

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

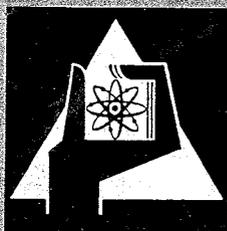
Oktober 1966

KFK 502

Institut für Heiße Chemie

Studien über die kerntechnische Anwendung der Kolonnenkristallisation
und Vergleich mit dem Zonenschmelzverfahren

R. v. Ammon



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1966

K F K 502

Institut für Heiße Chemie

Studien über die kerntechnische Anwendung
der Kolonnenkristallisation und Vergleich
mit dem Zonenschmelzverfahren.

von

R. v. Ammon

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE



Einleitung und Problemstellung

Die Entwicklung von Verfahren zur Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe auf Salzschnmelzenbasis wird wegen der verschiedenen Vorzüge gegenüber den wäßrigen Verfahren weiterhin vorangetrieben. In den letzten Jahren sind neben Extraktions- (Argonne) und elektrolytischen (Hanford) noch Verflüchtungsverfahren aus Salzschnmelzen (Oak Ridge) bekannt geworden. Auch nach neuen Methoden wird gesucht, besonders um den speziellen Problemen Rechnung zu tragen, die manche Reaktortypen mit sich bringen (z.B. Molten Salt Reactor Experiment in Oak Ridge). Im Zuge solcher Neuentwicklungen werden alle nur denkbaren chemischen Trennmethode auf ihre Verwendbarkeit hin untersucht. So nimmt es nicht Wunder, daß auch Kristallisationsverfahren Beachtung fanden, die die unterschiedliche Verteilung gelöster Stoffe zwischen Kristallisat und Schmelze ausnützen.

Die bekannteste Reinigungsmethode dieser Gattung ist das Zonenschmelzen. 1952 von Pfann entwickelt⁽¹⁾, hat es große Erfolge bei der Feinreinigung von Metallen und besonders von Halbleitern erungen. Es lag daher nahe, das Zonenschmelzen auch zur Reinigung der metallischen Kernbrennstoffe Uran⁽²⁻⁵⁾, Thorium^(6, 7) und Plutonium⁽⁸⁾ heranzuziehen. Der Erfolg war dabei unterschiedlich. Besondere Schwierigkeiten machte die hohe Reaktivität dieser Metalle gegenüber dem Tiegelmaterial und der Atmosphäre.

Obwohl in den letzten Jahren das Interesse an metallischen Kernbrennstoffen immer mehr zugunsten von nichtmetallischen zurückging, befaßten sich unseres Wissens in jüngster Zeit nur sehr wenige Arbeiten mit dem Zonenschmelzen von Verbindungen der Spaltelemente: M. Lenzi⁽⁹⁾ reinigte mit Erfolg Uranylнитrat-hexahydrat von geringen Verunreinigungen an Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na und Li. Amerikanische Autoren in Oak Ridge^(10, 11) untersuchten das Kristallisationsverhalten der Schmelze des Molten Salt Reactor (LiF-BeF₂-ZrF₄-UF₄, 66-28-5-1 Mol-%) beim Zonenschmelzen, wobei sie keine sehr gute Abtrennung der Spaltprodukte der Lanthanidengruppe erzielten.

Dem Zonenschmelzen haftet leider als ein großer Nachteil der erforderliche Zeitaufwand an. Dieser wird einmal dadurch verursacht, daß eine gewisse Geschwindigkeit der Zonenbewegung, die sich in der Größenordnung von 1 cm/h bewegt, nicht überschritten werden darf. Die effektiven Trennfaktoren würden zu gering werden, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht mehr klein ist gegen die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze. Zum anderen ist der Durchsatz beschränkt, weil die Chargen nicht beliebig vergrößert werden können. Besonders bei schlecht wärmeleitenden Materialien, wie es nichtmetallische Stoffe sind, läßt sich in großen Barren keine scharf begrenzte Schmelzzone mehr aufrechterhalten. Die von französischen Autoren⁽¹²⁾ erreichten Barrengrößen von 1 kg für organische Substanzen dürften wohl eine obere Grenze darstellen. Eine kontinuierliche Ausführung des Zonenschmelzens ist zwar möglich und auch mehrfach versucht worden^(z.B. 13), experimentell aber nicht leicht zu verwirklichen.

Aufgrund dieser allgemeinen Erfahrungen beim Zonenschmelzen hat man versucht, andere Kristallisationsverfahren zu entwickeln, die einen schnelleren Stofftransport ermöglichen, d.h. nach dem Gegenstromprinzip arbeiten, also ein Analogon zur Rektifikation darstellen. Eine solche Methode ist das vor einigen Jahren von H. Schildknecht entwickelte Kolonnenkristallisieren^(14, 15). Mit dieser Methode wurden von Schildknecht und Mitarbeitern beachtliche Erfolge bei der Trennung organischer Substanzgemische erzielt⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

Wir haben nun versucht, die Kolonnenkristallisation auch auf anorganische Salzschnmelzen anzuwenden und damit auf Systeme, die für die Handhabung von Spaltstoffen und Spaltprodukten in Frage kommen. Im folgenden soll über einige Ergebnisse berichtet werden, die hierbei erzielt wurden. Zonenschmelzversuche wurden im allgemeinen nur unternommen, um zu klären, ob ein bestimmtes Salzsystem im Prinzip über eine fraktionierte Kristallisation zu trennen ist, soweit dies nicht aus den bekannten Zustandsdiagrammen vorausgesagt werden konnte. Durch die mit den beiden Methoden Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation erhaltenen Ergebnisse lassen sich die prinzipiellen Unterschiede im Mechanismus ihrer Trennwirkung aufzeigen.

A. Das System KNO_3 - NaNO_3

Dieses Salzsysteem erschien günstig für eine erste Erprobung der Kolonne, da es sich um luftunempfindliche, kaum korrodierende Schmelzen von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt handelt (KNO_3 : 335°C , NaNO_3 : 308°C), so daß die Handhabung keine größeren Schwierigkeiten mit sich brachte. Das Zustandsdiagramm ist wohlbekannt (Fig. 1⁽¹⁹⁾). Es handelt sich um ein Mischkristallsystem mit Schmelzpunktsminimum bei 222°C . Die idealen Verteilungskoeffizienten^(x) sind, wie aus dem Diagramm abgelesen werden kann, nicht über den ganzen Konzentrationsbereich konstant, sondern durchlaufen im Schmelzpunktsminimum den Wert 1, während sie auf der einen Seite davon kleiner als 1, auf der anderen größer als 1 sind; und zwar muß definitionsgemäß der Verteilungskoeffizient für die bevorzugt auskristallisierende Komponente immer größer als 1 sein (Fig. 2). Die Trennfaktoren^(xx) sind groß genug, um beim Kristallisieren eine gute Trennung erwarten zu lassen.

I. Zonenschmelzen

a) Kleine Verunreinigungskonzentrationen

Eine gute Trennung konnte im Zonenschmelzversuch jedoch nur für kleine Anfangskonzentrationen einer Komponente erreicht werden (Tab. 1): in KNO_3 , das 0.1 Gew.-% NaNO_3 (markiert mit ^{22}Na) enthielt, ergab sich nach 10 Durchgängen bei einer Geschwindigkeit von 18 mm/h bereits ein Abreicherungsfaktor^(xxx) von $3.5 \cdot 10^{-3}$, für den analogen Versuch von 0.1 Gew.-% KNO_3 (markiert mit ^{42}k) $1.7 \cdot 10^{-2}$ entsprechend dem ungünstigeren Verteilungskoeffizienten.

(x) Verteilungskoeffizient k = Verhältnis der Konzentration einer Komponente im Kristallisat zur Konzentration in der Schmelze

(xx) Trennfaktor = Quotient aus den Verteilungskoeffizienten zweier Komponenten

(xxx) Ab- (bzw. An-) reicherungsfaktor c/c_0 = Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration

b) Große Konzentrationen

Weit weniger gut lassen sich Gemische mit 22 bzw. 73 Gew.-% NaNO_3 (25 bzw. 75 Mol-%) durch Zonenschmelzen trennen (Tab. 1 und Fig. 3): über weite Strecken des Barrens liegt praktisch das Ausgangsgemisch vor, während sich nur an den Enden die reine Verbindung und die Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums anreichern. Dabei ist die Trennung des NaNO_3 -reichen Gemischs (Kurve II) etwas besser als die des KNO_3 -reichen (Kurve I), da, wie aus Fig. 2 entnommen werden kann, die Trennfaktoren sich etwas unterscheiden:

$$\text{Für 22 Gew.-% NaNO}_3: \text{ Trennfaktor} = \frac{k_{\text{KNO}_3}}{k_{\text{NaNO}_3}} = \frac{1.17}{0.39} = 3.00$$

$$\text{Für 73 Gew.-% NaNO}_3: \text{ Trennfaktor} = \frac{k_{\text{KNO}_3}}{k_{\text{NaNO}_3}} = \frac{1.27}{0.26} = 4.88$$

Das Zonenschmelzen, bei dem der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion in der flüssigen Phase stattfindet, ist also wenig geeignet für Trennungen von Gemischen mit großen Stoffanteilen. Die Trennung wird auch durch sehr viele Zonendurchgänge kaum verbessert, wie sich auch theoretisch zeigen läßt⁽²¹⁾. Hinzu kommt, daß es vom praktischen Standpunkt aus gesehen schwieriger wird, die einzelnen Heizzonen aufeinander abzustimmen, wenn große Schmelzpunktsunterschiede entlang dem Zonenschmelzling vorliegen.

II. Kolonnenkristallisation

Dieselben Schmelzen wurden auch der Kolonnenkristallisation unterworfen. Es mußte interessant sein, wie im Vergleich zum Zonenschmelzen die Ergebnisse bei einem Gegenstromverfahren ausfallen würden.

a) Apparatur und Versuchsausführung

Die verwendete Apparatur ist schematisch in Fig. 4 abgebildet. Sie wurde nur zum Betrieb unter totalem Rückfluß gebaut und ist im Prinzip sehr ähnlich der von Schildknecht⁽¹⁵⁾ beschriebenen: zwischen Außenrohr A aus Pyrex-Glas (37 cm lang, 18.3 cm Durchmesser) und Innenstab B aus V4A (10 mm), der von oben festgehalten wird, befindet

sich die Spirale C aus V4A (quadratischer Querschnitt 3 x 3 mm, hochkant gewickelt, Steigung 6.5 mm, 40 cm Länge, 18.0 mm Außendurchmesser). Sie wird von der Antriebsachse D geführt, die Lager aus kunststoffgetränktem Graphit besitzt. Der Antrieb erfolgt vom Motor E. Das Stahlrohr F trägt 4 Widerstandsheizungen G, die jede für sich über Thermoelement und Meßwerkregler geregelt werden können. In der Isolation H aus Glaswolle und Asbest und der Heizung sind an 4 Stellen Sichtöffnungen I angebracht. Falls nötig, kann die Apparatur über die Stützen K mit Inertgas gespült werden.

Das Salzgemisch wird zunächst im Vorratsgefäß L aufgeschmolzen und sodann über das Ventil M bei laufender Spirale (im allgemeinen 23 U/min.) in die vorher entsprechend aufgeheizte Kolonne gefüllt. Dann wird die Temperatur am Kolonnenkopf so eingestellt, daß sich gerade Kristalle bilden. Während diese nach unten transportiert werden, werden die Temperaturen der übrigen Heizungen so lange nachgestellt, bis die ganze Kolonne mit Kristallbrei angefüllt ist. Nun muß der Gegenstrom Kristallbrei-Schmelze etwa 1 Stunde aufrechterhalten werden, damit der Gleichgewichtszustand der Trennung erreicht werden kann (Fig. 5). Da Systeme mit kleinem Liquidus-Solidus-Bereich bei nur geringer Unterkühlung sofort erstarren und die Spirale damit stehen bleibt, ist genaueste Temperaturregelung nötig.

Nach Beendigung eines Versuchs wurden nach Zerschlagen des Glasrohrs an verschiedenen Stellen des Barrens Proben zur Analyse entnommen.

b) Ergebnisse und Diskussion

Analog dem Zonenschmelzen reicherte sich an einem Ende der Kolonne (Boden) jeweils die höher schmelzende Verbindung an, am Kopf die Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums.

1. Kleine Konzentrationen

Einige der erhaltenen Konzentrationsverteilungskurven sind in Fig. 6 gezeigt. Die erzielten Abreicherungs-faktoren (Tab. 2) von 0.05 - 0.1 für 0.05 und 0.5 Gew.-% NaNO_3 in KNO_3 sowie 0.5 Gew.-% KNO_3 in NaNO_3 entsprechen nur wenigen Durchgängen beim Zonenschmelzen (etwa 2 - 5), was erheblich hinter der Angabe von Schildknecht⁽¹⁴⁾ zurückbleibt, die allerdings für organische Systeme gilt und wonach 15 cm Kolonnenhöhe etwa 8 - 10 Trennstufen beim Zonenschmelzen entsprechen.

Da unsere wirksame Kolonnenhöhe ca. 25 cm beträgt, wäre eine wesentlich bessere Trennung zu erwarten gewesen. Immerhin kann, wenn man von einer 0.5 %igen Mischung ausgeht, durch zweimaliges Kolonnenkristallisieren ein Abreicherungsfaktor von etwa $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ erzielt werden, wenn nach dem ersten Durchgang das oberste Drittel des Barrens abgetrennt und nicht weiter verwendet wird.

Nach Pfann⁽¹⁾ läßt sich beim Zonenschmelzen im Gleichgewicht nach unendlich vielen Durchgängen eine theoretische Stufenzahl S folgendermaßen definieren:

$$k^S = c/c_0, \text{ wobei:}$$

k = Verteilungskoeffizient,

c = Endkonzentration

c_0 = Anfangskonzentration

Eine Kolonne, die unter totalem Rücklauf betrieben wird, entspricht im Gleichgewicht unendlich vielen Durchgängen beim Zonenschmelzen. Bei Einsetzen der in Tab. 2 aufgeführten mittleren k -Werte ergeben sich für die Stufenzahl S in unseren Experimenten Werte um 2 und 3.

2. Große Konzentrationen

Für 22 bzw. 73 Gew.-% NaNO_3 erhielten wir die Konzentrationsverteilungskurven von Fig. 7. Überraschenderweise ergaben sich hier Abreicherungsfaktoren (Tab. 2), die wesentlich besser sind als diejenigen die wir mit 10 Durchgängen beim Zonenschmelzen erhielten. Sie sind auch noch besser, als nach der oben zitierten Faustregel zu erwarten gewesen wäre (15 cm Kolonnenhöhe = 8 - 10 Zonendurchgänge). In Übereinstimmung mit den entsprechenden Zonenschmelzversuchen ist auch hier die Trennung der NaNO_3 -reichen Mischung besser als die der KNO_3 -reichen: sie ist sogar so gut, daß am Kolonnenboden der theoretische c/c_0 -Wert für reines NaNO_3 (1.37) annähernd erhalten wurde (1.365). Auch der Wert für die Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums (0.63) wurde am Kolonnenkopf fast erreicht ($c/c_0 = 0.64$).

Wie bei der Rektifikation läßt sich auch bei der Kolonnenkristallisation die theoretische Bödenzahl aus den Liquidus- und Soliduskurven des Zustandsdiagramms in einfacher Weise bestimmen (Fig. 1), allerdings nur dann, wenn, wie in unserem Fall, unter totalem Rücklauf gearbeitet

Wird. Wir kommen so zu den ungefähren Zahlen von 4 für die KNO_3 -reiche, und von 5 - 6 für die NaNO_3 -reiche Mischung.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Der Grund, warum die Trenneffektivität unserer Kolonne bei Gemischen mit geringer Verunreinigungskonzentration so viel schlechter ist als bei großen Konzentrationen, ist ein apparativer: die Tatsache, daß die Spirale im Kolonnenrohr noch ein Spiel von ca. 0.15 mm besitzt, die Kolonne somit nicht ganz "dicht" ist, hat zur Folge, daß am Rand immer einige Kristalle mit der Schmelze nach oben entweichen, statt nach unten transportiert zu werden. Dies bewirkt bei geringen Konzentrationen eine größere prozentuale Verschlechterung der Effektivität als bei großen Konzentrationen. Es darf wohl angenommen werden, daß bei einer Verringerung des Spiels zwischen Spirale und Rohr, was allerdings einige experimentelle Schwierigkeiten verursacht, eine Verbesserung der Trennung auch bei der Feinreinigung zu erreichen ist. Die Unterschiede der beiden Trennverfahren Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation sind also aufgezeigt worden:

Der Vorteil der Kolonnenkristallisation ist der schnelle Stofftransport, der beim Zonenschmelzen, wenn überhaupt, nur unter großem Zeitaufwand zu erreichen ist; ihr Nachteil ist die erschwerte Feinreinigung die andererseits gerade die Stärke des Zonenschmelzens ausmacht. Der Vorteil der schnellen Gleichgewichtseinstellung beim Kolonnenkristallisieren wird noch erhöht durch die Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten. Der Nachteil der schlechten Feinreinigung wird wieder teilweise durch die Zeitersparnis ausgeglichen, da mehrere Stufen hintereinander geschaltet werden können. Auf der anderen Seite arbeitet das Zonenschmelzen schonender: in zugeschmolzenen Rohren ohne Kontakt mit Atmosphäre oder festen Apparate teilen, die neue Verunreinigungen einschleppen können. Beide Verfahren ergänzen einander also gut.

B. Das binäre Eutektikum $\text{KCl} - \text{LiCl}$ (42 Mol-% KCl)

Obwohl die Konzentration von Spaltprodukten in Salzschnmelzen im Verlauf von Wiederaufbereitungsverfahren immer relativ klein sein wird, mit einem Kolonnenkristallisationsdurchgang also keine sehr hohen Dekontaminationsfaktoren zu erwarten sind, erschien es uns in Anbetracht des im letzten Abschnitt Gesagten doch lohnend, das Verhalten der

Spaltprodukte bei der Feinreinigung einer praktisch vorkommenden Chloridschmelze zu untersuchen.

I. Experimentelles

Wir verwendeten das KCl-LiCl Eutektikum in erster Linie aus experimentellen Gründen: um nämlich in den Vorzug des Arbeitens bei der Verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperatur (352°C) zu kommen. Ein Eutektikum verhält sich ja bekanntlich beim Zonenschmelzen wie eine reine Verbindung: es kristallisiert aus der Schmelze aus, während die Verunreinigungen mit oder entgegen der Zonenrichtung wandern⁽²²⁾. Für den Vorteil der niedrigen Temperatur mußten wir die erhöhte Feuchtigkeitsempfindlichkeit der LiCl-haltigen Schmelzen in Kauf nehmen. Auch der geringste Feuchtigkeitsgehalt mußte jedoch ausgeschlossen werden, da er sich in einer Korrosion der Stahlteile der Apparatur sowie in einer Ausfällung von Ionen äußerte, die schwerlösliche Oxyde bilden, wie Ce^{+3} , U^{+4} und Zr^{+4} . Um solche trockenen Bedingungen zu schaffen, wurde die Schmelze zunächst durch Durchleiten von Chlor und später Stickstoff⁽²³⁾ getrocknet. Dann wurden die ebenfalls scharf getrockneten Chloride, deren Trennverhalten untersucht werden sollte, zugegeben, gewöhnlich in einer Konzentration von 0.1 - 0.5 Gew.-%. Diese Schmelze wurde sodann durch Fritten in Glasrohre gesaugt, die abgeschmolzen werden konnten, so daß eine völlig trockene Aufbewahrung gewährleistet war. Die Zonenschmelzröhrchen wurden ebenfalls auf diese Weise gefüllt.

Obwohl die Kolonne vor dem Versuch ausgeheizt und während der ganzen Versuchsdauer mit scharf getrocknetem Stickstoff gespült wurde, konnte eine teilweise Ausfällung des gelösten Cers, Urans und Zirkons nie ganz vermieden werden. Daher wurde eine experimentelle Vorkehrung angewendet, wie sie in größerem Maßstab vom Salzschnmelzenreaktor in Oak Ridge her bekannt ist: dort wird zu der Schmelze aus LiF und BeF_2 , die etwa 1 Mol-% UF_4 enthält, wegen seiner besonders hohen Affinität zu Sauerstoff⁽²⁴⁾, noch ZrF_4 gegeben. Solange das Molverhältnis $\text{Zr}^{+4}/\text{U}^{+4}$ größer als 2 ist, befindet sich bei Anwesenheit von Oxydion nur ZrO_2 im Bodenkörper, während UF_4 quantitativ in der Schmelze bleibt⁽²⁵⁾. Demgemäß gaben wir ZrCl_4 in einem dreifachen Überschuß gegenüber CeCl_3 bzw. UCl_4 zu unseren Schmelzen. Es konnte in Kontrollversuchen gezeigt

werden, daß auch bei unserem Chloridsystem nur verschwindend geringe Ce- bzw. U-Mengen im Oxydniederschlag auftraten.

Das Verhalten von RuCl_3 wurde nur im Zonenschmelzversuch untersucht, da es beim Kontakt mit der stählernen Kristallisationsspirale sofort zum unlöslichen metallischen Ruthen reduziert wird.

Die Versuche wurden wie oben beschrieben ausgewertet durch Messung der spez. Gamma-Aktivität von Proben des Barrens. Die verwendeten Chloride waren radioaktiv markiert mit den Nukliden: ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{144}Ce , ^{103}Ru , und ^{95}Zr , Nb.

II. Ergebnisse und Diskussion

a) Zonenschmelzen

Ein Teil der untersuchten Chloride besitzt sehr niedrige Verteilungskoeffizienten, so daß nach 10 Durchgängen die Verunreinigung im größten Teil des Schmelzlings bereits nicht mehr nachzuweisen war (Tab. 3, Fig. 8). Dies trifft vor allem für diejenigen Chloride zu, die mit KCl-LiCl ein tiefschmelzendes ternäres Eutektikum bilden. Der Ionenradius der Kationen und somit auch des Kristallgitters der betreffenden Chloride ist in diesen Fällen so verschieden, daß es zu keiner gegenseitigen Löslichkeit oder Mischkristallbildung kommen kann. Am meisten ist dies offenbar der Fall bei BaCl_2 (ternäres Eutektikum bei 320°C)⁽²⁶⁾, das den kleinsten Verteilungskoeffizienten aufweist ($1.1 \cdot 10^{-2}$). Auch CsCl und CeCl_3 verhalten sich ähnlich. Den schlechtesten k-Wert zeigt NaCl, was zu erwarten war wegen der Mischkristallreihen, die es mit KCl und mit LiCl bildet^(27, 28). UCl_4 , RuCl_3 und ZrCl_4 nehmen mittlere Stellungen ein. Während über RuCl_3 noch keine Zustandsdiagramme beschrieben wurden, sind bei ZrCl_4 ein binäres System⁽²⁹⁾ und beim UCl_4 beide binären^(30, 31) sowie das ternäre⁽³²⁾ bekannt: es handelt sich durchweg um eutektische Systeme. Oft sind jedoch die Schmelzpunkterniedrigungen nur gering, womit eine schlechtere Trennwirkung erklärt werden könnte. Auffallend ist, daß trägerlose tracer-Konzentrationen praktisch mit denselben Trennfaktoren abgetrennt werden wie die hohen Konzentrationen.

b) Kolonnenkristallisation

Die Kolonnenkristallisationsversuche bestätigten im großen und ganzen die Zonenschmelzerggebnisse (Tab. 3), denn die erzielten Abreicherungsfaktoren liegen in etwa derselben Reihenfolge: BaCl_2 wird am besten abgetrennt, ZrCl_4 am schlechtesten (NaCl wurde gar nicht erst untersucht). Zwar wurden in dem Chloridsystem zum Teil bessere Trennergebnisse erhalten als in dem vorher beschriebenen Nitratsystem, doch bewegen sich die Faktoren in derselben Größenordnung. Es bestätigt sich also, daß die mangelnde "Dichtigkeit" der Kolonne der Grund dafür ist, daß eine bestimmte Grenze der Trennwirkung nicht unterschritten werden kann, obwohl dies theoretisch durchaus möglich sein müßte.

C. Das ternäre Eutektikum MgCl_2 - NaCl - KCl (50- 30 - 20 Mol-%)

Diese Salzschnmelze ist wiederholt bei Arbeiten über Salzschnmelzenprozesse zur Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe zur Anwendung gekommen, z.B. in Argonne und Brookhaven (daher auch die Bezeichnung "Brookhaven flux"). Aus diesem Grund untersuchten wir ihre Verwendbarkeit für ein Kristallisationsverfahren.

I. Experimentelles

Völlig wasserfreies MgCl_2 ist nicht leicht herzustellen. Das nach Brauer⁽³³⁾ dargestellte Präparat behandelten wir zur vollständigen Entwässerung mit einer geschmolzenen Mg - Zn - Legierung. Darnach wurde es mit den ebenfalls durch Schmelzen unter Stickstoff getrockneten entsprechenden KCl - und NaCl -Mengen in einer Trockenbox vermengt und in Zonenschmelzröhrchen aus Quarz gefüllt. Der Barren durfte dabei nicht den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllen, da das Rohr sonst beim Aufschmelzen und Wiedererstarren des Inhalts leicht zerbrechen konnte (Schmelzpunkt des Eutektikums: 396°C).

II. Ergebnisse

Die erzielten Trennungen waren bis auf einen Fall (BaCl_2) weit schlechter als im KCl - LiCl -System. Die Verteilungskoeffizienten für CsCl , CeCl_3 , ZrCl_4 und RuCl_3 liegen nur wenig unter 1, so daß für gute Abreicherung viele Zonendurchgänge nötig sind. Das Verhalten von BaCl_2

ist insofern interessant, als es entgegen der Zonenrichtung wandert, sich also am Beginn des Schmelzlings anreichert. Die Abreicherung am Barrenende beträgt nach 10 Durchgängen $4 \cdot 10^{-2}$, wäre also durchaus für Trennungen zu verwenden.

Wegen der schlechten Abtrennbarkeit der anderen Ionen verzichteten wir jedoch auf Kolonnenversuche.

D. Reinigung von UCl_4

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Schmelzen, die nur als Träger für Spaltstoffe und Spaltprodukte dienten, sollte auch noch eine Verbindung des Urans, also ein potentieller Kernbrennstoff untersucht werden. Da in unserem Labor Untersuchungen über eine chlorierende Aufarbeitung von UO_2 auf dem Weg über das leicht sublimierbare UCl_4 angestellt wurden^(34, 35), erschien es uns von Interesse, eine Alternativ-Trennmethode über die Schmelzphase zu besitzen. Aus diesem Grund untersuchten wir das Zonenschmelzverhalten von UCl_4 näher.

I. Experimentelles

Das UCl_4 wurde durch Chlorierung von UO_2 mit einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch dargestellt und durch Sublimation gereinigt⁽³⁴⁾.

Wegen seiner großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde das Füllen der Zonenschmelzröhrchen nur in der Trockenbox vorgenommen.

Dem UCl_4 wurden dabei wieder radioaktiv markierte Spaltproduktchloride in einer Konzentration von 0.1 - 0.5 Gew.-% zugesetzt, in einigen Versuchen bestrahlte UCl_4 -Proben, so daß die Spaltprodukte nur in äußerst geringen Gewichtsmengen vorhanden waren (Bestrahlungsdosis: $4.32 \cdot 10^{17}$ n/cm²; Abklingzeit: 2 Monate).

Wegen der Schwierigkeit, UCl_4 zu handhaben (Fp. 590° C), war an ein Einsetzen in unsere Kolonnenkristallisationsapparatur nicht zu denken. Wir begnügten uns deshalb mit den Zonenschmelzversuchen. Bei derartig empfindlichen Substanzen kommt die schonende Arbeitsweise des Zonenschmelzens unter Luftausschluß in zugeschmolzenen Quarzrohren besonders zur Geltung.

II. Ergebnisse und Diskussion

a) UCl_4

Alle untersuchten Halogenide wanderten mit der Zone, reicherten sich also am Barrenende an. Im einzelnen ergaben sich die Abreicherungs-faktoren, wie sie in Tab. 4 aufgeführt sind. Einige charakteristische Zonenschmelzkurven sind in Fig. 9 abgebildet. Daß sich die Chloride in der UCl_4 -Schmelze anreichern (Fp. $590^\circ C$), entspricht den Erwartungen, da die entsprechenden binären Systeme des UCl_4 , soweit sie in der Literatur beschrieben wurden, wie z.B. $NaCl-UCl_4$ ⁽³⁶⁾, $CsCl-UCl_4$ ⁽³⁶⁾ und $BaCl_2-UCl_4$ ⁽³⁷⁾ durch recht niedrig schmelzende Eutektika charakterisiert sind. Dasselbe ist wohl für $CeCl_3$ anzunehmen und möglicherweise für $RuCl_3$, das den besten Trennfaktor besitzt. Letzteres war praktisch überhaupt nur noch am Schmelzlingsende nachzuweisen. Über beide Phasendiagramme existieren jedoch keine Angaben. Unbekannt ist auch das System $ZrCl_4-UCl_4$, doch kann man hier in Analogie zum bekannten System ZrF_4-UF_4 ⁽³⁸⁾ schließen, daß es sich um ein Mischkristallsystem mit Schmelzpunktminimum handelt. Damit wäre die relativ schlechte Abtrennung dieses Chlorids und auch die Richtung seiner Wanderung zu erklären.

Erwähnt sei noch die größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung der Ergebnisse für Makro- und tracer-Konzentrationen bei den Spaltprodukten Ce, Ru und Zr-Nb. Trotz des Konzentrationsunterschieds von mehreren Zehnerpotenzen ist der relative Anteil der Verunreinigung an der auskristallisierenden reinen Verbindung offenbar der gleiche.

b) Das binäre Eutektikum $UCl_4 - KCl$

Um in den Vorteil des Arbeitens bei niedrigen Temperaturen zu kommen, untersuchten wir die Möglichkeit der Reinigung des Eutektikums UCl_4-KCl (Fp. $330^\circ C$ bei 44 Mol.-% UCl_4 , siehe Fig. 10⁽³⁹⁾). Wie schon oben gezeigt, verhält sich ein Eutektikum beim Zonenschmelzen wie eine reine Verbindung, kristallisiert also unverändert. Daß dies auch in diesem Fall zutrifft, wurde durch Uran-Analysen sichergestellt und ist an Hand eines Beispiels in Fig. 11 gezeigt.

Die Trenneffekte sind durchweg um 1 - 2 Größenordnungen schlechter als die beim Zonenschmelzen von reinem UCl_4 erzielten (Tab. 5). Über ternäre, UCl_4 und KCl enthaltende Systeme ist fast nichts bekannt. In Oak Ridge durchgeführte Untersuchungen⁽³²⁾ ergaben lediglich, daß im System

KCl-LiCl-UCl₄ in der Nähe des binären Eutektikums UCl₄-KCl ein ternäres bei ca. 275° C schmelzendes Eutektikum existieren müsse. Nun darf man wohl annehmen, daß, falls gegenseitige Löslichkeit ausgeschlossen ist, der Trenneffekt umso besser ist, je steiler die entsprechende Schmelzpunktskurve verläuft, je größer also das durchlaufene Temperaturintervall ist. Der Temperaturunterschied zwischen dem an sich schon tief schmelzenden binären Eutektikum und dem ternären Eutektikum wird im allgemeinen nicht so groß sein wie der Temperatursprung von reinem UCl₄ zum binären Eutektikum. Dazu kommt noch, wie im Fall von NaCl, daß die Mischkristallbildung mit KCl die Verteilung zwischen Kristallisat und Schmelze beeinflussen kann.

Interessant ist das Verhalten von ZrCl₄: während es sich beim reinen UCl₄ dem Schmelzpunktminimum in der Mischkristallreihe zufolge in der Schmelze anreichert, liegt nun dieses Schmelzpunktminimum UCl₄-ZrCl₄ offenbar über der eutektischen Temperatur UCl₄-KCl, denn das ZrCl₄ reichert sich im Kristallisat an (Fig. 12). Dieser Effekt geht jedoch verloren, wenn mit Spalt-⁹⁵Zr, Nb im tracer-Maßstab gearbeitet wird (Fig. 12). Die Anreicherung in der Schmelze zeigt, daß die bei der kurzen Bestrahlungszeit erzeugten äußerst geringen Spaltproduktmengen (Ca. 10¹⁰ Atome ⁹⁵Zr/g) noch nicht zu einer Kristallkeimbildung ausreichen, oder aber, daß das Spalt-Zirkon gar nicht als Tetrachlorid vorliegt und sich deshalb anders verhält. Die anderen Spaltprodukte ¹⁰³Ru, ¹⁴⁰Ba-La und ¹⁴¹Ce verhalten sich wieder sehr ähnlich den entsprechenden makroskopischen Halogeniden.

Die Trennfaktoren lassen sich zwar beim Verringern der Kristallisationsgeschwindigkeit von 10 auf 2.5 mm/h verbessern (Tab. 5), doch bleiben sie noch in derselben Größenordnung, so daß der zeitliche Mehraufwand kaum rentabel erscheint.

Schlußbetrachtung und Ausblick

Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse läßt sich folgendes sagen: Die beiden Kristallisationsverfahren Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation sind im Prinzip gut geeignet für anorganische Salzschmelztrennungen, falls dem Zustandsdiagramm zufolge die theoretischen Voraussetzungen dafür gegeben sind. Beide Methoden haben Vor- und Nachteile: Das Zonenschmelzen ist gut geeignet zur Feinreinigung von empfindlichen Substanzen, erfordert aber Zeit und kann keine

großen Mengen bewältigen. Die Kolonnenkristallisation dagegen arbeitet schnell und ist daher für große Durchsätze geeignet; es liefert die besten Trenneffektivitäten bei Systemen, in denen die Komponenten in großen Konzentrationen vorliegen. Es wirft jedoch große mechanische Probleme auf bei Schmelzen mit hohen Erstarrungspunkten und von hoher Korrosivität. Hier dürften auch die Grenzen der Methode liegen. Sicherlich ließe sich der Anwendungsbereich durch die Verwendung besonders korrosionsbeständiger Metalle wie Tantal, Nickel-Legierungen etc. noch auf weitere Schmelzen ausdehnen, wie etwa Fluoride. Doch wird auch die Temperaturregelung mit steigender Temperatur immer schwieriger. Sie dürfte wohl kaum mehr zu bewältigen sein, wenn man sich die Kristallisation von Schmelzen vorstellt, die hochabgebrannte Kernbrennstoffe enthalten: hier kommt noch die Wärmeentwicklung durch die hohe Radioaktivität der Spaltprodukte hinzu. Bei fortschreitender Konzentration im Verlauf der Trennung könnte die lokale Wärmeentwicklung so groß werden, daß gar keine Kristallisation mehr eintritt, daß unter Umständen gekühlt werden müßte.

L i t e r a t u r

1. W.G. Pfann, Zone Melting, John Wiley, New York, 1958
2. J.E. Antil, Nuclear Power 2, 155 (1956)
3. P. Albert, O. Dimitrov, J. LeHericy, G. Chaudron, Compt.Rend. 244, 965 (1957)
4. J.E. Antil, E. Barnes, M. Gardner, AERE-M/R 1985 (1956)
5. C.J. Whitman, V. Compton, R.B. Holden, J.electrochem.Soc. 104, 240 (1957)
6. R.D. Burch, C.T. Young, NAA-SR-1735 (1957)
7. A. Garin-Bonnet, H. Faraggi, J. Erler, J.F. Petit, Mem.sci.rer. mét. 56 14 (1959)
8. R.E. Tate, R.W. Anderson, in: Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys (W.D. Wilkinson, ed.) p. 231 Intersc. Publ., New York, 1960
9. M. Lenzi, CEA-2310 (1963)
10. A.J. Singh, R.G. Ross, R.E. Thoma, ORNL-3658 (1965)
11. G.D. Brunton, H.L. Hemphill, R.G. Ross, A.J. Singh, R.E. Thoma, in: ORNL-3789 (1965), p. 8,10
12. J.C. Maire, M.A. Delmas, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 85(2), 268 (1966)
13. J.K. Kennedy, Rev.Sci. Instr. 35(1), 25 (1964)
14. H. Schildknecht, H. Vetter, Angew.Chem. 73, 612 (1961)
15. H. Schildknecht, S. Rößler, K. Maas, Glas-Instr.-Techn. 7, 281(1963)
16. H. Schildknecht, K. Maas, Wärme 69, 122 (1961)
17. H. Schildknecht, Chimia 17, 145 (1963)
18. H. Schildknecht, Z.anal.Chem. 181, 254 (1961)
19. A. Kofler, Monatsh.Chem. 86, 643 (1955)
20. P. Süe, J. Pauly, A. Nouaille, Compt.Rend. 244, 1212 u. 1505(1957)
21. G. Matz, Chemie-Ing.-Techn. 36, 381 (1964)
22. H. Schildknecht, p. 172 in: Zonenschmelzen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964
23. D.L. Maricle, D.N. Hume, J.Electrochem.Soc. 107, 354 (1960)

24. J.H. Schaffer et al., ORNL-3127, p.8 (1961)
25. C.F. Baes, B.F. Hitch, in: ORNL-3789 (1965), p. 61
26. M.A. Zakharchenko, K.V. Gontar, Zhur.Neorg.Khim. 7, 1964 (1962)
27. E.M. Levon, C.K. Robbins, H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Soc., 1964, p. 376, fig. 1258
28. ibid., p. 381, fig. 1285
29. ibid., p. 381, fig. 1283
30. ibid., p. 381, fig. 1282
31. ibid., p. 383, fig. 1298
32. R.J. Sheil, C.J. Barton, in: ORNL-1556 (1953), p. 42
33. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 1. Band, p. 800, Ferd. Enke, Stuttgart, 1960
34. H. Parthey, Nukleonik 7, 473 (1965)
35. H. Parthey und B. Kanellakopoulos, Nukleonik 8, 363 (1966)
36. C.J. Barton, A.B. Wilkerson, W.R. Grimes, in: ORNL-2548 (1959)
37. T. Kuroda, T. Suzuki, J.electrochem.Soc.Japan 26, E 140 (1958)
38. C.J. Barton, W.R. Grimes, H. Insley, R.E. Moore, R.E. Thoma, J.Phys.Chem. 62, 665 (1958)
39. C.J. Barton, A.B. Wilkerson, T.N. McVay, R.J. Sheil, W.R. Grimes, in: ORNL-2548 (1959)

Tabelle 1

Zonenschmelzen von NaNO_3 - KNO_3 -Gemischen verschiedener Zusammensetzung

Anfangs-Konzentration (Gew.-%)	Verteil.-koeffizient k	Zahl d. Zonendurchgänge n	Geschwindigkeit f (mm/h)	c/c_0
0.1 NaNO_3	0.28 ⁽²⁰⁾	20	18	$3.5 \cdot 10^{-3}$
0.1 KNO_3	ca. 0.4	1	10	0.44
0.1 KNO_3	ca. 0.4	10	18	$1.7 \cdot 10^{-2}$
22 NaNO_3	0.39 ⁽¹⁹⁾	10	10	0.34
73 NaNO_3	1.27 ⁽¹⁹⁾	10	10	1.29

Tabelle 2

Kolonnenkristallisieren von NaNO_3 - KNO_3 Gemischen verschiedener Zusammensetzung

Anfangs-Konzentration (Gew.-%)	Verteil.-koeffizient k	Drehgeschw. d. Spirale (U/min)	Laufzeit (h)	c/c_0	Trennstufenzahl S (25 cm Kolonnenhöhe)
0.05 NaNO_3	ca. 0.28	23	2	0.103	1.8
0.5 NaNO_3	ca. 0.28	23	2.5	0.054	2.3
0.5 KNO_3	ca. 0.4	23	3.5	0.067	3.0
22 NaNO_3	0.39	23	5	0.13	ca. 4
73 NaNO_3	1.27	23	5	1.365	ca. 5

Tabelle 3

Reinigung des KCl - LiCl Eutektikums durch Zonenschmelzen
und Kolonnenkristallisation

Verun- reinig.	Anfangs- konz. (Gew.-%)	Zonenschmelzen			Kolonnenkristallisation		
		Zahl d. Durchg. n	Geschw. (mm/h)	c/c_0	Dreh- geschw. (U/min)	Lauf- zeit (h)	c/c_0
NaCl	0.2	20	18	0.2	-	-	-
CsCl	0.2	10	10	$< 10^{-4}$	23	2	0.058
CsCl	0.2	1	10	0.055			
BaCl ₂	0.4	10	10	$< 10^{-4}$	23	2	0.014
BaCl ₂	0.4	1	10	0.011			
CeCl ₃	0.5	10	10	$1.5 \cdot 10^{-3}$	23	1	0.071
CeCl ₃	0.5	1	10	0.35			
RuCl ₃	0.5	10	10	0.08	-	-	-
ZrCl ₄	0.2	10	10	0.03	23	2	0.15
UCl ₄	1.0	10	10	0.025	-	-	-

Tabelle 4

Zonenreinigung von UCl_4

Verun- reinigung	Anfangs- Konz. (Gew.-%)	Anzahl d. Zonen- durchgänge n	Geschw. f (mm/h)	c/c_0
NaCl	0.85	20	10	$3.7 \cdot 10^{-2}$
CsCl	0.50	20	10	$3.2 \cdot 10^{-3}$
BaCl_2	0.65	20	10	$1.5 \cdot 10^{-3}$
CeCl_3	1.55	20	10	$< 1.5 \cdot 10^{-2}$
^{141}Ce	tracer	20	10	$< 1.3 \cdot 10^{-2}$
RuCl_3	1.6	20	10	$< 2.0 \cdot 10^{-4}$
^{103}Ru	tracer	20	10	$< 2.0 \cdot 10^{-4}$
ZrCl_4	1.0	20	10	$5.4 \cdot 10^{-2}$
^{95}Zr	tracer	20	10	$8.1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5

Zonenreinigung des Eutektikums UCl_4 - KCl

Verun- reinigung	Anfangs- konz. (Gew.-%)	Anzahl d. Zonen- durchgänge	Geschw. f (mm/h)	c/c_0
NaCl	0.1	20	18	0.08
CsCl	0.1	20	10	0.14
BaCl_2	0.3	20	10	0.09
BaCl_2	0.3	10	2.5	0.025
^{140}Ba	tracer	20	10	0.06
CeCl_3	0.2	20	10	0.10
^{141}Ce	tracer	20	10	0.025
RuCl_3	0.15	20	10	0.12
^{103}Ru	tracer	20	10	0.10
ZrCl_4	0.15	20	10	1.56
^{95}Zr	tracer	20	10	0.63
^{95}Zr	tracer	10	2.5	0.25

Fig. 1

Zustandsdiagramm des Systems KNO_3 - NaNO_3 (nach A. Kofler⁽¹⁹⁾)

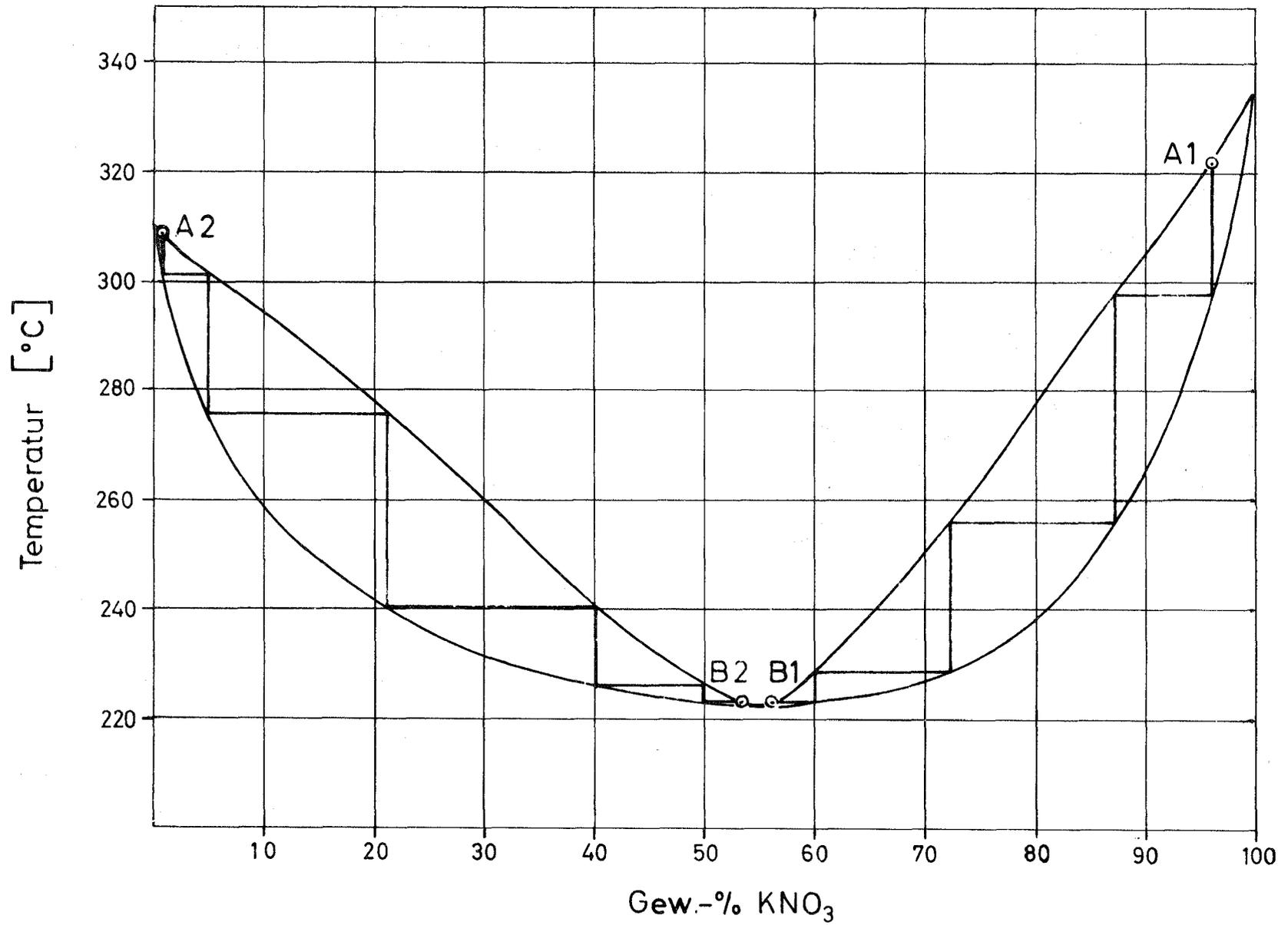


Fig.2

Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten im System KNO_3 - NaNO_3 nach Fig.1

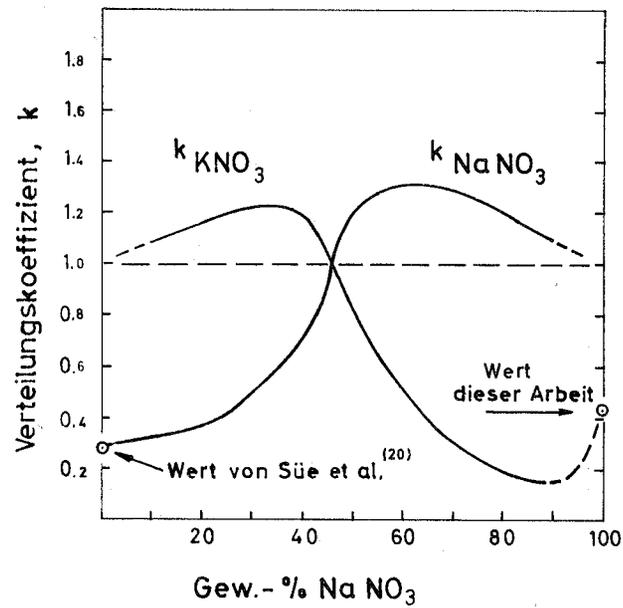
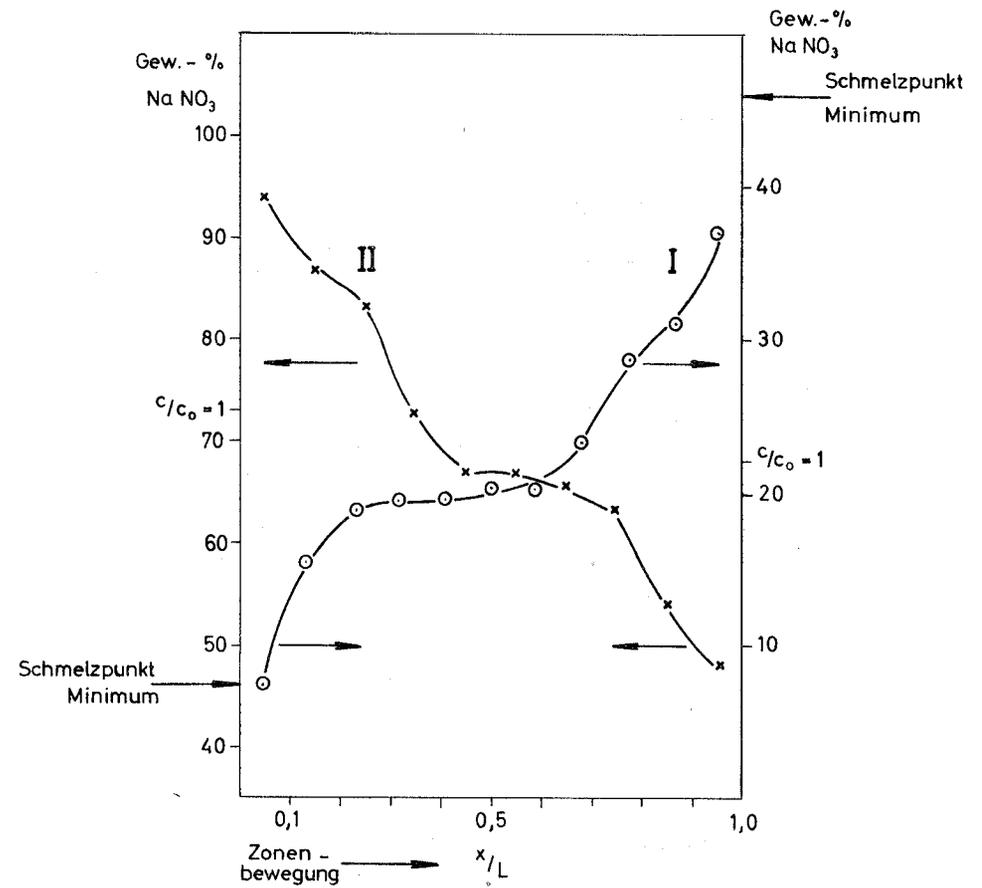


Fig.3

Zonenschmelzkurven von NaNO_3 - KNO_3 - Gemischen nach 10 Durchgängen bei 10 mm/h



Kurve I: Ausgangsgemisch 22 Gew.-% NaNO_3

Kurve II: Ausgangsgemisch 73 Gew.-% NaNO_3

Fig: 4
Kristallisationskolonne

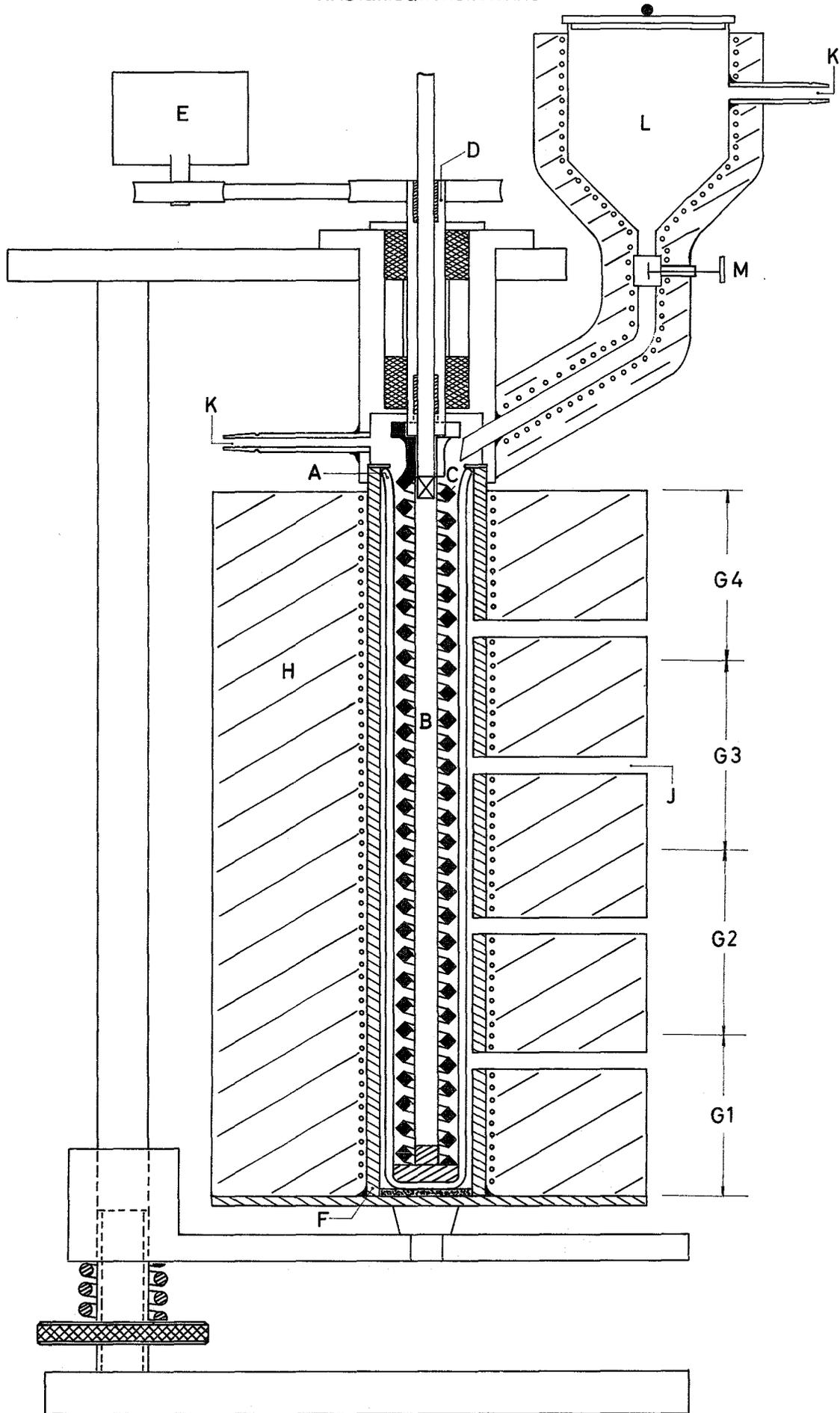


Fig. 5

Abhängigkeit des Abreicherungs-faktors von der Dauer eines Kolonnenkristallisationsversuchs

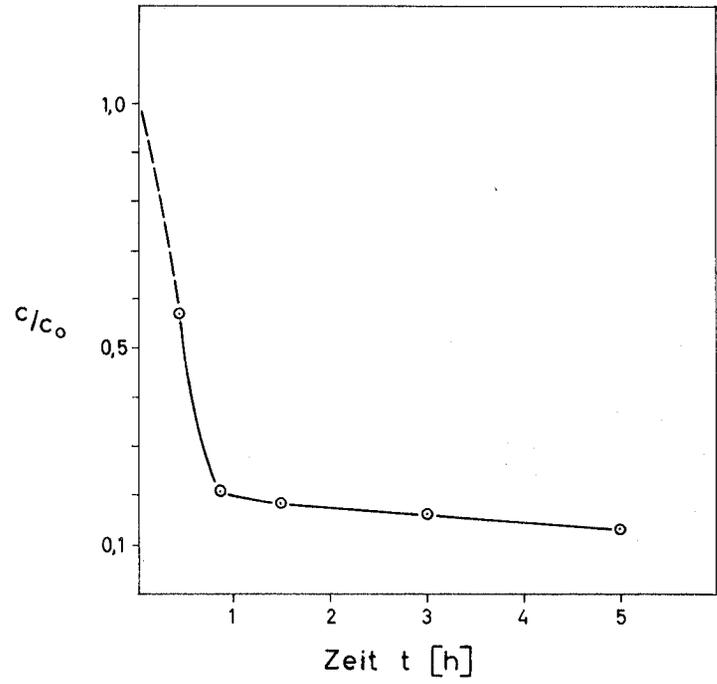


Fig. 6

Konzentrationsverteilung entlang der Kristallisationskolonne bei zwei Versuchen mit Schmelzen, die geringe Verunreinigungen enthielten

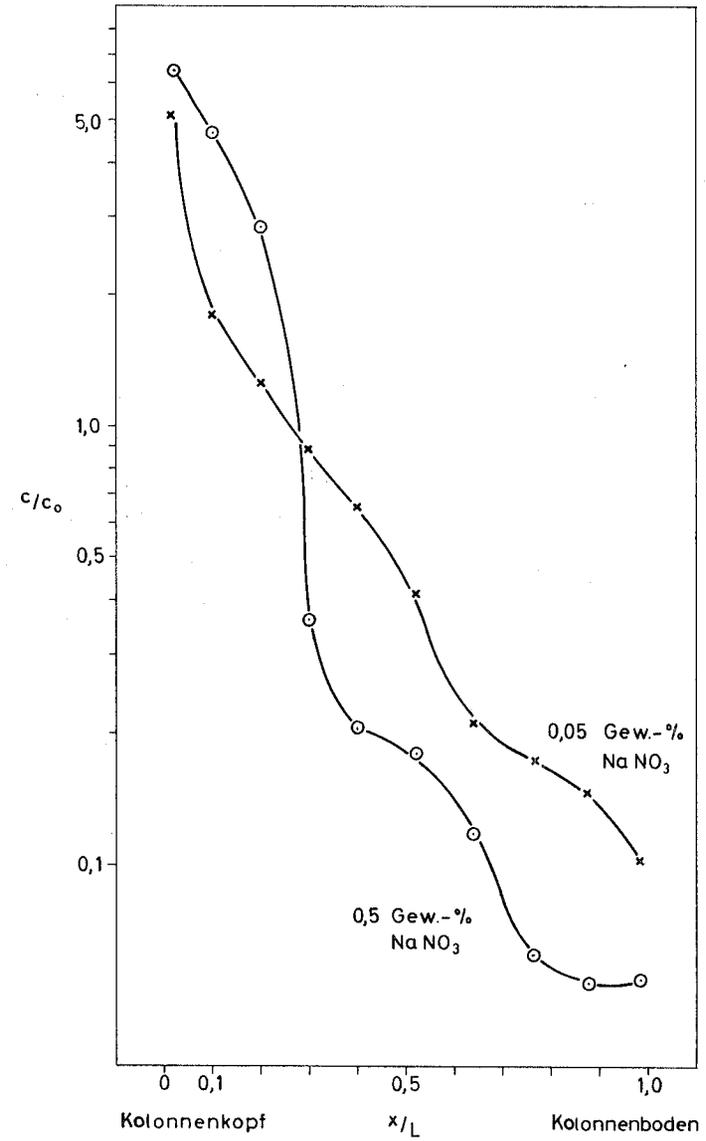
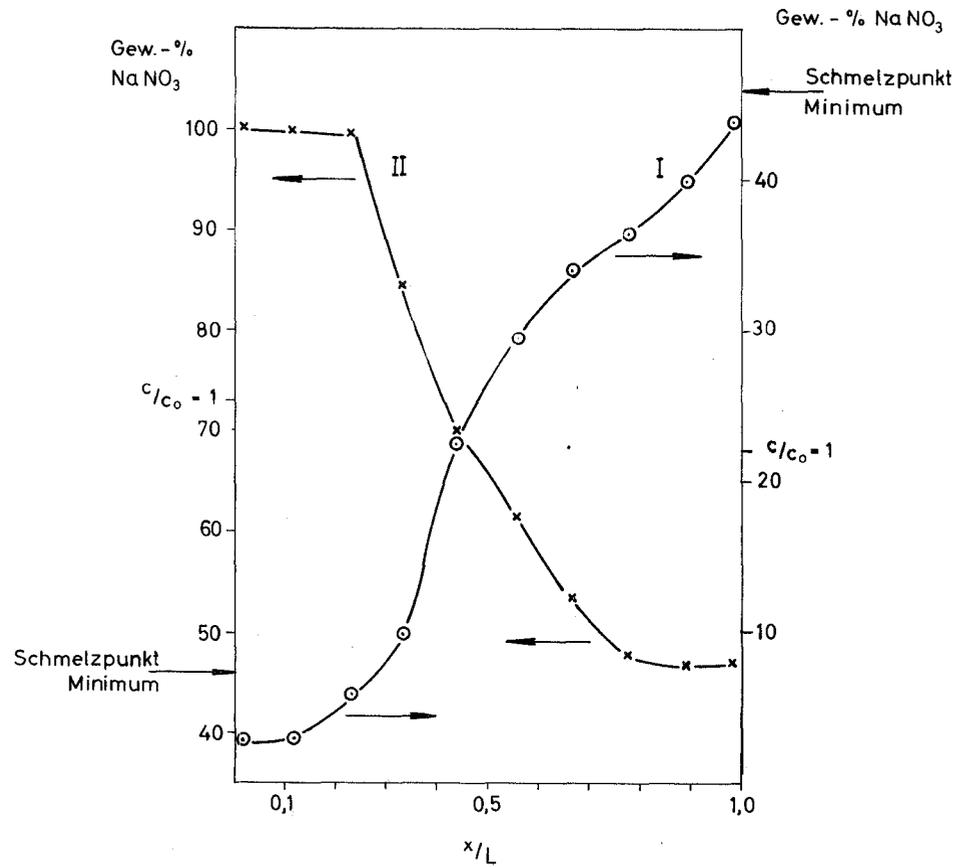


Fig.7



Konzentrationsverteilung entlang der Kristallisationskolonne bei zwei Versuchen mit Schmelzen, deren Komponenten in großen Konzentrationen nebeneinander vorlagen

Fig.8

Typische Konzentrationsverteilung von Verunreinigungen in KCl - LiCl Eutektikum nach 10 Zonendurchgängen

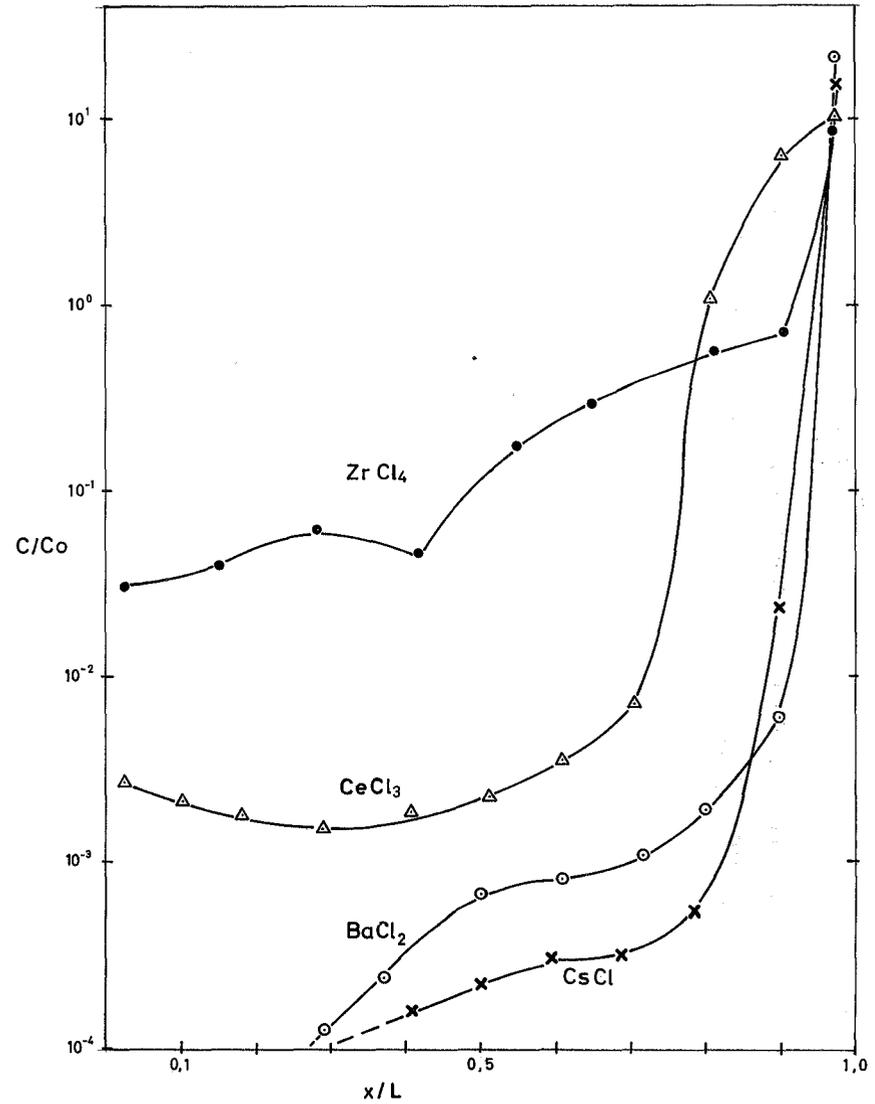


Fig. 9

Typische Konzentrationsverteilung von Verunreinigungen in UCl_4 -Schmelzlingen nach 20 Zonendurchgängen

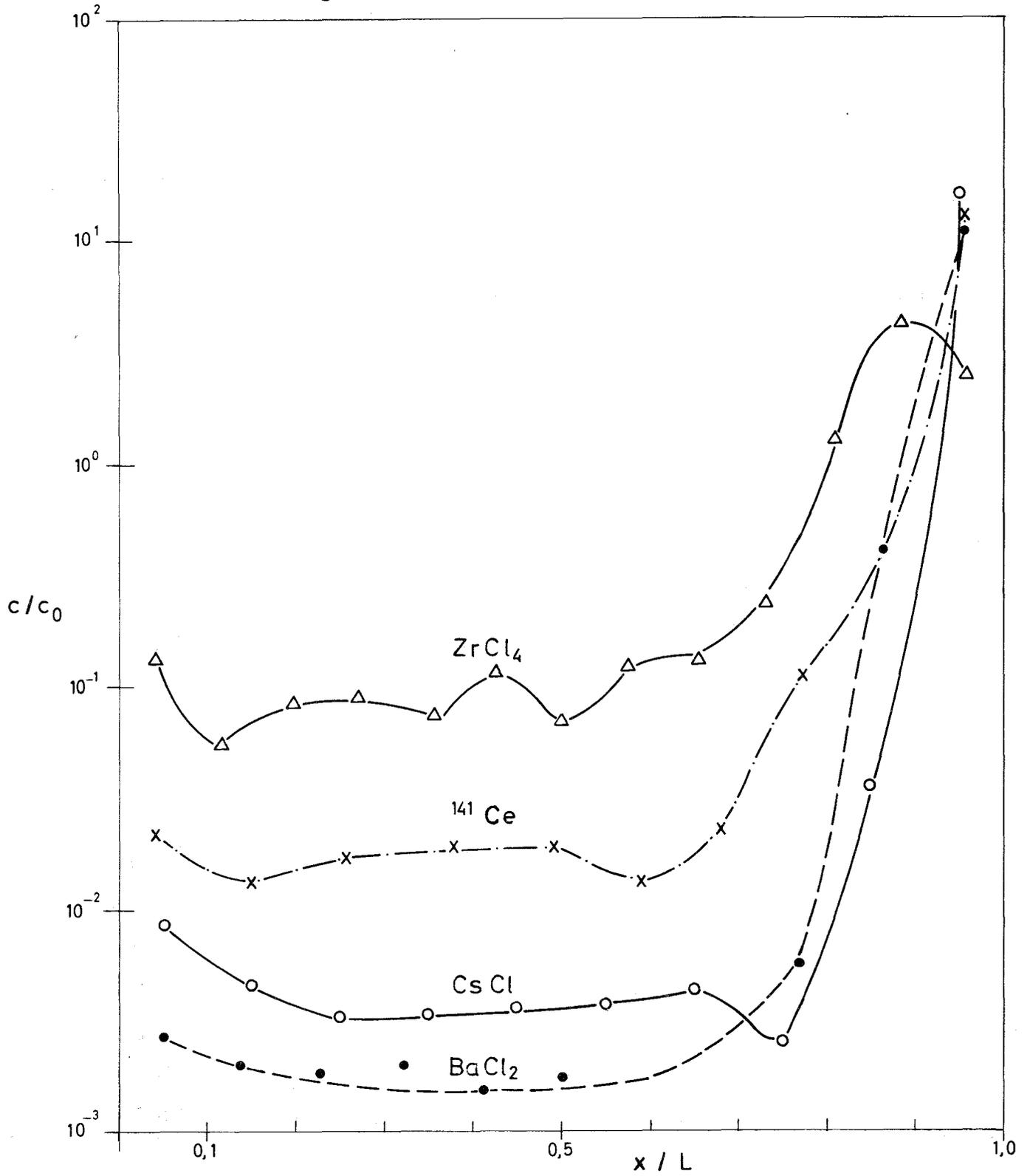


Fig.10

Das Zustandsdiagramm UCl_4 -KCl, nach C.J. Barton et al.⁽³⁹⁾

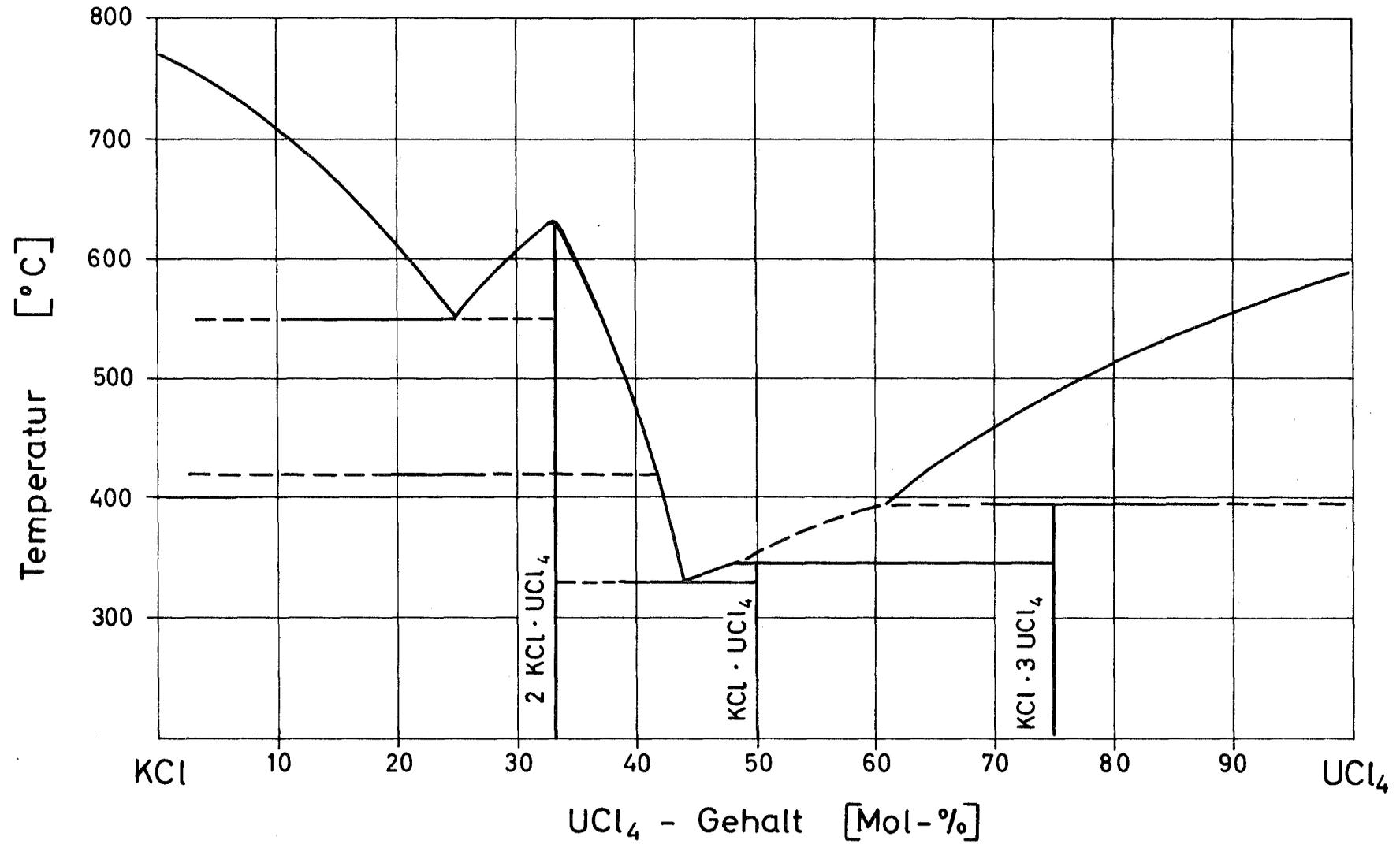


Fig.11

Konzentrationsverteilung in einem eutektischen Gemisch aus UCl_4 und KCl mit 0,3 Gew.-% BaCl_2 nach 20 Zonendurchgängen bei 10 mm/h

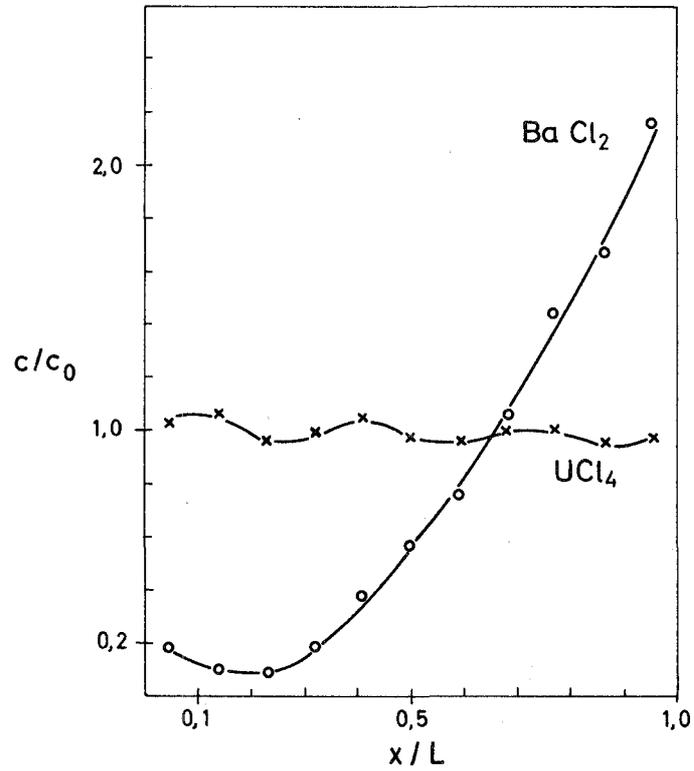


Fig.12

Konzentrationsverteilung von ZrCl_4 (0,15 Gew.-%) und trägerfreiem Spalt- ^{95}Zr , Nb im eutektischen UCl_4 - KCl -Gemisch nach 20 Zonendurchgängen bei 10 mm/h

