

KFK-377

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

August/September 1965

KFK 377

Institut für Heiße Chemie

Zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen durch Flüssig-Flüssig-  
Extraktion mit quartären Ammoniumnitrat

On the Reprocessing of Nuclear Fuels by Liquid-Liquid Extraction  
with Quaternary Ammonium Nitrates

G. Koch

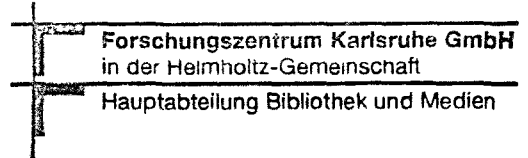
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Hauptabteilung Bibliothek und Medien



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE





## Zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit quartären Ammoniumnitraten\*

### On the reprocessing of nuclear fuels by liquid-liquid extraction with quaternary ammonium nitrates

Von G. Koch Aus dem Institut für Heiße Chemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe

#### 1. Einleitung

Zur wirtschaftlichen Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe dienen heute nahezu ausschließlich Prozesse vom PUREX-Typ. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel hat sich technisch außerordentlich gut bewährt; einige der Gründe sind nachstehend aufgeführt:

1. Gute Dekontamination der Brenn- und Brutstoffe von Spaltprodukten.
2. Gute Trennung der Brenn- und Brutstoffe voneinander.
3. Geringe Verluste an Brenn- und Brutstoffen.
4. Hohe Flexibilität, d. h. Anpassungsfähigkeit an Spezialprobleme.
5. Kontinuierlicher Betrieb.
6. Relativ geringer Chemikalieneinsatz.
7. Relativ kleine Abfallmengen.
8. Hohe chemische Stabilität des Extraktionsmittels.

Berücksichtigt man ferner das auf diesem Gebiet mittlerweile gesammelte Know-How, so ist es sicher nicht übertrieben, wenn man den PUREX-Prozeß als das gegenwärtig ideale Wiederaufbereitungsverfahren schlechthin bezeichnet.

Leider hat jedoch auch dieser Prozeß gewisse Nachteile. Vielleicht der schwerwiegendste ist die relativ hohe Strahlenanfälligkeit des Extraktionsmittels. Tributylphosphat er-

leidet neben der normalen Hydrolyse, die sehr langsam verläuft, eine strahleninduzierte Hydrolyse, die vor allem Dibutylphosphat ergibt [1]. Der schädliche Einfluß dieser Substanz auf den Extraktionsprozeß ist bekannt [2], er äußert sich vor allem in Plutoniumverlusten sowie in einer Verschlechterung der Dekontaminationsfaktoren. Bei den bisher üblichen Brennstoffen mit Abbränden von einigen tausend MWd/t bleibt die Strahlenbelastung des Extraktionsmittels allerdings in der Größenordnung 0,1 Wh/l und damit weit unterhalb der bedenklichen Dosis. Die Dibutylphosphat-Konzentration läßt sich in diesen Fällen z. B. leicht durch eine alkalische Wäsche nach einem oder mehreren Extraktionszyklen kontrollieren.

Anders können die Verhältnisse werden, wenn man zu hohen Abbränden in der Größenordnung von 100 000 MWd/t übergeht, wie man sie in schnellen Brutreaktoren zu erzielen hofft. Die Strahlenbelastung des Lösungsmittels unter realistischen Bedingungen (100 d Kühlzeit, Spalt- und Brutstoffe in etwa 1 molarer Lösung, Kontaktzeit 5... 10 min) erreicht dann die Größenordnung 1 Wh/l [3], und damit nähert man sich voraussichtlich der Grenze der Strahlenbelastbarkeit, die man dem PUREX-Prozeß in seiner konventionellen Form zumuten kann. Im Rahmen des Karlsruher Projektes »Schneller Brüter« sucht man daher einerseits nach Möglichkeiten, den PUREX-Prozeß diesen Bedingungen anzupassen (z. B. durch Verwendung von Schnellextraktoren zur Verkürzung der Kontaktzeit); andererseits befaßt man sich mit der Frage, ob Verfahren gefunden werden können, die den PUREX-Prozeß zu ersetzen oder zu ergänzen vermögen. Über Untersuchungen auf dem zuletzt genannten Sektor wird anschließend berichtet.

\* Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m. b. H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

## 2. Wahl des Prozesses

### 2.1 Prozeßtyp

Ein Wiederaufarbeitungsprozeß, der mit dem PUREX-Prozeß erfolgreich konkurrieren will, muß die oben skizzierten Vorteile dieses Verfahrens besitzen, ohne seine Nachteile aufzuweisen. Wenn man diese Forderung akzeptiert, ist man in der Wahl möglicher Prozeßtypen bereits sehr stark eingeschränkt: Angesichts des derzeitigen Standes der Technik dürften zumindest für die nahe Zukunft praktisch nur Extraktionsverfahren in Frage kommen. Auf dem Gebiet der Hochtemperaturverfahren sind zwar im Laboratorium und speziell im Falle des Fluorierungsprozesses auch in Pilot-Versuchen erhebliche Fortschritte erzielt worden, doch steht ihre praktische Bewährung noch aus. Zudem sind die bisher vorgeschlagenen Verfahren zumindest im Hinblick auf Flexibilität und kontinuierlichen Betrieb den Extraktionsverfahren unterlegen. Ähnliches gilt auch für Ionenaustauschprozesse. Überdies ist zu erwarten, daß das am PUREX-Prozeß gewonnene Know-How zu einem erheblichen Teil auch auf andere Extraktionsprozesse übertragbar sein wird. Auf Grund dieser Überlegungen schien uns ein Extraktionsverfahren besonders erfolgversprechend.

### 2.2 Wahl des Extraktionsmittels

Langkettige Amine verhalten sich wie flüssige Anionenaustauscher und extrahieren daher Metalle, welche anionische Komplexe bilden [4]. Im Hinblick auf die Strahlenbeständigkeit sind Amine, und zwar besonders geradkettige Amine, dem Tributylphosphat offenbar überlegen [5–9].

Für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit Aminen eignen sich Nitrat-Systeme besonders gut. Dies liegt vor allem daran, daß das Verhalten der Spaltprodukte bei Extraktion aus Nitrat-Medium günstig ist, während bei Extraktion aus Sulfat- oder Chlorid-Medium gewisse Spaltprodukte (Zirkon, Niob, Ruthen) mitextrahiert werden [4a, 4b, 6]. Gegen Chlorid-Systeme spricht überdies, daß das Chlor in das nach Fällung und Kalzinierung erhaltene oxydische Endprodukt mitgeschleppt wird und im Betrieb zu der gefürchteten »inneren Halogen-Korrosion« der Brennelemente [10] führen kann. Schließlich würde auch das Korrosionsverhalten wäßriger Chloridlösungen erhebliche Probleme mit sich bringen.

Sechswertiges Uran wird jedoch aus salpetersaurem Medium nur schlecht (primäre und sekundäre Amine) bis mäßig gut (tertiäre Amine) extrahiert [4a, 6], während vierwertiges Plutonium zumindest durch tertiäre Amine ausgezeichnet extrahiert wird [4a, 5, 11–18]. Aus diesem Grunde wurden Amin-Wiederaufarbeitungsprozesse bisher vor allem zur Reinigung von Plutonium allein in Aussicht genommen. So hat Wilson [14] ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem man nur das Plutonium durch Extraktion mit einem tertiären Amin wiedergewinnt, während das abgereicherte (und damit als praktisch wertlos angesehene) Uran in den Abfall geht. Sheppard [19] beschrieb die Anwendung von tertiären Aminen für die Plutonium-Rückgewinnung aus PUREX-Abfall-Lösungen. Besondere Beachtung haben tertiäre Amine für die Plutonium-Endreinigung gefunden [8, 20–22].

Zur Wiedergewinnung von Uran aus abgebrannten Kernbrennstoffen durch Amin-Extraktion ist bisher nur der EUREX-Prozeß [6, 7] bekanntgeworden, bei dem das Uran durch ein tertiäres Amin aus wäßriger Aluminiumnitratlösung extrahiert wird. Die Anwendung von Aluminiumnitrat (oder anderen Metallnitraten) als Aussalzmittel ist jedoch wegen des Chemikalieneinsatzes und besonders wegen der großen

Salzmengen im radioaktiven Abfall nachteilig. Tatsächlich ist der EUREX-Prozeß speziell für die Aufarbeitung von MTR-Brennstoffen konzipiert worden, welche 94 bis 97% Aluminium enthalten und daher bei der Auflösung in Salpetersäure automatisch hohe Konzentrationen an Aluminiumnitrat ergeben.

Auf Grund der vorstehenden Überlegungen scheint es, daß ein Wiederaufbereitungsverfahren mit den Eigenschaften des PUREX-Prozesses (Wiedergewinnung von Plutonium und Uran) auf der Basis von primären bis tertiären Aminen nur schwierig realisierbar ist. Zwar ist es gegenwärtig eine offene Frage, ob die Wiedergewinnung von abgereichertem Uran aus Kernreaktoren wirtschaftlich sinnvoll ist. Zumindest auf längere Sicht dürfte die Antwort jedoch eindeutig zugunsten der Uran-Wiedergewinnung ausfallen, sofern man an eine langfristige Energieversorgung durch Brutreaktoren denkt. Wir haben uns daher der Extraktion mit langkettigen quartären Ammoniumnitrat zugewandt, nachdem sich gezeigt hatte, daß diese Verbindungen Uran (VI) genügend gut zu extrahieren vermögen [23].

Für die Auswahl der quartären Ammoniumverbindung waren vor allem zwei Gesichtspunkte maßgeblich:

1. Sie sollte in technischen Mengen verfügbar und möglichst billig sein,
2. sie sollte eine möglichst einfache Struktur besitzen.

Die zweite Forderung ergab sich aus der Arbeitshypothese, daß eine strahleninduzierte Spaltung des Kohlenstoffgerüsts des Ammonium-Ions dessen Extraktionscharakteristik voraussichtlich um so weniger ändern dürfte, je ähnlicher das Kohlenstoffgerüst nach Eintritt des Strahlenschadens dem ursprünglichen Kohlenstoffgerüst ist. Die Ähnlichkeit der Kohlenstoffgerüste vor und nach der strahleninduzierten Spaltung einer C-C-Bindung dürfte bei einer einfachen Struktur des organischen Restes relativ groß sein.

Die obigen Forderungen werden von Aliquat-336® (Tricaprylmethylammoniumchlorid) gut erfüllt, einem technischen Produkt der General Mills, Kankakee, Ill., USA. Es besitzt die Formel  $R_3(CH_2)_8NCl$ , wobei R hauptsächlich  $n-C_8H_{17}$ , und  $n-C_{10}H_{21}$  bedeutet und die Zahl der  $C_8$ -Ketten überwiegt. Das mittlere Molekulargewicht beträgt 442, die Dichte  $0,884 \text{ g/cm}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ ), der Gehalt an aktiver Substanz mindestens 88%. Das quartäre Ammoniumchlorid löst sich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln und kann durch Austausch mit wäßriger Nitratlösung (z. B.  $\text{NaNO}_3$ ) leicht in das Nitrat übergeführt werden.

Als Verdünnungsmittel für Amine eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe besser als aliphatische [5, 24]. Wir haben daher besonders Solvesso-100®, ein technisches Produkt der Esso AG, benützt. Dieses besteht zur Hauptsache aus  $C_3$ -Benzolen, insbesondere den Trimethylbenzol-Isomeren. Der Aromatengehalt beträgt etwa 96%, die Dichte  $0,875$  ( $15^\circ\text{C}$ ), der Siedebereich  $161$  bis  $178^\circ\text{C}$ , der Flammpunkt  $46^\circ\text{C}$ .

## 3. Extraktionsverhalten von Spalt- und Brutstoffen und von Spaltprodukten

### 3.1 Extraktion von Uran, Plutonium und Thorium

#### Uran

Sechswertiges Uran wird durch Tricaprylmethylammoniumnitrat aus wäßriger Salpetersäure gut extrahiert [23]. Der Verteilungskoeffizient besitzt bei 6- bis 7molarer  $\text{HNO}_3$  ein Maximum (Fig. 1), ist jedoch auch bei 2M  $\text{HNO}_3$  für praktische Zwecke noch genügend groß. Bei sehr kleinen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen sinkt der Verteilungskoeffizient erheblich unter den Wert 1, was für die Rückextraktion des Urans von Bedeutung ist.

Aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des quartären Ammoniumnitrats (Fig. 2) und der Salpetersäureaktivität, aus der maximalen Beladbarkeit der organischen Phase, aus spektroskopischen Untersuchungen

gen sowie durch Isolierung des extrahierten Komplexes wurde geschlossen, daß Uran(VI) als Trinitratdioxouranat (VI)-Anion  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  extrahiert wird [23]. Fig. 3 zeigt eine Gleichgewichtskurve für die Uranextraktion aus 2 M Salpetersäure.

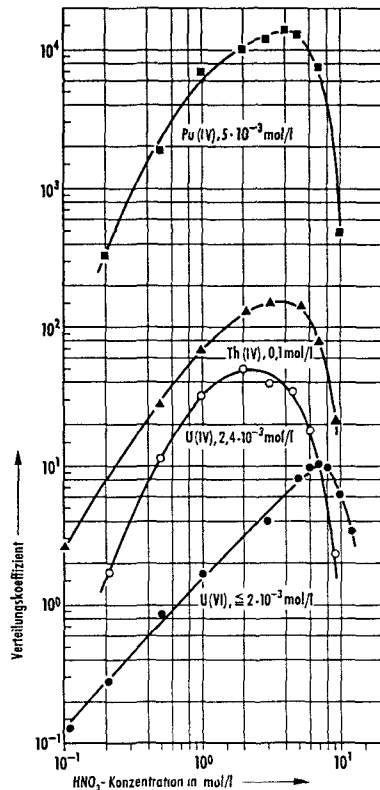


Fig. 1: Verteilungskoeffizienten für vier- und sechswertige Actinide bei Extraktion mit 30 Volumprozent (0,5 molarem) und 1 Volumprozent (0,017 molarem) Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100

Metall	wäbr. Anfangskonzentration mol/l	$\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{NNO}_3$ -Konzentration Volumprozent
U (VI)	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	30
U (IV)	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1
Th (IV)	0,1	30
Pu (IV)	$5 \cdot 10^{-3}$	30

Fig. 1: Distribution coefficients for extraction of quadrivalent and hexavalent actinides by 30 volumic percent (0,5 M) and 1 volumic percent (0,017 M) tricaprylmethylammoniumnitrate/Solvesso-100

Metal	initial aq. concentration mol/l	concentration of $\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{NNO}_3$ volumic percent
U (VI)	$\leq 2 \times 10^{-3}$	30
U (IV)	$2,4 \times 10^{-3}$	1
Th (IV)	0,1	30
Pu (IV)	$5 \times 10^{-3}$	30

Vierwertiges Uran wird (ebenso wie andere vierwertige Actinide) durch Tricaprylmethylammoniumnitrat außerordentlich gut extrahiert [25]. Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration ist in Fig. 1 dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die dort gezeigte Uran(IV)-Kurve, im Gegensatz zu den anderen Kurven, für Extraktion mit sehr verdünnter quartärer Ammoniumnitratlösung (1 Volumprozent, d.h. etwa 0,017 molar) gilt; wegen der Größe des Uran(IV)-Verteilungskoeffizienten mußten wir unsere Messungen auf verdünnte Extraktionsmittel-Lösungen beschränken, um mit dem gewählten polaro-

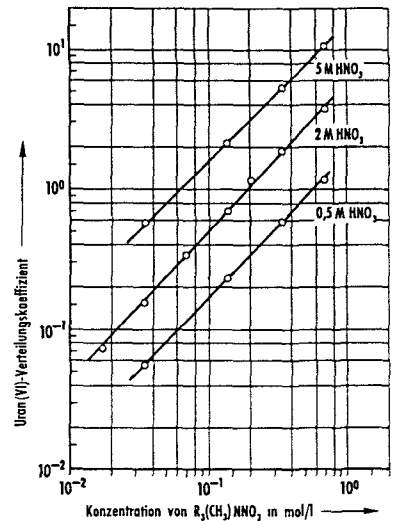


Fig. 2: Abhängigkeit des Uran (VI)-Verteilungskoeffizienten von der  $\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{NNO}_3$ -Konzentration. Nach [23]

Fig. 2: Dependence of the uranium (VI) distribution coefficient on the quaternary ammonium nitrate concentration. After [23]

graphischen Analysenverfahren noch zuverlässige Werte zu erhalten. Das Extraktionsverhalten des vierwertigen Urans ist vor allem deshalb interessant, weil Uran(IV) ein wirksames Reduktionsmittel für Plutonium(IV) ist und daher eventuell für die Rückextraktion des Plutoniums verwendet werden kann.

Durch spektroskopische Untersuchungen und durch Isolierung des extrahierten Komplexes wurde gezeigt, daß vierwertiges Uran als Hexanitratouranat (IV)-Anion  $[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  extrahiert wird [25].

#### Plutonium

Die Extraktion des vierwertigen Plutoniums durch Tricaprylmethylammoniumnitrat wurde von Horner und Colemann [5], Weaver und Horner [13] sowie von uns [26] untersucht. Über Extraktionen mit anderen quartären Ammoniumnitrat wurde zusammenfassend berichtet [27]. Die Abhängigkeit des Pu(IV)-Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration ist in Fig. 1 wiedergegeben. Wie man sieht, wird vierwertiges Plutonium bei allen praktisch in Betracht kommenden Salpetersäurekonzentrationen extrem gut extrahiert.

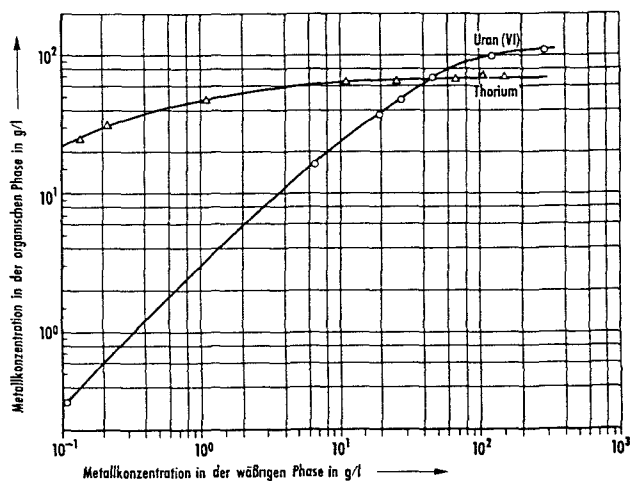


Fig. 3: Gleichgewichtsdigramme für die Extraktion von Uran(VI) und Thorium aus 2 molarem  $\text{HNO}_3$ . Uran(VI): Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100, 30 Volumprozent. Thorium: Tricaprylmethylammoniumnitrat (34,3 Volumprozent), Adipodinitril (14,3 Volumprozent)-Solvesso-100

Fig. 3: Equilibrium diagram for extraction of uranium(VI) and thorium(IV) from 2 M  $\text{HNO}_3$ . U(VI), 30% tricaprylmethylammoniumnitrate/Solvesso-100. Th(IV), 34,3% tricaprylmethylammoniumnitrate/14,3% adipodinitril/Solvesso-100

Aus spektroskopischen Untersuchungen und aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des quartären Ammoniumnitrats wurde geschlossen, daß Plutonium(IV) (ebenso wie andere vierwertige Actinide und ebenso wie bei Extraktion mit tertiären Aminen) als Hexanitrat-Komplex  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  extrahiert wird [26].

### Thorium

Thorium(IV) wird durch Tricaprylmethylammoniumnitrat aus wäßriger Salpetersäure ebenfalls ausgezeichnet extrahiert [28, 29]. Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration bei Extraktion mit 0,5 M Tricaprylmethylammoniumnitrat (30 Volumprozent) ist in Fig. 1 dargestellt [29]. Fig. 3 zeigt eine Gleichgewichtskurve für die Thorium-Extraktion mit einer adipodinitrilmodifizierten Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100-Lösung [29].

Thorium wird ebenfalls als Hexanitrat-Komplex  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  extrahiert. Dies geht aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration an quartärem Ammoniumnitrat [28] und aus der maximalen Beladbarkeit der organischen Phase [28, 29] hervor und wird durch die Isolierung der extrahierten Verbindung  $[\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{N}]_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$  bestätigt [29].

### Dreiphasenbildung

Ein für die Praxis der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallen ebenso lästiges wie häufig anzutreffendes Problem ist die sogenannte Dreiphasenbildung. Man versteht darunter die Erscheinung, daß bei Überschreiten einer gewissen Metallkonzentration in der organischen Phase eine Trennung in zwei organische Phasen eintritt, eine schwere, an Metall reiche Phase und eine leichte, an Metall arme Phase. Insgesamt liegen dann also drei flüssige Phasen (zwei organische und eine wäßrige) im Gleichgewicht miteinander vor. Es ist leicht einzusehen, daß ein solcher Zustand in Extraktionsanlagen (Kolonnen, Mixer-Settler o. ä.) unter allen Umständen vermieden werden muß.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Dreiphasenbildung, die man u. a. sowohl bei TBP- als auch bei Amin-Extraktionen beobachtet hat, wurden von *Talat-Erben* [30] diskutiert. Praktische Angaben über die Bildung und Eigenschaften von dritten Phasen bei der Auflösung von Metallnitraten in Trioctylamin-Lösungen stammen von *Verstegen* [31].

Bei der Extraktion mit Tricaprylmethylammoniumnitrat können ebenfalls dritte Phasen entstehen. Man kann die Bildung von zwei organischen Phasen einfach als beschränkte Mischbarkeit zwischen extrahierter Metallverbindung und organischem Verdünnungsmittel ansehen und das System, zumindest bei Sättigung mit Metall, wie ein gewöhnliches Zweikomponentensystem mit Mischungslücke behandeln. Die Größe der Mischungslücke hängt dann bei vorgegebener Metallverbindung von der Art des Verdünnungsmittels und von der Temperatur ab. Ein organisches Verdünnungsmittel ist also um so besser geeignet, je enger die Mischungslücke ist. Im Falle des sechswertigen Urans zeigte sich, daß Solvesso-100 in dieser Beziehung anderen aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Diäthylbenzol, überlegen ist [23].

Die Bildung dritter Phasen läßt sich mit Sicherheit vermeiden, wenn man die Konzentration an Extraktionsmittel so hoch wählt, daß man sich bei der gewählten Extraktionstemperatur auch bei Sättigung der organischen Phase mit Metall jenseits der Mischungslücke befindet. Dies ist z. B. beim

sechswertigen Uran leicht möglich, denn bei 25°C tritt mit 30 Volumprozent (0,5 molarem) Tricaprylmethylammoniumnitrat in Solvesso-100 selbst bei Uransättigung keine dritte Phase auf. (Benzol oder Diäthylbenzol ergeben bei dieser Konzentration aber bereits dritte Phasen.) Bei den vierwertigen Actiniden ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ) hingegen ist die Mischungslücke offenbar breiter. Hier traten selbst mit 0,68 molaren Lösungen (40 Volumprozent) von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Solvesso-100 noch dritte Phasen auf. Da die dritten (schweren) Phasen überdies eine sehr hohe Zähigkeit aufweisen, ist es in diesen Fällen für praktische Zwecke nicht möglich, durch weitere Erhöhung der Extraktionsmittelkonzentration das Problem zu umgehen.

Zur Vermeidung einer Dreiphasenbildung bei vierwertigen Actiniden muß man daher entweder die Metallbeladung der organischen Phase so weit begrenzen, daß eine Dreiphasenbildung nicht mehr eintritt, oder man muß die organische Phase durch Löslichkeitserhöhende Zusätze modifizieren. Als Modifikatoren sind schon seit längerer Zeit langkettige Alkohole bekannt. Im Falle des Thoriums trat jedoch z. B. mit einer Lösung, die 30 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat, 15 Volumprozent n-Dodecanol und 55 Volumprozent Solvesso-100 enthielt, bei hoher Thoriumbeladung immer noch eine Dreiphasenbildung ein. Als recht wirksame Modifikatoren erwiesen sich Nitrile, speziell Adipodinitril. So ergab eine Lösung von 34,3 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat, 14,3 Volumprozent Adipodinitril und 51,4 Volumprozent Solvesso-100 bei 25°C selbst bei maximaler Beladung der organischen Phase mit Thorium keine Dreiphasenbildung [29].

### 3.2 Rückextraktion von Spalt- und Brutstoffen

#### Uran

Die Rückextraktion (»Strippen«) des Urans bietet keine sonderlichen Probleme. Wie man aus Fig. 1 erkennt, ist der Verteilungskoeffizient für Uran(VI) bei kleinen Salpetersäurekonzentrationen erheblich kleiner als 1. Für praktische Zwecke dürfte sich eine wäßrige 0,01- bis 0,1 molare Salpetersäure zur Rückextraktion besonders eignen.

#### Plutonium

Wie man gleichfalls aus Fig. 1 erkennt, sind die Verteilungskoeffizienten für Plutonium(IV) auch bei kleinen Salpetersäurekonzentrationen hoch. Eine zu weite Herabsetzung der Salpetersäurekonzentration verbietet sich überdies wegen der leicht eintretenden und schwer wieder rückgängig zu machenden Hydrolyse des vierwertigen Plutoniums, die zu polymeren Spezies führt [32]. Für die Rückextraktion des Plutoniums bieten sich in erster Linie die Reduktion zu Plutonium(III) oder die Spaltung des extrahierten Komplexes mittels konkurrierender Fremdionen an.

Dreiwertiges Plutonium wird aus wäßriger Salpetersäure durch Amine und quartäre Ammoniumnitrate nur wenig extrahiert [5, 11—13] und stellt daher eine zur Rückextraktion geeignete Form dar. Die Rückextraktion des Plutoniums läßt sich z. B. mit Eisen(II)-sulfamat oder mit Uran(IV)-nitrat als Reduktionsmittel für Plutonium(IV) durchführen.

Die Rückextraktion des vierwertigen Plutoniums mit konkurrierenden Anionen (Schwefelsäure, Essigsäure) ist an tertiären Aminen mehrfach untersucht worden [8, 20, 33]. Vorläufige Versuche mit Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100 ergaben, daß sich z. B. Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure zur Rückextraktion des Plutoniums eignen.

Unsere bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Rückextraktion mit sehr schwach salpetersauren Uran(IV)-nitrat-Lösungen für manche Zwecke vorteilhaft ist. Allerdings hat die Verwendung dieser Methode eine Verunreinigung des Plutoniums mit Uran zur Folge, sofern man nicht mehr oder weniger aufwendige Nachreinigungsschritte anschließt. Die Rückextraktion mit Uran(IV) läßt sich daher sicher nicht für alle Zwecke verwenden. Es ist jedoch denkbar, die Methode für solches Plutonium anzuwenden, welches erneut in Reaktoren mit gemischten Uran-Plutonium-Brennstoffen (z. B.  $UO_2/PuO_2$ ) eingesetzt werden soll.

Eine spezielle Variante ist die bei Eurochemic ausgearbeitete Methode der direkten Fällung des Plutoniums als Oxalat aus organischen Lösungen tertiärer Amine [21, 22]. Wir beabsichtigen, die Anwendbarkeit dieses eleganten Verfahrens auf quartäre Ammoniumnitrate zu untersuchen.

### Thorium

Thorium läßt sich bei sehr kleinen Salpetersäurekonzentrationen rückextrahieren (Fig. 1). Wir haben außerdem die Rückextraktion mit konkurrierenden Anionen untersucht; in Tab. 1 und 2 sind einige Ergebnisse wiedergegeben.

Tab. 1: Extraktion von 0,2 molarem Thoriumnitrat mit 30 Volumprozent Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100 aus wäßriger Schwefel- und Essigsäure

Säure	Konzentration mol/l	Verteilungskoeffizient zwischen org u. wäßr Phase	Stripkoeffizient (reziproker Verteilungskoeffizient)
$H_2SO_4$	0,05	1,6	0,63
	0,1	1,1	0,9
	0,25	0,54	1,9
	0,45	0,23	4,3
$CH_3COOH$	0,1	1,5	0,66
	0,2	1,45	0,69
	0,5	1,24	0,81
	0,9	1,01	0,99

Tab. 2: Mehrfache Rückextraktion von Thorium mit Essigsäure aus salpetersäurehaltigem Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100 (30 Volumprozent)

Organische Phase		wäßrige Strip-lösung	Stripkoeffizient nach		
$Th(NO_3)_4$ Konzentration mol/l	$HNO_3$ Konzentration mol/l	$CH_3COOH$ -Konzentration mol/l	1. Rück-extraktion	2. Rück-extraktion	3. Rück-extraktion
$9,7 \cdot 10^{-2}$	0,8	0,5	0,05	0,75	3,6
$9,4 \cdot 10^{-2}$	1,1	1,0	0,04	1,0	8,7

### 3.3 Extraktionsverhalten einiger Spaltprodukte

Die Spaltproduktaktivität in hochabgebrannten Brutreaktorbrennstoffen wird nach 100 Tagen Kühlzeit nur durch einige wenige Elemente bzw. Nuklide bestimmt, ganz ähnlich wie dies auch bei niedrig abgebrannten thermischen Brennstoffen nach dieser Kühlzeit der Fall ist. Zahlenwerte über die Menge und Aktivität der in Brutreaktorbrennstoffen unter diesen Bedingungen vorhandenen Spaltprodukte findet man

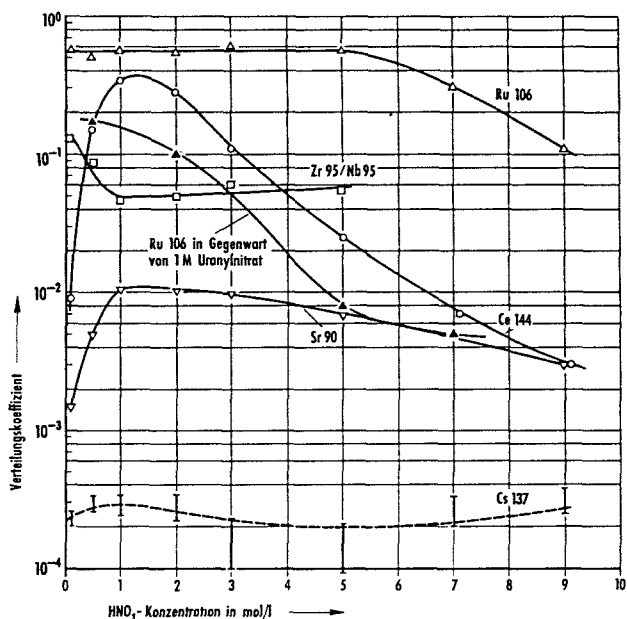


Fig. 4: Extraktion einiger Spaltprodukte (Tracerkonzentrationen) durch 40 Volumprozent (0,68 molares) Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso-100. Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration. Im Falle des Ruthens betrug das Alter der Lösungen etwa 17 h, die Extraktionsdauer 45 min

Fig. 4: Extraction of some fission products by 40 volumic percent (0,68 M) tricaprylmethylammoniumnitrate/Solvesso-100, dependence from nitric acid concentration. In case of ruthenium the age of solutions was about 17 h, the extraction time being 45 min

z. B. in [34]. Die Aktivität wird in erster Linie durch Ru 103 und 106, Zr 95, Nb 95, seltene Erden (vor allem Ce 144 und 141, Y 91 und 90 und Pm 147), Sr 89 und 90, Te 125m, 127m und 129m und Cs 137 bestimmt. Das Extraktionsverhalten einiger dieser Nuklide gegenüber Tricaprylmethylammoniumnitrat ist auf Grund vorläufiger Versuche in Fig. 4 dargestellt.

Wie man aus dieser Abbildung erkennt, sind die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Spaltprodukte gewöhnlich genügend klein, um bei mehrstufiger Verteilung eine gute Trennung von den Spalt- und Brutstoffen zu gewährleisten. Lediglich das Ruthen zeigt bei kleinen bis mittleren  $HNO_3$ -Konzentrationen unangenehm hohe Werte, vor allem wenn man bedenkt, daß bei einem mehrstufigen Extraktionsprozeß nach der 1. Stufe wahrscheinlich keine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Ruthen-nitrosyl-nitrat-Komplexen [35] mehr erfolgen wird, so daß in den Scrub-Stufen die besser extrahierbaren Komplexe vorherrschen werden. Da der Ruthen-Verteilungskoeffizient bei hohen Salpetersäurekonzentrationen stark abnimmt, könnte sich bei einem praktischen Prozeß möglicherweise die Notwendigkeit ergeben, im Scrub-Teil bei hohen Salpetersäurekonzentrationen (6 bis 7 M) zu arbeiten. Die Verhältnisse werden allerdings auch durch hohe Beladung der organischen Phase erheblich verbessert, wie in Fig. 4 am Verhalten des Ruthens bei Gegenwart hoher Urankonzentrationen gezeigt ist. Dieser Effekt ist offenbar in erster Linie auf die Erniedrigung der Konzentration an freiem quartärem Ammoniumnitrat in der organischen Phase bei Beladung mit Uran zurückzuführen. Er tritt auch bei anderen Spaltprodukten auf. Schließlich kommt im Falle des Ruthens eine weitere Komplikation dadurch hinzu, daß der Verteilungskoeffizient vom Alter der Lösung und von der Extraktionsdauer abhängt, da die Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Ruthen-Komplexen langsam erfolgt [35].

#### 4. Ausblick

Zahlreiche Probleme bleiben noch offen; nur einige sollen genannt werden: Das Verhalten von Plutonium und Uran nebeneinander, wie es für tertiäre Amine untersucht wurde [16], ist noch unbekannt. Die chemische und die Strahlenbeständigkeit des Extraktionsmittels unter realistischen Bedingungen bedarf eingehender Untersuchungen. Besser bekannt ist das chemische und strahlenchemische Verhalten organischer Verdünnungsmittel [36–39], doch sind auch hier zusätzliche Studien, besonders im Hinblick auf die Kombination mit Amininen, wünschenswert. Das Extraktionsverhalten von weiteren Spaltprodukten, Actiniden (vor allem Neptunium, Americium) und von Korrosionsprodukten ist zu untersuchen, andere Extraktionsmittel-Verdünnungsmittel-Kombinationen sind zu prüfen, und so weiter.

Die bisherigen Untersuchungen liefern jedoch ein optimistisches Bild von den Möglichkeiten einer Wiederaufarbeitung durch Extraktion mit quartären Ammoniumnitraten. Auf Grund der oben mitgeteilten Ergebnisse lassen sich Verfahren zur Abtrennung der Spalt- und Brutstoffe von Spaltprodukten und voneinander konzipieren. Wenn sich die Strahlenbelastbarkeit als ausreichend erweist, erscheint ein Prozeß möglich, der ausschließlich auf einem quartären Ammoniumnitrat als Extraktionsmittel basiert. Andererseits bietet sich dann auch die Möglichkeit an, durch Vorschalten eines Extraktionszyklus mit einem quartären Ammoniumnitrat als Extraktionsmittel die Spaltproduktaktivität so weit zu erniedrigen, daß anschließende konventionelle Verfahren ungestört zu arbeiten vermögen. (Eingegangen am 15. 6. 1965)

#### Literatur

- [1] (a) Wilkinson, R. W., und T. F. Williams: *J. chem. Soc. (London)* **1961**, 4098. – (b) Burger, L. L. und E. D. McClanahan: *Ind. Engng. Chem.* **50**, 153 (1958). – (c) Wagner, R. M., E. M. Kinderman und L. H. Towle: *Ind. Engng. Chem.* **51**, 45 (1959)
- [2] (a) Morgan, W. W., W. G. Mathers und R. G. Hart: *Ind. Engng. Chem.* **51**, 817 (1959). – (b) Goode, J. H.: *Nucleonics* **15**, No. 2, 68 (1957). – (c) Cathers, G. I.: *Progress in Nuclear Energy, Ser. III, Vol. 1*. London: Pergamon Press 1956, p. 68
- [3] Ochsenfeld, W.: Privatmitteilung
- [4] Moore, F. L.: *Liquid-Liquid Extraction with High Molecular Weight Amines*. Bericht NAS-NS-3101 (1961). – (b) Coleman, C. F., K. B. Brown, J. G. Moore und D. J. Crouse: *Ind. Engng. Chem.* **50**, 1756 (1958). – (c) Coleman, C. F.: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 274 (1963). – (d) Keder, W. E. und A. S. Wilson: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 287 (1963). – (e) Burger, L. L., W. E. Keder und A. S. Wilson: *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*. Symposium ENEA-Eurochemic, Brüssel 1963, S. 83. – (f) Coleman, C. F.: *Atomic Energy Rev.* **2**, Nr. 2, 3 (1964)
- [5] Horner, D. E., und C. F. Coleman: ORNL-3051 (1961)
- [6] Zifferero, M.: *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*. Symposium, ENEA-Eurochemic, Brüssel 1963, S. 107
- [7] Baroncelli, F., G. Callery, A. Moccia, G. Scibona und M. Zifferero: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 298 (1963)
- [8] Chesné, A., G. Koehly u. A. Bathellier: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 557 (1963)
- [9] Ishihara, T., und T. Tsujino: *Nippon Genshiryoku Gakkaishi* **5**, 104 (1963)
- [10] Notley, M. J. F., und J. A. L. Robertson: *Nucleonics* **19**, No. 3, 77 (1961). – Notley, M. J. F., R. D. MacDonald, G. W. Parry und G. M. Allison: Bericht CRFD-1067 (1962)
- [11] Vaughan, V. C. A., und E. A. Mason: Bericht TID-12665 (1960)
- [12] Keder, W. E., J. C. Sheppard und A. S. Wilson: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 327 (1960)
- [13] Weaver, B., und D. E. Horner: *J. Chem. Engng. Data* **5**, 260 (1960)
- [14] Wilson, A. S.: *Proc. 2nd U.N. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy* **17**, 348 (1958)
- [15] Knoch, W.: *Z. Naturforsch.* **16 a**, 525 (1961)
- [16] Baroncelli, F., G. Scibona und M. Zifferero: *Radiochim. Acta* **1**, 75 (1963)
- [17] Baroncelli, F., G. Scibona und M. Zifferero: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 205 (1963)
- [18] Bertocci, U.: Bericht AERE-R-2933 (1959)
- [19] Sheppard, J. C.: Bericht HW-51958 (1957)
- [20] Coleman, C. F.: Bericht ORNL-CF-61-5-74 (1961)
- [21] Detilleux, E., G. Rolandi, A. Geoffroy und J. Van Geel: Bericht ETR-90 (1962)
- [22] Rolandi, G., J. Van Geel, A. Geoffroy und E. Detilleux: *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*. Symposium, ENEA-Eurochemic, Brüssel 1963, S. 241
- [23] Koch, G.: *Radiochim. Acta* **4**, 128 (1965)
- [24] Jenkins, I. L., und A. G. Wain: Bericht AERE-M-537 (1959)
- [25] Koch, G., und E. Schwind: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck
- [26] Koch, G., und H. P. Ahrens: *Veröffentlichung in Vorbereitung*
- [27] Lopez-Menchero, E., und L. Gehem: *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*, Symposium, ENEA-Eurochemic, Brüssel 1963, S. 147
- [28] Gerontopoulos, P., und L. Rigali: *Radiochim. Acta* **3**, 122 (1964)
- [29] Koch, G.: *Veröffentlichung in Vorbereitung*
- [30] Talat-Erben, M.: Bericht ETR-129 (1961)
- [31] Versteegen, J. M. P. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1589 (1964); **27**, 201 (1965)
- [32] Hindman, J. C., G. T. Seaborg und J. J. Katz: *The Actinide Elements*. New York, Toronto, London: McGraw Hill 1954, p. 317
- [33] Brown, K. B.: Bericht ORNL-CF-61-3-141 (1961)
- [34] Bähr, W.: *Chemie-Ing.-Technik*, im Druck
- [35] Scargill, D., C. E. Lyon, N. R. Large und J. M. Fletcher: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 161 (1965)
- [36] Orth, D. A., und T. W. Olcott: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 593 (1963)
- [37] Lane, E. S.: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 620 (1963)
- [38] Blake, C. A., Jr., W. Davis, Jr., und J. M. Schmitt: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 626 (1963)
- [39] Huggard, A. J., und B. F. Warner: *Nucl. Sci. Engng.* **17**, 638 (1963)