLIN" bei einem Fluß von ca. $5 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestrahlt. Nach mehreren Tagen Abklingzeit wurden die Proben in Säure gelöst und für die entsprechenden Versuche eingesetzt.

Versuchsreihe I

Für die gesamte Versuchsserie wurden nur echte Kernbrennstofflösungen eingesetzt, die im Laufe eines Gesamtfließbildes nach dem THOREX-Prinzip nach der Auflösungsstufe in HNO_3 anfielen. Die vom Protaktinium befreiten Lösungen wurden anschließend zur weiteren extraktiven Verarbeitung eingesetzt. Zum Einsatz gelangten:

- AVR-Brennelemente mit carbidischem Brennstoff, $(\text{Th,U})\text{C}_2$. Die Graphitkugeln haben ein Gesamtgewicht von 200 g, der Gesamtschwermetallgehalt beträgt ca. 6 g. In den frischen Kugeln liegt das Th : U-Verhältnis bei 5 : 1, das sich nach der Bestrahlung geringfügig verändert hat. Die genauen Bestrahlungsdaten finden sich bei den Versuchsergebnissen unter Abschnitt 5.2 bzw. 5.1.
- Oxydische Brennelementkugeln, sog. synthetische Variante, mit einem Gesamtschwermetallgehalt von ca. 11 g, $(\text{Th,U})\text{O}_2$ -Partikeln mit einem Th : U-Verhältnis von 10 : 1. Die Bestrahlung der Kugeln auf den im Abschnitt 5.1 angegebenen Wert erfolgte in einer speziell im Kern des Jülicher Forschungsreaktors FRJ-1 "MERLIN" eingerichteten Bestrahlungseinrichtung BE-24.
- Testbrennstab des Siemens-Schwerwasser-Thoriumbrüters. Das Testelement enthielt in einem Zirkaloy-Hüllrohr einvibrierte $(\text{Th,U})\text{O}_2$ -Partikeln einer Ausgangskorngröße von ca. 0,8 mm. Das Th : U-Verhältnis betrug ca. 20 : 1. Nach der Bestrahlung lag der Brennstoff in teilweise zusammengesinterter Form vor. Die Kornverteilung schwankte jetzt zwischen 0,5 bis 5 mm. Beim Behandeln des in Abschnitte zersägten Brennstabes in konz. HNO_3 löste sich auch ein erheblicher Anteil der Zirkaloyhülle mit auf.

Versuchsreihe II

Hier gelangte hochbestrahltes Thoriumoxid zum Einsatz, das sich durch einen relativ hohen Gehalt an Pa-233 auszeichnete. Drei Chargen von 1406 g, 1406 g sowie 1273 g nuklearreinen ThO_2 -Pulvers wurden 45, 70 bzw. 65 Tage in einem thermischen Neutronenfluß von $3 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ im Jülicher Forschungsreaktor FRJ-2 "DIDO" bestrahlt. Das Material wurde nach kurzer Kühlzeit weiterverarbeitet. Nähere Daten siehe unter Punkt 6.1.

3.2 Versuchsapparaturen

In den verschiedenen Versuchsserien mußten jeweils unterschiedliche Versuchsapparaturen eingesetzt werden. Für die Vorversuche genügten einfache Laborgerätschaften, die jedoch wegen des besonders stark ausgeprägten Adsorptionsvermögens des in wäßrigen Lösungen vorliegenden Protaktiniums an Glasgefäßwänden aus Metall oder geeigneten Kunststoffen gefertigt sein mußten. Zum Einsatz gelangten vorwiegend Gerätschaften, die aus Teflon, Titan oder teflonbeschichteten Metallen gefertigt wurden. Gelegentlich wurden auch Polyäthylengefäße verwendet.

Die Experimente der ersten Versuchsserie erfolgten im Zusammenhang mit der "heißen" Erprobung der verschiedenen THOREX-Fließschemata, ein Gemeinschaftsvorhaben der KFA und der Firmen Farbwerke Hoechst AG, Farbenfabriken Bayer AG sowie NUKEM GmbH. Nach der Verbrennung der ganzen Graphitelemente in einem zweistufigen Schacht-ofen durch die Firma Nukem wurde die verbleibende Oxidasche zur Weiterverarbeitung an die Firma Farbwerke Hoechst übergeben. Mitarbeiter der Farbenfabriken Bayer befaßten sich mit Problemen der Abgasreinigung. Die Auflösung der Uran-Thoriummischoxide geschah in einer aus Titan gefertigten Auflöseapparatur mit Rückflußkühler. Als Lösungsmittel diente sog. Thorex-Reagenz, ein Gemisch aus 13 M HNO_3 , $0,05 \text{ M F}^-$, $0,1 \text{ M Al}^{3+}$. Die Auflösezeiten waren recht unterschiedlich, sie schwankten je nach Material zwischen 5 und 60 Stunden. Der Testbrennstab des Siemens-Schwerwasser-Thoriumbrüters wurde in kleine Abschnitte von 15 mm Länge zersägt und in demselben Auflöser behandelt. Nach Abkühlung wurden die Lösungen filtriert und dann direkt zur Protaktiniumabtrennung eingesetzt.

Die Auflösung des in der 2. Versuchsserie zum Einsatz gelangenden Thoriumoxidpulvers geschah in praktisch der gleichen Weise in der in Abbildung 1 dargestellten Apparatur.

Den Rückflußkühler verlassende Gase wurden zur Jod-Abtrennung (29) durch eine Waschflasche, die mit einem Gemisch aus $5 \text{ M NaOH} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefüllt war, geleitet. Zur weiteren Abgasreinigung diente ein mit Aktivkohle gefüllter Adsorptionsturm. Nach Beendigung des Auflösevorgangs wurden die Lösungen filtriert und direkt zur Protaktiniumabtrennung eingesetzt.

Abbildung 2 zeigt schematisch die Anordnung und den Aufbau des Versuchsstandes in den Heißen Zellen.

Erläuterung zu Abbildung 2: Versuchsstand zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung in den Heißen Zellen der KFA

1 Vorratsbehälter	14 Steigrohr
2 Durchflußmessung	15 Leitfähigkeitsmeßstelle
3 Filter	16 Spannungsquelle
4 Dosierpumpe	17 Leitfähigkeitschreiber
5 Manometer	18 Meßblende
6 Preßluft	19 Halbleiterdetektor
7 Verdrängergefäß	20 Vielkanalanalysator
8 Brennstofflösung	21 Fernschreiber
9 Impulsleitung, Abschaltmechanismus	22 Probeentnahme
10 Vycorglaskolonnen	23 Auflöseapparatur
11 Thermoelemente	24 Doppeldeckelschleuse
12 Vergleichsstelle	25 Ultraschallreinigung
13 Temperaturschreiber	26 Vycorglasmeßplatz

Zur Illustration der Heißzellenapparatur dient Abbildung 3, die eine photographische Aufnahme der Trennsäule samt Vorratsgefäßen in der HZ-II-Reihe zeigt.

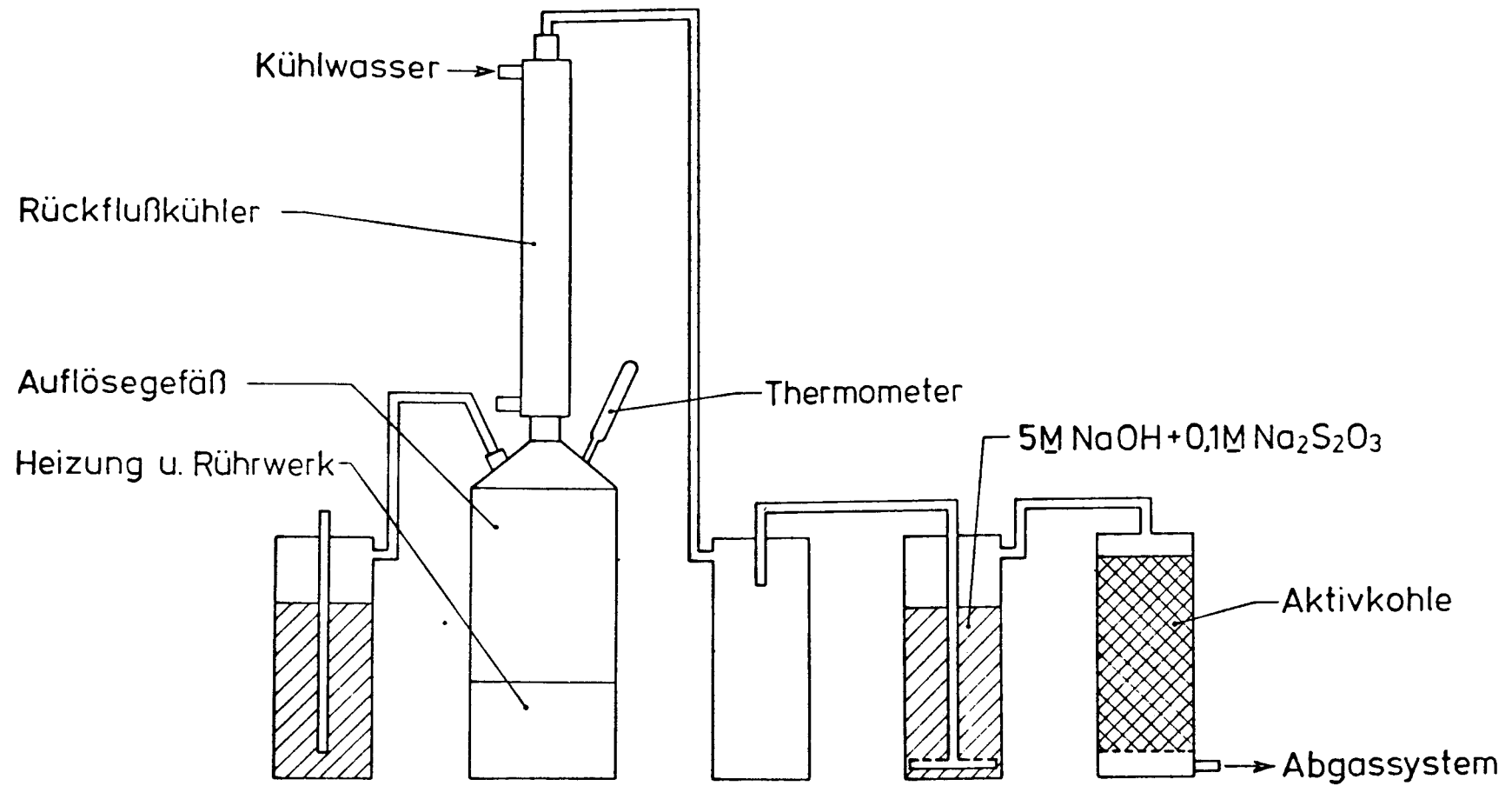


Abb. 1: Auflöseapparatur für bestrahlte Th-U-Kernbrennstoffoxidrückstände bzw. Thoriumoxid

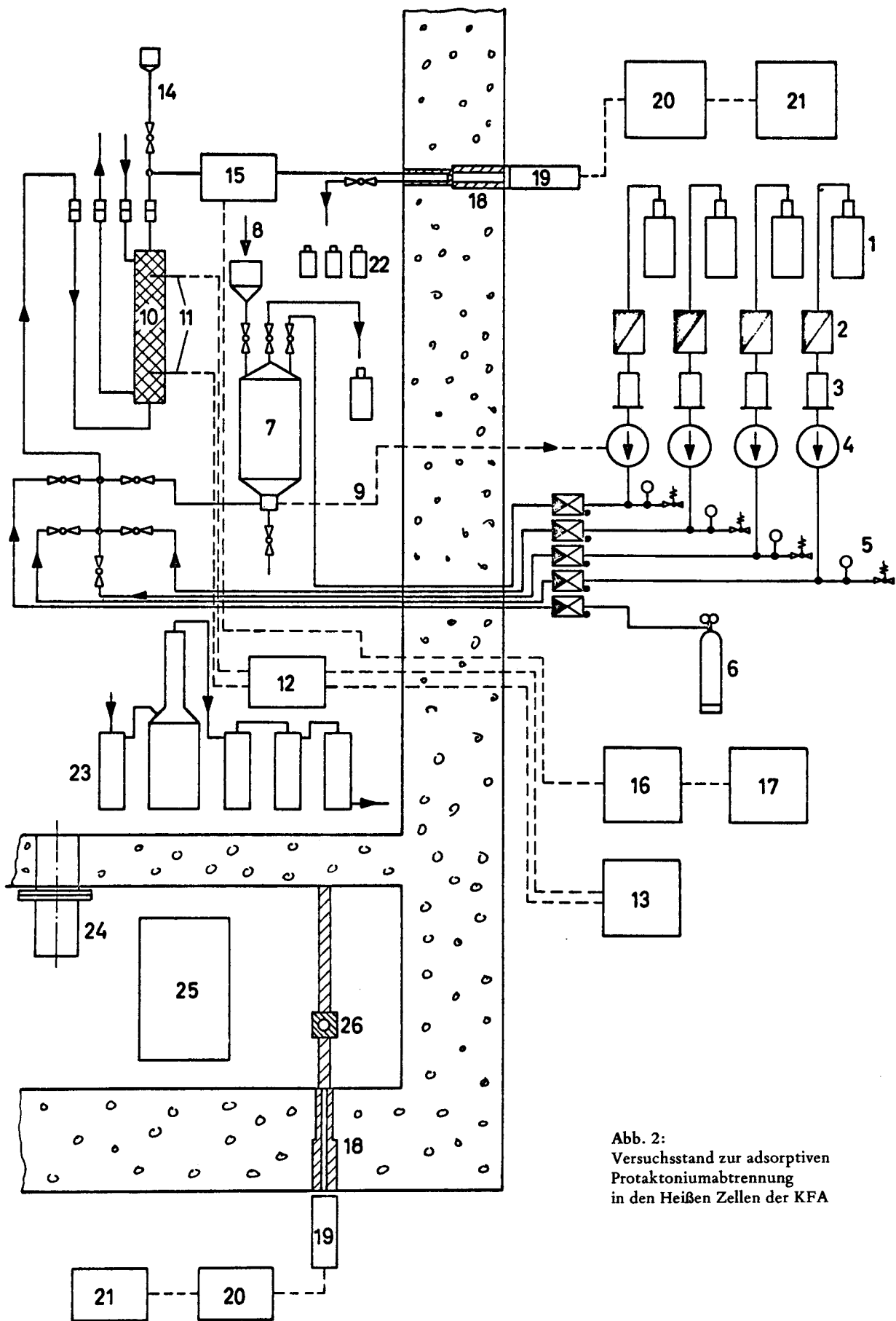


Abb. 2:
 Versuchsstand zur adsorptiven
 Protaktiniumabtrennung
 in den Heißen Zellen der KFA

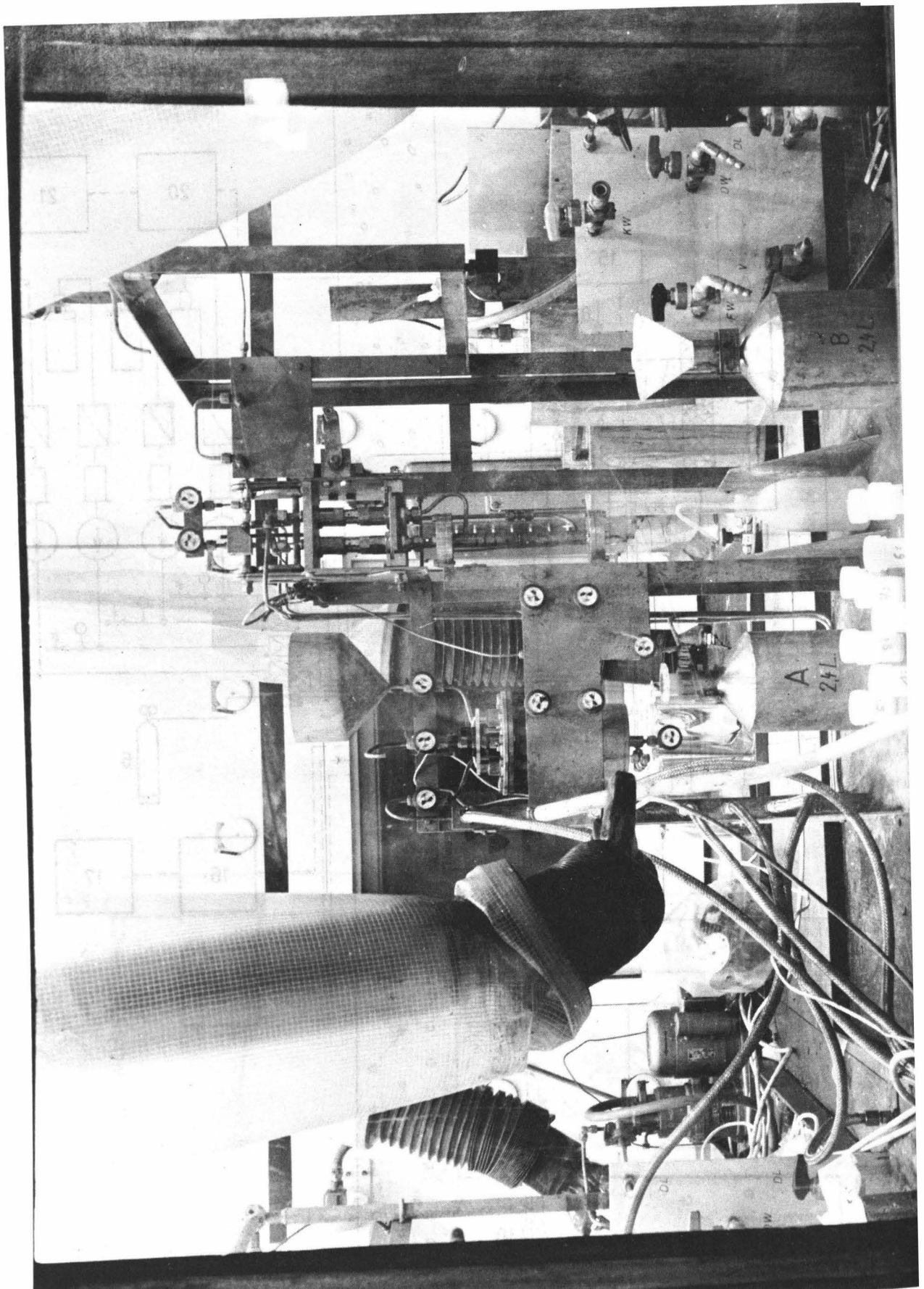


Abb. 3: Fotografische Aufnahme der Heißzellen-Versuchsapparatur zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung an Vycorglas.
Die Aufnahme wurde durch das Zellenfenster (dickes Bleiglas) gemacht.

Die eigentliche Adsorptionskolonne ist in Abbildung 4 dargestellt.

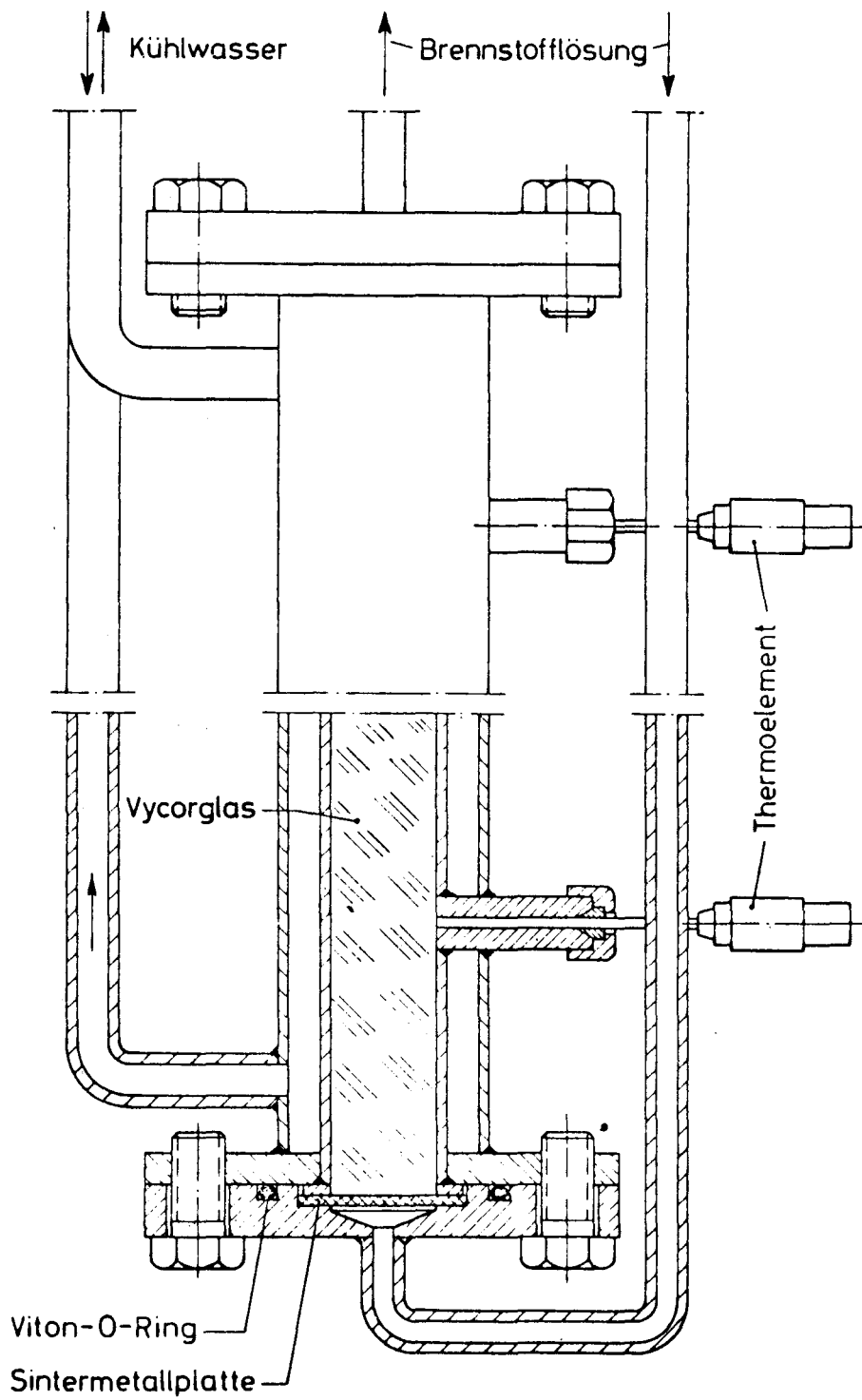


Abb. 4: Kolonne zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung an Vycorglas

Die für die Experimente benötigten inaktiven Lösungen befinden sich alle außerhalb der heißen Zellen in geeigneten Vorratsgefäßen und werden durch Rohrleitungen durch die Abschirmwände hindurchgeführt. Sie sind aus Glas gefertigt und haben eine Verjüngung zur exakten Volumenbestimmung. Der Durchsatz kann laufend durch Meßbüretten kontrolliert werden. In Abbildung 6 ist am rechten Bildrand die Rückseite des Versuchstandes mit Vorratsgefäßen, Pumpen und Meßbüretten sichtbar. In jede Leitung sind Filter eingebaut. Sie sind notwendig, da feste Verunreinigungen mit einem Partikeldurchmesser größer als $50\mu\text{m}$ die einwandfreie Funktion der Pumpenventile beeinträchtigen.

Die Dosierpumpen haben druckseitig drei federbelastete Kugelventile sowie saugseitig vier Kugelventile. Als Pumpen werden einfache stopfbuchsendichtete Kolbenpumpen mit einem Kolbendurchmesser von 3 mm verwendet. Die Manometer dienen der Überwachung während der Versuche, damit eine evtl. Undichtigkeit oder Verstopfung sofort bemerkt werden. Die verschiedenen Vorratsgefäße enthalten Kerosen, Waschlösung, Eluierlösung und destilliertes Wasser. Nach jedem Versuch ist es notwendig, die Apparatur mit destilliertem Wasser zu spülen. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme erfolgte in einem Falle eine Verstopfung einer Leitung zwischen Vorratsbehälter und Adsorptionssäule durch auskristallisierte Oxalsäure. Zur Beseitigung der Störung wurde die Apparatur mit Preßluft freigeblasen. Die radioaktive Lösung wurde in das Verdrängungsgefäß, welches zur Füllstandsüberwachung 2 Platinelektroden enthielt, eingegeben und mit Kerosen daraus verdrängt. Dadurch war es möglich, die Brennstofflösung vollständig zu verdrängen, ohne Gefahr zu laufen, Kerosen auf die Kolonne zu geben. Die Kerosenpumpe wurde in diesem Falle automatisch abgeschaltet.

Die Adsorptionskolonne ist an ihrem oberen und unteren Ende jeweils mit einer porösen Sintermetallplatte mit einem mittleren Porendurchmesser von 5μ (PALL pss – Grad H) abgeschlossen, um somit das Vycorglas festzuhalten. In der Kolonnenwand befinden sich zwei Thermoelementspitzen. Die Kolonne ist zur Abführung der nuklearen Zerfallswärme mit einem Kühlmantel umgeben.

Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Kolonne auf Raumtemperatur thermostatisiert. Alle ihre Rohranschlüsse wurden nach oben in eine Ebene gelegt und mit Schnellkupplungen versehen. Diese gestatten eine einfache und schnelle Verbindung, indem man das Teil der Rohrleitung auf die Kupplungsnippel der festen Apparaturseite schiebt und festdreht. Das Heben und Senken der Kolonne geschieht mit Hilfe einer über Kurbel und Schnecke angetriebenen Gabel. Die Anströmung der Kolonne erfolgt von unten, damit die während des Versuches durch Radiolyse entstehenden Gase sich mit dem Flüssigkeitsstrom bewegen und die Leitung oberhalb der Kolonne über ein Steigrohr verlassen können. Gasblasen verhindern nicht nur den störungsfreien Betrieb der Kolonne, sondern machen auch insbesondere eine zuverlässige Leitfähigkeits- und Gammaaktivitäts-Messung unmöglich. Die Leitfähigkeitsmeßstelle befindet sich hinter dem Steigrohr. Auf diese Weise kann genau festgestellt werden, wann sich die verschiedenen Lösungen in der Gammameßleitung befinden. Zur Gammarradioaktivitätsmessung wurde eine Schlinge der Meßleitung 60 cm tief in die Wand der Abschirmung eingeführt. Durch eine enge Bohrung nach außen zum Detektor wird die Gammastrahlung ausgeblendet. Als Detektor zur Gammastrahlenmessung dient ein Li-gedrifteter Ge-Halbleiter (Canberra Model 7227 S-N 103) in Verbindung mit einem 4096-Kanal-Impulshöhenanalysator (NuclearData, Series 2200). Die Messung erfolgt kontinuierlich. Der Auslauf der Lösungen befindet sich oberhalb des Steigrohransatzes. Die ver-

schiedenen Lösungen können an dieser Stelle fraktionsweise in Polyäthylenflaschen aufgefangen werden.

Die für die kontinuierliche Gammastrahlungsmessung verwendete Meßapparatur ist in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt. Abbildung 5 zeigt den an der Außenseite der HZ-II-Reihe angebrachten Germanium-Halbleiterdetektor mit dem Kühlgefäß und den zugehörigen Vor- und Hauptverstärkern. Abbildung 6 enthält als fotografische Aufnahme den Vielkanal-Impulshöhenanalysator mit Datenausgabe.

Ein Nachweis von ^{233}Pa geschieht am zweckmäßigsten und leichtesten anhand der charakteristischen 0,31 MeV- γ -Strahlung. Verunreinigungen anderer Spaltprodukte lassen sich anhand ihrer Gammastrahlungsenergien leicht erkennen und quantitativ nachweisen.

Die gesamte Adsorptionsapparatur wurde aus Edelstahl (Werkst.-Nr. 4541 und 4571) angefertigt. Die Leitung der Eluierlösung war der besseren Korrosionsbeständigkeit wegen aus Kupfer gefertigt. Diejenigen Teile, welche Kunststoff als Dichtungs- oder Isoliermaterial enthielten, waren so konstruiert, daß sie mit Manipulatoren schnell ausgewechselt werden konnten. Als Ventile verwendeten wir Faltenbalgventile ohne Kunststoffdichtungen (Nupro SS-4 H).

Für die beiden Versuchsreihen bauten wir zwei verschiedene Apparaturen, die zwar nach dem gleichen Prinzip arbeiteten, wobei jedoch die zweite Apparatur Verbesserungen in der Konstruktion aufwies. Die wichtigsten Änderungen waren die Verringerung des Leitungsvolumens durch die Halbierung der Rohrdurchmesser von 4 auf 2 mm sowie die Verringerung der gesamten Leitungslänge. Außerdem wurde das Anschließen der Kolonne durch den Einbau eines entsprechenden Hebemechanismus wesentlich vereinfacht.

Zu Beginn der Versuchsdurchführung befand sich die protaktiniumhaltige Lösung in dem Verdrängergefäß. Anstelle der Kolonne wurden dann ein kurzes Leitungsstück von 2 mm Innendurchmesser angekuppelt und ein Teil der Lösung in das Meßrohr gepumpt.

Die Influentkonzentration wurde auf diese Weise in der unverdünnten Lösung und in der gleichen Geometrie wie die Effluentkonzentration gemessen. Anschließend fand eine Spülung der Leitungen mit Salpetersäure, Oxalsäure und schließlich mit destilliertem Wasser statt, dann wurde die Kolonne angeschlossen. Die Beladung der Kolonne erfolgte solange, bis die für diesen Lauf verfügbare Lösung verbraucht oder in der Lösung hinter der Kolonne die Influentkonzentration wieder erreicht war. Die Waschlösung entfernte die auf dem Glas verbleibenden Elemente Thorium, Uran sowie alle Spaltprodukte. Nach Beendigung des Waschvorgangs folgt dann die Rückgewinnung des Protaktiniums. Dazu wird die Kolonne mit Oxalsäure durchströmt, und das Protaktinium wird eluiert. Die ausfließende Brennstofflösung, Waschlösung und Eluierlösung wurden jede in ein oder zwei getrennten Fraktionen in Polyäthylenflaschen aufgefangen und dann auf Ihre Gehalte an den einzelnen Komponenten analysiert.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Kolonne in der Zelle zerlegt, das Glas möglichst quantitativ entleert und feucht in Polyäthylenflaschen verpackt. Die einzelnen Proben

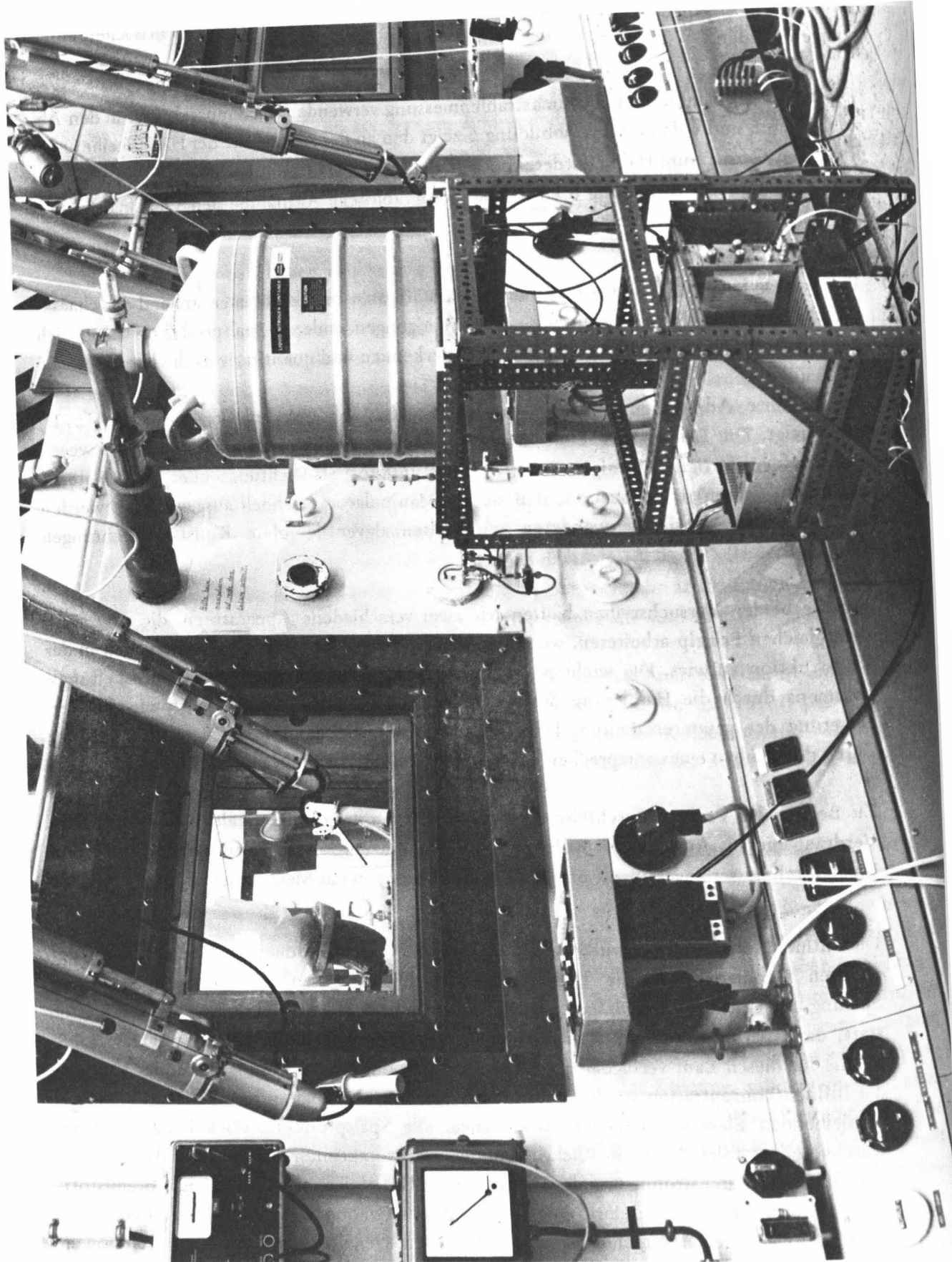


Abb. 5: Photographische Aufnahme der kontinuierlichen Gammaradioaktivitätsmeßstelle im Bedienungsgang der HZ-II-Reihe. Gut sichtbar sind in dieser Aufnahme die Zellenfenster und die jeweils darüber angebrachten Fernbedienungs-Manipulatorpaare.

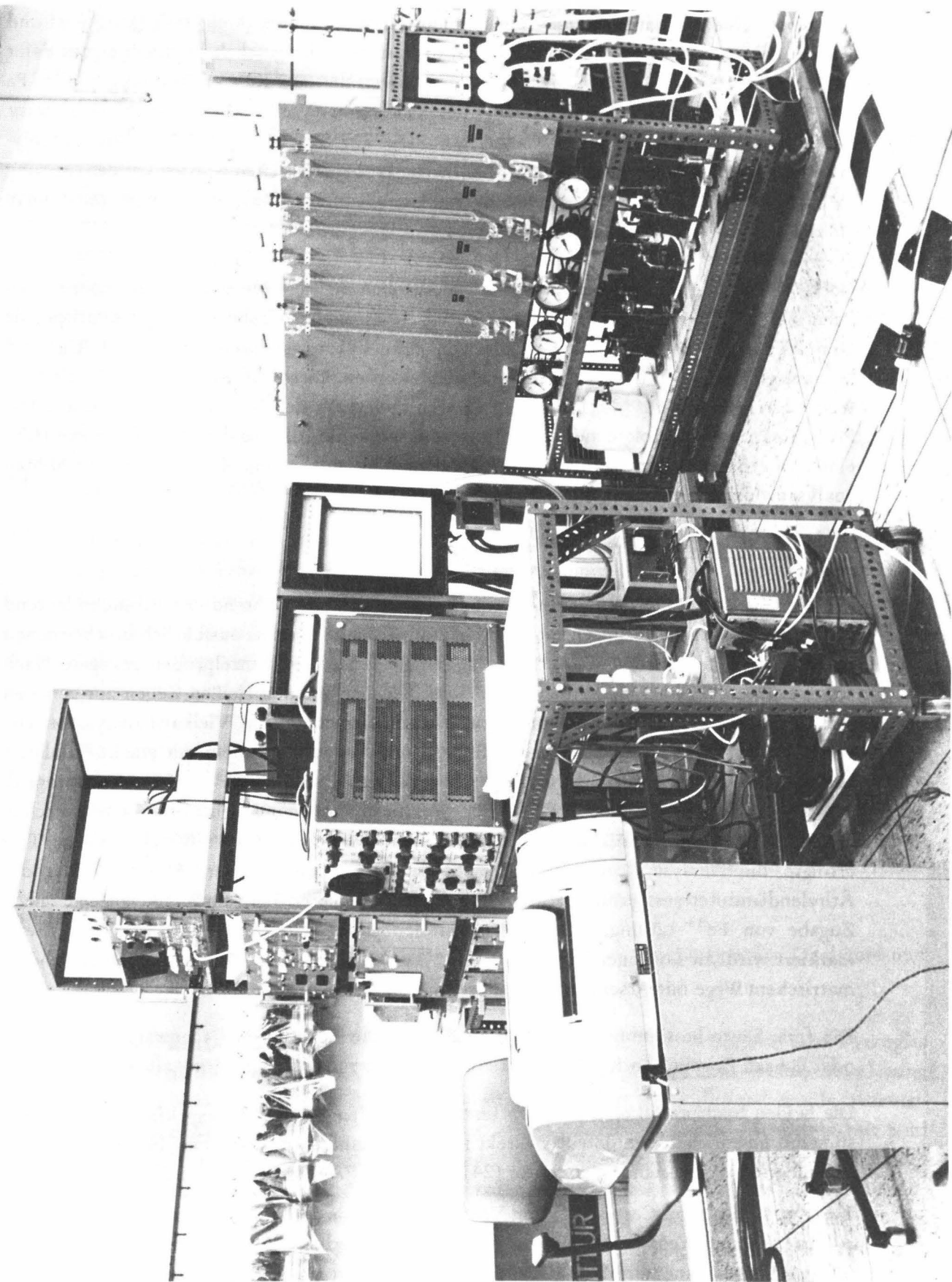


Abb. 6: Vielkanal-Impulshöhenanalysator zur Gammaradioaktivitätsmessung (linke Bildhälfte) und inaktiver Versuchsstand mit Vorratsgefäßen, Pumpen und Meßbüretten für Adsorptionsapparatur (rechte Bildseite).

wurden in eine nicht mit Radioaktivität kontaminierte Nachbar-(Meß)-zelle geschleust und dort auf ihren Restgehalt an Protaktinium untersucht. Dies geschah in einem eigens dafür aufgebauten Meßplatz, der wiederum zum Nachweis der 310 KeV - γ -Strahlung des ^{233}Pa mit einem Li-gedrifteten Ge-Halbleiterdetektor samt Vielkanal-Impulshöhenanalysator bestückt war (Halbleiterdetektor Canberra Model 7227 S-N 103, Kanal-Impulshöhenanalysator der Firma Nuclear Data, Model 2200). Die Probenfläschchen wurden vor der Messung in einem Ultraschallbad von äußeren radioaktiven Kontaminationen gereinigt und dann in einer Spezialvorrichtung zur Messung montiert.

Nach Beendigung der Messungen wurden die Proben mehrere Monate bis zum nahezu völligen Zerfall des ^{233}Pa in ^{233}U gelagert. Anschließend konnten das jetzt vorliegende Uran-233 mit 6 molarer Salpetersäure von dem Vycorglas durch Kochen am Rückfluß heruntergewaschen und sein Gehalt analysiert werden. Diese auf alpha-spektrometrischem Wege durchgeführten ^{233}U -Analysen waren außerhalb der Heißen Zellen möglich. Die Probenpräparation erfolgte auf elektrolytischem Wege; die Zählung der Meßproben mit Hilfe eines Oberflächensperrschichtzählers in Verbindung mit einem 400-Kanal-Impulshöhenanalysator der Firma Victoreen (23).

3.3 Analytische Methoden

Die Gammaskpektrometrische Protaktiniummessung erfolgte während der Versuche laufend direkt in den Originallösungen in der im letzten Abschnitt bereits ausführlich beschriebenen Weise. Außerdem wurden während jedes Versuches mehrere Einzelproben gezogen. Nach angemessener Verdünnung erfolgte ihre Ausschleusung aus den Heißen Zellen zur genauen Messung mit einem Halbleiterdetektor in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator. Die ^{233}Pa -Bestimmung erfolgte ohne chemische Vorabtrennung aus dem mit einem Halbleiter aufgenommenen γ -Spektrum. Der Fehler dieser Bestimmung über den 310 keV-Photopeak des ^{233}Pa beläuft sich auf $< \pm 5\%$. Für die Thoriumbestimmungen wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt. Bei größeren Gehalten, d. h. in Lösungen mit mehr als 0,1 g Th/l erfolgte die Analyse durch komplexometrische Titration mit dem Dinatriumsaltz der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) bei potentiometrischer Endpunktsanzeige nach Zugabe von Fe^{3+} -Lösung, wobei der Äquivalenzpunkt durch das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ markiert wird. In Lösungen mit weniger als 0,1 g Th/l wurden die Bestimmungen auf photometrischem Wege mit Arsenazo als Analysenreagenz durchgeführt (24).

Die freie Säure bestimmten wir durch alkalimetrische Titration in Gegenwart von Th und/oder U nach Zugabe von Kaliumoxalat zur Komplexierung der Schwermetalle (24).

Die beiden Spaltprodukte Zirkonium und Niob wurden durch gammaskpektrometrische Messung mit einem Halbleiterdetektor direkt in der verdünnten Originallösung bestimmt. Nähere Einzelheiten finden sich in dem unter (24) zitierten KFA-internen Bericht.

Zur Bestimmung des Cers war dessen Vorabtrennung von anderen störenden Spaltprodukten auf chemischem Wege nach der Nitratmethode erforderlich. Dazu wird das Cer aus einer 8-10 M HNO_3 -Lösung mit Methylisobutylketon extrahiert und aus der Hexonphase rückextrahiert. Aus der wässrigen Phase kann es dann als Ce_2O_3 gefällt und gammaskpektrometrisch bestimmt werden (25).

Das Ruthenium wurde als Metall gefällt und gammaskpektrometrisch bestimmt (26).

3.4 Vorbehandlung des Vycorglases

Das für die Untersuchungen benötigte Vycorglas wurde in Stücken von der Firma Corning Glass Co., USA, bezogen. Zur Herstellung der für die Füllung der Kolonnen geeigneten Kornfraktionen wurde das kommerziell erhältliche Material in einem Backenbrecher gemahlen und mit einem Siebsatz auf die gewünschten Fraktionen aufgeteilt. Schließlich mußte das zerkleinerte Material zur Entfernung geringer Eisenverunreinigungen noch einer Reinigung unterzogen werden. Diese erfolgte durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure und anschließendes Waschen mit Wasser bis zur negativen Reaktion auf Cl^- -Ionen. Nach 24-stündigem Trocknen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ war das Material einsatzbereit. Alle für die Untersuchungen eingesetzten sonstigen Chemikalien entsprachen den Reinheitsanforderungen für die chemische Analyse.

4. Vorversuche

4.1 Statische Schüttelversuche

In Vorversuchen mit Spuren Mengen sollte zunächst das prinzipielle Verhalten der in salpetersauren Prozeßlösungen verliegenden Protaktinium-Spezies an Vycorgals untersucht werden. Daneben galt es, geeignete Elutionsmittel für die Rückgewinnung des Protaktiniums vom Vycorglas aufindig zu machen. Zu diesem Zweck wurden sog. Schüttelversuche im Labor durchgeführt. Derartige Versuche mit Spuren-Mengen Protaktinium haben den Vorteil, daß man auf das Arbeiten in Heißen Zellen verzichten kann.

Die Laborversuche wurden mit Lösungen ausgeführt, die in ihrer Zusammensetzung denen von echten Brenn- und Brutstoffen weitgehend entsprechen. Um analoge Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde das im FRJ-1 bestrahlte und kurzzeitig gelagerte Thoriumnitrat in 6 M HNO_3 gelöst und 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dieser Zeitraum kann als mittlere Auflösezeit angenommen werden und stellt sicher, daß annähernd gleiche Protaktinium-Spezies in der Lösung vorliegen.

Untersucht wurden als Elutionsmittel wäßrige $0,5$ molare Mischungen von Oxalsäure und Kaliumoxalat ($x\text{ M}$ Oxalsäure + $y\text{ M}$ Kaliumoxalat; $x = 0,5$).

Als Auflöser diente ein mit Teflon beschichtetes Metallgefäß. Als Adsorbens fand Vycorglas einer Korngröße zwischen $0,2$ und $0,3\text{ mm}$ Verwendung. Jeweils 5 ml Protaktiniumlösung wurden 2 Stunden lang mit 200 mg Vycorglas geschüttelt. Anschließend wurde abzentrifugiert und das Vycorglas gewaschen. Dies geschah durch 2 -stündiges Schütteln mit 5 ml Wasser und nachfolgendes Abzentrifugieren. Die jeweils adsorbierten bzw. desorbierten Protaktiniumanteile wurden durch Gammarradioaktivitätsmessungen in den Lösungen ermittelt. Der eluierbare Anteil konnte in analoger Weise durch 2 -stündiges Schütteln mit den entsprechenden Oxalsäuregemischen und anschließendes Zentrifugieren bzw. Waschen ermittelt werden.

Als Meßeinrichtung diente ein NaJ -Bohrlochkristall mit Einkanalanalysator, Typ Telefunken. Der Diskriminator wurde auf den 310 keV -Photopeak des ^{233}Pa eingestellt.

Reine 0,5 molare Oxalsäure zeigte die besten Elutionseigenschaften.

Die Ergebnisse der Elutionsversuche sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt.

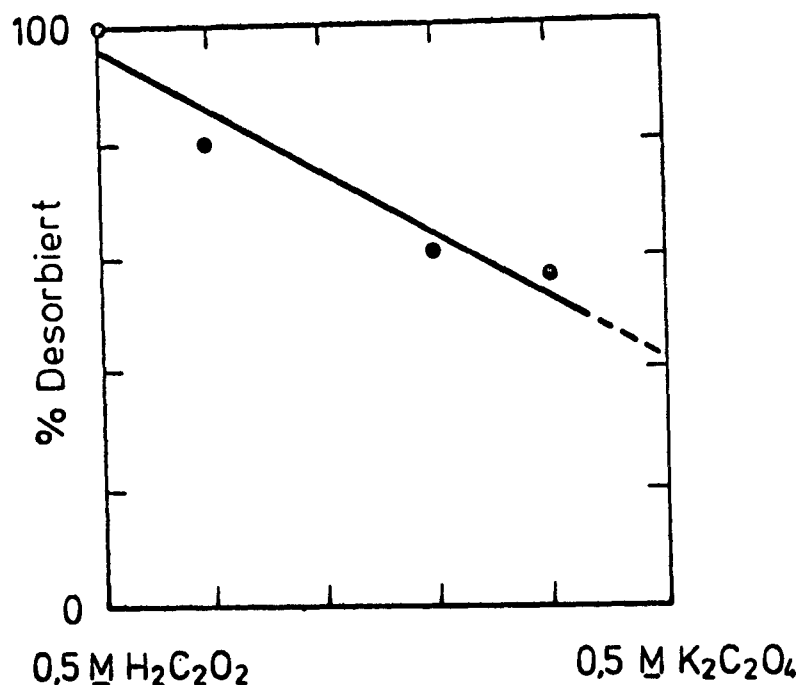


Abb. 7:
Relative Desorption des von Vycorglas mit wäßrigen Oxalsäure-Kaliumoxalatgemischen eluierbaren Protaktiniums. Die Ergebnisse sind Messungen aus mindestens 10 Einzelbestimmungen.

4.2 Dynamische Adsorptionsversuche

Vor Aufnahme von Heißzellenversuchen wurden zunächst im Oisotopenlaboratorium dynamische Vorversuche mit Spuren-Mengen Protaktinium durchgeführt. Sie sollten dazu dienen, entsprechende Erfahrungen im Umgang mit einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur zu gewinnen. Jedes Heißzellenexperiment erfordert eine längere Kalterprobungsphase. Außerdem mußten alle Behälter- und Leitungsvolumina exakt ermittelt werden.

Die Herstellung der Analysenlösungen erfolgte wiederum durch kurze Reaktorbestrahlungen von Thoriumnitrat. Die neutronenaktivierten Substanzen wurden in THOREX-Reagenz in einem teflonbeschichteten Metallgefäß aufgelöst und zur Einstellung reproduzierbarer Bedingungen 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die resultierende Lösung hatte folgende Zusammensetzung: 0,8 M Th⁴⁺, 10 M HNO₃, 0,1 M Al(NO₃)₃, 0,05 M HF sowie Spuren Mengen ²³³Pa.

Die Lösungen wurden mit konstantem Preßluftdruck durch die Vycorglaskolonnen gedrückt. Es wurden unterschiedliche Kolonnenlängen von 6,6; 13,2 und 20 cm eingesetzt. Der innere Durchmesser betrug 1 cm. Bei den ersten Versuchen wurden jeweils Fraktionen von 10 ml auf ihren Gehalt auf γ -spektrometrischem Wege gemessen. Als Detektor diente ein NaJ-Kristall in Verbindung mit einem Einkanalanalysator. Später wurde, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu steigern, mit einer kontinuierlichen Meßanordnung gearbeitet. Der

Durchsatz wurde mit einem hinter der Meßstrecke installierten Nadelventil reguliert und mit einem Rotameter genau gemessen. Alle Apparateile und Leitungen waren aus Teflon gefertigt, um unkontrollierbare Adsorptionseffekte an den Leitungen auszuschalten.

Als Waschlösung wurde ein Gemisch aus 10 M HNO₃ + 0,1 M Al(NO₃)₃ verwendet, als Elutionsmittel diente 0,5 M Oxalsäure. Die näheren Einzelheiten über Strömungsgeschwindigkeit während der Beladung, der Wasch- und Elutionsphase, Korngröße des eingesetzten Vycorglases sowie die erzielten Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen. Bei diesen Versuchen betrug die untere Grenze des nichtadsorbierten Anteils 1,2 %. Die Verluste durch Waschen mit 6 Kolonnenvolumen lagen unter geeigneten Bedingungen unter 1 %. Bei der Elution wurden 50 - 60 % des desorbierbaren Protaktiniums bereits im ersten Kolonnenvolumen, weitere 10 - 20 % im zweiten Kolonnenvolumen gemessen. Unter günstigen Bedingungen wurde eine praktisch 100 %ige Desorption des Protaktiniums erreicht.

Säulendaten	Kolonnenhöhe in cm	6,6	6,6	6,6	6,6	20	20	13,2
	Kolonnenvolumen in ml	22	22	22	22	67	67	44
	Korngröße in mm	0,2-0,3	0,2-0,3	0,12-0,15	0,12-0,15	0,12-0,15	0,12-0,15	0,12-0,15
	Kolonnenmaterial ¹⁾	P	P	P	P	P	T	T
Prozeß-Lösung	Durchfluß in ml/min	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	13,3
	Geschw. in ml/min cm ²	2	2	2	2	2	2	4
	Verweilzeit in min	2	2	2	2	6	6	2
	Vol. in Kolonnenvolumen	9	9	9	9	9	9	9,7
	Pa in Effluent in %	28	20		9	1,2	4	49
Wasch-Lösung	Durchfluß in ml/min	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
	Geschw. in ml/min cm ²	2	2	2	2	2	2	2
	Verweilzeit in min	2	2	2	2	6	6	4
	Vol. in Kolonnenvolumen	9	9	9	9	6	6	3
	Pa in Effluent in %	4,5	3		1,3	<1	<1	<1
Eluier-Lösung	Durchfluß in ml/min	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
	Geschw. in ml/min cm ²	2	2	2	2	2	2	2
	Verweilzeit in min	2	2	2	2	6	6	4
	Vol. in Kolonnenvolumen	14,5	9	9	6	3	3	9,4
	Pa in Effluent in %	67,5	77		40	89	91	48
	Protaktinium sorbiert ²⁾ in %	67,5	77		89	99	96	51
	Protaktinium desorbiert ³⁾ in %	100	100	40	44,5	91	95	85

Erläuterungen zu Tabelle 3:

Tab. 3:

Versuchsbedingungen und Ergebnisse für dynamische Protaktinium-Adsorptions-Desorptionsversuche an Vycorglas mit Spuren-Mengen Protaktinium.

1) T = Teflon
P = Plexiglas

2) Pa sorbiert =

$$\frac{(\text{Pa in aufgebener Lösung}) - (\text{Pa in Effluent Prozeßlösung})}{\text{Pa in aufgebener Lösung}}$$

3) Pa desorbiert =

$$\frac{\text{Pa im Eluat}}{(\text{Pa in aufgebener Lösung}) - (\text{Pa in Effluent Prozeßlösung})}$$

Eine der auffallendsten Eigenschaften des Protaktiniums ist die große Hydrolyseempfindlichkeit seiner Ionen in wäßriger Lösung und damit die Neigung zur Kolloidbildung, sofern sich keine Komplexbildner in Lösung befinden. Die Hydrolyseprodukte besitzen ausgeprägtes Kondensations- bzw. Polymerisationsvermögen. Diese Produkte werden vor allem für das starke Adsorptionsvermögen des Protaktiniums an oberflächenaktiven Substanzen verantwortlich gemacht. Ähnliche Neigungen zeigen, wenn auch in einem viel weniger ausgeprägten Maße, die Elemente Niob, Tantal, Zirkonium und Thorium. Eine wirkungsvolle Abtrennung des Protaktiniums von den Spaltprodukten Niob, Zirkonium sowie dem in großem Überschuß vorliegenden Thorium beruht letzten Endes auf dieser Tatsache.

Der Mechanismus des Hydrolysevorgangs in Salpetersäurelösungen ist noch nicht mit letzter Sicherheit geklärt. Fest steht, daß eine Hydrolyse in einem weiten Konzentrationsbereich der Salpetersäure auftritt im Gegensatz zu Schwefel- und Salzsäure. In Salzsäure und Schwefelsäure nimmt das Pa-Adsorptionsvermögen von Vycorglas schon oberhalb einer Säurekonzentration von 1 M ab und geht ab 5 M gegen null. Anders hingegen liegen die Verhältnisse in Salpetersäure. Hier beobachtet man ein Maximum im Verteilungskoeffizienten der Adsorption in der Gegend von 2 M HNO₃. Er fällt dann stetig ab bis zu einer Konzentration von etwa 6 M HNO₃, um dann wieder allmählich anzusteigen.

Gemessen wurde bis zu einer Konzentration von 14 M. Dieser Kurvenverlauf des Adsorptions-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Säurekonzentration deutet auf das Vorliegen verschiedener Spezies in der Salpetersäure hin.

Im Konzentrationsbereich von etwa 0,1 M bis 4 M HNO₃ dürften vorwiegend hydratisierte Ionen der Formel Pa O (OH)²⁺ vorliegen, die wie bereits erwähnt, zu Kondensationsreaktionen neigen. Die Bindung der kationischen Spezies an das SiO₂-Gerüst des Vycorglases erfolgt vermutlich über eine SiO⁻-Bindung. Der beobachtete Rückgang des Adsorptionsvermögens oberhalb 2 M HNO₃ kann durch die jetzt auftretende Bildung anionischer Nitratkomplexe, etwa der Formel Pa (OH)₂(NO₃)₄⁻, erklärt werden.

Bei hoher HNO₃-Konzentration vermag offensichtlich diese Verbindung wiederum Kondensationsreaktionen zu vorwiegend neutralen molekularen Pa-Acidokomplexen einzugehen. Auch diese zeichnen sich durch ein hohes Adsorptionsvermögen an Vycorglas aus. Besonders stark ausgeprägt ist das Adsorptionsvermögen im Bereich von 10 -14 M HNO₃.

Die in den Brennstofflösungen vorliegenden F⁻-Ionen vermögen den Adsorptionsvorgang nur wenig zu stören, obgleich sie in hoher Konzentration als Komplexmierungsmittel für Protaktinium wirken. Die Ursache dafür dürfte einmal in der Neutralisationswirkung der anwesenden Al³⁺-Ionen zu suchen sein, und zum anderen auch in dem Umstand, daß F⁻-Ionen ähnliche, wie oben zitierte, anionische Nitratokomplexe der Formel Pa F₂(NO₃)₄⁻ bilden können, die ebenfalls zur Kondensation neutraler Pa-Acidokomplexe befähigt sind.

Der geschilderte Mechanismus mag verdeutlichen, wie besonders günstig letzten Endes die Verhältnisse einer wirkungsvollen selektiven Protaktiniumabtrennung aus thoriumhaltigen Kernbrenn- und Brutstoffen aus den stark salpetersauren Prozeßlösungen unter Einsatz des

besonders geeigneten Lösereagenses (13 M HNO₃; 0,1 M Al(NO₃)₃; 0,05 M HF) liegen. Der Einfluß der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten des Protaktiniums an Vycorglas ist gering.

Wichtig ist noch zu bemerken, daß Fremdionen, wie Zirkonium, Niob und Thorium, die ebenfalls, in zwar geringerem Maße, zu Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen neigen, eine verdrängende Wirkung auf das an Vycorglas adsorbierte Protaktinium ausüben und damit die erzielbaren K_D-Werte für Pa erniedrigen. Glücklicherweise scheint hier der zweitgenannte Adsorptionsvorgang nicht aufzutreten, so daß man ab etwa 6 M HNO₃ keinen erneuten Anstieg im Adsorptionsverhalten beobachtet, sondern einen weiteren Abfall. Dieser Umstand ermöglicht die Erzielung relativ guter Dekontaminationsfaktoren auch von diesen Elementen, da man die mit der Pa-haltigen Prozeßlösung beladenen Kolonnen mit 6-10 M HNO₃ ausgiebig waschen kann, ohne nennenswerte Protaktiniumverluste zu erleiden.

Die Rückgewinnung (Elution) des Protaktiniums von den Adsorptionskolonnen gelingt am besten mit Oxalsäure, da sie als starkes Komplexmierungsmittel wirkt. Wichtig ist dabei, daß die Oxalsäurekonzentration etwa 0,5 M beträgt, denn wesentlich geringere Konzentrationen vermögen die adsorbierten Pa-Hydroxonitratokomplexe nicht zu zerstören. Die mit 0,5 M Oxalsäure (H₂C₂O₄) gebildeten Pa-Oxalatokomplexe haben ein Verhältnis von (H₂C₂O₄) : Pa in der Gegend von 30.

Selbstverständlich wäre es auch prinzipiell möglich, das ²³³Pa an der Vycorglaskolonne in ²³³U zerfallen zu lassen, um es dann schließlich mit HNO₃ quantitativ zu eluieren.

5. Versuchreihe I

5.1 Versuchsdurchführung

Lauf 1

Kolonnenabmessungen:	Höhe	220	mm
	Durchmesser	21	mm
Vycorglas:	Gewicht	54,0	g
	Korngröße	0,12	- 0,15 mm
Brennstoff:	AVR-Brennelement		
	Schwermetallgehalt der unbestrahlten Kugel:		
		5,949	g
	m _U =	1,0746	g
	m _{235U} =	1,001	g
	m _{Th} =	4,874	g
Abbrand:	27	% fifa.	

Die Brennelemente wurden in einem Schachtofen mit reinem Sauerstoff bei 970 °C verbrannt. Die Schwermetallausbeute lag bei 97,6 %. Insgesamt 190,7 g Oxidasche wurden in Thorexreagenz (13 M HNO₃ + 0,1 M Al³⁺ + 0,05 M F⁻) aufgelöst. Die Auflösezeit betrug

5 Stunden. Die chemische Analyse ergab eine Schwermetallausbeute von 102,7 %. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, wobei ein schwarzer Rückstand von 4 g (= 2 %) zurückblieb. Die Beladung der Kolonne erfolgte mit 686 ml Brennstofflösung mit einer Beladegeschwindigkeit von $2,0 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Anschließend wurde mit $10 \text{ M HNO}_3 + 0,1 \text{ M Al(NO}_3)_3$ bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $1,0 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ gewaschen. Als Elutionsmittel diente $0,5 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die Strömungsgeschwindigkeit betrug $0,5 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Nach einer längeren Pause wurde die Kolonne zum zweiten Male mit $10 \text{ M HNO}_3 + 0,1 \text{ M Al(NO}_3)_3$ gewaschen; Strömungsgeschwindigkeit $1,0 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ und eluiert zuerst mit 5 % H_2O_2 in 3 M HNO_3 ; Strömungsgeschwindigkeit $0,5 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ und dann mit $0,24 \text{ M H}_3\text{PO}_4$; Strömungsgeschwindigkeit $0,5 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$.

Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

Lauf 2

Kolonnenabmessungen:	Höhe	248	mm
	Durchmesser	14	mm
Vycorglas:	Gewicht	26,1	g
	Korngröße	0,2 – 0,3	mm
Brennstoff:	AVR-Brennelement		
	Schwermetallgehalt der unbestrahlten Kugel:	6,0	g
	^{235}U -Gehalt		
	im Ausgangsstoff =	93	%
	$m_{\text{Th}} : m_{\text{U}} = 5 : 1$		
	Abbrand:	32	% fifa.

Die Verbrennung der Kugel verlief analog wie in Lauf 1. Die chemische Analyse ergab eine Schwermetallausbeute von 100 %. Der Kohlenstoffgehalt der Asche betrug 0,87 %. 195 g Oxidasche wurden in Thorexreagenz gelöst und nach Abkühlung der Lösung filtriert. Rückstand: 4,5 g, das entspricht 2,3 %. Die Auflösezeit betrug 5 Stunden. 740 ml Brennstofflösung wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $2 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ auf die Kolonne gepumpt. Anschließend wurde wieder mit $10 \text{ M HNO}_3 + 0,1 \text{ M Al(NO}_3)_3$ gewaschen, Strömungsgeschwindigkeit $1,0 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Die Elution erfolgte mit $0,5 \text{ M}$ Oxalsäure, Strömungsgeschwindigkeit $1,0 \text{ ml} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$. Nach Abschluß der Elution wurde noch einmal unter den zuvor angegebenen Bedingungen gewaschen.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse dieses Laufes.

Lauf 3

Kolonnenabmessungen:	Höhe	248	mm
	Durchmesser	14	mm
Vycorglas:	Gewicht	26,1	g
	Korngröße	0,2 – 0,3	mm
Brennstoff:	D_2O -Thoriumbrüter		
	^{235}U -Gehalt		
	im Ausgangsstoff =	90	%
	$m_{\text{Th}} : m_{\text{U}} = 20 : 1$		
	Abbrand:	9	% fifa.

Der Brennstoff lag in Form von (Th, U)O₂-Partikeln vor. Nach dem Zersägen des Hüllrohres wurden die Rohrabschnitte samt den Partikeln in den Auflöser gegeben. Nach 50 Stunden hatte sich das eingesetzte (Th, U)O₂ quantitativ gelöst. In dem angewandten Thorexreagenz lösten sich gleichzeitig 7,5 g des insgesamt vorhandenen Zirkalloys von 43 g mit auf. Die Strömungsgeschwindigkeit der Brennstofflösung während der Beladung betrug 2 ml x min⁻¹ x cm⁻². Waschlösung und Eluierlösung wurden mit einheitlicher Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml x min⁻¹ x cm⁻² durch die Kolonne geleitet.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht der Ergebnisse.

<u>Lauf 4</u>	Kolonnenabmessungen:	Höhe	80	mm
		Durchmesser	10	mm
	Vycorglas:	Gewicht	4,7	g
		Korngröße	0,2 – 0,3	mm
	Brennstoff:	AVR-Brennelement		
		Schwermetallgehalt der unbestrahlten Kugel:	6,0	g
		²³⁵ U-Gehalt		
		im Ausgangsstoff =	93	%
		m _{Th} : m _U = 5 : 1		
		Abbrand:	12,1	% fifa.

Die Verbrennung und die Auflösung erfolgten in analoger Weise, wie in den Läufen 1 und 2 beschrieben. Gegenüber diesen Versuchen wurde jetzt die kleinere Kolonne gewählt, damit die Durchbruchkurve und die Beladung ermittelt werden konnten. Beladen wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,2 ml x min⁻¹ x cm⁻². Die Strömungsgeschwindigkeiten während der Wasch- und Elutionsphase betragen jeweils 1,0 x min⁻¹ x cm⁻².

Tabelle 7 zeigt die Versuchsergebnisse.

<u>Lauf 5</u>	Kolonnenabmessungen:	Höhe	200	mm
		Durchmesser	10	mm
	Vycorglas:	Gewicht	13,0	g
		Korngröße	0,2 – 0,3	mm
	Brennstoff:	Brennelementkugel (U,Th)O ₂ -Partikeln aus Bestrahlungsversuch BE-24		
		Schwermetallgehalt der unbestrahlten Kugel:	11,0	g
		²³⁵ U-Gehalt		
		im Ausgangsstoff =	93	%
		m _{Th} : m _U = 10 : 1		
		Abbrand:	41	% fifa.

Die Verbrennung geschah in gleicher Weise wie in den vorhergegangenen Läufen; die Auflösung wie in Lauf 3. Die Beladegeschwindigkeit betrug 4,7 ml x min⁻¹ x cm⁻²; Wasch- und Eluiergeschwindigkeiten waren identisch mit 1,0 ml x min⁻¹ x cm⁻².

In Tabelle 8 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, während Abbildung 8 in graphischer Form den Gesamtverlauf des Versuches zeigt.

5.2 Versuchsergebnisse
5.2.1 Tabellen

Tab. 4: Versuchsergebnisse Lauf 1

	Brennstoffinfluent		Brennstoffeffluent	
	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt
Pa	297 mCi/ml	204 Ci	1,96 mCi/ml	1,51 Ci
Th	195,1 g/l	134 g	140 g/l	108 g
U	33,6 g/l	23,05 g	27,1 g/l	20,9 g
Zr/Nb	344 mCi/ml	249 Ci	108 mCi/ml	83,8 Ci
Ce-144	831 mCi/ml	602 Ci	1298 mCi/ml	1000 Ci
Ru-106	1,8 mCi/ml	1,3 Ci	1,2 mCi/ml	0,95 Ci
Volumen	686 ml		770 ml	

	Waschlösung 1		Eluat 1	
	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt
Pa	38,1 mCi/ml	19,6 Ci	70,5 mCi/ml	23,9 Ci
Th	2,3 g/l	1,2 g	0,041 g/l	0,013 g
U	0,105 g/l	0,054 g		
Volumen	515 ml		334 ml	

Gehalt an Pa in	Spez. Radioaktivität	Gesamt-Radioaktivität	Gesamtvolumen bzw. Menge	
Waschlösung 2	2,4 mCi/ml	0,41 Ci	170 ml	
Eluat 2	4,7 mCi/ml	2,05 Ci	436 ml	
Eluat 3	0,6 mCi/ml	0,26 Ci	438 ml	
Vycorglas	37 mCi/g	2,0 Ci	54,0 g	

Tab. 5: Versuchsergebnisse Lauf 2

	Brennstoffinfluent		Brennstoffeffluent	
	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt
Pa	26 mCi/ml	19,2 Ci	$0,1 \cdot 10^{-3}$ mCi/ml	0,079 Ci
Th	161,8 g/l	119,6 g		
U	33,6 g/l	24,8 g	24,2 g/l	19,1 g
Ce-141	168 mCi/ml	128 Ci	143 mCi/ml	113 Ci
Ru-106	3,3 mCi/ml	2,44 Ci	3,6 mCi/ml	2,84 Ci
Nb/Zr	567 mCi/ml	419 Ci	372 mCi/ml	293 Ci
Volumen	740 ml		787 ml	

	Waschlösung 1		Eluat 1	
	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt
Pa	0,63 mCi/ml	0,148 Ci	0,78 mCi/ml	0,22 Ci
Th	5,1 g/l	1,2 g	0,755 g/l	0,212 g
U	0,149 g/l	0,035 g	0,048 g/l	0,013 g
Ce-141	3,1 mCi/ml	0,73 Ci	0,013 mCi/ml	$3,7 \cdot 10^{-3}$ Ci
Ru-106	< 0,2 mCi/ml	< 0,047 Ci	< 0,02 mCi/ml	< 0,006 Ci
Nb/Zr	76,4 mCi/ml	17,9 Ci	106,2 mCi/ml	30 Ci
Volumen	235 ml		282 ml	

	Eluat 2		Eluat 3	
	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt	Spez.-Gehalt	Gesamtgehalt
Pa	15,4 mCi/ml	5,4 Ci	3,6 mCi/ml	0,77 Ci
Th	0,05 g/l	0,017 g		
U	0,024 g/l	0,08 g		
Ce-141	0,083 mCi/ml	0,029 Ci		
Ru-106	< 0,02 mCi/ml	< 0,007 Ci		
Nc/Zr	5,4 mCi/ml	1,89 Ci		
Volumen	350 ml		214 ml	

	Brennstoffinfluent				Brennstoffeffluent			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	26,6	mCi/ml	16,1	Ci	8,4	mCi/ml	5,3	Ci
Th	180,3	g/l	109	g	130,8	g/l	78,3	g
U	9,5	g/l	5,75	g				
Ce-144	358	mCi/ml	217	Ci	96,7	mCi/ml	57,8	Ci
Ru-106	6,0	mCi/ml	3,63	Ci	4,1	mCi/ml	2,48	Ci
Volumen	605	ml			599	ml		

	Waschlösung 1				Waschlösung 2			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	0,245	mCi/ml	0,088	Ci	0,253	mCi/ml	0,042	Ci
Th	9,5	g/l	3,4	g	0,087	g/l	0,014	g
U	0,037	g/l	0,013	g	$0,8 \cdot 10^{-3}$	g/l	$0,13 \cdot 10^{-3}$	g
Ce-144	3,6	mCi/ml	1,29	Ci	0,077	mCi/ml	0,013	Ci
Ru-106	0,118	mCi/ml	0,042	Ci	< 0,01	mCi/ml	< $1,66 \cdot 10^{-3}$	Ci
Volumen	358	ml			166	ml		

	Eluat 1				Eluat 2			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	11,3	mCi/ml	4,08	Ci	0,438	mCi/ml	0,091	Ci
Th	< 0,02	g/l	< 0,007	g				
U	$0,4 \cdot 10^{-3}$	g/l	$0,14 \cdot 10^{-3}$	g	$0,9 \cdot 10^{-3}$	g/l	$0,19 \cdot 10^{-3}$	g/l
Ce-144	$2,4 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	$0,87 \cdot 10^{-3}$	Ci	$2,8 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	$0,58 \cdot 10^{-3}$	Ci
Ru-106	< $2 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	< $0,72 \cdot 10^{-3}$	Ci	< $1,5 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	< $0,81 \cdot 10^{-3}$	Ci
Volumen	361	ml			208	ml		

Vycorglas-Beladung mit Pa	21 mCi Pa/g Glas	540 mCi Pa
---------------------------	------------------	------------

Tab. 6: Versuchsergebnisse Lauf 3 ➤

	Brennstoffinfluent				Brennstoffeffluent			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	15,0	mCi/ml	8,41	Ci	7,6	mCi/ml	4,459	Ci
Th	138,7	g/l	77,9	g	99,4	g/l	57,9	g
U	14,7	g/l	8,25	g	9,2	g/l	5,36	g
Ce-144	125,5	mCi/ml	70,7	Ci	99,6	mCi/ml	58,0	Ci
Ru-106	8,1	mCi/ml	4,55	Ci	3,8	mCi/ml	2,21	Ci
Zr	76,6	mCi/ml	42,9	Ci	69,7	mCi/ml	40,6	Ci
Volumen	561	ml			583	ml		

	Waschlösung 1				Waschlösung 2			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	2,35	mCi/ml	0,465	Ci	0,78	mCi/ml	0,158	Ci
Th	14,5	g/l	2,87	g	0,792	g/l	0,16	g
Ce-144	2,35	mCi/ml	0,465	Ci	0,67	mCi/ml	0,136	Ci
Ru-106					0,021	mCi/ml	0,004	Ci
Zr	2,1	mCi/ml	0,416	Ci	0,097	mCi/ml	0,002	Ci
Volumen	198	ml			203	ml		

	Eluat 1				Eluat 2			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	15,8	mCi/ml	1,12	Ci	1,46	mCi/ml	0,328	Ci
Th	0,035	g/l	$2,5 \cdot 10^{-3}$	g	0,036	g/l	$8,1 \cdot 10^{-3}$	g
U	0,092	g/l	$6,5 \cdot 10^{-3}$	g	0,079	g/l	$17,8 \cdot 10^{-3}$	g
Ce-144	$2,7 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	$0,19 \cdot 10^{-3}$	Ci	$1,0 \cdot 10^{-3}$	mCi/ml	$0,225 \cdot 10^{-3}$	Ci
Ru-106	0,02	mCi/ml	$1,42 \cdot 10^{-3}$	Ci	0,028	mCi/ml	0,006	Ci
Zr	0,198	mCi/ml	0,014	Ci	0,126	mCi/ml	0,03	Ci
Volumen	71	ml			225	ml		

Vycorglas-Beladung mit Pa	13 mCi/g	60 mCi
---------------------------	----------	--------

Tab. 7: Versuchsergebnisse Lauf 4 ➤

	Brennstoffinfluent				Brennstoffeffluent			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	17,5	mCi/ml	14,45	Ci	8,03	mCi/ml	7,29	Ci
Th	169,3	g/l	140	g	173,0	g/l	157	g
U	20,7	g/l	17,1	g	21,2	g/l	19,2	g
Ce-144	702	mCi/ml	580	Ci	719	mCi/ml	652	Ci
Ru-106	1,1	mCi/ml	0,91	Ci	0,88	mCi/ml	0,80	Ci
Zr-95	289,8	mCi/ml	239	Ci	259,0	mCi/ml	235,5	Ci
Volumen	826	ml			908	ml		

	Waschlösung				Eluat			
	Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt		Spez.-Gehalt		Gesamtgehalt	
Pa	0,53	mCi/ml	0,294	Ci	4,02	mCi/ml	4,50	Ci
Th	1,77	g/l	0,98	g	0,061	g/l	0,068	g
U	$< 5 \cdot 10^{-5}$	g/l	$< 2,8 \cdot 10^{-5}$	g	$4,7 \cdot 10^{-5}$	g/l	$5,3 \cdot 10^{-5}$	g
Ce-144	2,0	mCi/ml	1,1	Ci	0,02	mCi/ml	0,025	Ci
Ru-106	$3,8 \cdot 10^{-6}$	mCi/ml	$2,1 \cdot 10^{-6}$	Ci	$1,2 \cdot 10^{-6}$	mCi/ml	$1,34 \cdot 10^{-6}$	Ci
Zr-95	2,81	mCi/ml	1,56	Ci	0,241	mCi/ml	0,27	Ci
Volumen	555	ml			1120	ml		

Vycorglas-Beladung mit Pa	11 mCi Pa/g Glas	70 mCi Pa
---------------------------	------------------	-----------

Tab. 8: Versuchsergebnisse Lauf 5

5.2.2 Nicht adsorbierbarer Pa-Anteil und Beladung

Eine wichtige Rolle bei der Beurteilung über die Leistungsfähigkeit der adsorptiven Pa-Abtrennung durch Adsorption an Vycorglas spielt der nicht am Adsorbens adsorbierbare Anteil. Er soll möglichst gering sein, um eine zufriedenstellende Prozeß-Ausbeute zu erhalten.

Bei den ersten 3 Läufen hat keine zusätzliche kontinuierliche gammaspektrometrische Pa-Messung im Influenten und Effluenten stattgefunden, und demzufolge kann auch keine direkte Aussage über den nicht am Vycorglas adsorbierten Pa-Anteil gemacht werden. Trotzdem lassen sich entsprechende Werte für die Läufe 1 und 2 erhalten, da hierbei bekanntlich kein Pa-Durchbruch erfolgt ist. Im gesamten Effluenten der Brennstofflösung von Lauf 1 konnten nur 0,7 % des eingesetzten Protaktiniums gefunden werden, im Lauf 2 lag der Wert noch erheblich besser, nur 0,5 ppm ^{233}Pa passierten die Kolonne ohne Adsorption.

Folglich beträgt der nicht adsorbierbare Anteil im

Lauf 1 = 0,7 % und im

Lauf 2 = 5 ppm.

In den Läufen 3 und 4 war eine Messung des nicht adsorbierbaren Pa-Anteils leider nicht möglich. Die Brennstofflösung von Lauf 3 enthielt einen ungewöhnlich hohen Anteil von Zirkonium durch das teilweise Mitlösen der Zirkaloy-Umhüllung. Das Zirkonium verursachte einen Pa-Durchbruch infolge einer Verdrängung. Da eine kontinuierliche γ -Meßeinrichtung bei dem Experiment fehlte, war auch keine Analyse möglich. Bei Lauf 4 erfolgte der Pa-Durchbruch zu plötzlich, so daß leider keine zuverlässige Aussage gemacht werden kann.

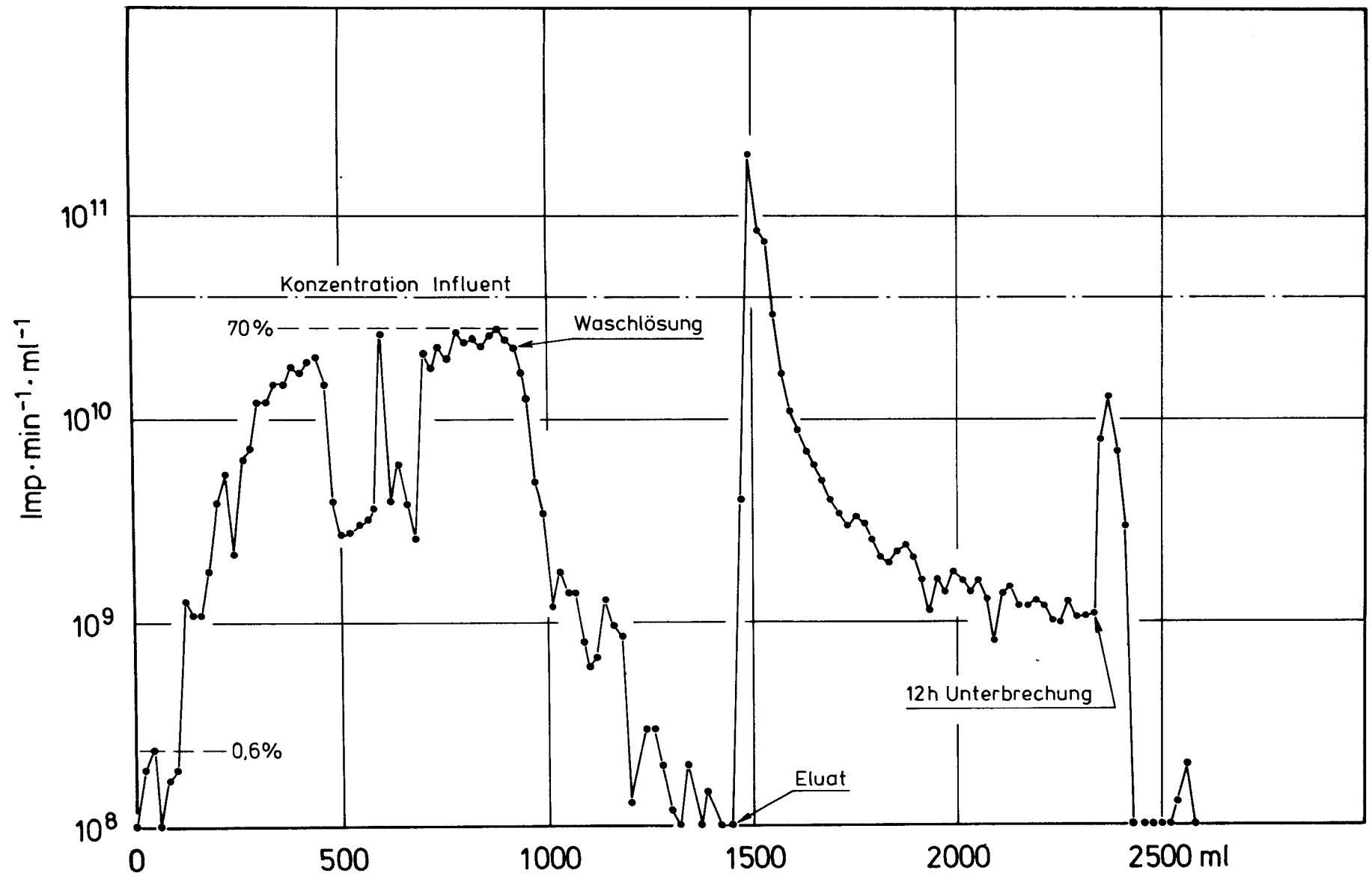


Abb. 8: Dynamischer Verlauf eines Pa-Adsorptionsversuches an Vycorglas mit Beladungs-, Wasch- und Elutionsvorgang

Lauf 5 lieferte sehr zuverlässige Daten; der Wert für den nicht adsorbierten Anteil beträgt:

$$\text{Lauf 5} = 0,6 \%$$

In den Läufen 4 und 5 konnte eine Pa-Durchbruchskurve aufgenommen werden. Aus einer vollständigen Durchbruchskurve, d.h. wenn die ^{233}Pa -Konzentrationen im Effluenten und Influenten schließlich genau übereinstimmen, läßt sich der jeweilige Punkt der für das System geltenden Gleichgewichtsisotherme berechnen. Bei beiden Läufen hat jedoch der Effluent nicht 100 %ig die jeweilige Konzentration der Influenten erreicht. Die Beladung des Vycorglases betrug im

$$\text{Lauf 4} = 0,82 \text{ Ci Pa/g und im}$$

$$\text{Lauf 5} = 0,61 \text{ Ci Pa/g .}$$

Da außerdem die Bestimmungsgenauigkeit bei diesen Versuchen noch nicht als ausreichend betrachtet wurde, ließen sich aus den Daten keine Scale-up-Berechnungen für größere Kolonnen anstellen. In der Versuchsreihe II dagegen führten unsere diesbezüglichen Bemühungen zum Erfolg.

5.2.3 Verluste durch Waschen

Wie bereits erwähnt, lassen sich durch einen Waschvorgang mit mäßig konzentrierter HNO_3 praktisch alle in den Brennstofflösungen vorhandenen Elemente relativ gut von dem an Vycorglas adsorbierten Protaktinium trennen. Die in den Waschlösungen gefundenen Protaktiniumanteile betragen auf die Gesamtmenge bezogen:

$$\text{im Lauf 2} = 0,8 \%$$

$$\text{im Lauf 3} = 0,8 \%$$

$$\text{im Lauf 4} = 7,4 \%$$

$$\text{im Lauf 5} = 2,0 \%$$

Im Lauf 1 hat eine unbeabsichtigte Vermischung der Waschlösung mit dem Eluat stattgefunden, eine Auswertung ist daher unmöglich.

Der Protaktiniumgehalt in der Waschlösung rührt zum einen von der Brennstofflösung in dem Zwischenkornvolumen des Vycorglases und in den Leitungen her; dieser Anteil ist abhängig von dem erreichten Durchbruch. Andererseits ist es möglich, daß das Protaktinium durch die Waschlösung teilweise desorbiert wird. Bei den vorliegenden Versuchen ist der erstgenannte Anteil relativ groß. Diese Werte lassen keine Schlußfolgerungen über den Einfluß der verschiedenen Parameter (Korngröße, Beladungsgeschwindigkeit) auf die Höhe der Verluste zu.

5.2.4 Dekontaminationsfaktoren

Ein technisch brauchbares Abtrennungsverfahren für ^{233}Pa aus Kernbrennstofflösungen muß zufriedenstellende Dekontaminationsfaktoren für Thorium, Uran sowie die verschiede-

nen Spaltprodukte liefern. Aus den Tabellen 4 bis 8 lassen sich die entsprechenden Werte für die einzelnen Läufe ermitteln. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Folgende Dekontaminationsfaktoren wurden ermittelt:

Element	Th	U	Ce	Ru	Nb/Zr	Zr
Lauf 2	2×10^3	1×10^3	$1,2 \times 10^3$	$> 1 \times 10^2$	12	—
Lauf 3	$3,8 \times 10^3$	1×10^4	$6,4 \times 10^4$	$> 1,3 \times 10^3$	—	—
Lauf 4	$4,2 \times 10^3$	2×10^2	$4,9 \times 10^4$	$4,3 \times 10^2$	—	405
Lauf 5	1×10^3	1×10^5	$7,3 \times 10^3$	$2,1 \times 10^5$	—	360

Tab. 9: Zusammenstellung der erzielten Dekontaminationsfaktoren für das auf adsorptivem Wege abgetrennte Protaktinium

Die erhaltenen Werte sind sehr zufriedenstellend und gewährleiten eine ausreichende Reinheit des abgetrennten Protaktiniums.

Die in dieser I. Versuchsreihe erzielten Pa-Massenbilanzen waren nicht in allen Läufen voll befriedigend. Ursache dafür sind einmal die generell großen Schwierigkeiten einer exakten Analyse, und zum anderen genügten die angewandten Verfahren noch nicht allen Anforderungen.

Der auf dem Vycorglas nach wiederholter Elution noch verbliebene Pa-Anteil wurde durch eine direkte Radioaktivitätsmessung der Glasproben ermittelt. Er betrug zwischen 1,5 und 2,0 % oder weniger der Gesamtmenge.

6. Versuchsreihe II

Zur Verbesserung und Erweiterung der bereits in der Versuchsserie I gewonnenen Erkenntnisse wurde eine zweite Serie von Experimenten angeschlossen. Sie sollte alle die für eine technische Auslegung einer Adsorptionskolonne notwendigen Daten liefern. Darüber hinaus ist eine Bestätigung der früheren Ergebnisse durch die Belegung mit einer größeren Anzahl von Versuchen wünschenswert. Nicht alle eventuellen Betriebsbedingungen lassen sich jedoch bei den Versuchen berücksichtigen. Nach der von HIESTER und VERMEULEN (30, 31) vorgeschlagenen Methode lassen sich jedoch aus gemessenen Konzentrationsprofilen in der Austauschzone die Konzentrationsprofile bei veränderten Parametern berechnen. Um diese Methode für unser Vorhaben anwenden zu können, war es notwendig, mehrere Durchbruchkurven mit ausreichender Genauigkeit aufzunehmen.

6.1 Versuchsdurchführung

Diese Versuchsserie umfaßt insgesamt 10 Einzelexperimente. Die Einzelheiten über das eingesetzte Material, Bestrahlungsdaten, Apparaturen, etc. finden sich unter Kapitel 3. Die

Brennstofflösungen hatten folgende Zusammensetzung:

0,8 M Th⁴⁺; 10 M HNO₃; 0,1 M Al(NO₃)₃ und 0,05 M HF.

Im übrigen unterscheiden sich die Versuche in den folgenden Parametern:

Strömungsgeschwindigkeit des Influenten:	1,0; 2,0 und 3,0 ml x min ⁻¹ x cm ⁻²
Korngröße von Vycorglas:	0,088 – 0,12; 0,12 – 0,15 und 0,3 – 0,43 mm
Kolonnenlänge:	100 und 200 mm.

Der Kolonnendurchmesser betrug bei allen Versuchen 10 mm.

Als Waschlösung wurde immer die gleiche Mischung verwendet, die übrigens identisch mit derjenigen der ersten Versuchsreihe ist: 10 M HNO₃ + 0,1 M Al(NO₃)₃. Die Strömungsgeschwindigkeit lag konstant bei 1,5 ml x min⁻¹ x cm⁻². Gewaschen wurde jeweils mit dem 20-fachen Kolonnenvolumen. Als Elutionsmittel diente wiederum 0,5 M Oxalsäure. Die Eluiergeschwindigkeit betrug in allen Fällen 1,5 ml x min⁻¹ x cm⁻². Bei Einsatz der 100 mm-Kolonnen ergab sich ein Gesamteluiervolumen vom 40-fachen Kolonnenvolumen; der entsprechende Wert bei der 200 mm-Kolonnen beträgt das 30-fache Kolonnenvolumen. Tabelle 10 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche.

Versuch Nr.	Strömungs- geschwindigkeit [ml x min ⁻¹ x cm ⁻²]	Brennstofflösung		Kolonnenauslegung	
		Pa [mCi x ml ⁻¹]	Th [g x l ⁻¹]	Korngröße [mm]	Höhe [mm]
1	1,0	90,5	180,8	0,12 – 0,15	100
2	1,0	107,5	178,8	0,30 – 0,43	100
3	2,0	149,8	181,8	0,12 – 0,15	100
4	2,0	183,0	187,5	0,30 – 0,43	100
5	4,0	122,5	183,3	0,12 – 0,15	100
6	4,0	126,0	178,8	0,30 – 0,43	100
7	1,0	136,0	98,8	0,088–0,12	100
8	2,0	165,0	182,1	0,30 – 0,43	100
9	4,0	98,9	178,7	0,088–0,12	200
10	4,0	97,7	183,2	0,30 – 0,43	200

Tab. 10: Zusammenstellung der 10 Einzelexperimente der zweiten Versuchsreihe

6.2 Versuchsergebnisse

6.2.1 Massenbilanz

Durch das bei dieser Versuchsreihe gegenüber früher wesentlich günstigere Verhältnis der Protaktiniumaktivität zur Gesamtradioaktivität konnte mit der kontinuierlichen Gamma-messung eine erheblich größere Genauigkeit erreicht werden. Durch die Vielzahl der Meß-

punkte war es nun möglich, die Kurven nach der von HIESTER und VERMEULEN vorgeschlagenen Methode auszuwerten.

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen zwei typische Meßkurven eines Einzelexperimentes mit der dabei aufgenommenen Anzahl von Meßpunkten. In Abständen von jeweils 15 ml Influent-Lösung wurde ein Meßpunkt aufgenommen.

Da die Elution mit Oxalsäure besonders rasch verläuft, wurden hier jeweils Fraktionen zu 3 ml gemessen. Mit diesen Messungen und der Messung des auf dem Vycorglas verbliebenen ^{233}Pa , die nach Beendigung des Versuches erfolgte, läßt sich die Massenbilanz aufstellen:

$$^{233}\text{Pa im Effluent} + ^{233}\text{Pa am Glas} = ^{233}\text{Pa im Influent.}$$

In der ersten Versuchsreihe wurden wegen noch mangelnder Beherrschung einer exakten Meßtechnik, die übrigens sehr schwierig ist, nur Unterbilanzen erzielt. Bei der zweiten Versuchsreihe gab es zwar Abweichungen bis zur gleichen Größenordnung, es wurden dabei aber sowohl Über- als auch Unterbilanzen ermittelt. Eine Übersicht vermittelt Tabelle 11.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ergebnis Massenbilanz [%]	–	99	92	104	100	94	100	109	116	100

Tab. 11: Zusammenstellung der ^{233}Pa -Massenbilanzen für die Einzelexperimente der Versuchsserie II

6.2.2 Nicht adsorbierbarer Pa-Anteil

Auch in dieser Versuchsserie wurde der an Vycorglas nicht adsorbierbare Pa-Anteil bestimmt, und zwar diesmal mit erheblich größerer Genauigkeit. In Tabelle 12 sind die für die 10 Einzelexperimente ermittelten Werte angegeben. Darin ist das Verhältnis von der niedrigsten Effluent- zur Influentkonzentration enthalten.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nicht adsorbierbarer Pa-Anteil [%]	2,1	2,2	2,1	1,4	1,0	2,8	2,2	2,9	2,2	2,4

Tab. 12: Zusammenstellung der für die Einzelexperimente Nr. 1 bis 10 gefundenen Anteile an nicht adsorbierbarem Protaktinium

Ein Fehler tritt dann auf, wenn der Effluent nicht im Gleichgewicht mit unbeladenem Vycorglas ist. Diese Abweichung vom Gleichgewicht würde einen zu hohen, nicht adsorbierbaren Anteil vortäuschen. Diese Fehler kann man ausschließen, wenn man solange eine konstante Konzentration im Effluent mißt, bis man eindeutig graphisch feststellen kann, daß man sich noch nicht im Anfangsbereich der Durchbruchkurve befindet. Diese Ver-

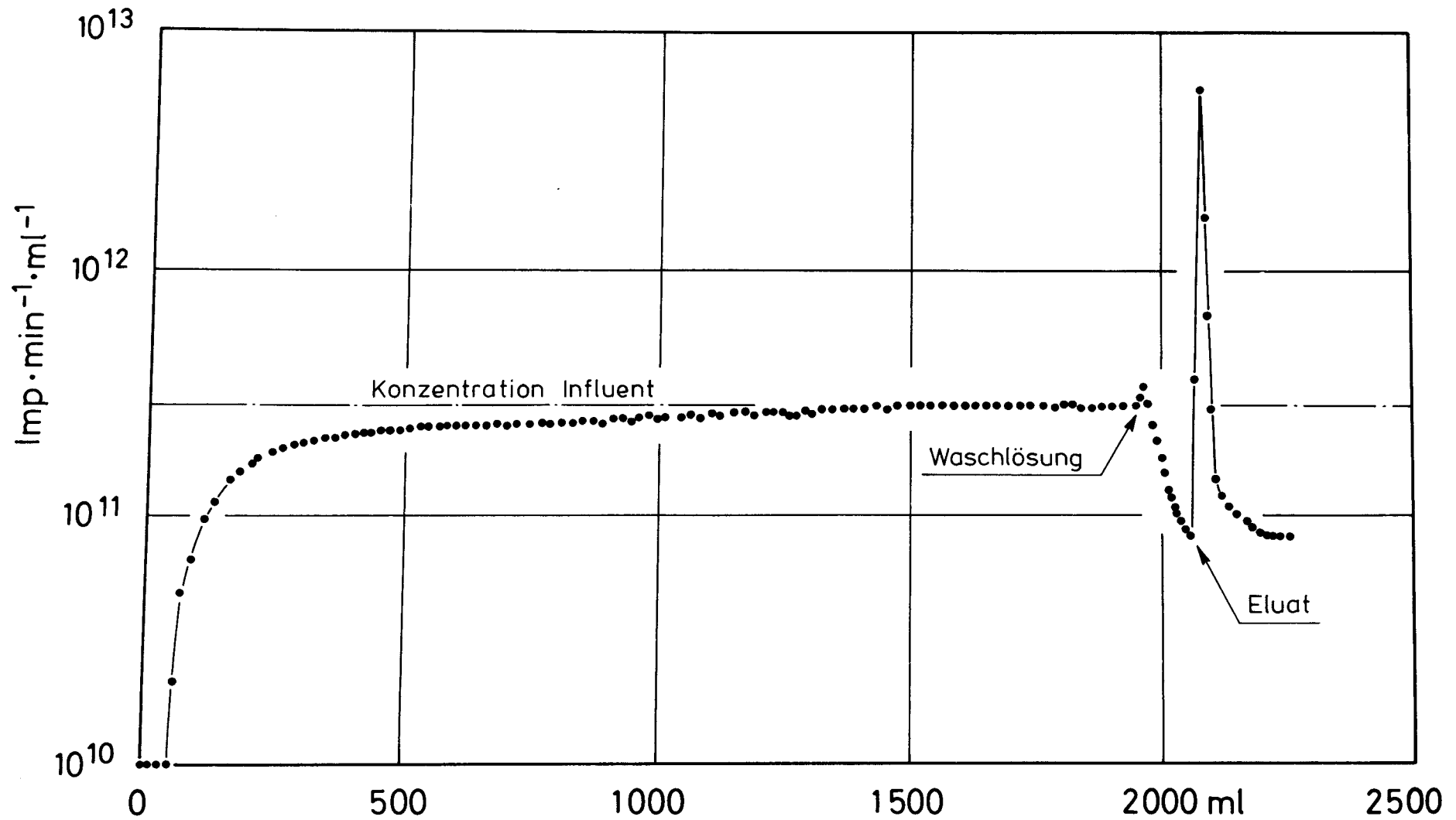


Abb. 9: Verfolgung und Messung des Pa-Adsorptions-, Wasch- und Eluiervorgangs anhand einer kontinuierlichen ^{233}Pa - γ -Radioaktivitätsmessung

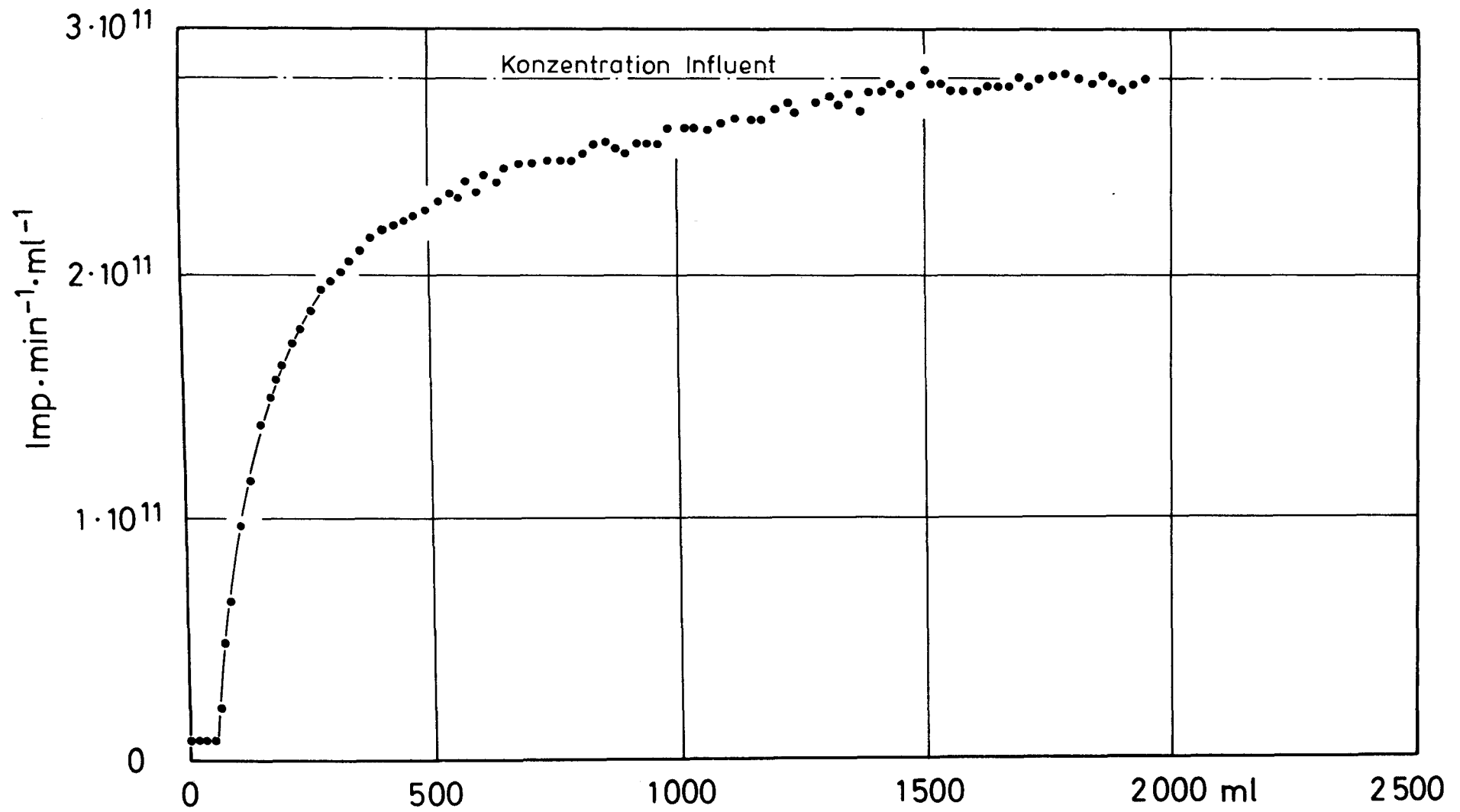


Abb. 10: Verfolgung und Messung der im Effluenten enthaltenen ^{233}Pa -Menge als Funktion der auf die Kolonne aufgegebenen Lösungsmenge

suche, welche die niedrigste Beladungsgeschwindigkeit, die feinste Körnung und die größte Kolonnenhöhe aufweisen, haben die größte Verweilzeit und sind dem Gleichgewicht am besten angenähert. Aus den Durchbruchkurven der Versuche 1; 7 und 9 ist ersichtlich, daß sie bei der Bestimmung des nicht adsorbierbaren Anteils maßgebend sind. (Siehe Abbildungen 14; 20 und 22)

6.2.3 Beladung des Vycorglases

Die Beladung des Vycorglases läßt sich einfach aus der Massenbilanz ermitteln. Erzielt man den Zustand, daß der Effluent die Pa-Konzentration des Influenten erreicht, so kann man die errechnete Beladung als die Gleichgewichtsbeladung betrachten. In den Versuchen 7 und 9 wurde die Influentkonzentration im Effluent nicht ganz erreicht.

Tabelle 13 zeigt die bei den Versuchen mit reaktorbestrahlten ThO₂ erreichten Beladungen. Sofern die ausströmende Brennstofflösung die Konzentration der einströmenden Brennstofflösung erreicht, läßt sich aus den verschiedenen Beladungsdaten der zugehörige K_D-Wert berechnen.

Versuch Nr.	Konzentration in der Brennstofflösung		Beladekapazität des Vycorglases		K _D -Wert
	[mCi/ml]	[mg/ml]	[Ci/g]	[mg/g]	
1	90,5	0,0044	17,7	0,86	196
2	107,5	0,0052	14,1	0,69	131
3	149,8	0,0073	28,5	1,39	190
4	183,0	0,0089	23,2	1,13	127
5	122,5	0,0060	23,5	1,14	192
6	126,0	0,0062	14,6	0,71	116
7	136,0	0,0066	22,9	1,12	—
8	165,0	0,0081	18,9	0,92	115
9	98,9	0,0048	17,4	0,85	—
10	97,7	0,0047	11,5	0,56	117

Tab. 13: Zusammenstellung der in Versuchsserie II ermittelten Pa-Beladekapazitäten für Vycorglas sowie der zugehörigen K_D-Werte

Die gefundenen Werte sind ausreichend groß, um unter den geschilderten Prozeßbedingungen eine zufriedenstellende ²³³Pa-Abtrennung aus Kernbrennstofflösungen in technologischem Umfange zu ermöglichen. Höhere ²³³Pa-Konzentrationen in der Prozeßlösung lassen einen Anstieg in der Beladekapazität erwarten.

Die von anderen Autoren (siehe Kapitel 2) teilweise gefundenen wesentlich höheren Kapazitäten stehen nicht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Sie wurden nämlich unter erheblich günstigeren Bedingungen gemessen, d.h. ohne das Vorliegen höherer Konzentrationen verdrängender Fremdionen in der Prozeßlösung. Unter vergleichbaren Bedingungen stimmen unsere Werte mit denjenigen amerikanischer und russischer Autoren überein. Außerdem muß noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Angaben dieser Autoren zum Teil widersprechen. Noch nicht genügend ausgereifte Versuchs- und Analysenverfahren dürften für die zum Teil nicht ganz zuverlässigen Daten verantwortlich zu machen sein.

Ordnet man die in Tabelle 13 bestimmten K_D -Werte nach Korngröße und Konzentration, so erhält man die Adsorptionsisotherme. Tabelle 14 vermittelt die entsprechenden Angaben.

Korngröße [mm]	Pa-Konzentration		K_D -Wert	Versuch Nr.
	[mg/ml]	[mg/g]		
0,088 – 0,12	0,0048	0,85	Die Influent- konzentration wurde hier nicht erreicht, deshalb keine K_D -Werte	9
	0,0066	1,12		7
0,12 – 0,15	0,0044	0,86	196	1
	0,0060	1,14	192	5
	0,0073	1,39	190	3
0,30 – 0,43	0,0047	0,56	117	10
	0,0052	0,69	131	2
	0,0062	0,71	116	6
	0,0081	0,92	115	8
	0,0089	1,13	127	4

Tab. 14: Daten für die Pa-Adsorptionsisotherme

6.2.4 Verluste durch Waschen

Der Waschvorgang geschah in analoger Weise, wie bereits in Versuchsserie I beschrieben. Tabelle 15 gibt den prozentualen Anteil des in der Waschlösung gemessenen Protaktiniums, bezogen auf die im Influenten vorhandene Menge, wieder. Die Werte haben die gleiche Größenordnung wie die in der ersten Versuchsreihe ermittelten. Es ist zu erwarten, daß sich dieser Prozentsatz bei technischen Kolonnen noch erheblich reduzieren läßt.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pa in Waschlösung [%]	–	4	6	3	2	2	8	2	3	2

Tab. 15: Gemessene Pa-Verluste während des Waschvorgangs

6.2.5 Desorption des adsorbierten Protaktiniums

Die Elution (Desorption) des an Vycorglas adsorbierten ^{233}Pa erfolgte wieder mit 0,5 M Oxalsäure. Abbildung 11 und Tabelle 16 zeigen den Desorptionsverlauf eines beliebigen Versuches. Die ersten 5 Kolonnenvolumen Eluat enthalten mehr als 75 % des adsorbierten Protaktiniums. Die Größenordnung des Protaktiniumanteils je Kolonnenvolumen bei den letzten 30 Kolonnenvolumen ist rund 1 %. Ähnlich ist das Eluierverhalten bei den anderen Versuchen. Es läßt sich kein Einfluß der verschiedenen Parameter ermitteln, so daß zum Beispiel grobkörnige oder mit hoher Strömungsgeschwindigkeit beladene Kolonnen sich leichter und vollständiger eluieren lassen.

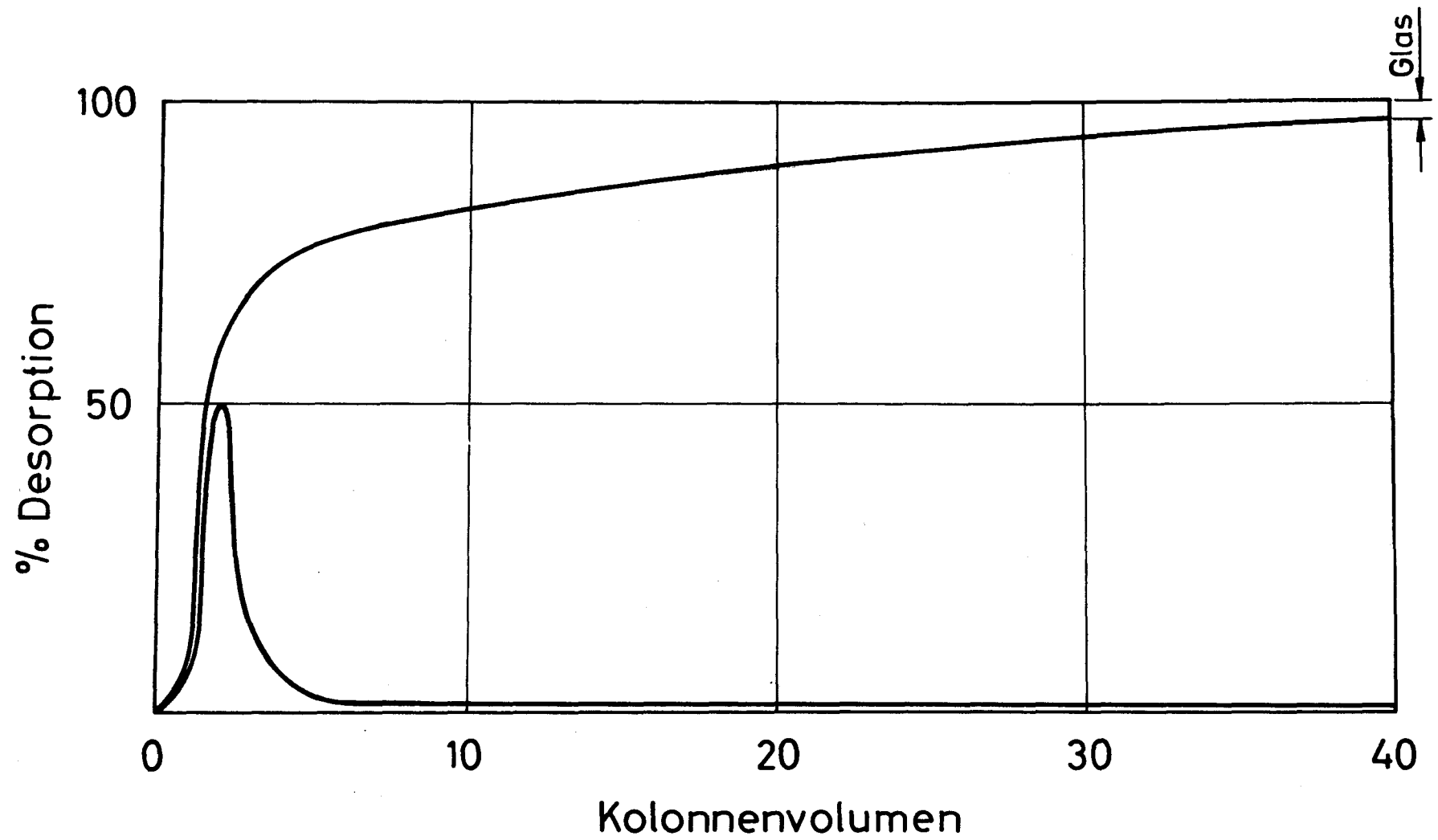


Abb. 11: Desorptionsverlauf von ^{233}Pa an Vycorglas

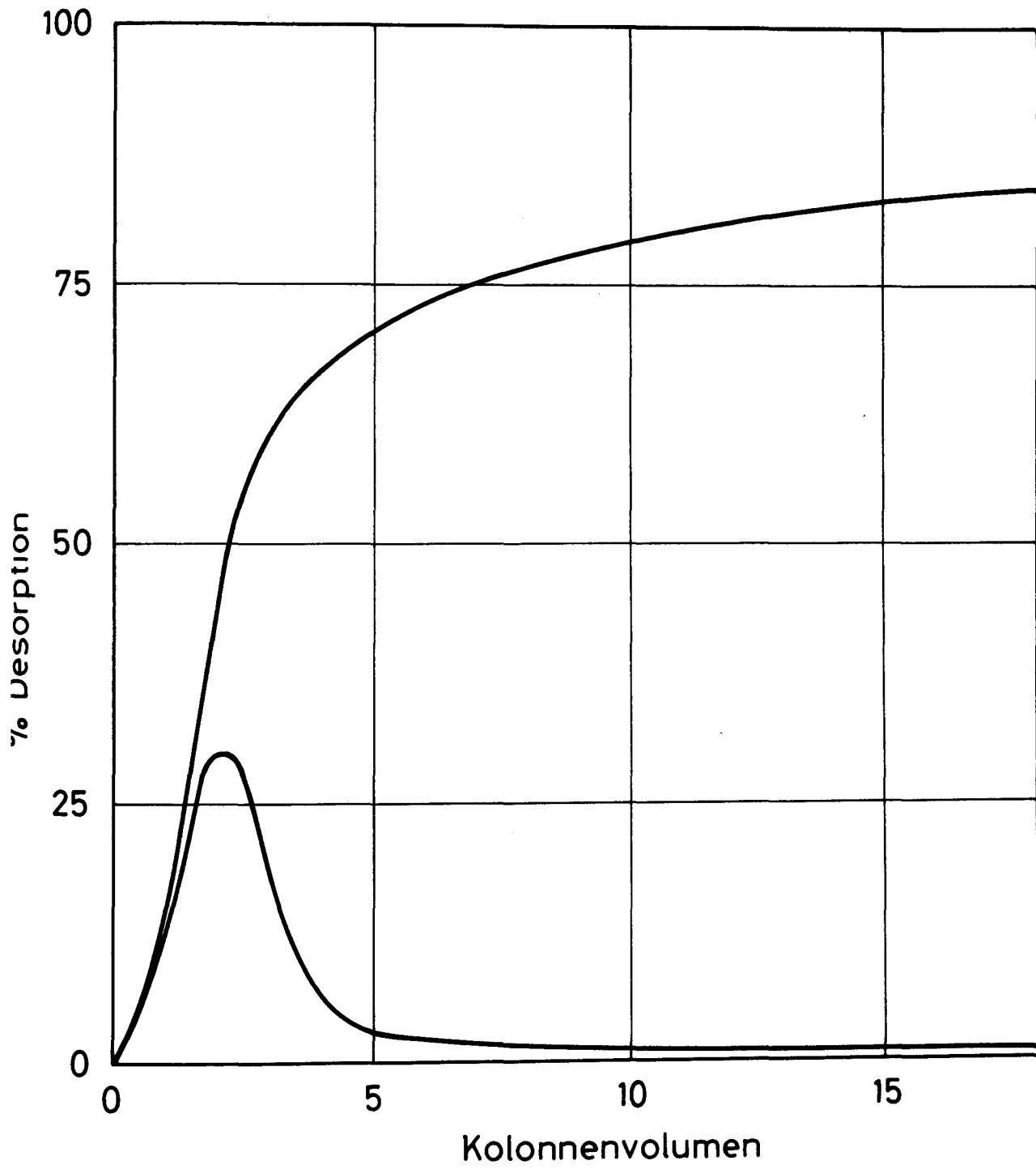


Abb. 12: Aus 9 Einzelversuchen gemittelter Desorptionsverlauf von ^{233}Pa an Vycorglas

Kolonnenvolumen	Anteil pro Kolonnenvolumen [%]	Addierte Ant. d. Kolonnenvolumen [%]
1	3,6	3,6
2	49,8	53,4
3	14,5	67,9
4	5,6	73,5
5	3,1	76,6
6	1,6	78,2
7	1,2	79,4
8	1,1	80,5
9	1,1	81,6
10	1,1	82,7

Tab. 16: Desorptionsverlauf von ^{233}Pa an Vycorglas (Versuch 6)

Kolonnenvolumen	Anteil pro Kolonnenvolumen [%]	Addierte Ant. d. Kolonnenvolumen [%]
1	15	15
2	30	45
3	16	61
4	6	67
5	3	70
6	3	73
7	2	75
8	2	77
9	1	78
10	1	79

Tab. 16a: Aus 9 Versuchen gemittelter Desorptionsverlauf von ^{233}Pa an Vycorglas

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nicht desorbierter Anteil [%]	–	3,3	4,7	4,3	4,0	2,7	3,9	3,6	4,7	4,6

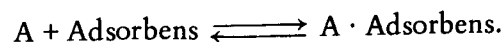
Tab. 17: Nicht eluierte ^{233}Pa -Anteile

Abbildung 12 und Tabelle 16a zeigen den über 9 Versuche gemessenen mittleren Desorptionsverlauf. Es ist also sehr schwer, das Protaktinium vollständig zurückzugewinnen. Bei dem Betreiben solcher Kolonnen ist es zweckmäßiger, die Kolonnen nur bis ungefähr 80 % zu eluieren und sie dann wieder zu beladen. Tabelle 17 zeigt den Prozentsatz des Protaktiniums, welcher sich nach den Versuchen, d.h. nach Elution der Kolonnen, mit 40 bzw. 30 Kolonnenvolumen Oxalsäure, noch auf dem Vycorglas befand.

Alle Laborexperimente sind mit dem Nachteil behaftet, daß sie normalerweise nicht sämtliche Informationen und Erfahrungen liefern können, die für einen späteren technischen Betrieb notwendig sind. Man kann zwar versuchen, die in technischen Anlagen zu erwartenden Bedingungen weitgehend im Laborversuch zu simulieren, aber dies gelingt nur bis zu einem gewissen Grade; nicht zuletzt auch deshalb, weil nicht alle Betriebsbedingungen bekannt sind. Dennoch lassen sich aus den in vorliegenden Laborversuchen gewonnenen Daten die für eine technische Auslegung einer Protaktinium-Adsorptionskolonne notwendigen Unterlagen gewinnen. Dazu braucht man als Parameter eine Reihe von Konzentrationsabhängigkeiten sowohl in der Lösung als auch am Adsorbens. Bei einem bestimmten Adsorptionssystem muß man die Funktion der Konzentrationsabhängigkeiten vom Ort und der Zeit bei jeweils konstanter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit genau kennen.

Die Adsorption wird von verschiedenen hintereinander ablaufenden Mechanismen bestimmt. Zuerst findet eine Diffusion der Ionen oder Moleküle in der flüssigen Phase statt. Hierbei kann man unterscheiden zwischen Filmdiffusion, d.h. Diffusion von der flüssigen Phase außerhalb des Adsorbenspartikels bis zur Oberfläche des Partikels, und Porendiffusion, d.h. Diffusion in der flüssigen Phase innerhalb der Partikelporen. Der Phasenübergang flüssig/fest verläuft sehr schnell im Vergleich mit den Diffusionsvorgängen. Anschließend erfolgt die Diffusion in der festen Phase. Hier kann man zwischen einer dreidimensionalen Diffusion, welche in einem homogenen gelartigen Partikel stattfindet, und einer zweidimensionalen Diffusion unterscheiden, welche entlang der Porengrenze bei Partikeln aus undurchdringbaren Kristalliten mit den für das Adsorptiv zugänglichen Poren stattfindet. Eine allgemeine Berechnungsmethode, ausgehend von Differentialgleichungen, welche die verschiedenen Massentransportmechanismen beschreiben, existiert nicht. Es gibt lediglich Lösungen für bestimmte Adsorptions- oder Ionenaustauschsysteme unter Annahme der für das betreffende System zulässigen Vereinfachungen. Eine Berechnungsmethode, welche unabhängig von dem geschwindigkeitskontrollierenden Mechanismus ist, geht von einem reaktionskinetischen Transportmechanismus aus. Mit Hilfe von Korrekturfaktoren, die sich aus einem Vergleich der reaktionskinetischen- und der Diffusionsmechanismen ergeben, kann man den reellen Konzentrationsverlauf bestimmen.

Der Adsorptionsvorgang wird als eine umkehrbare Reaktion zweiter Ordnung aufgefaßt. Wenn A das Adsorptiv ist, gilt:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann beschrieben durch

$$\frac{d(A \cdot \text{Adsorbens})}{dt} = \vec{k}_{\text{kin}} [A] [\text{Adsorbens}] - \overset{\leftarrow}{k}_{\text{kin}} [A \cdot \text{Adsorbens}] \quad (1).$$

Unter Annahme, daß das Gleichgewicht durch eine Langmuir-Isotherme mit den folgenden Substitutionen

$$\begin{array}{ll} [A \cdot \text{Adsorbens}] &= q & (\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}) \\ [A] &= C & (\text{mCi} \cdot \text{ml}^{-1}) \\ [\text{Adsorbens}] &= Q - q & (\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}) \end{array}$$

beschrieben wird, kann man Gleichung (1) schreiben:

$$\frac{dq}{d\tau} = \vec{k}_{\text{kin}} \left[c(Q - q) - \frac{1}{K_L} \cdot q \right] \quad (2),$$

wobei τ der Zeitparameter, c die Konzentration in der flüssigen Phase, q die Konzentration in der festen Phase und Q die maximale Konzentration in der festen Phase ist. Durch Substitution von den dimensionslosen Parametern r und t :

$$r = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Gleichgewichtsparameter} \quad (3)$$

$$t = \frac{\kappa}{D_G} \frac{V - v\epsilon}{R} \quad \text{Lösungskapazitätsparameter} \quad (4)$$

$$\kappa = \vec{k}_{\text{kin}} \frac{Q \cdot \rho_b}{\epsilon} \quad \text{Allgemeine Geschwindigkeitskonstante} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (5)$$

$$D_G = \frac{q_\infty \rho_b}{C_0 \epsilon} \quad \text{Verteilungskoeffizient} \quad (\text{dim.-los}) \quad (6)$$

$$\rho_b = \text{Schüttgewicht des trockenen Adsorbens} \quad (\text{g/cm}^3)$$

$$\epsilon = \text{Zwischenkornvolumen der Schüttung} \quad (\text{dim.-los})$$

$$v = \text{Leervolumen der Kolonne} \quad (\text{cm}^3)$$

$$R = \text{Zeitvolumen der Lösung} \quad (\text{ml/min})$$

$$V = R\tau = \text{totales Volumen des Influenten} \quad (\text{ml})$$

$$v \cdot \epsilon = \text{Zwischenkornvolumen des Adsorbensbettes} \quad (\text{ml})$$

$$q_\infty = \frac{Q \cdot K_L \cdot C_0}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

$$C_0 = \text{Konzentration des Influenten} \quad (\text{mCi} \cdot \text{ml}^{-1})$$

$$q_\infty = \text{Konzentration des Adsorbens im Gleichgewicht mit } C_0 \quad (\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1})$$

kann man Gleichung (2) in der dimensionslosen Form schreiben:

$$\frac{d(q/q_\infty)}{dt} = \frac{C}{C_0} \left(1 - \frac{q}{q_\infty} \right) - r \frac{q}{q_\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad (8)$$

Die Massenbilanz liefert die zweite den Adsorptionsvorgang beschreibende Differentialgleichung. Die Massenbilanz für ein Kolonnenvolumen dv ($dv = Fdx$; F (cm^2), Querschnitt der Kolonne; dx (cm) Ordinate entlang Kolonnenachse) und ein Lösungsvolumen dV ($dV = Rdr$) liefert die folgende Gleichung:

$$- \left[\frac{\delta C}{\delta v} \right]_V = \rho_b \left[\frac{\delta q}{\delta V} \right]_v + \epsilon \left[\frac{\delta C}{\delta V} \right]_v \quad (9).$$

Durch Substitution eines neuen dimensionslosen Parameters

$$s = \frac{\kappa v \epsilon}{R} \text{ Kolonnenkapazitätsparameter} \quad (10)$$

kann man auch diese Gleichung in dimensionsloser Form schreiben:

$$- \left[\frac{\delta(C/C_0)}{\delta s} \right]_t = \left[\frac{\delta(q/q_\infty)}{\delta t} \right]_s \quad (11)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (8) und die Massenbilanzgleichung (11) liefern eine ausreichende Beschreibung des Systems, so daß eine mathematische Lösung möglich ist. Die Integration wurde durchgeführt (32, 33) unter den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} s &= 0 & C/C_0 &= 1 \\ t &= 1 & q/q_\infty &= 0 \end{aligned}$$

Die Lösungen sind:

$$C/C_0 = \frac{J(rs,t)}{J(rs,t) + e^{(r-1)(t-s)}(1 - J(s,rt))} \quad (12)$$

$$q/q_\infty = \frac{1 - J(t,rs)}{J(rs,t) + e^{(r-1)(t-s)}(1 - J(s,rt))} \quad (13)$$

$$J(x,y) = 1 - \int_0^x e^{-y\xi} I_0(2\sqrt{y\xi}) d\xi$$

I ist eine Bessel-Funktion erster Art.

Die Gleichung (12) ist errechnet für Werte von C/C_0 zwischen 0,001 und 0,999 für den gesamten Bereich von s , r und t . Die Ergebnisse sind graphisch (34) und numerisch (35) verfügbar.

Diese Ergebnisse einer reaktionskinetischen Betrachtung sind anwendbar auf die Adsorption in einer Kolonne, unabhängig von dem kontrollierenden Diffusionsmechanismus (36). Die Diffusionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase und in der festen Phase wird beschrieben durch:

$$\left(\frac{dq}{d\tau} \right) = k_F a_F \frac{\epsilon}{\rho_b} (C - C') \quad (14)$$

$$\left(\frac{dq}{d\tau} \right) = k_p a_p (q' - q) \quad (15)$$

- k_F = Massentransportkoeffizient in der flüssigen Phase
 k_P = Massentransportkoeffizient in der festen Phase
 a = spezifische Oberfläche
 C' = Konzentration in der flüssigen Phase im Gleichgewicht mit der Konzentration in der festen Phase
 q' = Konzentration in der festen Phase im Gleichgewicht mit der Konzentration in der flüssigen Phase.

Gleichungen (14) und (15) können in der Form von Gleichung (8) geschrieben werden, wenn man statt

$$\kappa = k_{\text{kin}} \frac{Q \cdot \rho_b}{\epsilon}$$

substituiert

$$\kappa_F = \frac{k_F a_F}{1 + (r - 1) (q/q_\infty)} \quad (16)$$

$$\kappa_P = \frac{k_P a_P D_G}{(1 - r) (C/C_0) + r} \quad (17)$$

Wenn κ_F und κ_P über die ganze Durchbruchskurve konstant sind, kann man die reaktionskinetischen Lösungen in diesen Fällen anwenden, obwohl die Diffusionsgeschwindigkeit der bestimmende Schritt ist. Dieses ist der Fall, wenn $r = 1$ oder ungefähr gleich 1 ist. r wird nach Gleichung (3) aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Wenn man die Werte aus Tabelle 12 durch ein Langmuir'sches-Adsorptionsisotherm annähert, ergibt sich für

$$K_L = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ ml/mCi},$$

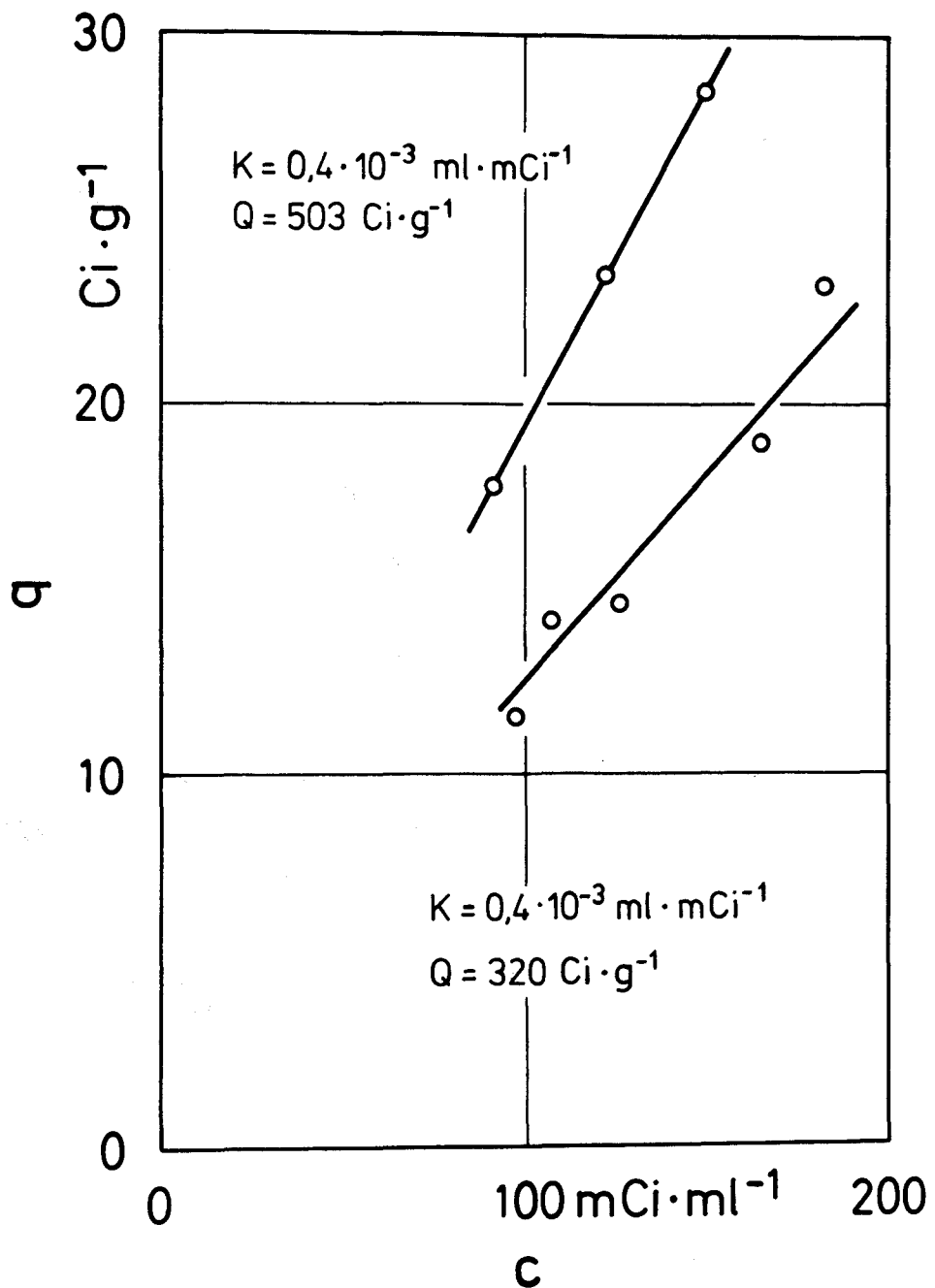
$$Q = 503 \text{ Ci/g, für die Kornfraktion } d_p = 0,12 - 0,15 \text{ mm und}$$

$$Q = 320 \text{ Ci/g, für die Kornfraktion } d_p = 0,30 - 0,43 \text{ mm (s. Abb. 13).}$$

Daraus ergibt sich, daß r für einen großen Konzentrationsbereich ungefähr gleich 1 ist.

Für die Berechnung der Durchbruchskurve einer technischen Kolonne, welche z.B. mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $4 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ und einer Kornfraktion von 0,30 bis 0,43 mm betrieben wird, bringt man die zutreffende Durchbruchskurve auf wahrscheinlichkeits-logarithmisches Papier. Wenn man C/C_0 nach einer Wahrscheinlichkeitsordinate aufträgt, verschwindet die Krümmung, wodurch ein besserer Vergleich der Kurven möglich wird. Die graphischen Lösungen von dem reaktionskinetischen Ansatz sind auf einem wahrscheinlichkeits-logarithmischen Netz vorhanden. Sie geben C/C_0 als Funktion von der Logarithme von t/s . Für den entsprechenden r -Wert konstruiert man daraus durch Interpolation ein Netz von Durchbruchskurven für den ganzen Bereich von s . Jetzt kann man s durch einfache horizontale Verschiebung von der experimentellen Kurve über das Netz der berechneten Kurven ermitteln, denn

Abb. 13:
Adsorptionsisotherme



$$\log \frac{t}{s} = \log \frac{1}{D_G} \cdot \frac{V - v\epsilon}{v \cdot \epsilon} = \log \frac{1}{D_G \cdot v\epsilon} + \log (V - v\epsilon)$$

$$= \text{Konst.} + \log (V - v\epsilon).$$

Wenn man auf diese Weise den Kolonnenkapazitätsparameter s der experimentell gewonnenen Kurve graphisch bestimmt hat, kann man den Kolonnenkapazitätsparameter s einer technischen Kolonne durch Einsetzen der gewünschten Dimensionen berechnen. Mit Hilfe der jetzt bekannten Parameter r und s findet man C/C_0 als Funktion von t ; d.h. man hat die Durchbruchkurve der technischen Kolonne erhalten.

Die folgenden Abbildungen 14 bis 23 sowie die in den Tabellen 18 bis 27 aufgeführten Einzeldaten für die Versuchsserie II sind das Ergebnis der 10 experimentell ermittelten Durchbruchkurven.

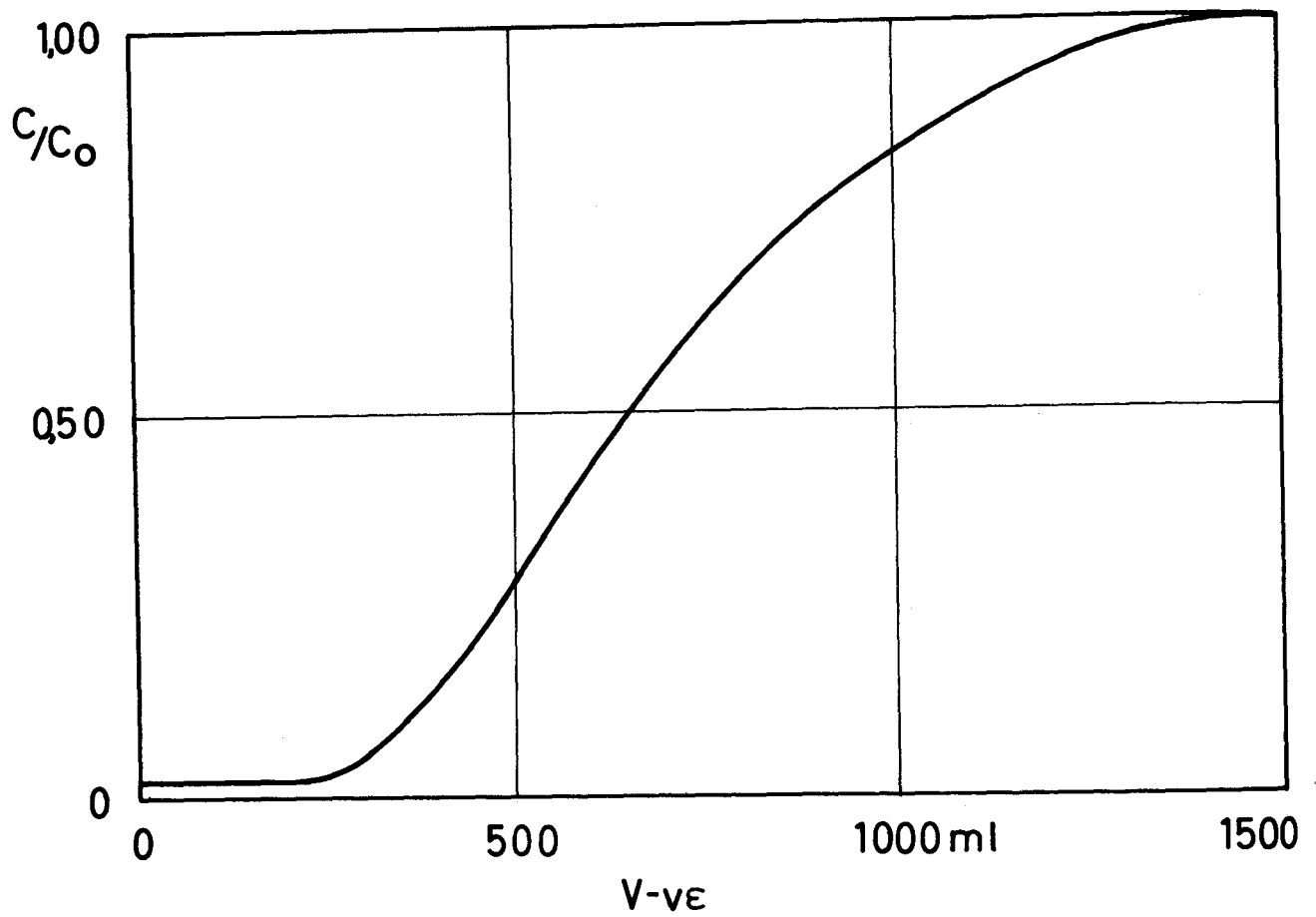


Abb. 14: Durchbruchskurve Versuch 1 $C_0 = 90,5 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
 $d_p = 0,12 - 0,15 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v\epsilon$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v\epsilon$ [ml]
2,1	50	61,2	750
2,1	100	66,5	800
2,1	150	71,3	850
2,1	200	75,5	900
2,3	250	79,3	950
4,5	300	83,0	1000
9,7	350	86,0	1050
15,3	400	88,8	1100
21,3	450	91,6	1150
28,4	500	94,1	1200
35,3	550	96,1	1250
42,7	600	97,9	1300
49,5	650	99,6	1350
55,3	700	100,0	1400

Tab. 18: Daten der Durchbruchskurve Versuch 1

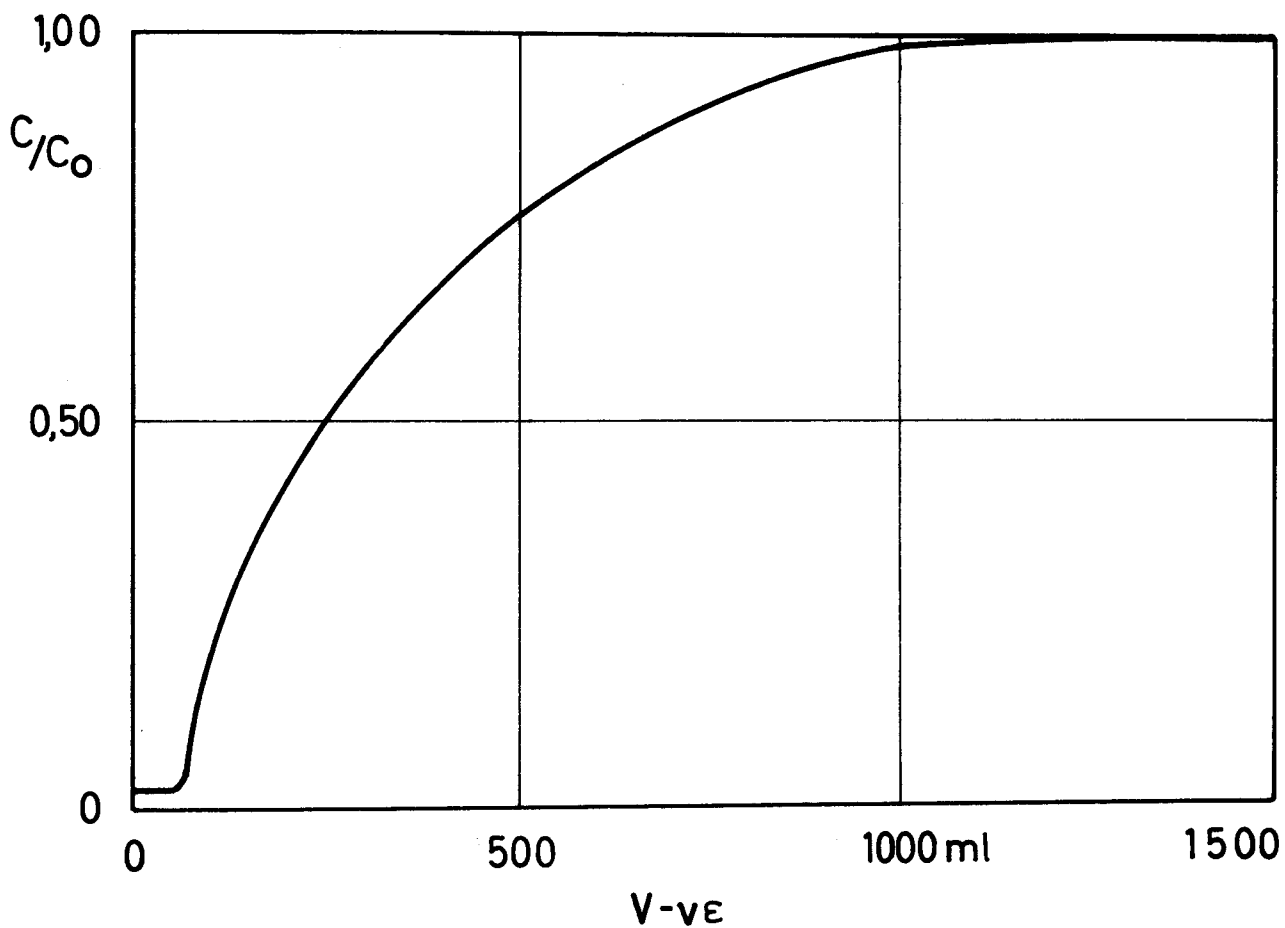


Abb. 15: Durchbruchskurve Versuch 2 $C_0 = 107,5 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
 $d_p = 0,30 - 0,43 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
2,2	25	80,2	550
2,2	50	83,4	600
10,4	75	86,2	650
20,2	100	89,6	700
33,4	150	91,0	750
42,8	200	92,8	800
51,3	250	94,7	850
58,0	300	96,4	900
63,5	350	97,6	950
68,3	400	98,5	1000
72,7	450	99,4	1050
76,5	500	100,0	1100

Tab. 19: Daten der Durchbruchskurve Versuch 2

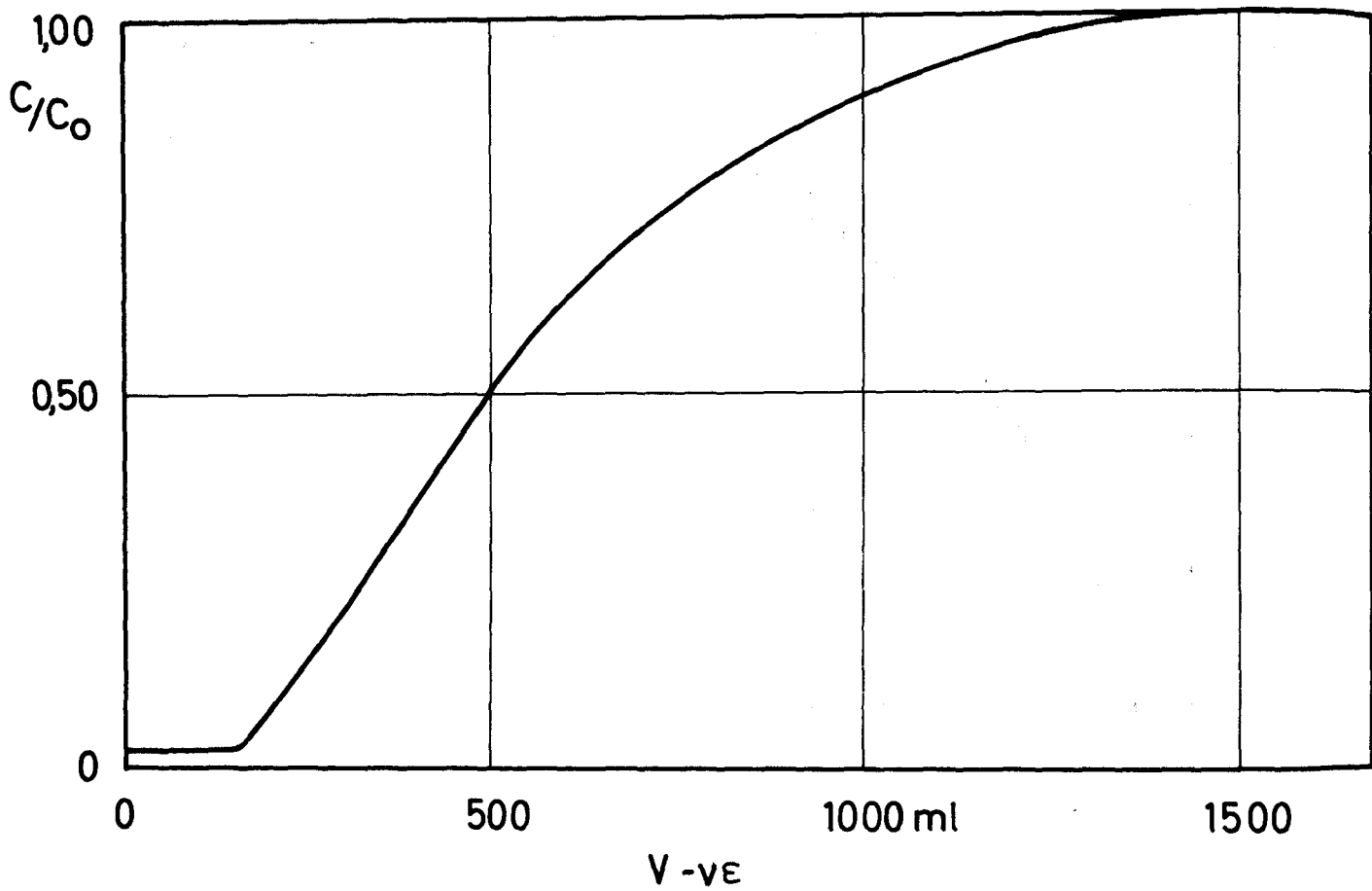


Abb. 16: Durchbruchskurve Versuch 3 $C_0 = 149,8 \text{ mCi ml}^{-1}$
 $R = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,12 - 0,15 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
2,1	50	75,2	750
2,1	100	78,6	800
2,1	150	81,7	850
7,5	200	84,6	900
13,9	250	87,1	950
20,8	300	89,4	1000
28,4	350	91,6	1050
36,4	400	93,3	1100
43,9	450	95,0	1150
50,5	500	96,6	1200
56,8	550	97,8	1250
62,5	600	98,9	1300
67,3	650	99,6	1350
71,3	700	100,0	1400

Tab. 20: Daten der Durchbruchskurve Versuch 3

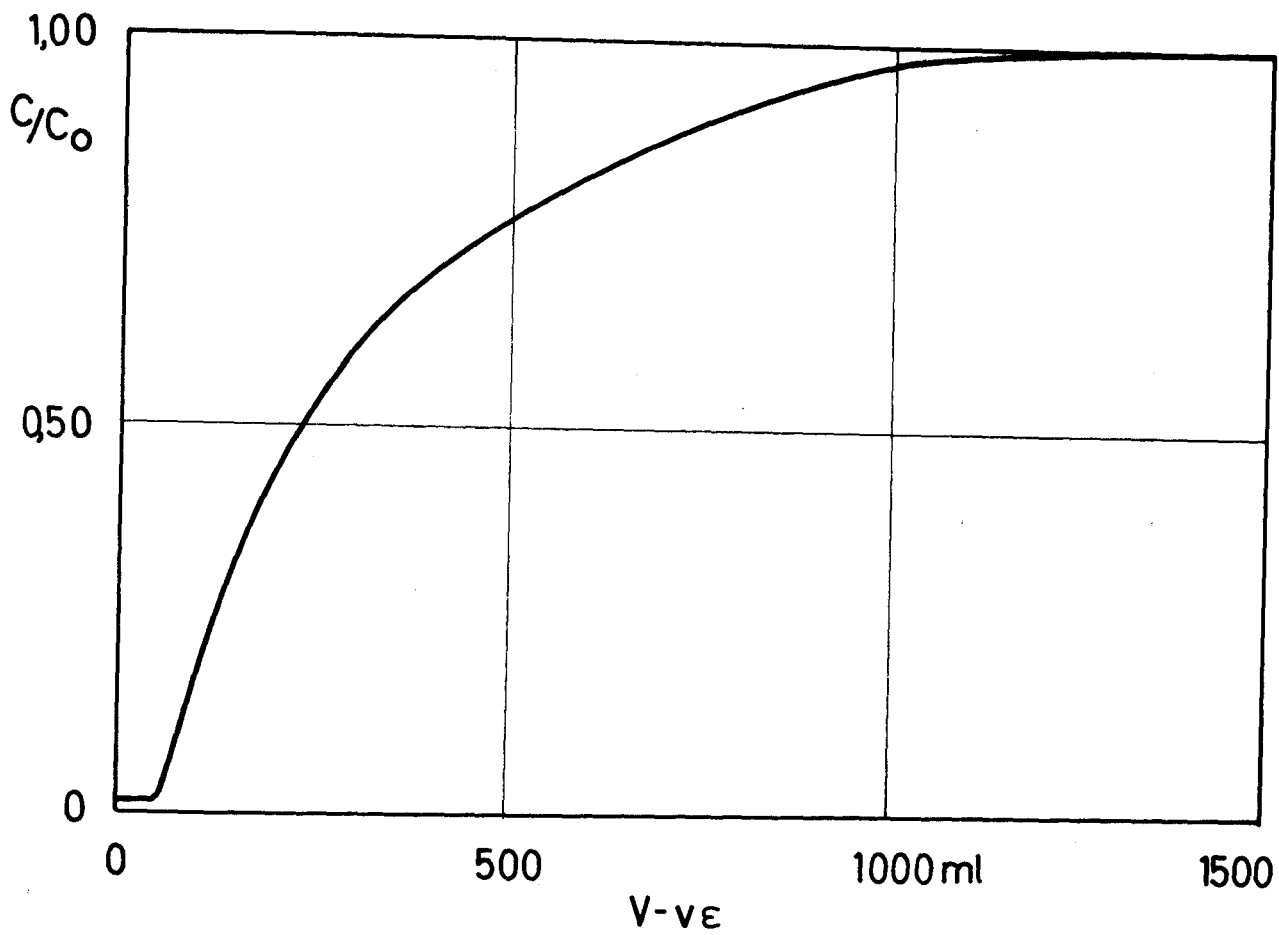


Abb. 17: Durchbruchskurve Versuch 4

$C_0 = 183 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,30 - 0,43 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v\epsilon$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v\epsilon$ [ml]
1,4	40	85,6	650
17,8	100	87,8	700
33,5	150	90,0	750
44,4	200	91,8	800
52,5	250	93,7	850
59,0	300	95,4	900
65,0	350	96,6	950
69,3	400	97,6	1000
73,5	450	98,6	1050
77,0	500	99,5	1100
80,0	550	100,0	1150
82,9	600		

Tab. 21: Daten der Durchbruchskurve Versuch 4

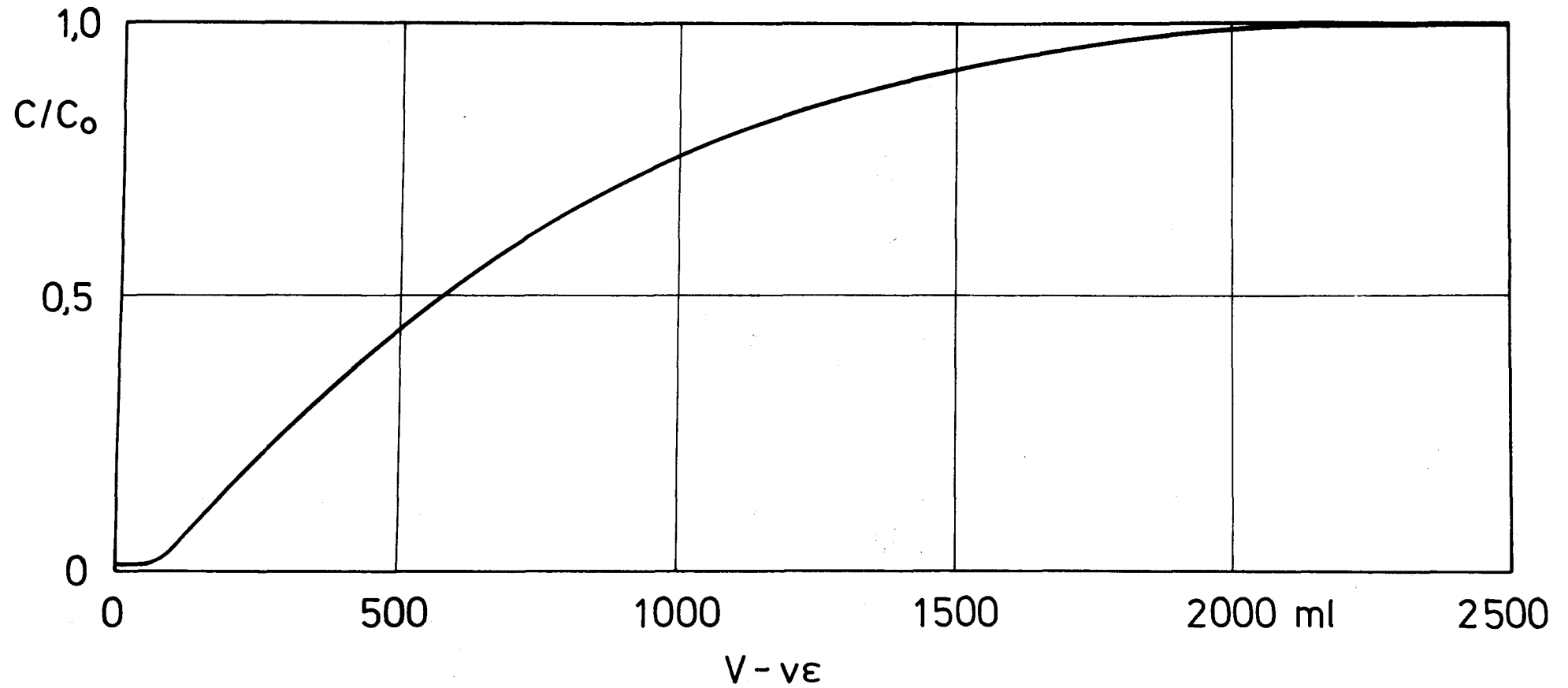


Abb. 18: Durchbruchskurve Versuch 5

$$\begin{aligned}C_0 &= 122,5 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1} \\R &= 4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \\d_p &= 0,12 - 0,15 \text{ mm}\end{aligned}$$

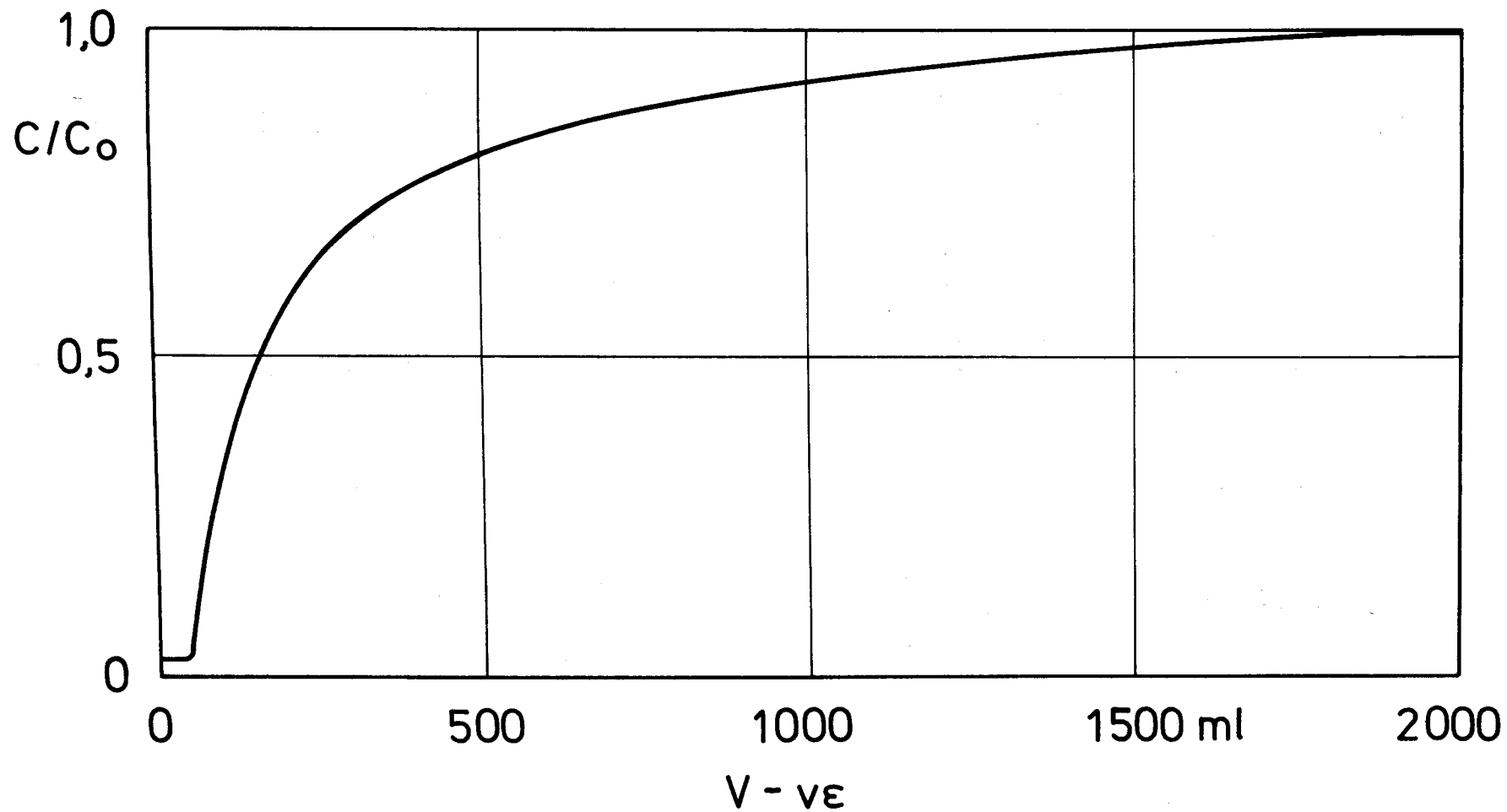


Abb. 19: Durchbruchskurve Versuch 6

$C_0 = 126,0 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,3 - 0,43 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
1,0	50	80,0	1100
3,7	100	81,8	1150
10,0	150	83,5	1200
15,8	200	85,1	1250
20,9	250	86,6	1300
26,0	300	88,0	1350
31,0	350	89,4	1400
35,4	400	90,7	1450
39,6	450	91,9	1500
43,7	500	93,0	1550
47,8	550	94,0	1600
51,7	600	94,9	1650
55,5	650	95,8	1700
59,0	700	96,6	1750
62,6	750	97,3	1800
65,6	800	97,9	1850
68,4	850	98,5	1900
71,0	900	99,0	1950
73,4	950	99,4	2000
75,7	1000	99,8	2050
77,9	1050	100,0	2100

Tab. 22: Daten der Durchbruchskurve Versuch 5

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
2,8	40	92,2	1000
32,4	100	93,0	1050
47,5	150	93,7	1100
58,2	200	94,3	1150
64,8	250	94,9	1200
70,2	300	95,5	1250
74,0	350	96,0	1300
76,8	400	96,5	1350
79,2	450	97,0	1400
80,8	500	97,4	1450
82,4	550	97,8	1500
84,0	600	98,2	1550
85,5	650	98,6	1600
86,6	700	98,9	1650
87,7	750	99,2	1700
88,7	800	99,5	1750
89,6	850	99,8	1800
90,5	900		1850
91,4	950	100,0	

Tab. 23: Daten der Durchbruchskurve Versuch 6

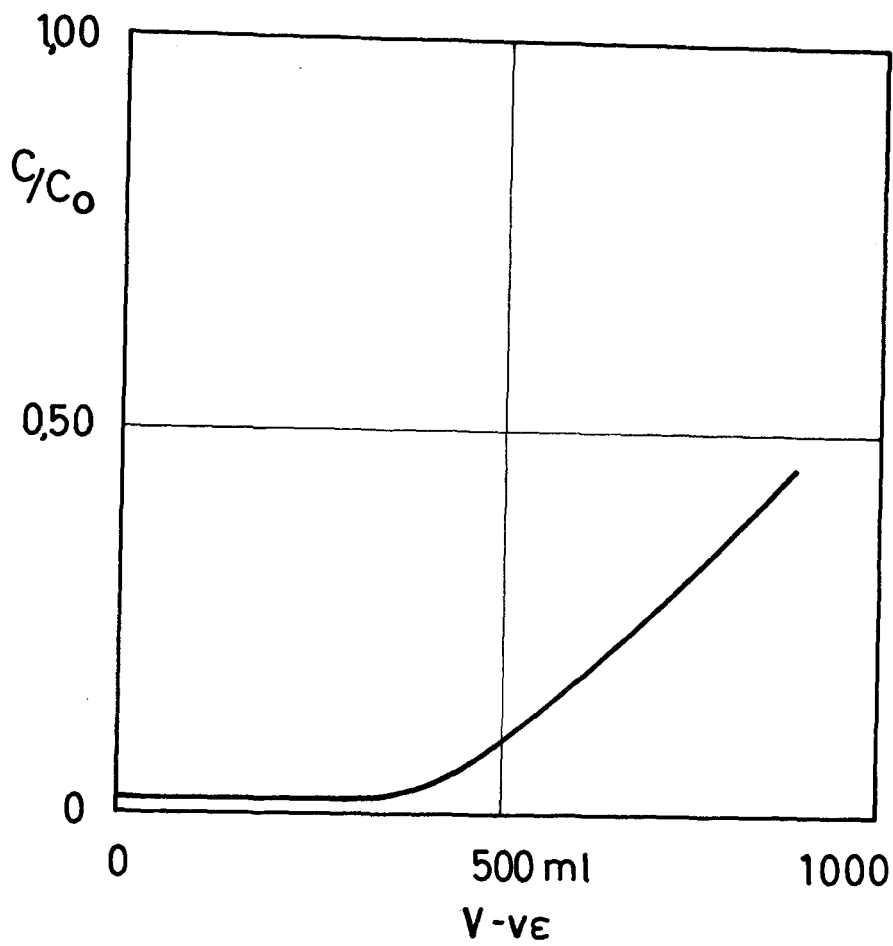


Abb. 20: Durchbruchskurve Versuch 7

$C_0 = 136,0 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
 $d_p = 0,088 - 0,12 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_\epsilon$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_\epsilon$ [ml]
2,2	50	9,5	500
2,2	100	13,7	550
2,2	150	17,8	600
2,2	200	22,1	650
2,2	250	26,4	700
2,2	300	31,1	750
2,2	350	36,0	800
3,0	400	41,4	850
6,1	450	45,0	880

Tab. 24: Daten der Durchbruchskurve Versuch 7

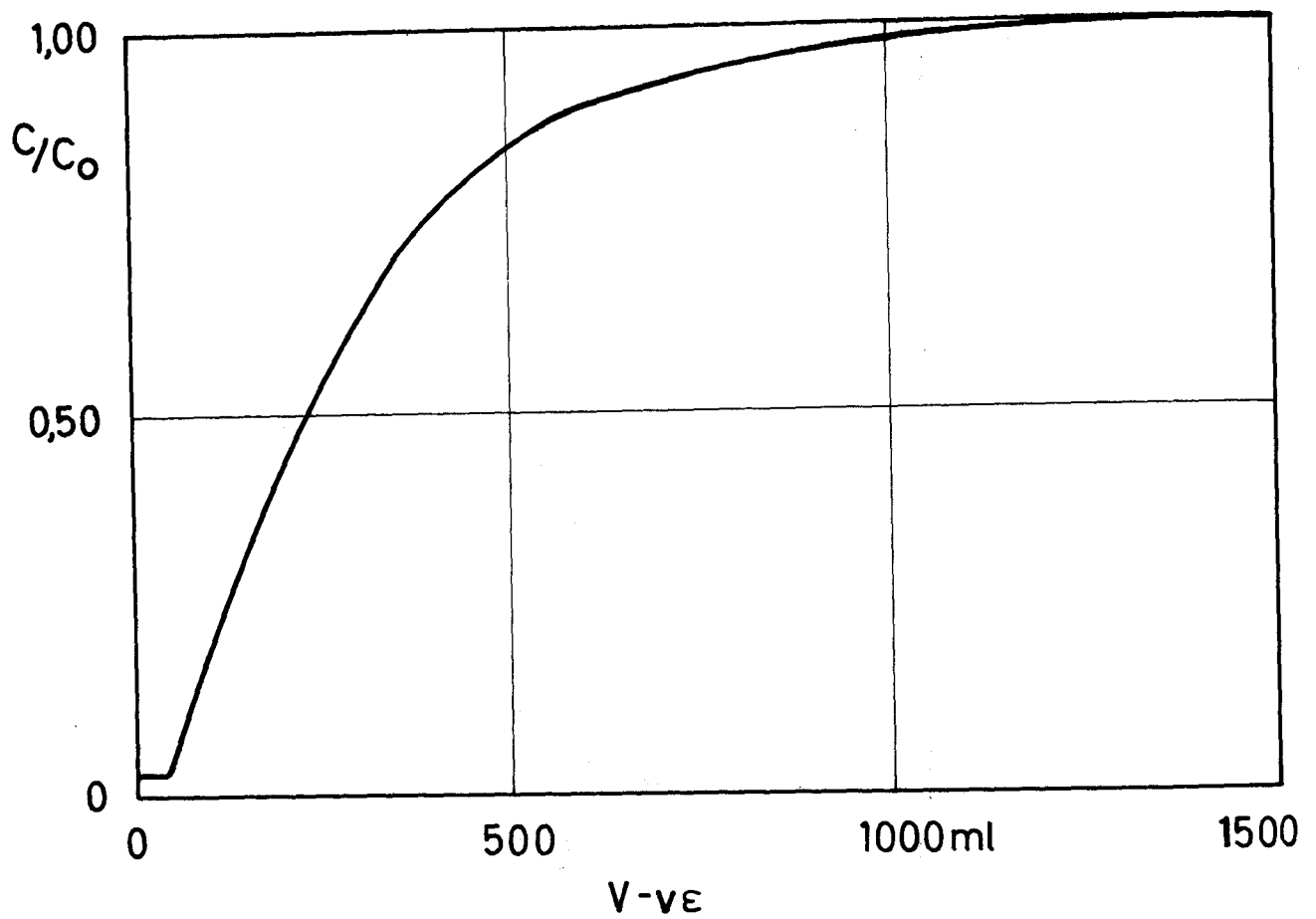


Abb. 21: Durchbruchskurve Versuch 8

$C_0 = 165,0 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,30 - 0,43 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_\epsilon$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_\epsilon$ [ml]
2,9	40	91,0	650
18,3	100	92,5	700
31,6	150	93,7	750
43,0	200	94,8	800
53,7	250	95,7	850
62,4	300	96,5	900
70,0	350	97,3	950
76,3	400	98,0	1000
80,3	450	98,5	1050
84,5	500	99,0	1100
87,6	550	99,5	1150
89,4	600	100,0	1200

Tab. 25: Daten der Durchbruchskurve Versuch 8

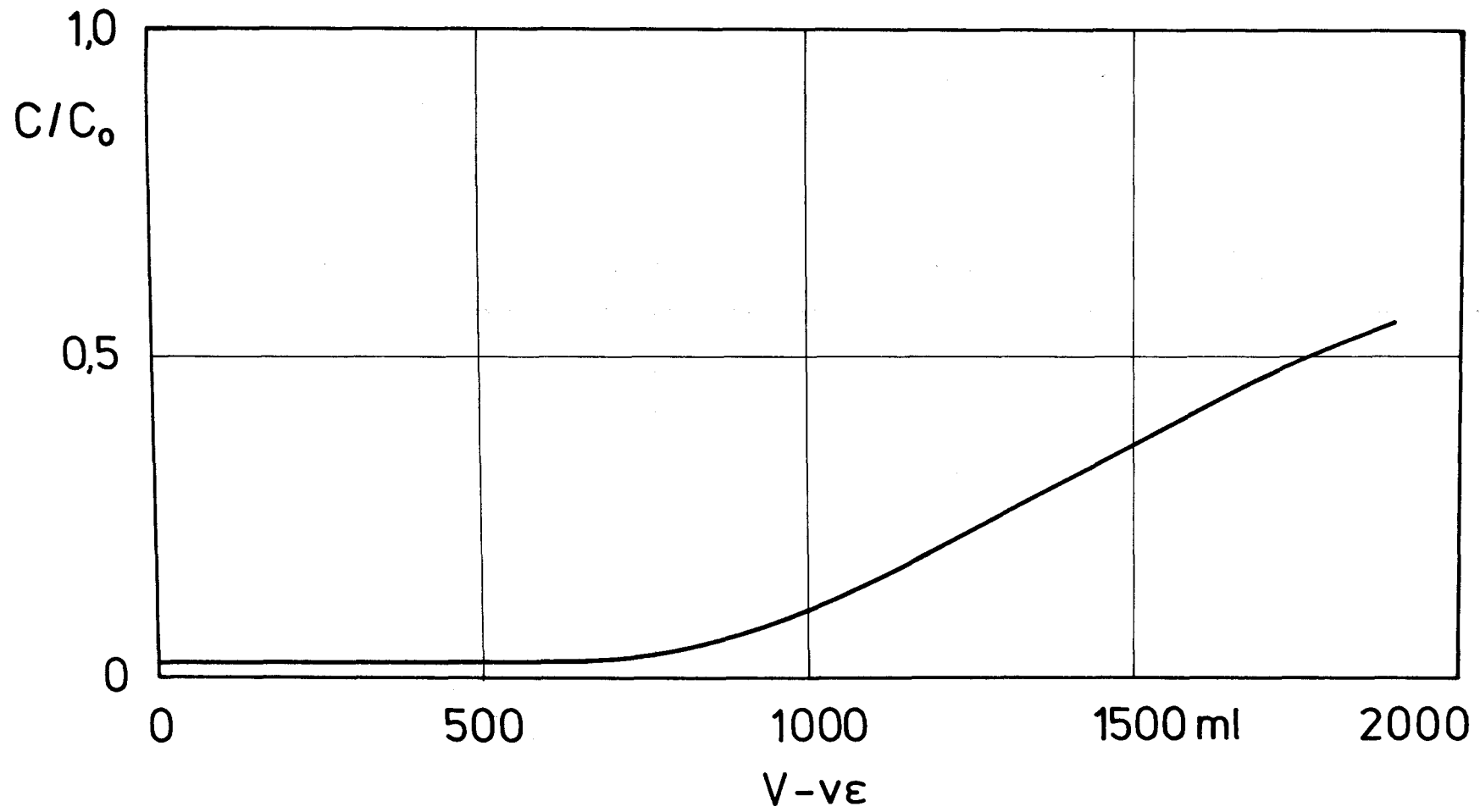


Abb. 22: Durchbruchskurve Versuch 9

$C_0 = 98,9 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,088 - 0,12 \text{ mm}$

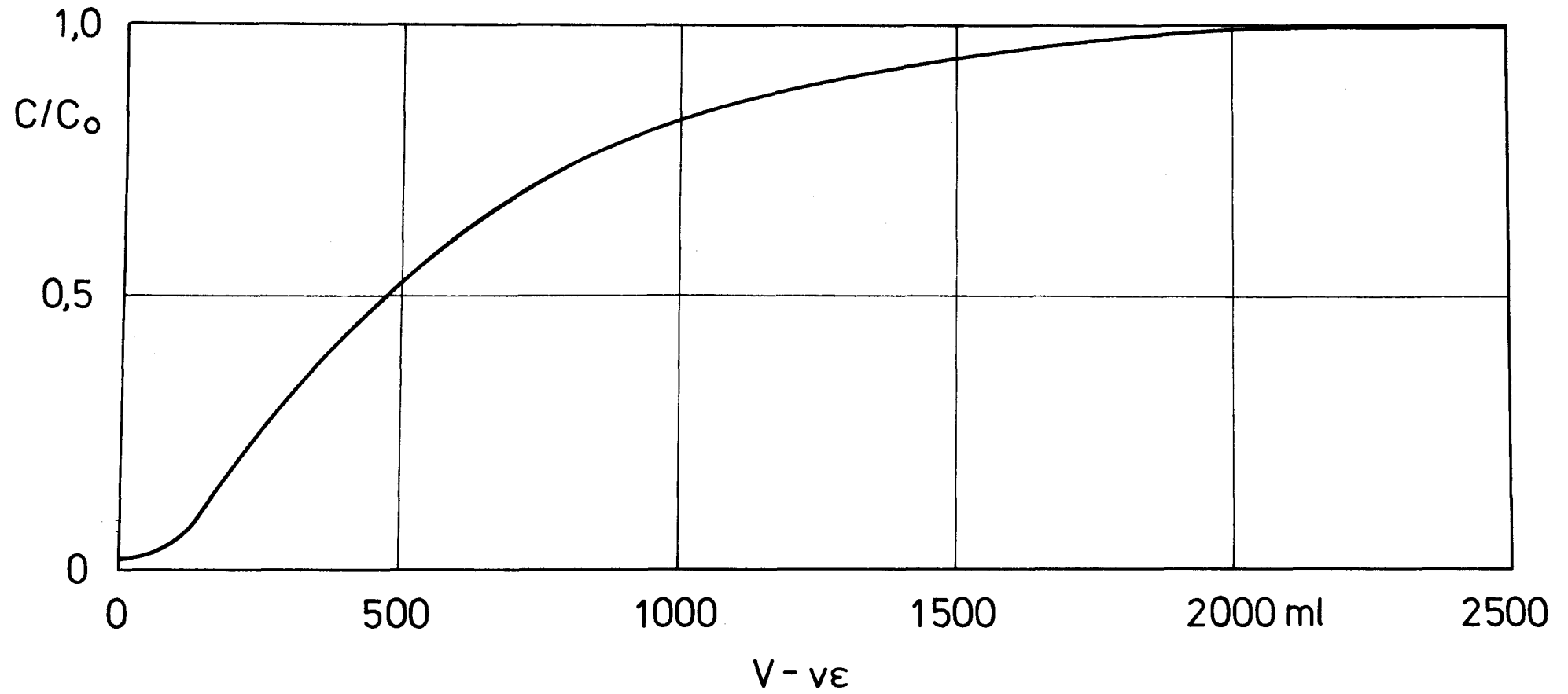


Abb. 23: Durchbruchskurve Versuch 10

$C_0 = 97,7 \text{ mCi} \cdot \text{ml}^{-1}$
 $R = 4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
 $d_p = 0,30 - 0,43 \text{ mm}$

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
2,2	50	10,9	1000
2,2	100	13,1	1050
2,2	150	15,3	1100
2,2	200	17,7	1150
2,2	250	20,9	1200
2,2	300	22,8	1250
2,2	350	25,5	1300
2,2	400	28,2	1350
2,2	450	30,8	1400
2,2	500	33,4	1450
2,2	550	36,9	1500
2,2	600	39,4	1550
2,5	650	41,8	1600
3,0	700	44,2	1650
3,6	750	46,5	1700
4,5	800	48,8	1750
5,7	850	51,0	1800
7,0	900	53,2	1850
8,8	950	55,3	1900

Tab. 26: Daten der Durchbruchskurve Versuch 9

C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]	C/C_0 [%]	$V - v_e$ [ml]
2,4	50	84,5	1100
6,2	100	85,7	1150
11,3	150	86,9	1200
18,7	200	88,1	1250
25,3	250	89,3	1300
31,4	300	90,5	1350
37,2	350	91,6	1400
42,8	400	92,6	1450
47,7	450	93,5	1500
52,5	500	94,4	1550
57,1	550	95,2	1600
61,5	600	96,0	1650
65,4	650	96,7	1700
68,5	700	97,3	1750
71,5	750	97,9	1800
74,4	800	98,5	1850
76,6	850	99,0	1900
78,6	900	99,4	1950
80,2	950	99,8	2000
81,9	1000	100,0	2050
83,3	1050		

Tab. 27: Daten der Durchbruchskurve Versuch 10

7. Zusammenfassung

Eine Wiederaufarbeitung kurzgekühlter thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutelemente ist nur dann wirtschaftlich optimal, wenn neben Thorium und Uran auch der $^{233}\text{Uran}$ -Vorläufer, das ^{233}Pa , sofort abgetrennt und dekontaminiert werden kann. Eine selektive Protaktiniumabtrennung im TBP-Solventextraktionszyklus stößt wegen seines komplexen chemischen Verhaltens auf unüberwindliche Schwierigkeiten, auch ein Pa-Coextraktionszyklus erbrachte bisher keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Hinzu käme, daß die enorme Strahlenbelastung der organischen Phase eine erhöhte Zersetzungsrates des Extraktionsmittels zur Folge hätte, was Störungen im Extraktionsverhalten der anderen Elemente erwarten läßt. Vorteilhafter erscheint daher eine Vorabtrennung des Protaktiniums durch einen selektiven Adsorptions-Desorptionsprozeß an Vycorglas-Kolonnen. Diese Methode verspricht einmal wegen der Unempfindlichkeit des Systems gegen starke Strahleneinwirkung und zum anderen durch die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes besondere Vorteile.

Vycorgals ist ein Spezialglas hoher Oberflächenentwicklung mit etwa 96 % SiO_2 -Gehalt, das sich durch seine hohen Sorptionseigenschaften gegenüber Protaktinium auszeichnet.

Die Experimente wurden sowohl mit Spuren Mengen als auch mit wägbaren Mengen ^{233}Pa durchgeführt. Die Vorversuche mit Spuren Mengen ^{233}Pa umfaßten statische Schüttelversuche und dynamische Kolonnenversuche. Mit simulierten Brennstofflösungen konnte zunächst prinzipiell die Durchführbarkeit des Adsorptions- und Desorptionszyklus für das interessierende System nachgewiesen werden. Von den untersuchten Eluierlösungen zeigte reine 0,5 M Oxalsäure die besten Elutionseigenschaften.

Daran anschließend folgten zwei Versuchsserien mit Makromengen an ^{233}Pa . In der ersten Versuchsreihe kam echtes Kernbrennstoffmaterial zum Einsatz, in der zweiten Versuchsreihe verwendeten wir nuklearreines neutronenbestrahtetes Thoriumoxid. Der Auflöseprozeß wurde in einer aus Titan gefertigten Auflösapparatur durchgeführt. Als Lösereagenz für die Uran-Thorium-Mischoxide diente sog. THOREX-Reagenz, eine Mischung aus 13 M HNO_3 , 0,05 M F^- und 0,1 M Al^{3+} . Mit den klaren Pa-enthaltenden Prozeßlösungen wurden dann in beiden Versuchsreihen dynamische Kolonnenversuche durchgeführt. Die Kolonnen waren aus Edelstahl gefertigt. Das Vycorglas wurde durch Siebböden am oberen und unteren Ende in der Kolonne festgehalten. Zur Abführung der nuklearen Zerfallswärme mußte sie ständig gekühlt werden. Als zweckmäßig erwies sich eine Anströmung der Kolonne von unten; sie gewährleistet eine Abführung der durch Radiolyse gebildeten Zersetzungsgase über ein Steigrohrsystem. Die Thorium-Konzentration der Prozeßlösung lag bei 0,8 M Th^{4+} . Nach der Beladung wurden die Kolonnen mit einem Gemisch aus 10 M HNO_3 + 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ von den Schwermetallverunreinigungen (Th, U, Spaltprodukte) freigewaschen, um dann wieder das adsorbierte Protaktinium mit 0,5 M Oxalsäure zu eluieren.

Zur kontinuierlichen Verfolgung des Prozeßverlaufes diente eine spezielle Meßapparatur, die eine fortlaufende Registrierung der ^{233}Pa -Gehalte direkt mit Prozeßstrom erlaubte. Sie bestand aus einem Li-gedrifteten Ge-Halbleiterdetektor in Verbindung mit einem Vielkanal-Impulshöhenanalysator-System. Daneben wurden laufend diskontinuierlich Einzelproben gezogen und auf ihre Zusammensetzung analysiert. Der am Vycorglas irreversible adsorbierte Pa-Anteil wurde ebenfalls jeweils nach Beendigung der Versuchsläufe gamma-spektro-

metrisch über den 310 keV-Photopeak quantitativ ermittelt. Außerdem wurde danach der Zerfall in ^{233}U abgewartet, um dann das Vycorglas mit 6 M HNO_3 zu eluieren. Die quantitative Messung der Uranmengen geschah hierbei auf alpha-spektrometrischem Wege unter Einsatz eines Oberflächensperrschichtzählers.

Die dynamischen Versuche wurden in Abhängigkeit verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten, Kornfraktionen des Adsorptionsmittels sowie der Betthöhen durchgeführt. Die dynamischen Versuche dienten nicht nur allein der Funktionsprüfung des Verfahrens an sich, sondern vielmehr der für eine Dimensionierung technischer Kolonnen erforderlichen Daten.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß mit dem vorgeschlagenen Verfahren eine ca. 98 %ige Protaktiniumabtrennung aus Kernbrennstofflösungen möglich ist. Die Beladekapazität des Vycorglases hängt von mehreren Faktoren, wie Säure- und Fremdionenkonzentrationen in den Lösungen, ab. Der Temperatureinfluß ist relativ gering.

Unter den vorgegebenen Prozeßbedingungen beträgt die Beladekapazität 1,4 mg/g Glas für eine Kornfraktion zwischen 0,12 - 0,15 mm, bzw. 1,1 mg/g Glas für eine solche von 0,30 - 0,43 mm.

Die entsprechenden gemessenen K_D -Werte betragen 195 bzw. 120. Eine Extrapolation der Adsorptionsisotherme läßt Maximalbeladungen von 24 mg/g bzw. 15,6 mg/g Vycorglas erwarten. Damit hat man ausreichende Kapazitäten, um das Verfahren ökonomisch in technischem Maßstabe einsetzen zu können.

Die Desorptionsausbeute des adsorbierten Protaktiniums beläuft sich in einem Zyklus auf ca. 95 %. Für das zurückgewonnene ^{233}Pa wurden folgende, sehr zufriedenstellende Dekontaminationsfaktoren gemessen:

Th	=	$4,2 \cdot 10^3$
U	=	$1,0 \cdot 10^5$
Ce	=	$6,4 \cdot 10^4$
Ru	=	$2,1 \cdot 10^5$
Zr/Nb	=	$1,2 \cdot 10^1$
Zr	=	$4,0 \cdot 10^2$

Die gemessenen Durchbruchkurven ermöglichen die Berechnung der Auslegung von technischen Adsorptionskolonnen für einen weiten Bereich der Influent-Konzentration. Darüber hinaus beweisen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die Eignung der vorgeschlagenen Methode zur wirkungsvollen und selektiven Pa-Abtrennung aus Kernbrennstofflösungen. Sie liefern alle für die Auslegung einer technischen Prozeßanlage erforderlichen Informationen und Daten.

8. Literaturverzeichnis

- (1) Baumgärtner, F., Philipp, H. *Die Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Kernbrennstoffen; Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 12, Heft 4 Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1969*
- (2) Merz, E. *Aufarbeitung bestrahlter Brenn- und Brutstoffe aus Thoriumreaktoren; Atomwirtschaft/Atomtechnik, 13, (1968), 417*
- 3) Roth, B. F. *Stand der Entwicklungen auf dem Gebiet des äußeren HTGR-Brennstoffkreislaufs mit Th-U-Zyklus; Atom und Strom, Heft 2/3, (1971), 30.*
- (4) *Sonderheft THTR-300 MW-Prototypkraftwerk; Atomwirtschaft/Atomtechnik, 14, (1969), Nr.3*
- (5) Merz, E. *Die Wiederaufarbeitung von Uran-Thorium-Brennstoffen; Atomkernenergie, 15, (1970), 23*
- (6) Jauer, F. *Die Zusammensetzung bestrahlter AVR-Brennelemente; Brown-Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH, Mannheim, private Mitteilung (1970)*
- (7) Hennenberg, R.K., Vogel, R.C. *Reactor Handbook, 2nd Edition, Vol. 2, Reprocessing; New York, Interscience Publishers, 1961*
- (8) Gresky, A. T. *Proc. of International Conference on Peaceful Use of At. Energy, Geneva, 1955, Vol. 8*
- (9) Stevenson, C. E. *Reactor Fuel Process., 8, 82, (1965)*
- (10) Moore, J. G. Rainey, R. H. *Proceedings of Protactinium Chemistry; Symposium Gatlinburg, Tennessee (1963)*
- (11) Bagnall, K. W. *The Chemistry of Weigable Amounts of Polonium and Protactinium; Radiokhimia Acta, 5, (1966), 1*
- (12) Flechter, J. M., Hardy, C. J., Scargill, D. *Studies on Pa(V) in nitric acid solutions; J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 7, (1958)*
- (13) Moore, J. G. *The Effect of Nitric Acid, Thorium, Fluoride and Aluminium on Protactinium-Adsorption by unfired Vycorglass; ORNL-3599 (1964)*
- (14) Davydov, A. V., Marov, I. N., Palei, P. N. *Adsorption du Pa(V) sur le silicagel en solutions acides; Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique, Orsay, 1965*
- (15) Davydov, A. V., Myasoldov, B. F., Novikov, Yu. P., Palei, P. N., Pal'shin, E. S. *Konzentration und Reinigung von Pa-231 und Pa-233; Akad. nauk SSR. Trudy komissii po analiticheskoi Khimii, Vol. XV, (1965)*

- (16) Il'menkova, L. I.,
Sheidina, L. D.,
Starik, I. J. *State of Protactinium in aqueous solutions;*
VI. Adsorption Properties of Protactinium,
Radiokhimiya, Vol. 4, Nr. 1, (1962)
- (17) Moore, J. G.,
Rainey, R. H. *Separation of Protactinium from Thorium in Nitric Acid Solutions by Solvent Extraction with Tributyl Phosphat or by Adsorption on pulverized unfired Vycorglass or Silicagel;*
ORNL-TM-543 (1963)
- (18) Goode, J. H.,
Moore, J. G.,
Rainey, R. H.,
Flanary, J. R. *Initial Hot-Cells Experiments;*
ORNL-3773 (1965)
- (19) Goode, J. H.,
Moore, J. G. *Final Hot-Cells Experiments;*
ORNL-3950 (1967)
- (20) Davydov, A. V.,
Palei, P.N. *Konzentration an Silikagel von Pa-233 aus neutronenbestrahltem Thorium; Akad. nauk SSSR. Trudy Komissii po analiticheskoi Khimii, Vol. XV (1965)*
- (21) Il'menkova, L. I.,
Sheidina, L. D.,
Starik, I. J. *Adsorption of Protactinium on Glass;*
Radiokhimiya 2, (1959), 168
- (22) Davydov, A. V.,
Pal'shin, E. S. *Oxalate Complexes of Pa(V);*
Atomnaya Energiya, Vol. 22, (1967) Nr. 5
- (23) Riedel, H. J.,
Wenzel, U. *Bestimmung von Transuranen in bestrahlten thoriumhaltigen Brennelementen;*
VI. Int. Symposium für Mikrochemie, 7.-11.9.1970, Graz, Österreich, Tagungsbereich (1970), 271
- (24) Brodda, B. G.,
Kirchner, H.,
Litzow, W.,
Riedel, H. J. *Aufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe;*
Tätigkeitsbericht für das 1. Halbjahr 1969
Interner KFA-Bericht,
August 1969
- (25) Buchanan,
Flynn,
Glendenin,
Steinberg *Cer-Abtrennung von anderen Spaltprodukten;*
NAS-NS-3020
- (26) Rickard, R. R.,
Wyatt, E. I. *Radiochemische Bestimmung von Spalt-Ruthenium in wässrigen Lösungen auf fällungsanalytischem Wege ohne Destillation;*
Anal. Chem., 31, 50, (1959)
- (27) Kaiser, G.,
Merz, E. *Aufarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente;*
Tätigkeitsbereich für das 2. Halbjahr 1967,
Interner KFA-Bericht, Februar 1968

- (28) Moore, J. G. *Chemistry of Protactinium: ORNL-3945 (1966)*
- (29) Reese, S. L.,
Rodger, W. A. *The Removal of Iodine from Reprocessing-Plant Effluents; Reactor- and Fuel-Processing Technologie, Vol. 12, Nr. 2, (1969)*
- (30) Perry, J. H. *Chemical Engineers Handbook, New York (usw.), McGraw Hill (1963)*
- (31) Vermeulen, T. *Separation by Adsorption Methods Advances in Chemical Engineering, Vol. II, (1958), S. 182-2*
- (32) Thomas, H. C. *Heterogenous Ion-Exchange in a Flowing System; J. Amer. Chem. Soc., 66, 1664, (1944)*
- (33) Hiester, N. K.,
Vermeulen, T. *Saturation Performance of Ion-Exchange and Adsorption Columns; Chem. Engineering Progress, Vol. 48, (1952)*
- (34) Hiester, N. k.,
Vermeulen, T. *Document 3665; American Documentation Institute, 1719 N. Street, N. W., Washington, D. C.*
- (35) Hiester, N. K.,
Opler, A. *Tables for Predicting the Performance of Fixed bed Ion-exchange and similar Mass-transfer Processes; Stanford Research Institute, Standford, California, (1954)*
- (36) Hiester, N. K.,
Nelson, R. L.,
Radding, S. B.,
Vermeulen, T. *Interpretation and Correlation of Ion-Exchange Column Performance under non-linear Equilibria; A. I. Ch. E. Journal, Vol. 2, Nr. 3, 404 (1956)*