

2. Ex

KFK-691:2

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1968

Nicht entleihen

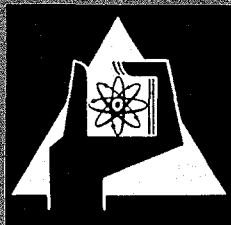
KFK 691
EUR 3712 d

Institut für Heiße Chemie

Der Einfluß der Radiolyse von Tributylphosphat auf die
Plutoniumausbeute im Purexprozeß bei hohem Plutoniumgehalt

L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Technik und Umwelt



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

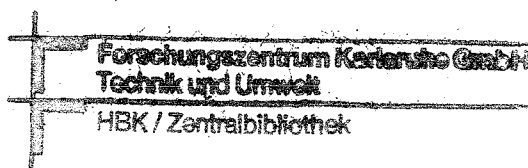
November 1968

KFK 691

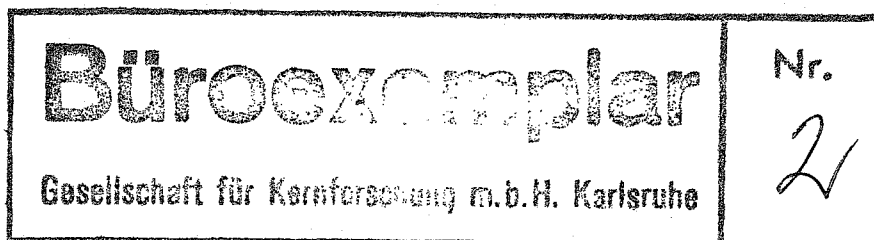
EUR 3712 d

Institut für Heiße Chemie

Der Einfluß der Radiolyse von Tributylphosphat auf die Plutoniumausbeute im Purexprozeß bei hohem Plutoniumgehalt.



[Edwig] [Wilhelm] [Eduard]
L. Stieglitz, W. Ochsenfeld und H. Schmieder +)



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., Karlsruhe

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

1. Einleitung

Zur Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente aus schnellen Brutreaktoren kommt zur Zeit nur der Purexprozeß in Frage. Nach dem Verfahren werden der Brennstoff Plutonium und der Brutstoff Uran durch Flüssig-Flüssigextraktion mit Tributylphosphat (TBP) von den Spaltprodukten gereinigt und wiedergewonnen. Der Purexprozeß hat sich für die Wiederaufarbeitung von Brennelementen thermischer Reaktoren mit den üblichen Abbränden in amerikanischen und europäischen großtechnischen Anlagen sehr gut bewährt. Es hat sich dabei aber auch gezeigt, daß die Lebensdauer des verwendeten Extraktionsmittels - 20 bis 30 Vol.-% TBP in Kohlenwasserstoffen als Verdünnungsmittel - infolge chemischer und radiolytischer Vorgänge begrenzt ist (1). Die Zersetzung des TBP führt zur Bildung von Dibutylphosphat (HDBP) und Monobutylphosphat (H_2MBP), von denen insbesondere das HDBP zur Verschlechterung des Prozesses beiträgt. So wird durch die Anwesenheit von HDBP Uran, Plutonium und Zirkon in der organischen Phase stärker zurückgehalten, es wird die Trennung von Uran und Plutonium erschwert, und bei der Rückextraktion treten Verluste vor allem des wertvollen Plutoniums auf.

Die erwähnten Effekte treten schon in Anlagen in Erscheinung, die Brennstoffe mit Abbränden von einigen tausend MWd/t aufarbeiten, wobei sich die Strahlenbelastung des Extraktionsmittels in der Größenordnung von unter 0,1 Wh/l hält. Bei Anwendung des Purexprozesses auf Brennstoffe mit einem Abbrand von 50 000 MWd/t oder mehr und Kühlzeiten von 100 Tagen erhöht sich die Strahlungsbelastung in die Größenordnung von etwa 1 Wh/l. Damit ist zu befürchten, daß sich die Zersetzungsprodukte in weit unangenehmerem Maße,

insbesondere durch unvollständige Rückextraktion des Plutoniums aus dem Extraktionsmittel und schlechtere Reinigung von gewissen Spaltprodukten, bemerkbar machen.

Die Bildung von HDBP bei der Radiolyse von TBP wurde von verschiedenen Autoren weitgehend untersucht (2,3,4,5,6,7,8), und es wurden verschiedene Bildungsmechanismen diskutiert. Die Versuche wurden dabei in erster Linie an unverdünntem TBP oder an Mischungen (TBP- CCl_4 , TBP- $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, TBP- C_6H_6) vorgenommen, die zum Teil sauerstoff- und wasserfrei bestrahlt wurden, zum Teil jedoch auch mit Wasser oder verdünnter HNO_3 voräquilibriert waren. Die Ergebnisse wurden in einer umfassenden Bibliographie von L. Salomon und E. Lopez-Menchero (9) gegenübergestellt und diskutiert. Spärlich sind dagegen die Daten über die Bildung von HDBP bei gleichzeitiger Anwesenheit einer wässrigen Phase während der Bestrahlung (10). Gerade diese Bedingungen liegen jedoch beim Extraktionsprozeß vor.

Neben Einphasenbestrahlungen haben wir deshalb auch Bestrahlungen von gemischten Phasen (organisch/wässrig) durchgeführt, um uns so den tatsächlichen Gegebenheiten anzunähern. Neben der Bildung von HDBP wurde dabei vor allem auch der Einfluß des HDBP auf die Rückhaltung von Plutonium in der organischen Phase untersucht, und es wurden Möglichkeiten aufgezeigt, Plutoniumverluste weitgehend zu vermeiden.

2. Experimentelles

2.1. Versuchsmaterial

Das verwendete TBP der Fa. Roth, Karlsruhe, wurde durch Waschen mit 1 M Na_2CO_3 und destilliertem Wasser und anschließende Vakuumdestillation bei $120^\circ\text{C}/1$ Torr gereinigt.

Als Verdünnungsmittel für das TBP wurden Kohlenwasserstoffe mit dem Hauptbestandteil n-Dodekan eingesetzt:

n-Dodekan, rein, ca. 98 %, (Fa. Schuchardt)

Alkangemisch C₁₀ - C₁₃ (Gelsenberg A.G.) mit folgender Zusammensetzung: n-C₁₀ 3,7 Gew.%, n-C₁₁ 44,1 Gew.%, n-C₁₂ 39,6 Gew.%, n-C₁₃ 9,7 Gew.%; Summe an n-Paraffinen 97 %.

n-Dodekan, technisch (Fa. Haltermann; die gaschromatographische Analyse zeigte einen Höchstgehalt von 30 Gew.% n-C₁₂, neben etwa 20 verschiedenen Komponenten (Iso- und Cycloparaffine).

Aus den angeführten Verdünnungsmitteln wurden zur Versuchsdurchführung Gemische der Zusammensetzung 20 Vol.% TBP-80 Vol.% Kohlenwasserstoff hergestellt.

2.2. Bestrahlungen

Bezüglich des Bestrahlungsverfahrens wurden zwei Methoden angewandt:

Einphasenbestrahlungen: Die organische Phase wurde mit 3 M HNO₃ ins Gleichgewicht gebracht und die wässrige Phase abgetrennt. Zur Bestrahlung gelangte nur die organische Phase (HNO₃ org. 0,3 M).

Mischphasenbestrahlungen: In das Bestrahlungsgefäß wurden organische und anorganische Phase (d.h. Wasser bzw. HNO₃ verschiedener Konzentration) im Volumenverhältnis 1:1 eingebracht und während der Bestrahlung kräftig gemischt. Im Gegensatz zu den Einphasenbestrahlungen war somit ein ständiger Austausch von Radiolyseprodukten innerhalb der beiden Phasen möglich.

Zum Studium der radiolytischen Wirkung der einzelnen Strahlungsarten wurden Bestrahlungen mit α , β und γ -Strahlen durchgeführt.

α -Strahlung: Die Bestrahlung des Systems 20 Vol.% TBP-C_nH_{2n+2} mit α -Strahlen wurde durch Beladung des Extraktionsmittels mit Plutonium erzielt. Eine Lösung von 20 Vol.% TBP - Dodekan wurde durch Extraktion mit Plutonium (Isotopenzusammensetzung in Gewichtsprozent: ²³⁹Pu, 91,5 %, ²⁴⁰Pu 7,7 %, ²⁴¹Pu 0,7 %, ²⁴²Pu 0,03 %, ²³⁸Pu ca. 3 %) beladen und die organische Phasen abgetrennt. Auf diese Weise wurden Pu-Konzentrationen Pu_{org} von 31,5 und 36,5 g/l Pu erhalten (HNO₃org 0,3 M). Nach Standzeiten von 2 - 41 Tagen wurden Proben gezogen.

Die β -Strahlenquelle (Typ SiF22 der Fa. Radiochemical Centre Amersham) bestand aus 20 Curie Strontium-90 (⁹⁰Sr, 0,54 MeV, ⁹⁰Y, 2,27 MeV) in Form eines hochgesinterten Pellets aus Strontiumtitanat, das in einer doppelten Edelstahlzelle mit sehr dünnen (0,075 mm) Endfenstern enthalten ist. Zur Bestrahlung wurde die Quelle in ein abgeschlossenes Glasgefäß gebracht und die Versuchslösung durch einen Zulauf eingelassen. Ein Wittscher Zentrifugalrührer sorgte während des Versuchs für eine innige Durchmischung.

Als γ -Strahlenquelle wurde eine ⁶⁰Co Strahlenquelle (Typ Gamma-cell 220, AECL, 6000 Curie ⁶⁰Co, 1,17, 1,33 MeV) benutzt. Bei den Einphasenbestrahlungen wurden die HNO₃ enthaltenden Proben in einem Halter in ringförmig angeordneten Glasgefäßen bestrahlt. Die Mischphasenbestrahlungen wurden unter Verwendung eines kleinen Vibromischers, der mit dem Bestrahlungsgefäß in die Strahlenquelle eingefahren wurde, durchgeführt.

Bei allen Bestrahlungen war Zutritt von Luft zu den Proben möglich. Die Temperatur betrug bei den Einphasenversuchen 25°C, bei den Mischphasenbestrahlungen 29°C. Die Proben wurden nach Möglichkeit sofort nach Bestrahlungsende weiterverarbeitet.

2.3. Dosimetrie und Dosisberechnung

Die Dosis der α -bestrahlten Proben wurde aus der Pu-Konzentration, der Isotopenzusammensetzung, der Zerfallsenergie sowie der Standzeit rechnerisch ermittelt unter der Annahme, daß die gesamte Strahlungsenergie aus den α -Zerfällen (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) in der Lösung absorbiert wird. Der Beitrag des ^{241}Pu (Halbwertszeit 13,2 a, β 0,021 MeV) zur Gesamtdosis wurde dabei vernachlässigt. Bei einer Beladung von 31,5 g/l Pu ergibt sich eine Dosisrate von $4,57 \cdot 10^{14}$ eV $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ oder $7,33 \cdot 10^{-2}$ W/l. Nach einer Standzeit von einem Tag ist somit bereits eine Dosis von 1,76 Wh/l erreicht (bei Beladung mit 36,5 g/l Pu: 2,04 Wh/l).

Zur Dosisberechnung der β - und γ -bestrahlten Proben wurde eine Eichung der Bestrahlungsanordnung mit dem Fricke-Dosimeter durchgeführt. (11). Mit der ^{90}Sr -Strahlenquelle ergab sich bei 60 cm^3 Lösung eine Dosisrate von $3,05 \cdot 10^4$ rad/h. Die ^{60}Co Strahlenquelle brachte bei Einphasenbestrahlungen eine Dosisrate von 1,9 bis $2,0 \cdot 10^5$ rad/h (je nach Position), bei Durchführung der Mischphasenbestrahlungen wurde eine Dosisrate von $1,7 \cdot 10^5$ rad/h gemessen. Um Ergebnisse von Ein- und Mischphasenbestrahlungen vergleichen zu können, wurde aus der Gesamtdosis die vom System 20 Vol.% TBP-Kohlenwasserstoff absorbierte Energie berechnet. Unter der Annahme, daß bei der Adsorption der ^{60}Co Strahlung in erster Linie Compton-Streuung vorliegt, erfolgte die Berechnung der Teildosis über den Gewichtsanteil der TBP-Kohlenwasserstoffmischung und deren mittleren Elektronendichte.

2.4. Bestimmung der Plutoniumrückhaltung durch Kettenverteilung

Die bestrahlten Proben wurden (soweit sie nicht schon von der α -Bestrahlung her Pu enthielten) mit einer wässrigen Plutoniumnitratlösung (2,4 g/l Pu(IV), 0,4 M HNO₃) 20 Minuten bei 25°C gemischt und dadurch mit Pu(IV) beladen.

Zur Bestimmung der Pu-Rückhaltung wurde die organische Pu-Lösung mit einem gleichen Volumen Waschlösung (0,4 M HNO₃) gewaschen (20 min, 25°C). Diese Rückwäsche des Plutoniums wurde insgesamt fünfmal in der Art angewendet, daß jeweils ein Teil der organischen Phase der vorhergehenden Extraktion mit einem gleichen Volumen frischer Waschlösung gewaschen wurde. Nach jeder Verteilung wurde der Pu-Gehalt der organischen und anorganischen Phase bestimmt. Nach der vierten und fünften Rückwäsche ergab sich als Pu-Gehalt der organischen Phase ein nahezu konstanter Wert (Pu_{gesamt}). Die Pu-Rückhaltung - die mehr oder weniger eine Kennzahl darstellt - wurde wie folgt definiert: Vom Pu-Gehalt der organischen Phase nach der fünften Rückextraktion (Pu_{gesamt}) wurde der an das TBP gebundene Pu-Anteil (Pu_{TBP}) abgezogen, der sich aus der Pu-Konzentration der wässrigen Phase nach der fünften Rückextraktion mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten für unbestrahltes Material berechnen läßt.

Die Pu-Rückhaltung (= an Zersetzungsprodukte gebundenes Plutonium) ergibt sich also durch Differenzbildung:

$$Pu_{ret} = Pu_{gesamt} - Pu_{TBP}$$

Bei Proben, in denen die Bestrahlung durch Plutoniumbehandlung erreicht wurde, wurden jeweils zwei Volumina Waschlösung und ein Volumen organische Phase bei insgesamt 7 Rückwäschen angewendet.

2.5. Analytik

Dibutylphosphat: Die Bestimmung von Dibutylphosphat (HDBP) erfolgte spektralphotometrisch durch Messung der Extinktion der P-O(-C) Schwingung bei 1036 cm^{-1} (12). Hierzu mußte das HDBP vom TBP-Kohlenwasserstoffgemisch zunächst durch eine Wäsche mit 1 M Na_2CO_3 abgetrennt werden. Die wäßrige Phase (mit DBP^-) wurde zur Entfernung von mitgeschlepptem TBP zweimal mit CCl_4 gewaschen und danach mit 6 M HCl angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde zweimal mit CCl_4 extrahiert und so HDBP in CCl_4 übernommen. Die CCl_4 -Lösung wurde in einer 1 mm Irtran-2-Küvette von $950 - 1100\text{ cm}^{-1}$ nach der Differenzmethode vermessen. Relative Standardabweichung $\pm 5\%$ bei 150 mg/l HDBP.

Bei Proben, die von der Radiolyse her noch mit Pu beladen waren, zeigte sich, daß beträchtliche Mengen an Pu das Dibutylphosphat durch alle Trennoperationen bis in die CCl_4 -Lösung begleiten und dort wohl als $\text{Pu}(\text{HDBP}.\text{DBP})\text{X}_3$ (13) vorliegen. Durch die Bindung an Pu findet zumindest teilweise eine Störung der P-O(-C) Schwingung bei 1036 cm^{-1} statt, so daß sich eine quantitative Auswertung schwierig gestaltet. Die Abtrennung des HDBP und anschließende Messung konnte jedoch ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, wenn mit einer 0,1 M NaF - 1 M Na_2CO_3 -Lösung gewaschen wurde.

Plutoniumbestimmung: Der Plutoniumgehalt der organischen und anorganischen Phase wurde durch α -Zählung bestimmt. Relative Standardabweichung $\pm 3\%$.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Bildung von HDBP durch Radiolyse

3.1.1. Einphasenbestrahlungen

Radiolyse durch α -Strahlen: Nach einer Standzeit von 8, 12 und 15 Tagen der mit Plutonium beladenen organischen Phase (36,47 g/l, 0,3 M HNO_3) wurden Proben genommen und auf HDBP analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten. Aus der Konzentration des gebildeten HDBP wurde die Bildungsrate (g/l HDBP) pro Wh/l Dosis berechnet und als g/Wh angegeben. Für den Bereich von 16 bis 30 Wh/l zeigt sich eine Bildungsrate von 0,034 bis 0,027 g/Wh. Da insgesamt nur drei Proben zur Messung zur Verfügung standen, kann nicht entschieden werden, ob diese Abnahme der Bildungsrate reell oder nur durch Streuung der Analysenwerte gegeben ist. Aufgrund der vom System TBP-Kohlenwasserstoff absorbierten Gesamtdosis wurden die G-Werte für die HDBP-Bildung berechnet. Es ergeben sich dabei Werte von 0,43 bis 0,33 (Moleküle HDBP/100 eV absorbierte Energie), mit einem Mittelwert von 0,36.

Vom Gesichtspunkt der α -Radiolyse im TBP-Kohlenwasserstoff-System ergibt sich für die Wiederaufbereitung folgendes Bild:

Für eine Beladung des Extraktionsmittels an Pu von etwa 8 g/l und einer ungefähren Kontaktzeit des Pu in der Extraktions-, Wasch- und Rückextraktionssektion von etwa 1 h beträgt die Dosis aus der α -Strahlung des Pu maximal $1,9 \cdot 10^{-2}$ Wh/l. Bei einer mittleren Bildungsrate von 0,030 gHDBP/Wh hat dies die Bildung von etwa $6 \cdot 10^{-4}$ g HDBP/l zur Folge. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist der Anteil des HDBP aus der α -Radiolyse unbedeutend gegenüber den infolge β - und γ -Strahlung entstandenen Mengen.

Radiolyse durch β - und γ -Strahlen: Mit HNO_3 beladene Proben (0,3 M HNO_3 org.) wurden durch β -bzw. γ -Strahlen mit einer Gesamtdosis von 2 bis 8,6 Wh/l bestrahlt. Die Ergebnisse sind in

Tab. 1 enthalten und in Abb. 1 als Funktion der Dosis (TBP + KW) dargestellt. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Meßpunkte aus β - und γ -Radiolyse innerhalb der Meßgenauigkeit durch eine gemeinsame Kurve dargestellt werden können. Es zeigt sich aber auch, daß die HDBP-Konzentration nach längerer Bestrahlung nicht mehr linear mit der Dosis ansteigt. Ab einer Dosis von 3 - 4 Wh/l wird eine Abnahme der Bildungsrate deutlich. So vermindert sich die Bildungsrate (Gesamtkonzentration/Gesamtdosis) von ursprünglich 0,037 (bei 2 Wh/l) auf 0,029 g HDBP/Wh (bei 8,6 Wh/l). Eine ähnliche Abnahme der Bildungsrate wurde von Burger und McClanahan (4) am System 30 % TBP-Dodekan gefunden. Für eine Dosis von 10^4 r betrug die Bildungsrate 1,05 g/Wh, für 10^5 r 0,27 g/Wh, um im Bereich von 10^6 bis 10^8 r mit 0,17 g/Wh konstant zu bleiben. Die DBP-Ausbeuten sind hier bezogen auf die von TBP allein absorbierte Strahlungsenergie, so daß die Zahlenwerte nicht ohne weiteres mit unseren Ergebnissen, in denen als Dosis die vom Gesamtsystem TBP + KW absorbierte Energie enthalten ist, verglichen werden können. Eine Umrechnung auf unser Dosis-System (TBP + KW) ergibt für 10^5 r 0,074 g/Wh, und ab 10^6 bis 10^8 r 0,046 g/Wh für ein wasserfreies System. Für ein wassergesättigtes System, das am ehesten mit der Art unserer Einphasenbestrahlungen zu vergleichen ist, wird von den oben genannten Autoren ein Wert von 0,030 g HDBP/Wh (TBP + KW) erhalten. In gleicher Höhe liegt unser Mittelwert von 0,033 g/Wh (TBP + KW) (± 15 %).

3.1.2. Mischphasenbestrahlungen

In einer Versuchsreihe wurden während der Bestrahlung organische (20 Vol.-% TBP - KW) und anorganische Phase (HNO_3 verschiedener Konzentrationen) im Volumenverhältnis 1 : 1 kräftig gemischt. Bei Betrachtung der Ergebnisse (Tab. 2) muß zunächst beachtet werden, daß die Zweiphasenbestrahlungen organische und wässrige Phase enthalten. Der Verteilungskoeffizient von HDBP, $D^{o/a}$, nimmt wie Hardy und Scargill (14) gezeigt haben, mit abnehmender Säurekonzentration ab. Vor allem bei niedriger Säurestärke (Wasser, 0,4 M HNO_3) findet sich ein beträchtlicher Anteil des gebildeten HDBP in der wässrigen Phase. So enthält im System 20 Vol.-% TBP-Dodekan/ H_2O die organische Phase nur 22 %, die wässrige dagegen 78 % des gebildeten HDBP. Ab 0,8 M HNO_3 ist die HDBP-Konzentration der wässrigen Phase jedoch weniger als 10 % der organischen Phase, so daß in Näherung HDBP_{org} als Gesamtkonzentration des gebildeten HDBP gesetzt werden kann.

Aus der HDBP-Konzentration und der Strahlendosis (bezogen auf TBP-KW) ergibt sich für ein System mit 0,8 M HNO_3 als wässrige Phase (Volumenverhältnis o/a = 1) eine Bildungsrate von 0,16 g HDBP/Wh. Die entsprechenden Bildungsraten mit 1,5 M HNO_3 bzw. 3 M HNO_3 sind 0,23 und 0,22 g HDBP/Wh.

Wie die Versuche zeigten, bewirkt die Anwesenheit von Sauerstoff eine erhöhte HDBP-Bildung. Je nach den Bedingungen, unter denen die Zweiphasenbestrahlung vorgenommen wurde, ergaben sich sehr verschiedene Werte für die HDBP-Ausbeute:

Mischen unter weitgehendem Ausschluss von O ₂ (Einleiten von Ar)	0,060 g/Wh
Ruhiges Mischen, Zutritt von O ₂ möglich	0,10 g/Wh
Ruhiges Mischen, Einleiten von O ₂	0,14 g/Wh
Turbulentes Mischen, ständige Zumischung von O ₂ zum Phasengemisch	0,22 g/Wh

Bei allen Versuchen waren organische und wässrige Phase (3 M HNO₃, o/a = 1) intensiv gemischt.

Versuche zur Deutung dieser Erscheinung sind noch nicht abgeschlossen. Möglicherweise kann sich HDBP auf zwei verschiedenen Wegen bilden: als primäres Produkt durch Radiolyse von TBP im engeren Sinne nach einem der Mechanismen, wie sie von Burr (2) und Williams und Wilkinson (4) diskutiert werden, sowie als sekundäres Produkt infolge Hydrolyse von Oxydationsprodukten des TBP, etwa vom Typ der Acylverbindung (15) C₃H₇CO-O-PO(OC₄H₉)₂, die sich bei Anwesenheit von O₂ durch Reaktion eines TBP-Radikals mit Sauerstoff bilden kann.

Bei der HDBP-Bestimmung nach Bestrahlungsende wird also sowohl primär, wie auch sekundär gebildetes HDBP erfaßt, wobei in stärker sauren Medien bei Bestrahlungsende die Hydrolyse der Acylverbindung schon weiter fortgeschritten ist, als bei niederen Säurestärken. Auf diese Weise könnte die gefundene Abhängigkeit der Gesamtausbeute HDBP/Wh von der Acidität der wässrigen Phase zustandekommen.

Die in Tab. 2 angegebenen HDBP-Ausbeuten wurden erhalten bei kräftiger Durchmischung der beiden Phasen unter Zutritt von O_2 . Sie stellen somit Maximalwerte dar.

3.2. Einfluß der Radiolyse auf die Plutonium-Rückhaltung

3.2.1. α -Radiolyse

20 Vol.% TBP-Dodekan wurde mit Pu(IV) bis zu einer Konzentration von 31,5 und 36,5 g/l beladen und nach Standzeiten von 2 bis 41 Tagen das rückextrahierbare Pu durch sechsmaliges Waschen mit 0,4 M HNO_3 entfernt. Abb. 2 zeigt die Wirkung der α -Strahlung auf die Verteilung von Pu(IV) zwischen organischer und wässriger Phase im Vergleich mit der Rückextraktion aus unbestrahltem Material. Die an Zersetzungsprodukte gebundene Pu-Menge wurde wie unter 2.4 beschrieben ermittelt. Diese Werte für die Rückhaltung sowie die daraus errechnete spezifische Pu-Retention in g Pu/Wh sind in Tab. 3 enthalten. Aus 10 Versuchswerten wurde durch Mittelwertbildung eine spezifische Pu-Retention von 0,025 g Pu/Wh ($\pm 15\%$) erhalten.

3.2.2. γ -Radiolyse

Nach der Bestrahlung (Phasen gemischt, 0,4 bzw. 3,0 M HNO_3) wurden Proben von 20 Vol.% TBP-KW mit Pu(IV)-Lösung ins Gleichgewicht gebracht und die Retention durch Rückextraktion bestimmt (Abb. 3,4,5). In einem Dosisbereich von 0,4 bis 4,8 Wh/l (TBP + KW) wurde bei Mischphasenbestrahlungen mit 0,4 M HNO_3 eine Retention von 0,09 bis 0,1 g Pu/Wh, bei 3 M HNO_3 eine solche von 0,15 g Pu/Wh gefunden (Tab. 4). In Abb. 6 sind die Daten aus α - und γ -Mischphasen-Bestrahlungen zusammengefaßt. Die aus theoretischen Überlegungen zu erwartende lineare Beziehung zwischen der Retention von Pu und der Strahlendosis (bei doppelt-logarithmischer Auftragung Neigungsfaktor = 1) ist erfüllt.

Aus der HDBP-Konzentration und der Pu-Retention wurde das Molverhältnis Pu : HDBP berechnet. Für die Mischphasenbestrahlungen liegt das Verhältnis im Durchschnitt zwischen 0,5 und 0,6 und weist somit auf eine Zusammensetzung $\text{Pu}(\text{HDBP} \cdot \text{DBP})(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Pu}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)_2$ hin.

3.3 Einfluß von U(VI) auf die Plutonium-Rückhaltung.

Bei der Aufarbeitung abgebrannter Brennelemente werden Plutonium und Uran gemeinsam extrahiert. Brennelemente schneller Brüter enthalten etwa 5 bis 20 % Plutonium bezogen auf den Brennstoff. Da auch Uran(VI) mit HDBP Komplexe bildet, stellt sich die Frage, wie weit die Plutonium-Rückhaltung durch Uran beeinflusst wird.

Während ohne Uran 110 mg Pu/Wh von DBP in 1 l 20 Vol.% TBP zurückgehalten werden, erniedrigt sich diese Menge bei 8,4-fachem Überschuß an Uran (50 g/l U, 6 g/l Pu) auf 61,3 mg Pu/Wh und bei 100-fachem Überschuß an Uran (50 g/l U, 0,5 g/l Pu) auf 3 mg Pu/Wh.

Es ist offensichtlich, daß bei einer Strahlendosis von 1 Wh/l der Plutoniumverlust in der Größenordnung von einem Prozent liegt. Absolut gesehen fällt dieser Verlust bei Natururan und schwach angereicherten Brennelementen nicht ins Gewicht, während 1 % Verlust bei der Aufarbeitung plutoniumhaltiger Brennelemente der schnellen Brutreaktoren schwerwiegend ist.

3.4 Einfluß von U(IV) und anderen Waschlösungen auf die Plutonium-Rückhaltung

Wir haben gesehen, daß bei einer Bestrahlung von 20 Vol.% TBP-Dodekan ($0,3 \text{ M HNO}_3$) sich pro Wh/l etwa $0,030 \text{ g/l HDBP}$ bilden. Diese Mengen erhöhen sich bei Bestrahlung eines Zweiphasengemisches von Extraktionsmittel und wässriger Lösung ($1,5$ bis 3 M HNO_3) auf etwa $0,22 \text{ g/l HDBP}$. Ein Extraktionsmittel mit dem zuletzt genannten Dibutylphosphatgehalt hält mindestens $0,11 \text{ g/l Pu}$ in der organischen Phase gebunden, welches sich mit den üblichen Rückextraktionsmitteln nicht auswaschen läßt. Bei der Aufarbeitung hochabgebrannter, plutoniumhaltiger Brennelemente würde dies einen Verlust in der Größenordnung von Prozenten zur Folge haben. Es wurde deshalb untersucht, wie weit das zurückgehaltene Pu durch konkurrierende vierwertige Metallionen, wie U(IV), aus der organischen Phase verdrängt werden kann.

Abb. 7 und 8 zeigen den Einfluß von U(IV) als Waschlösung auf die Pu-Konzentration der organischen Phase nach den verschiedenen Waschstufen. Neben dem Verhalten einer bestrahlten Probe ($4,4 \text{ Wh/l}$) hinsichtlich der Pu-Rückhaltung ist der Verlauf dargestellt, wenn mit U(IV)-Lösung (3 g/l U(IV) , $0,4 \text{ M HNO}_3$, $0,01 \text{ M N}_2\text{H}_4$, Kontaktzeit 20 min) gewaschen wird. Abb. 7 zeigt die gleichen Verhältnisse am Beispiel einer weiteren bestrahlten Probe ($0,85 \text{ Wh/l}$), wobei die Kontaktzeit auf 5 Minuten erniedrigt wurde. Auch Material, das extrem hoch bestrahlt (130 Wh/l , α -Strahlung) und mit 5 g/l Pu beladen war, zeigte qualitativ das gleiche Verhalten: In allen Fällen verdrängt das U(IV) durch Reduktion und/oder Substitution das gebundene Plutonium aus der organischen Phase.

Die Verdrängung des Pu aus der organischen Phase bei der Wäsche mit U(IV) konnte auch spektralphotometrisch verfolgt werden. Das Absorptionsspektrum einer ursprünglich mit Pu(IV) beladenen Probe wies nach der U(IV)-Wäsche keine für Pu(IV) charakteristische Absorption mehr auf.

Experimente mit anderen Waschlösungen zeigten grundsätzlich weit ungünstigere Ergebnisse bezüglich der Verminderung der Pu-Rückhaltung in bestrahlten TBP-Lösungen: Mit einer ca. 0,1 M $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ - 0,2 M HNO_3 - 0,01 M Fe^{2+} Lösung konnte nur ein Waschfaktor W ($W = \text{Pu-Konzentration wässrig} / \text{Pu-Konzentration organisch}$) von 0,8 pro Waschstufe für hochbestrahlte Proben erzielt werden. Mit einer 0,2 M H_2O_2 / 0,05 M HNO_3 -Lösung wurde ein Waschfaktor von ungefähr 0,5 erreicht.

Die Wirksamkeit von U(IV) als Waschlösung wurde auch im Gegenstromexperiment mit Misch-Absetzern untersucht. Dabei wurde 20 Vol.-% TBP-Dodekan (1,2 Wh/l, ^{60}Co -Strahlung) verwendet. Die gewählte Dosis von 1,2 Wh/l entspricht dabei etwa der Strahlenexposition des Extraktionsmittels bei der Aufarbeitung von Core-Brennelementen eines schnellen Brutreaktors mit einem Abbrand von 80.000 MWd/t und einer Abklingzeit von 100 Tagen. Eine 0,1 M Pu(IV)-nitrat, 0,9 M Uranyl nitrat und 3 M HNO_3 enthaltende Lösung wurde mit dem bestrahlten TBP-Dodekan extrahiert. Die 6,7 g/l Pu und 67 g/l U enthaltende organische Lösung wurde im Gegenstrom (10 Stufen) mit einer wässrigen Lösung von 0,006 M U(IV) und 0,3 M HNO_3 zurückgewaschen, wonach in der organischen Lösung 0,1 mg/l Pu zurückblieb, einem Pu-Verlust von 0,015 % entsprechend.

Die geschilderten Verhältnisse sind von großer Bedeutung für die Führung des Extraktionsprozesses. Durch geeignete Einspeisung von U(IV)nitratlösung in den HC-Extraktor kann bei der Wiederaufarbeitung in der organischen Phase gebundenes Pu(IV) verdrängt und bis auf Bruchteile von Promillen in die Produktlösung (HCP) gebracht werden. Dadurch werden einige Schwierigkeiten umgangen, die die Anwendung des Purex-Prozesses auf die Wiederaufbereitung von Brennelementen bei konventioneller Prozeßführung mit sich bringt.

4. Zusammenfassung

Es wurde die Bildung von Dibutylphosphat unter der Einwirkung von α -, β und γ -Strahlen auf das System 20 Vol.% TBP-C_nH_{2n+2} - HNO₃-H₂O untersucht. Bei Bestrahlungen der organischen Phase (mit HNO₃ beladen) wird für die α -Radiolyse (²³⁹Pu) in einem Dosisbereich von 16 - 30 Wh/l eine Bildungsrate von 0,034 bis 0,027 g HDBP/Wh gefunden. In der gleichen Größenordnung (0,033 g/Wh) liegt die Bildungsrate von HDBP bei der Radiolyse durch β - und γ -Strahlen (Dosisbereich 2 bis 8,6 Wh/l).

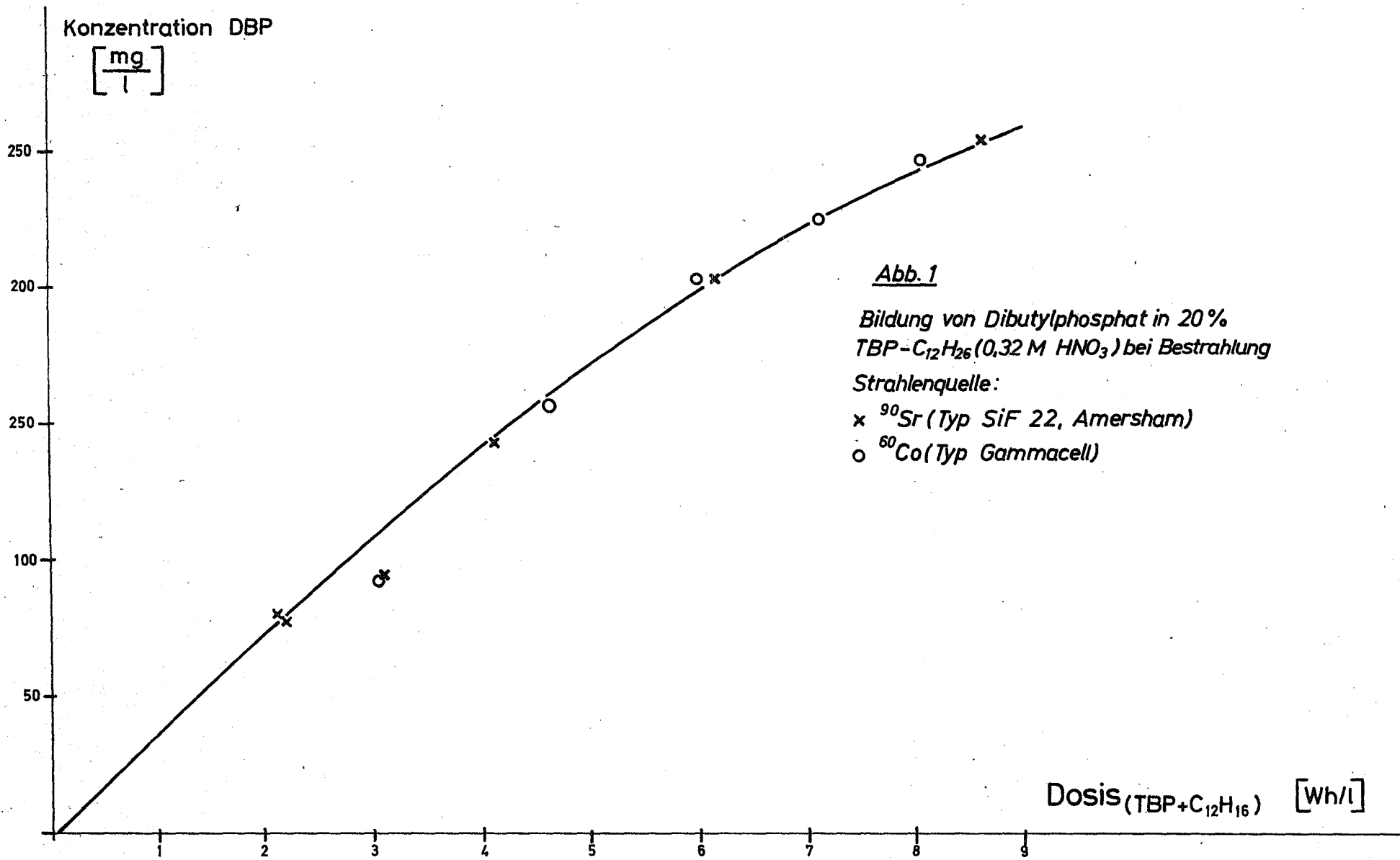
Starken Einfluß auf die radiolytische Zersetzung des TBP scheint die Anwesenheit einer wässrigen Phase und von Sauerstoff während der Bestrahlung zu haben. Bei Bestrahlung (⁶⁰Co) gemischter Phasen (20 Vol.% TBP-KW/HNO₃ (0,4 - 3 M)) im Volumenverhältnis 1 : 1 wird eine erhöhte HDBP-Bildung von 0,18 - 0,22 g HDBP/Wh festgestellt. Diese HDBP-Bildung ist weitgehend vom Zutritt von Sauerstoff während der Bestrahlung abhängig.

Der Einfluß der Radiolyse des TBP auf die Plutoniumausbeute im Extraktionssystem TBP-KW/HNO₃ wurde untersucht. Die Plutoniumrückhaltung nach der vierten bzw. fünften Rückwäsche ist proportional der Strahlendosis und steht in direktem Zusammenhang mit der Dibutylphosphatkonzentration. Das Molverhältnis Pu : DBP liegt im Durchschnitt zwischen 0,5 und 0,6. Die Pu(IV)-Rückhaltung in der organischen Phase bei Abwesenheit anderer Metallionen beträgt 0,11 g Pu/Wh, erniedrigt sich jedoch bei Anwesenheit von U(VI) je nach dem U : Pu-Verhältnis auf 0,061 g/Pu/Wh (U : Pu = 8,4) bzw. 0,003 g Pu/Wh (U : Pu = 100). Durch Verwendung von U(IV)-nitrat (0,4 M HNO₃) als Waschlösung können diese Plutoniumverluste erheblich, d.h. bis auf Bruchteile von Promillen der Ausgangskonzentration gesenkt werden.

Für die wertvolle Mitarbeit bei den Experimenten danken wir den Herren G. Löser, P. Schwab und U. Lamek.

Literaturverzeichnis

1. Flagg, John F., "Chemical Processing of Reactor Fuels"
Academic Press, New York and London, 1961.
2. Burr, J.G., Radiation Research 8, 278 (1958)
3. Wagner, R.W., Kindermann, E.M., Towle, L.H., Ind. Eng. Chem.
51, 45 - 46, 1959.
4. Wilkinson, R.W., William, F.F., J. Chem.Soc. 4098, 1961
5. Burger, L.L., McClanahan, E.D., Ind.Eng.Chem. 50, 153 (1958)
6. Canva, J., Pages, M., Bull.Soc.Chim.(France) 909 (1964)
7. Canva, J., Pages, M., Radiochim.Acta 4, 61 (1965)
8. Barelko, E.P., Solianina, I.P., Tsvetkova, Z.I., Atomnaya
Energija Tom 21, Nr. 4, p.281, (1966).
9. Salomon, L., Lopez-Menchero, E., Report ETR-203, April 1967,
Eurochemic, Mol, Belgien.
10. Blanco, R.E., Blake, C.A., Davis, W., Rainey, R.H.
Report ORNL-TM-527 (1953)
11. Spinks, J.W.T., Woods, R.J., "An Introduction to Radiation
Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1964,
12. Report PG 402 (W), U.K.A.E.A., Windscale, 1962.
13. Dreze, Ph., Duyckaerts, G., Report EUR 436.f. (1963)
14. Hardy, C.J. Scargill, D., J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 128 (1959)
15. Wilkinson, R.W., Williams, T.F., J.Chem.Phys. 52, 600, (1955)



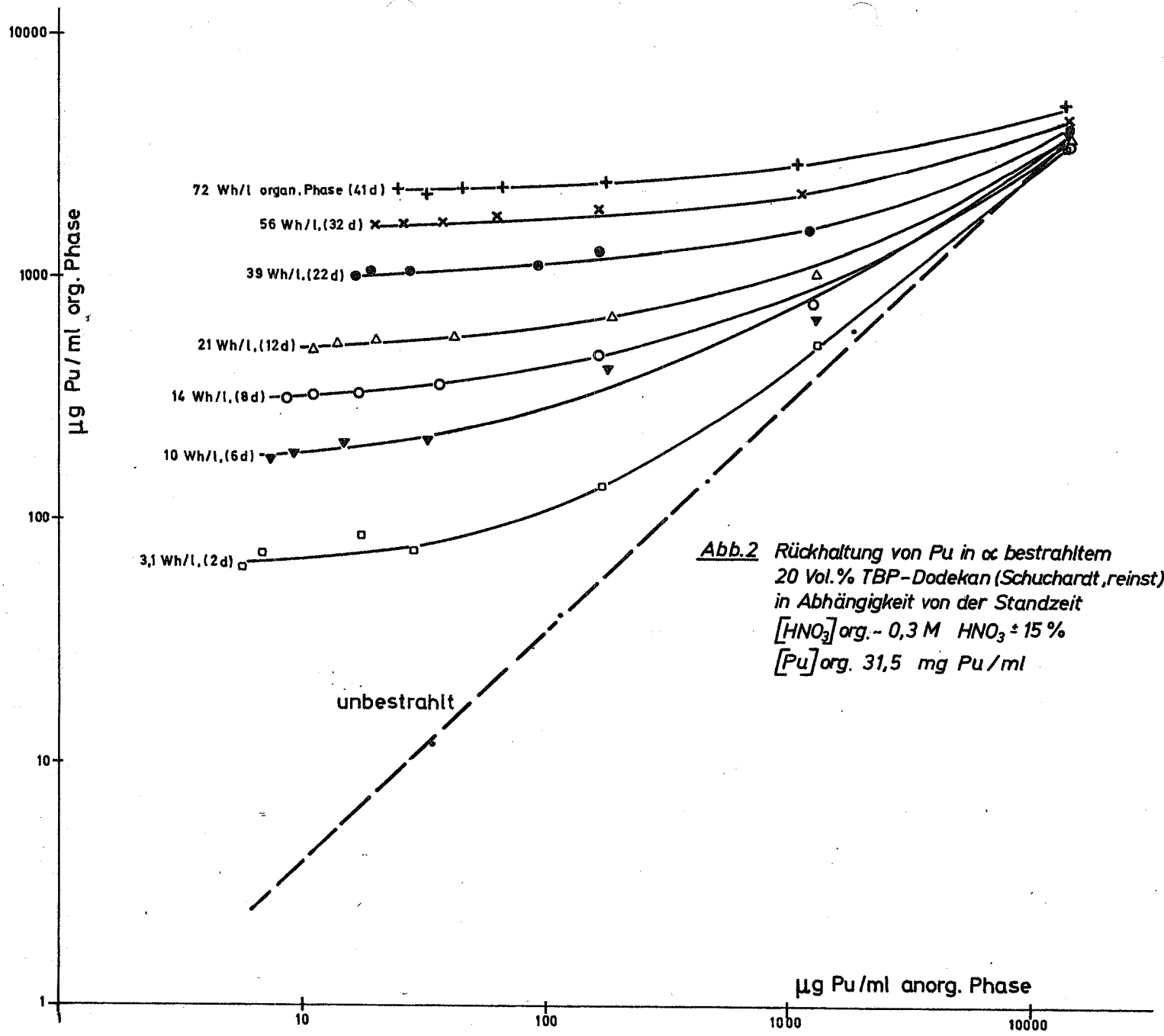


Abb.2 Rückhaltung von Pu in α bestrahltem
 20 Vol.% TBP-Dodekan (Schuchardt, reinst)
 in Abhängigkeit von der Standzeit
 $[\text{HNO}_3]_{\text{org.}} - 0,3 \text{ M } \text{HNO}_3 \pm 15\%$
 $[\text{Pu}]_{\text{org.}} 31,5 \text{ mg Pu/ml}$

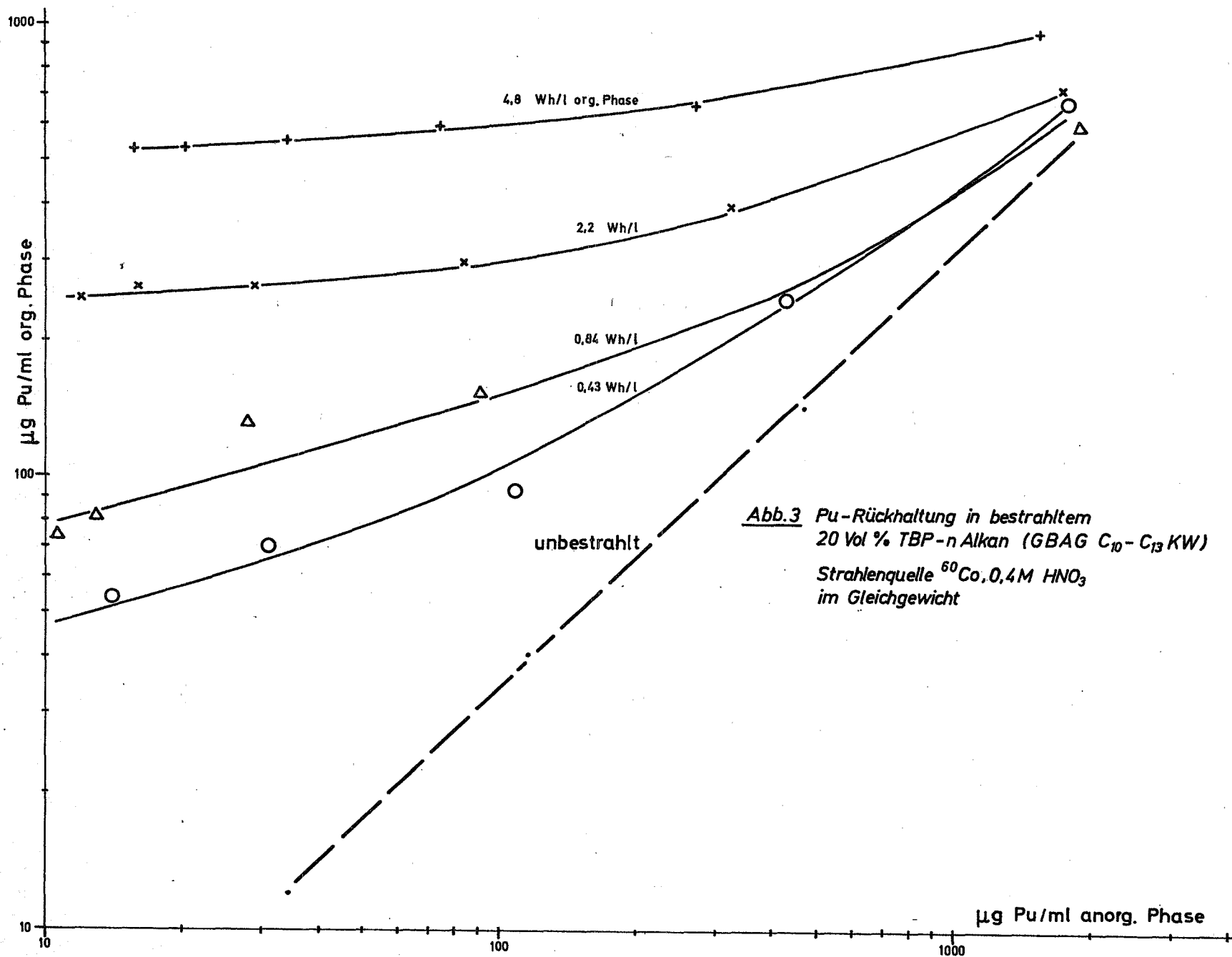


Abb.3 Pu-Rückhaltung in bestrahltem
 20 Vol % TBP-n Alkan (GBAG C₁₀-C₁₃ KW)
 Strahlenquelle ⁶⁰Co, 0,4M HNO₃
 im Gleichgewicht

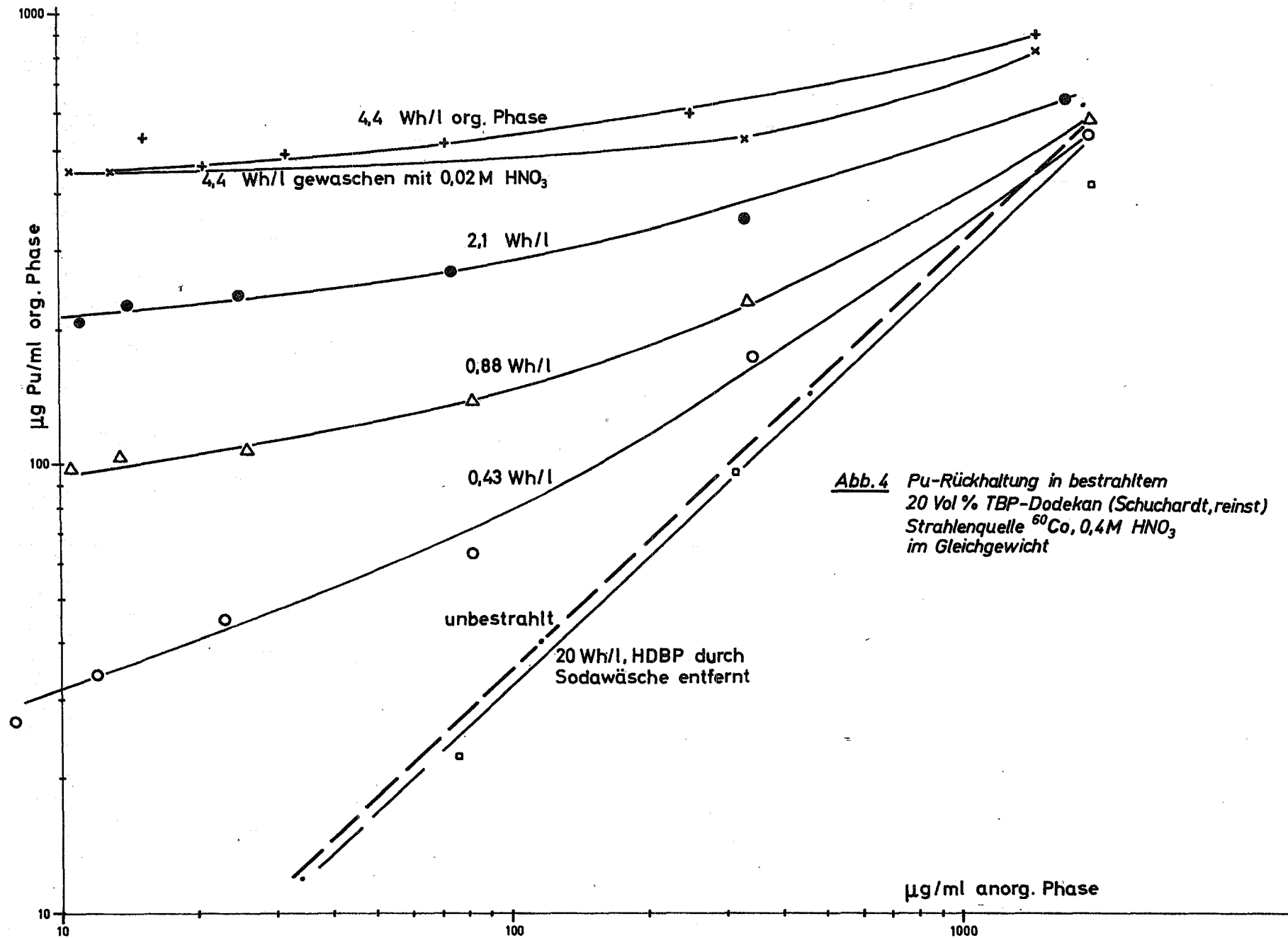
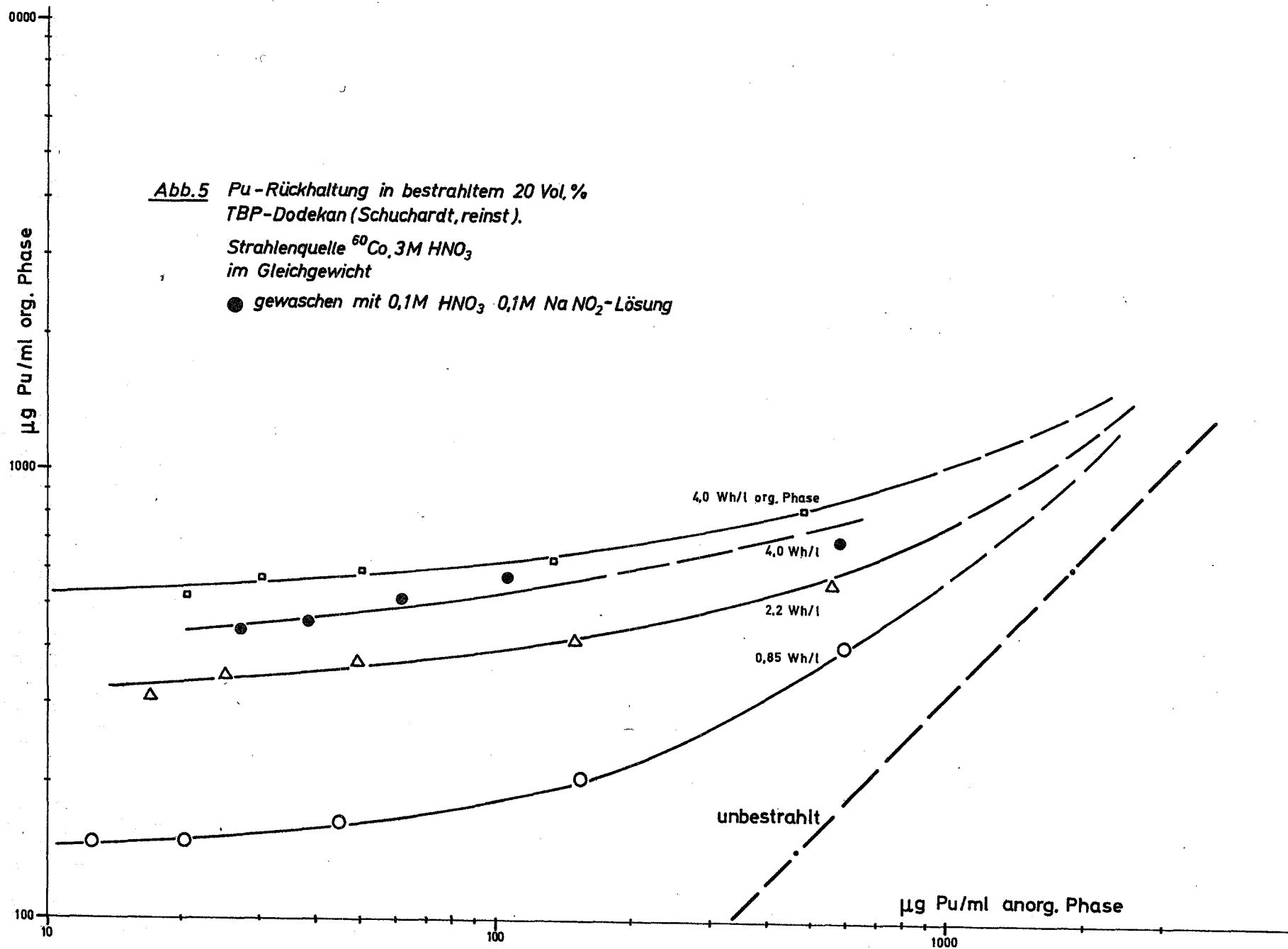
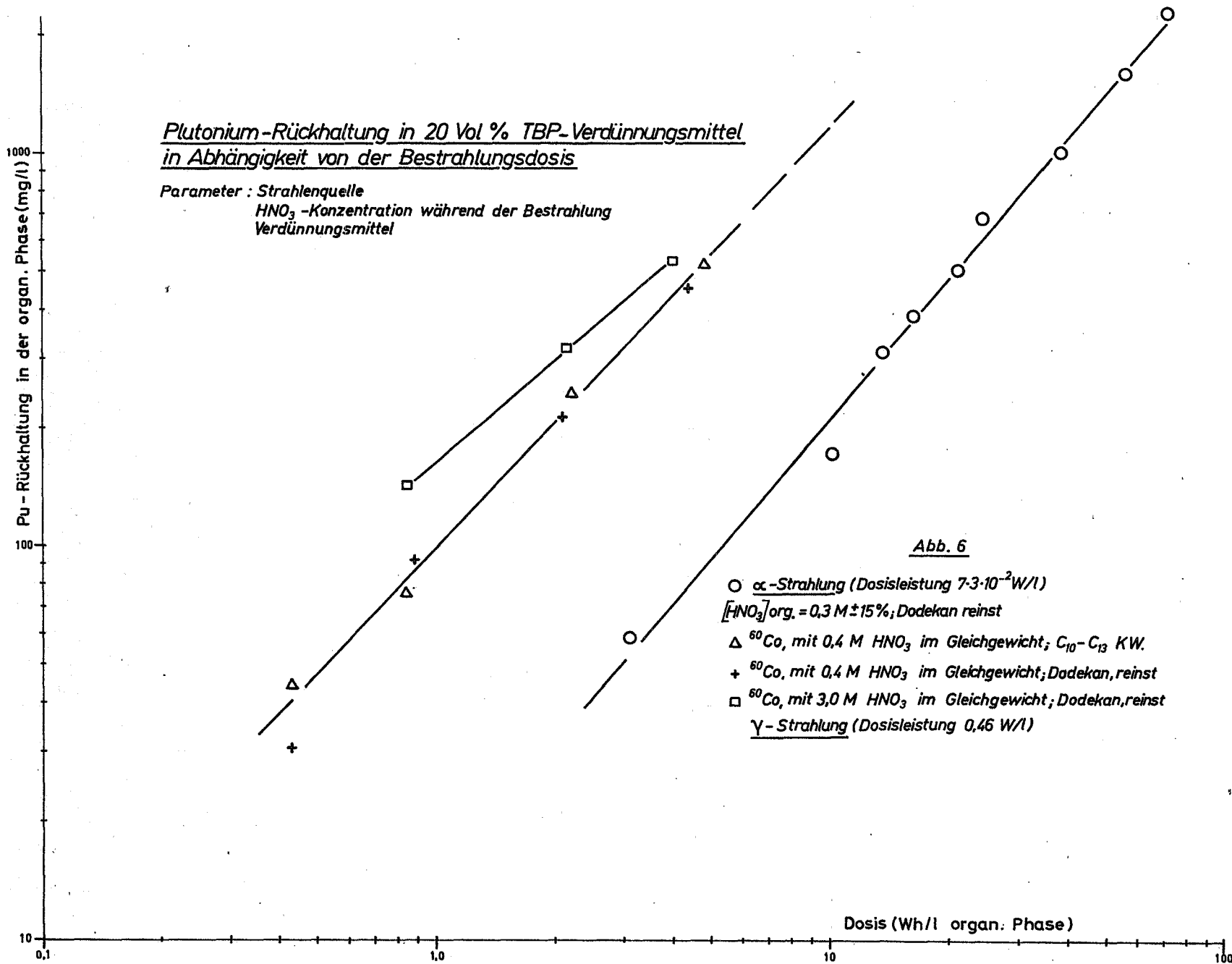
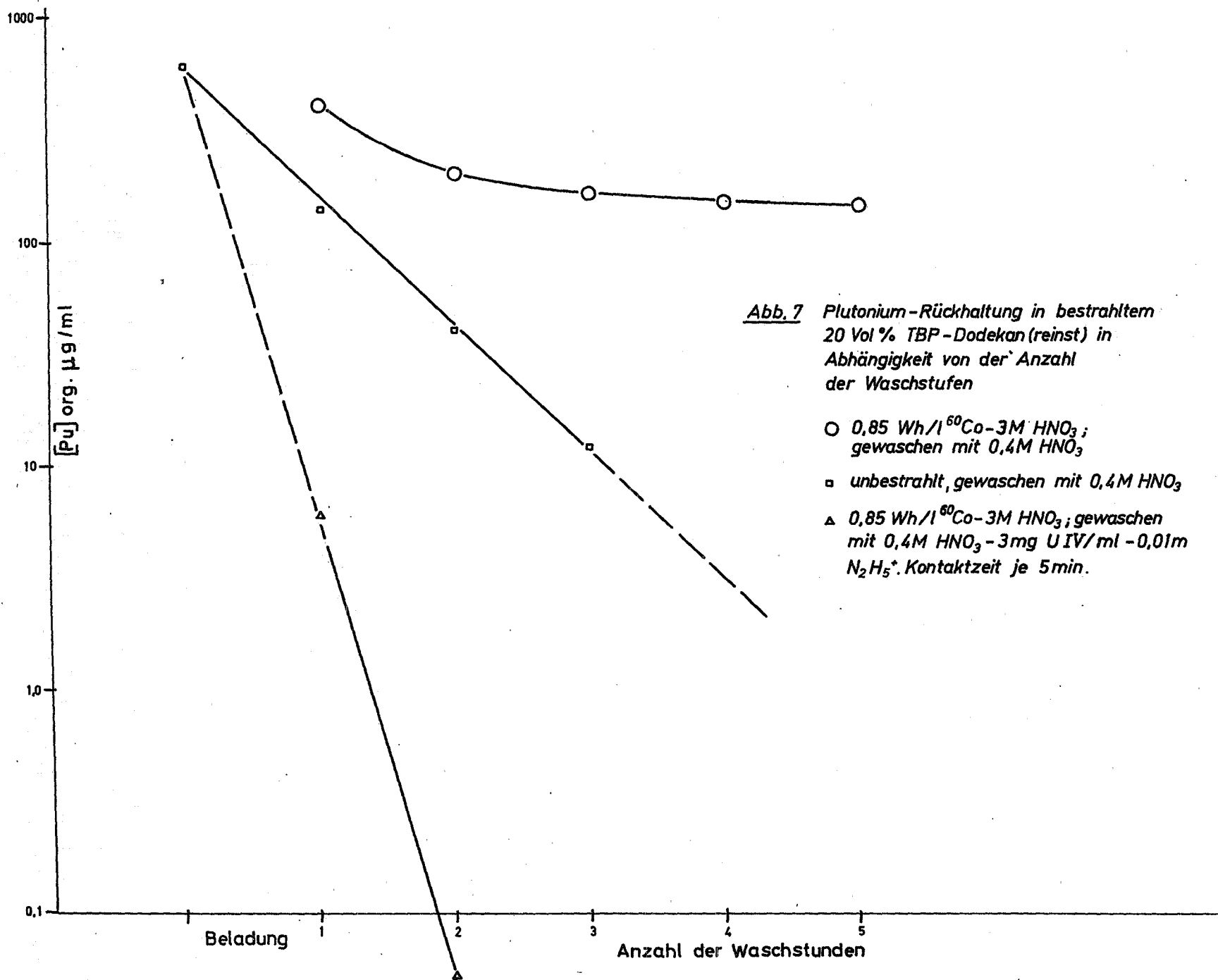


Abb. 4 Pu-Rückhaltung in bestrahltem
 20 Vol % TBP-Dodekan (Schuchardt, reinst)
 Strahlenquelle ⁶⁰Co, 0,4M HNO₃
 im Gleichgewicht







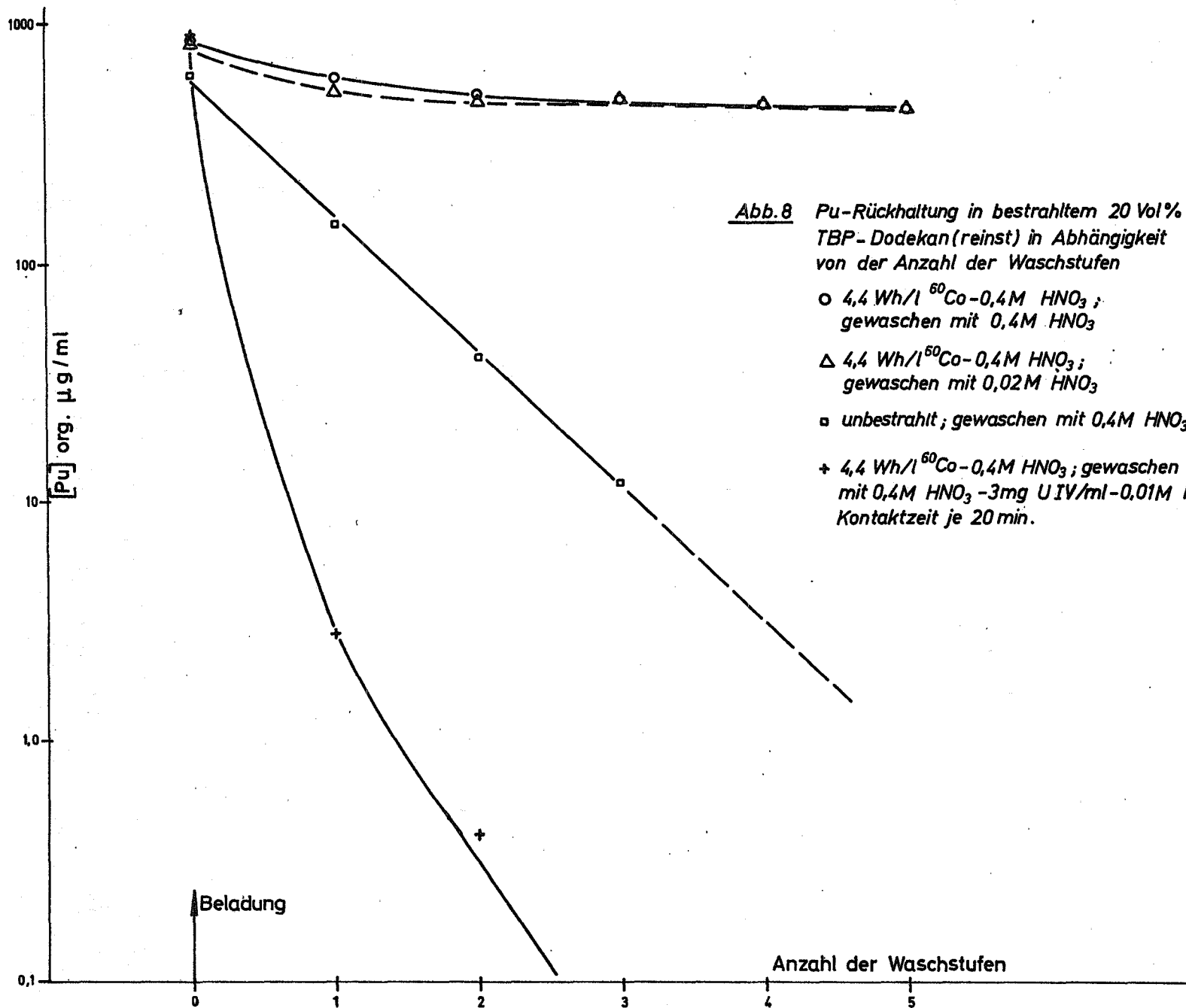


Tabelle 1 Dosisabhängige Bildung von Dibutylphosphat bei der Radiolyse von 20 Vol.% TBP-Dodekan

Bestrahlung der org. Phase (Einphasenbestrahlung)

Strahlenquelle: ^{60}Co (Gammacell 220, AECL); ^{90}Sr (Amersham), ^{239}Pu

Verdünnungsmittel: Dodekan technisch (Fa. Haltermann)

HNO_3 org. : 0,3 M

Strahlenquelle	Dosis Wh/l	HDBP Konzentr. g/l	Bildungsrate DBP mg/Wh
^{239}Pu	16.3	0.55	34
	24.5	0.64	26
	31	0.82	<u>26</u>
			29 *3
^{90}Sr	2.13	0.079	37
	4.12	0.142	34.5
	6.15	0.202	33
	8.6	0.253	<u>29</u>
		33 *4	
^{60}Co	3.05	0.092	30
	4.6	0.156	34
	6	0.203	34
	7.1	0.224	30
	8.5	0.247	<u>31</u>
		32 *2	

Tabelle 2 Die Bildung von Dibutylphosphat bei der Radiolyse von 20 Vol.% TBP-Verdünnungsmittel in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und der Dosis der ionisierenden Strahlung

Bestrahlung der gemischten Phasen (anorganisch : organisch 1:1)

Strahlenquelle: ^{60}Co (Gammacell 220)

Verdünnungsmittel: Dodekan (98 %, Fa. Schuchardt)

C_{10} - C_{13} Alkangemisch (Gelsenberg)

Verdünnungsmittel	HNO_3 Feed mol/l	Konzentration org. Phase mol/l	Dosis Wh/l	HDBP-Konzentration		Bildungsrate Ges. HDBP mg/Wh
				(org.) mg/l	(anorg.) mg/l	
C_{12}	nur H_2O	0	0.83	30	104	160
			2.3	83	288	<u>160</u>
						160 Mittelwert
C_{12}	0,4	0.03	0.43	62	8	158
			0.88	148	19	190
			2.1	326	13	175
			4.4	660	87	<u>170</u>
						170 *10 Mittelwert
	0.8	0.09	0.87	138		159
			2.1	350		<u>166</u>
						163 *10 Mittelwert
	1.5	0.19	0.86	215		250
			2.1	500		<u>227</u>
					230 *10 Mittelwert	

Fortsetzung: Tabelle 2

Verdünnungsmittel	HNO ₃ Feed mol/l	Konzentration org. Phase mol/l	Dosis Wh/l	HDBP-Konzentration		Bildungsrate Ges. HDBP mg/Wh
				(org.) mg/l	(anorg.) mg/l	
	3.0.	0.39	0.42	90		214
			0.85	200		235
			2.15	450		209
			4.0	790		197
						<u>214</u> ±16 Mittelwert
C ₁₀ - C ₁₃	0.4	0.03	0.43	58	8	153
			0.84	120	16	162
			2.2	370	79	190
			4.8	840	110	196
						<u>175</u> ±19 Mittelwert

Tabelle 3 Dosisabhängige Retention von Pu(IV) in 20 % TBP-C₁₂H₂₆ nach der Bestrahlung mit Alphastrahlen (Pu 239, 240)

Beladung g Pu/l	Standzeit d	Dosis Wh/l	Rückhaltung mg Pu/l	Spez. Rückhaltung mg Pu/Wh
31,5	2	3,1	58	19
	6	10,1	280	28
	8	13,6	305	22
	12	21,1	495	23
	22	38,7	980	25
	32	56,7	1550	28
	41	72,1	2220	31
36,5	8	16,3	380	23
	12	24,5	670	27
	15	30,6	830	<u>27</u>
				25 (+15 %)
				Mittelwert

+ Pu-Rückhaltung $Pu_{ret} = Pu_{gesamt} - Pu_{TBP}$

Tabelle 4 Dosisabhängige Rückhaltung von Pu in 20 Vol.% TBP-C_nH_n + 2 im Vergleich zur Bildung von HDBP nach Bestrahlung mit α-, bzw. γ-Strahlen.

Strahlungsart art	HNO ₃ aq. mol/l	Dosis Wh/l	HDBP Konz. mg/l	Pu-Retention mg/l	Spez.Retention	Mol-Verhältnis
					<u>mg Pu</u> Wh	Pu: DBP
α-Strahlung 239Pu, einphasig	-	16,3	550	380	23	0,88
		24,5	640	610	25	0,84
		30,6	820	790	<u>26</u>	<u>0,84</u>
					25	0,85
γ-Strahlung (60Co) zwei- phasig	0,4	0,43	58	43	100	0,65
		0,84	120	75	89	0,55
		2,2	370	243	110	0,58
		4,8	870	502	<u>105</u>	<u>0,53</u>
				100	0,58	
"	0,4	0,43	62	29	67	0,41
		0,88	148	90	102	0,53
		2,2	320	210	95	0,57
		4,6	660	440	<u>96</u>	<u>0,59</u>
				90	0,52	
"	3,0	0,85	200	140	165	0,62
		2,15	450	315	147	0,62
		4,0	790	525	<u>131</u>	<u>0,58</u>
				150	0,60	