

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

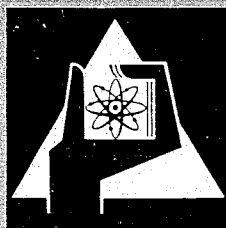
November 1967

KFK 728

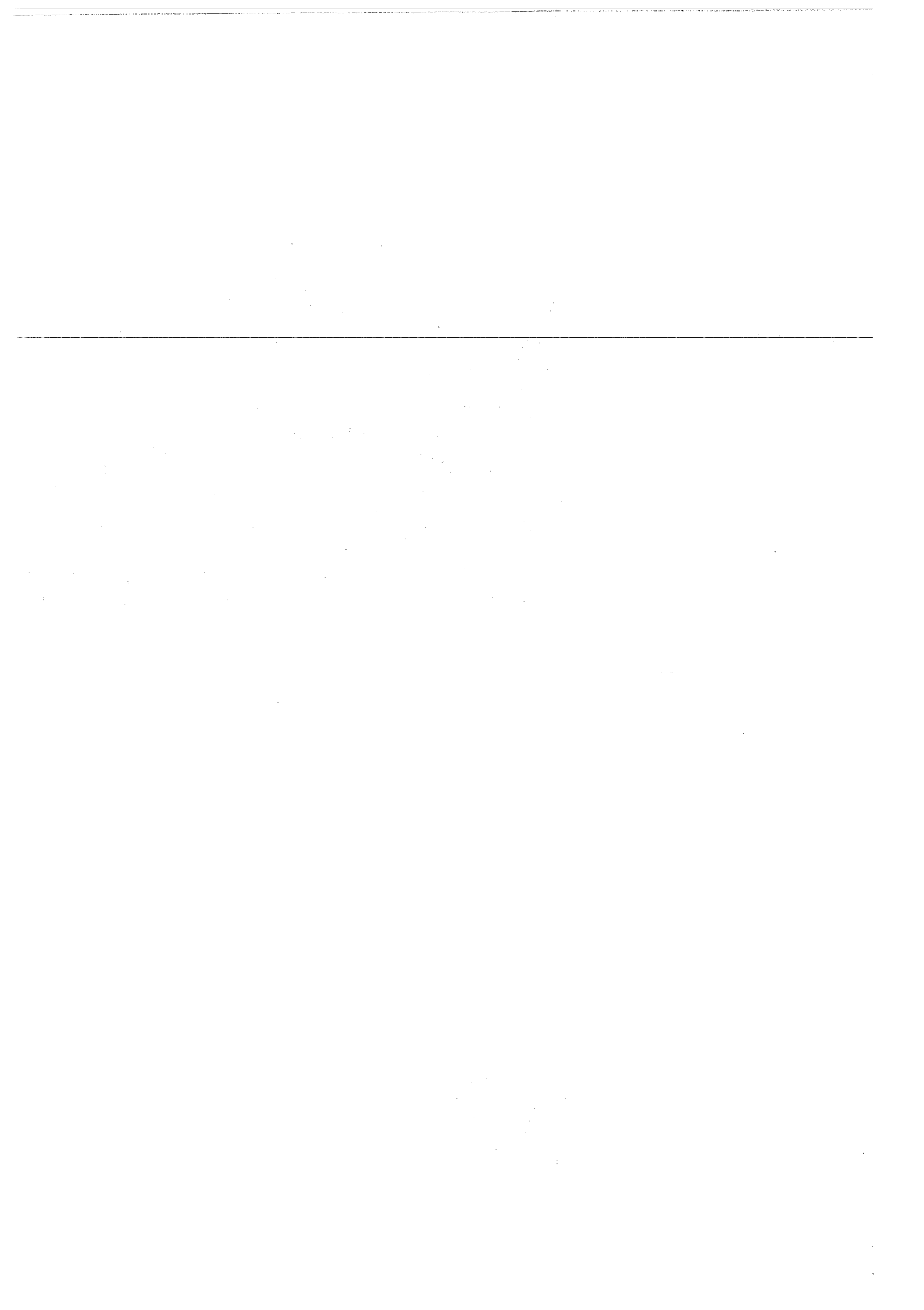
Institut für Heiße Chemie

Über die Anwendung von Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation
zur Reinigung der eutektischen KCl-LiCl Schmelze von
gelösten Spaltstoff- und Spaltproduktverunreinigungen

R. v. Ammon



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Über die Anwendung von Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation zur Reinigung der eutektischen KCl-LiCl Schmelze von gelösten Spaltstoff- und Spaltproduktverunreinigungen

Von REINHARD VON AMMON, Institut für Heiße Chemie, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1967)

Zusammenfassung Eutektische KCl-LiCl Gemische, die geringe Konzentrationen (0,2–0,8 Gew.-% oder tracer-Mengen) an UCl_4 (UCl_3) oder den Spaltproduktchloriden CsCl, BaCl₂, CeCl₃, RuCl₃ und ZrCl₄ enthielten, wurden zonengeschmolzen. Es ergaben sich dabei effektive Verteilungskoeffizienten von 0,01–0,6 und zwar in der Reihenfolge: BaCl₂ < CsCl < $\text{UCl}_4 = \text{UCl}_3$ < CeCl₃ < ZrCl₄ < RuCl₃. Tracer-Mengen verhielten sich dabei genauso wie Makro-Konzentrationen.

Dieselben Schmelzen wurden auch der Kolonnenkristallisation unterworfen, um die Anwendungsmöglichkeit eines Vielstufenprozesses, der kontinuierlich betrieben werden kann, auf Salzschnmelzen zu erproben. Die bei totalem Rücklauf erzielten Abreicherungsfaktoren liegen zwischen 0,01 und 0,1, was nur wenigen Trennstufen der Kolonne entspricht. Die verhältnismäßig schlechte Trenneffektivität wird apparativen Ursachen zugeschrieben.

Summary

Samples of KCl-LiCl eutectic containing small concentrations of $UCl_4(UCl_3)$ or of the fission product chlorides CsCl, BaCl₂, CeCl₃, RuCl₃, and ZrCl₄ (0.2–0.8 weight-% or tracer amounts) were zone melted. Effective distribution coefficients of 0.01 to 0.6 were obtained in the following order: BaCl₂ < CsCl < $UCl_4 = UCl_3$ < CeCl₃ < ZrCl₄ < RuCl₃. Tracer amounts gave the same results as macro concentrations.

The method of column crystallization was applied to the same molten salt mixtures, in order to test the feasibility of using a multistage process which can be adapted to continuous operation for separation problems of molten salts. The depletion factors obtained for total reflux operation are in the region of 0.01 to 0.1 which is equal to only a few theoretical stages of the column. The comparatively poor stage effectivity of the column is attributed to experimental reasons.

Résumé

Les mélanges eutectiques KCl-LiCl contenant, en faible concentration (0,2–0,8% ou traces) de $UCl_4(UCl_3)$ ou des chlorures de produits de fission CsCl, BaCl₂, CeCl₃, RuCl₃ et ZrCl₄, sont soumis à la fusion de zone. On a trouvé des coefficients de distribution effectifs allant de 0,01 à 0,06 et dans l'ordre suivant: BaCl₂ < CsCl < $UCl_4 = UCl_3$ < CeCl₃ < ZrCl₄ < RuCl₃. Le comportement des traces est identique à celui des concentrations macroscopiques.

Ces mélanges de sels fondus ont été soumis à la cristallisation en colonne afin d'expérimenter, pour les problèmes de séparation de ces sels, la possibilité d'utiliser un procédé à plusieurs étages pouvant être exploité en continu. En cas de reflux total, le facteur d'appauvrissement est compris entre 0,01 et 0,1, ce qui correspond à seulement quelques étages théoriques pour la colonne. Le pouvoir de séparation relativement mauvais est attribuable à l'appareillage et aux difficultés expérimentales que présente la manipulation des sels fondus.

Einleitung

Die Entwicklung von Verfahren zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe auf Salzschnmelzenbasis wird wegen der verschiedenen Vorzüge gegenüber den wäßrigen Methoden weiterhin vorangetrieben. Chloridschnmelzen kommen dabei besonders beim Salt Cycle Process (Batelle Northwest Laboratory, USA, früher Hanford [1]) und bei den im Argonne National Laboratory (USA) entwickelten Verfahren für die Brennelemente des EBR-II Reaktors [2] zur Anwendung. Diese Verfahren haben das gemeinsame Merkmal, daß nach der Abtrennung des Spaltstoffs Uran oder Plutonium der unedlere Teil der Spaltprodukte, der Elemente der drei ersten Hauptgruppen des Periodensystems sowie Zirkon umfaßt, in der Chloridschnmelze gelöst zurückbleibt. Es tritt nun das Problem auf, diese Spaltprodukte und Reste des Spaltmaterials von der Schnmelze zu trennen, sei es, daß man die gereinigte Schnmelze wieder verwenden, das Spaltmaterial zurückgewinnen, oder die Spaltprodukte für die Endlagerung auf ein kleineres, kompaktes Volumen konzentrieren will. Als Möglichkeit hierfür untersuchten wir die fraktionierte Kristallisation. Die Hauptschwierigkeit der fraktionierten Kristallisation ist, eine gute Stufenwirksamkeit zu erzielen, da die Phasentrennung Schnmelze – Kristall nicht wie bei der dampfflüssig Rektifikation mit Hilfe der Schwerkraft vonstatten geht, sondern mechanisch bewerkstelligt werden muß. Daher ist ein Gegenstromverfahren mit vielen praktischen Stufen wünschenswert, nicht nur für Mischkristallsysteme, deren Trennung mehrere theoretische Stufen erfordert, sondern auch für eutektische Systeme, zu deren Trennung nur eine einzige theoretische Stufe nötig ist. Eines von verschiedenen in den letzten Jahren entwickelten Verfahren, die nach diesem Prinzip arbeiten [3–7], ist die von SCHILDKNECHT entwickelte Kolonnenkristallisation [8–13]. Diese Trennmethode, zunächst für die Reinigung von organischen Substanzen entwickelt, wurde später von uns auch für höher schmelzende anorganische Salze benützt, als erstes für Nitrate [15].

Experimentelles**Apparatur**

Die in Frage kommenden Salzsysteine wurden zunächst auf ihr Verhalten beim Zonenschmelzen untersucht, um Voraussagen über die Aussichten einer Trennung durch Kolonnenkristallisation machen zu können. Sowohl die Zonenschmelzapparatur wie auch die Kristallisationskolonne wurden bereits an anderer Stelle beschrieben [14–16]. Für die Versuche dieser Mitteilung wurde die Kolonne etwas modifiziert, da unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden mußte. LiCl-haltige Schnmelzen nehmen ja bekanntlich begierig Feuchtigkeit auf und wirken dann wegen des hydrolytisch gebildeten HCl stark korrodierend auf Edelstahl. Außerdem werden Ionen, die schwerlösliche Oxide bilden, wie U^{+4} , Ce^{+3} und Zr^{+4} ausgefällt. Schematisch ist die Apparatur in Fig. 1 abgebildet. Sie wurde zum Betrieb unter totem Rückfluß gebaut und ist im Prinzip sehr ähnlich der von SCHILDKNECHT [12] beschriebenen:

1. G. E. BENEDICT, W. R. BOND, G. JANSEN, JR., L. G. MORGAN and J. R. LUNDQUIST, Status of the Salt Cycle Process for Processing Oxide Fuels, USAEC Report BNWL-SA-205, Batelle-Northwest, Sept. 3, 1965.
2. Reactor Fuel Proc. **9** (2), 97 (Spring 1966).
3. G. MATZ, Wärme **63**, 33 (1961).
4. R. A. FINDLAY and D. L. MCKAY, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., No. 25, **55**, 163 (1959).
5. D. L. MCKAY and H. W. GOARD, Chem. Eng. Progr. **61** (11), 99 (1965).
6. J. SCHMIDT, Chem.-Ing.-Techn. **35**, 410 (1963).
7. G. MATZ, Chem.-Ing.-Techn. **39**, 269 (1967).
8. H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, Angew. Chem. **73** (17/18), 612 (1961).
9. H. SCHILDKNECHT, Z. anal. Chem. **181**, 254 (1961).
10. H. SCHILDKNECHT und K. MAAS, Wärme **69** (4), 122 (1961).
11. H. SCHILDKNECHT, K. MAAS und W. KRAUS, Chemie-Ing.-Techn. **34**, 697 (1962).
12. H. SCHILDKNECHT, S. RÖSSLER und K. MAAS, Glas-Instr.-Techn. **7** (6), 281 (1963).
13. H. SCHILDKNECHT, Chimia **17**, 145 (1963).¹
14. R. v. AMMON, Nukleonik **9** (2), 65 (1967).
15. R. v. AMMON, Chemie-Ing.-Techn. **39**, 428 (1967).
16. R. v. AMMON, KfK-Bericht Nr. 502 (1966).

Zwischen Außenrohr *A* aus Pyrexglas (37 cm lang, 18,3 mm Durchmesser) und Innenstab *B* aus V4A-Stahl (10 mm Durchmesser), der von oben festgehalten wird, befindet sich die Spirale *C* aus V4A (quadratischer Querschnitt, 3 × 3 mm, hochkant gewickelt, Steigung

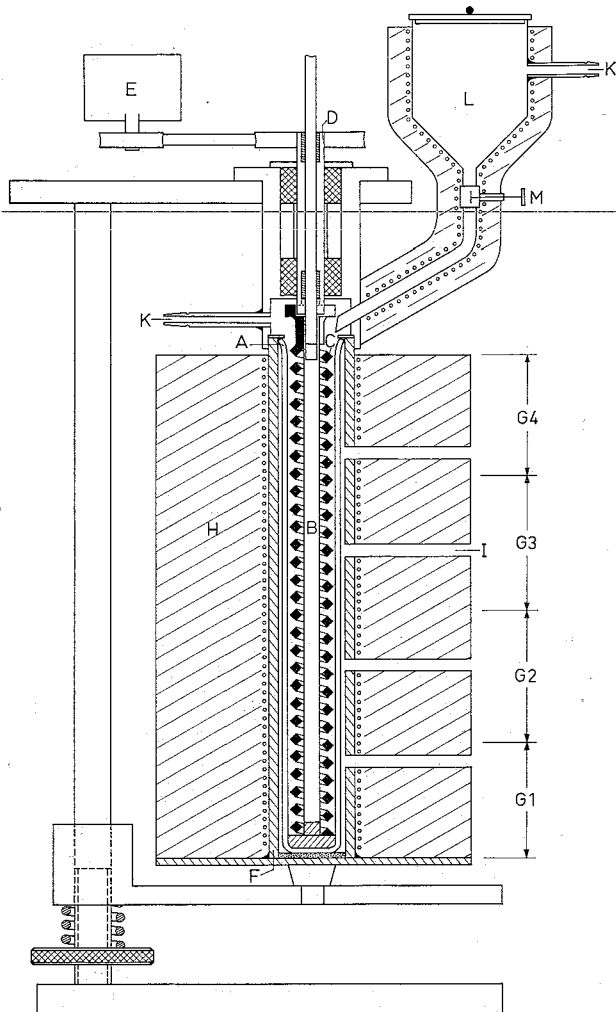


Fig. 1. Schema der Kristallisationskolonne. *A* Außenrohr (Pyrexglas, 18,3 mm \varnothing , 37 cm Länge); *B* Innenstab (V4A, 10 mm \varnothing); *C* Spirale (V4A, Querschnitt 3 × 3 mm, 18 mm \varnothing , 40 cm Länge); *D* Antriebsachse; *E* Motor; *F* Ofenrohr (V4A); *G*1-4 Heizungen; *H* Isolation; *I* Sichtöffnungen; *K* Gaseinleitungsstutzen; *L* Vorratsgefäß; *M* Ventil

Crystallisation column. *A* Outer tube (Pyrex glass, 18.3 mm \varnothing , 37 cm long); *B* Inner tube (stainless steel, 10 mm \varnothing); *C* Spiral (stainless steel, 3 × 3 mm cross section, 18 mm \varnothing , 40 cm long); *D* Driving shaft; *E* Motor; *F* Furnace tube (stainless steel); *G*1-4 Heaters; *H* Isolation; *I* View windows; *K* Inert gas inlet (outlet); *L* Storage vessel; *M* Valve

6,5 mm, 40 cm Länge, 18,0 mm Außendurchmesser). Sie wird von der Antriebsachse *D* geführt, die Lager aus kunststoffgetränktem Grafit besitzt. Der Antrieb erfolgt vom Motor *E*. Das Stahlrohr *F* trägt vier Widerstandsheizungen *G*, die jede für sich über Thermoelement und Meßwerkregler geregelt werden können. In der Isolation *H* aus Glaswolle und Asbest und in der Heizung sind an vier Stellen Sichtöffnungen *I* angebracht. Über die Stutzen *K* wurde während der ganzen Versuchsdauer eine scharf getrocknete Stickstoff-Atmosphäre aufrechterhalten. Schon vor dem Ein-

füllen der Schmelze, die im Vorratsgefäß *L* aufgeschmolzen wurde, erfolgte die Spülung der aufgeheizten Kolonne mit Stickstoff, um Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Nach dem Schließen des Ventils *M* wurden die Versuche durchgeführt, wie schon an anderer Stelle beschrieben [15, 16].

Der Gegenstrom Kristallbrei-Schmelze wurde etwa eine Stunde lang aufrechterhalten. Darnach war die Trennung nicht mehr wesentlich zu verbessern, was in der schon zitierten Arbeit gezeigt worden war. Da Systeme mit kleinen Schmelzpunktunterschieden bei nur geringer Unterkühlung sofort erstarren und die Spirale damit stehenbleibt, ist eine genaue Temperaturregelung nötig. Unsere Regelgenauigkeit betrug $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Substanzen

Wir verwendeten das KCl-LiCl-Eutektikum als Chlorid-Schmelze aus rein experimentellen Gründen, um nämlich in den Vorzug des Arbeitens bei der verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperatur (352 $^\circ\text{C}$) 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 [17], je nachdem, ob feste Löslichkeit oder die Bildung höherer Eutektika überwiegt.

Für den Vorteil der niedrigen Temperatur mußten wir jedoch die erhöhte Feuchtigkeitsempfindlichkeit der LiCl-haltigen Schmelzen in Kauf nehmen. Das eutektische KCl-LiCl Gemisch wurde nach MARICLE und HUME [18] durch einstündiges Behandeln der Schmelze mit Chlor und nachfolgendes Durchleiten von Stickstoff getrocknet. Anschließend wurde die Schmelze durch Fritten in Glasrohre gesaugt, wo sie, gut verschlossen, aufbewahrt werden konnte. Auch die Zonenschmelzrohre wurden auf diese Weise gefüllt und dann zugeschmolzen. Vorher waren noch die ebenfalls scharf getrockneten Chloride, deren Trennverhalten untersucht werden sollte, zur Schmelze gegeben worden, im allgemeinen in einer Konzentration von 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Es handelt sich um UCl_4 , UCl_3 und NaCl sowie um: CsCl , BaCl_2 , CeCl_3 , ZrCl_4 und RuCl_3 , die repräsentativ sind für einige wichtige Spaltprodukt-Gruppen. Diese Chloride waren markiert mit den Nukliden: ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{144}Ce , ^{103}Ru und ^{95}Zr , Nb . In einigen Versuchen wurden den Schmelzen auch bestrahlte UCl_4 -Proben zugesetzt, so daß die Spaltprodukte nur in äußerst geringen Gewichtsmengen vorlagen (Bestrahlungsdosis: $4,3 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$; Abklingzeit: 2 Monate). Es handelte sich um die Spaltprodukte: ^{141}Ce , ^{95}Zr , Nb und ^{103}Ru .

Beim Betrieb der Kristallisationskolonne ließ es sich trotz des Inertgasstromes nie ganz vermeiden, daß Spuren von Oxidionen in die Schmelze gelangten. Dies zeigte sich an einer allmählichen Trübung der

17. H. SCHLIDKNECHT, p.172 in: Zonenschmelzen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964.

18. D. L. MARICLE and D. N. HUME, J. electrochem. Soc. **107**, 354 (1960).

Schmelze, verursacht durch die Ausfällung von Oxiden der gelösten Ionen. Um diese Chloride in Lösung zu halten, wurde eine experimentelle Vorkehrung angewendet, wie sie in größerem Maßstab vom Salzschnmelzen-Reaktor in Oak Ridge (USA) her bekannt ist: dort wird zu der Schmelze aus LiF und BeF₂, die etwa 1 Mol-% UF₄ enthält, noch ZrF₄ gegeben [19]. Solange das Molverhältnis Zr⁴⁺/U⁴⁺ größer als 2 ist, befindet sich bei Anwesenheit von Oxidion (Feuchtigkeit) nur ZrO₂ im Bodenkörper, während UF₄ quantitativ in der Schmelze bleibt [20]. Demgemäß gaben wir ZrCl₄ in einem dreifachen Überschuß gegenüber CeCl₃ bzw. UCl₄ zu unseren Schmelzen. Es konnte in Kontrollversuchen gezeigt werden, daß auch bei unserem Chloridsystem nur verschwindend geringe Cer- bzw. Uranmengen im Oxidniederschlag auftraten. Ein Vergleich der so erzielten Ergebnisse mit den entsprechenden Zonenschmelzversuchen ist wegen der veränderten Schmelzzusammensetzung nur unter Vorbehalten möglich, da dort diese Vorkehrung nicht nötig war. Auch war so die Untersuchung des Verhaltens von ZrCl₄ hinfällig geworden.

Das Verhalten von RuCl₃ wurde nur im Zonenschmelzversuch untersucht, da es beim Kontakt mit der stählernen Kristallisationsspirale sofort zum unlöslichen metallischen Ruthen reduziert wird. Auch UCl₄ wird reduziert, wenn auch nur bis zum UCl₃, das jedoch äußerst oxidationsempfindlich ist, so daß beim Kolonnenversuch immer das grüne U⁴⁺-Ion vorlag, ganz gleich, ob UCl₄ oder UCl₃ Ausgangssubstanz war. Das Vorhandensein von löslichen Oxidchloriden wie UOCl₂ [21] ist dabei nicht auszuschließen. Nur beim Zonenschmelzversuch gelang es, das dreiwertige Uran während der gesamten Versuchsdauer stabil zu erhalten, wie an der roten Farbe der Schmelze zu erkennen war. Nur hier war es nämlich möglich, Sauerstoff und Feuchtigkeit völlig fern zu halten.

Das UCl₃ war vorher in der Schmelze durch Reduktion von UCl₄ mit Aluminium-Metall hergestellt worden.

Auswertung der Versuche

Zur Analyse wurden jeweils Proben an verschiedenen Stellen der erstarrten Barren entnommen und ihre spezifische Gamma-Aktivität gemessen. Es wurde dann, wie in der Zonenschmelz-Literatur üblich, das Verhältnis c/c_0 , das wir als Ab- (bzw. An-)reicherungs-faktor* bezeichnen wollen, über der Barrenlänge aufgetragen. Zum Vergleich der einzelnen Versuche untereinander wurde dann jeweils der Faktor herangezogen, der sich bei Extrapolation der erhaltenen Kurven zum Kolonnenboden (bzw. beim Zonenschmelzen zu dem Ende, in das die Zonen hineinwanderten) ergibt. Die zugesetzte Aktivitätsmenge des tracer-Nuklids war so bemessen, daß Abreicherungs-faktoren von 10⁻⁴ gerade noch erfaßt werden konnten.

Ergebnisse und Diskussion

1. Zonenschmelzen

Alle Verunreinigungen wanderten mit der Schmelze, reicherten sich also am Schmelzlingsende an. Einige

der untersuchten Chloride besitzen sehr niedrige Verteilungskoeffizienten** im KCl-LiCl Eutektikum, so daß nach 10 Durchgängen die Verunreinigung in einem Teil des Schmelzlings bereits nicht mehr nachzuweisen war (Tabelle, Fig. 2). Daher maßen wir die Verteilung der Verunreinigung im Schmelzling auch nach nur einem Zonendurchgang, was einer Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten gleichkommt. In

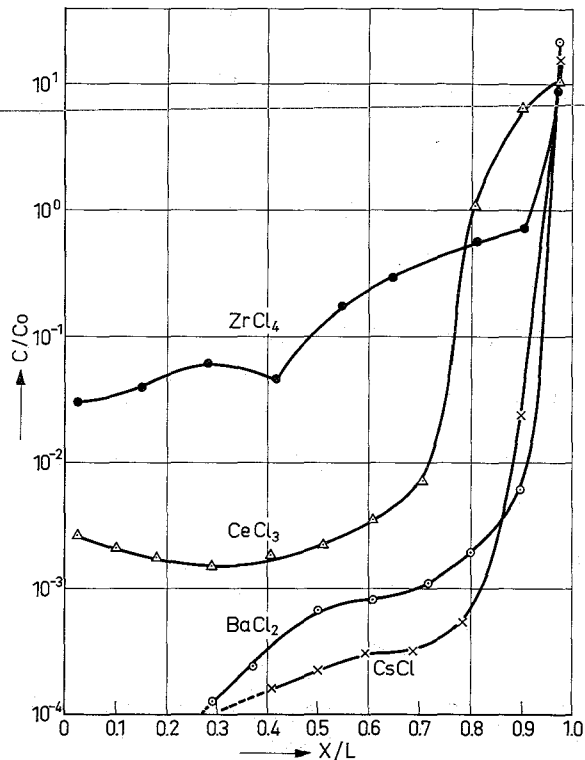


Fig. 2. Typische Konzentrationsverteilung von Verunreinigungen im KCl-LiCl Eutektikum nach 10 Zonendurchgängen. Abszisse: Bruchteil der Schmelzlingslänge X/L , wobei: X = Abstand vom Schmelzlingsanfang, L = Gesamtlänge. Ordinate: Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration.

Typical distribution of impurities in KCl-LiCl eutectic after 10 zone passes. Abscissa: Fraction of ingot length, X/L , with: X = distance from beginning of ingot, L = total length. Ordinate: Ratio of end concentration to initial concentration

einem Fall (CsCl) untersuchten wir die Abhängigkeit dieser Größe von der Kristallisationsgeschwindigkeit. Wie Fig. 3 zeigt, liegen die erhaltenen Werte weit unter 1, so daß die ausgezeichnete Abtrennung nach mehreren Zonendurchgängen verständlich wird. Unterhalb von 20 mm/h findet keine Abnahme von k_{eff} mehr statt, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß

* Ab- bzw. Anreicherungs-faktor c/c_0 = Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration.

** Verteilungskoeffizient k = Verhältnis der Verunreinigungskonzentration im Kristalliat zur Konzentration in der Schmelze.

19. J. H. SCHAFFER et al., Reactor Chem. Div. Ann. Progr. Report for Period ending Jan. 31, 1961, USAEC Report ORNL-3127, p. 8.

20. C. F. BAES and B. F. HITCH, p. 61 in: ORNL-3789 (1965).

21. D. NAUMANN, G. TSCHIRNE und W. BURK, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 63 (1964).

Reinigung des KCl-LiCl Eutektikums durch Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation

Verunreinigung	Anfangs-konz. (Gew.-%)	Zonenschmelzen			Kolonnenkristallisation			
		Zahl der Durchgänge	Geschwind. (mm/h)	Abreicherungsfaktor c/c_0	Drehgeschwind. (U/min)	Laufzeit (h)	Abreicherungsfaktor c/c_0	Bödenzahl S
NaCl	0,2	1	10	0,8	23	2	0,63	2,1
		20	18	0,2				
CsCl ¹³⁷ Cs	0,2 tracer	1		0,055	23	2	0,058	1
		10		$<10^{-4}$				
		1	10	0,066				
		10		$<10^{-4}$				
BaCl ₂	0,4	1		0,011	23	2	0,014	1
		10	10	$<10^{-4}$				
CeCl ₃ ¹⁴¹ Ce	0,5 tracer	1		0,35	23	1	0,071	2,5
		10		$1,5 \cdot 10^{-3}$				
		1	10	0,38				
		10		$5,8 \cdot 10^{-3}$				
RuCl ₃	0,5	1		0,60	—	—	—	—
		10		0,08				
¹⁰³ Ru	tracer	1	10	0,64				
		10		0,17				
ZrCl ₄	0,2	1		0,48	—	—	—	—
		10		0,030				
		1	10	0,47				
⁹⁵ Zr, Nb	tracer	10		0,026				
UCl ₄	0,8	1		0,21	23	2	0,069	1,8
		10		0,01				
UCl ₃	0,8	1	10	0,22				
		10		0,01				

hier der ideale Verteilungskoeffizient erreicht ist. Mit unserer allgemein verwendeten Wanderungsgeschwindigkeit von 10 mm/h bewegten wir uns also in einem günstigen Bereich.

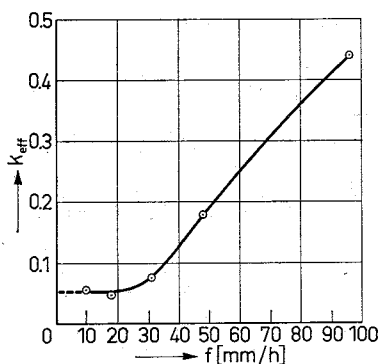


Fig. 3. Abhängigkeit des effektiven Verteilungskoeffizienten von CsCl im KCl-LiCl Eutektikum von der Kristallisationsgeschwindigkeit. Abszisse: Kristallisations-(Wanderungs-) Geschwindigkeit f (mm/h); Ordinate: Effektiver Verteilungskoeffizient k_{eff}

Dependence of the effective distribution coefficient of CsCl in KCl-LiCl eutectic on the velocity of crystallisation. Abscissa: Velocity of crystallisation f (mm/h); Ordinate: Effective distribution coefficient k_{eff}

Die effektiven Verteilungskoeffizienten der einzelnen Chloride (Tabelle) entsprechen etwa den Erwartungen, die man aus den betreffenden ternären Zustandsdiagrammen, soweit diese aus der Literatur bekannt sind, herleiten kann. Die Abtrennung ist immer dann sehr

gut, wenn das Chlorid mit KCl-LiCl ein tiefschmelzendes ternäres Eutektikum bildet. Dieser Fall tritt dann ein, wenn der Ionenradius der Kationen und somit auch das Kristallgitter des betreffenden Chlorids so verschieden von den kubischflächenzentrierten Gittern des KCl und LiCl ist, daß es zu keiner gegenseitigen Löslichkeit oder Mischkristallbildung kommen kann. Am meisten ist dies offenbar beim rhombisch kristallisierenden BaCl₂ der Fall, das den kleinsten Verteilungskoeffizienten (0,011) aufweist. Ein ternäres Eutektikum (Fp. 320 °C) wurde beschrieben [22]. Das andere Extrem stellt NaCl dar, das dieselbe Struktur wie KCl und LiCl besitzt (kubischflächenzentriert) und im Ionenradius des Kations gerade zwischen K und Li liegt, so daß es zur Bildung von lückenlosen Mischkristallreihen kommt [23]. Der Verteilungskoeffizient ist entsprechend schlecht (0,8).

CsCl bildet zwar mit LiCl ein sehr tief schmelzendes binäres Eutektikum (Fp. 325 °C [23]), doch mit KCl eine Mischkristallreihe mit Schmelzpunktminimum [23]. Deshalb ist das Vorhandensein eines endlichen idealen Verteilungskoeffizienten zu erwarten gewesen, wenn auch sein kleiner Wert (0,05) überrascht. Bei den reinen eutektischen Systemen dagegen genügt eine theoretische Trennstufe bereits zur völligen Abtrennung einer Komponente; der Verteilungskoeffizient

22. M. A. ZAKHARCHENKO und K. V. GONTAR, Zhur. Neorg. Khim. 7, 1964 (1962).

23. E. M. LEVIN, C. K. ROBBINS and H. F. McMURDIE, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Soc., 1964.

für die in der Schmelze sich anreichernde Verunreinigung müßte also gleich Null sein. Diesen Fall konnten wir jedoch niemals, auch nicht angenähert beobachten. Falls man nicht eine geringe feste Löslichkeit in diesen sog. „reinen“ eutektischen Systemen fordern will, muß man annehmen, daß die Trenneffektivität auch bei den langsamsten Kristallisationsgeschwindigkeiten noch nicht 100% beträgt, daß also die gemessenen Verteilungskoeffizienten noch keine idealen Werte darstellen. Die Trenneffektivität für die einzelnen Verunreinigungen müßte dann verschieden groß sein; vermutlich ist sie um so besser, je größer der Temperaturgradient einer Schmelzlinie, je größer also der Temperaturunterschied zwischen Schmelze und Kristallinat ist. Mit unseren Daten und wegen der zum großen Teil mangelhaften Literaturangaben über die betreffenden Phasendiagramme ist eine definitive Aussage zu dieser Frage bisher nicht möglich. Erwähnt sei noch, daß tracer-Konzentrationen dasselbe Verteilungsverhalten wie Makro-Konzentrationen zeigen (Tabelle), ein Zeichen dafür, daß wir uns in beiden Fällen im linearen Bereich der Schmelzpunkturven bewegen.

Mittlere Stellungen nehmen die übrigen Chloride ein, wobei die Verteilungskoeffizienten von UCl_4 , UCl_3 und $CeCl_3$ noch klein genug sind, um eine gute Abtrennung zu ermöglichen. Alle drei Verbindungen bilden mit KCl und $LiCl$ recht niedrig schmelzende binäre Eutektika [23], wie infolge ihrer Struktur (tetragonal und hexagonal) nicht anders zu erwarten ist. Mischkristallbildung wurde nur im System $KCl-UCl_3$ [24] beobachtet, und auch da nur zwischen der Verbindung $2KCl \cdot UCl_3$ und UCl_3 . Von den ternären Systemen gibt es nur über $UCl_4-KCl-LiCl$ und $UCl_3-KCl-LiCl$ vorläufige Angaben: in der Nähe des binären Eutektikums $KCl-UCl_4$ wird ein ternäres Eutektikum vermutet (Fp. $320^\circ C$) [25], im System $UCl_3-KCl-LiCl$ wurde ein bei $418^\circ C$ schmelzendes Eutektikum (30–24–46 Mol-%) nachgewiesen [26]. Ungünstiger liegt die Verteilung von $ZrCl_4$ und $RuCl_3$. Während bei $ZrCl_4$ nur das binäre eutektische Phasendiagramm mit KCl bekannt ist [23], fehlen über $RuCl_3$ jegliche Angaben.

2. Kolonnenkristallisation

Dem Schmelzlingsanfang beim Zonenschmelzen entspricht beim Kolonnenkristallisieren der Kolonnenboden, d. h. die Verunreinigungen sammeln sich jeweils am Kolonnenkopf an (Fig. 4).

Die am Kolonnenboden erzielten Abreicherungsfaktoren liegen in derselben Reihenfolge wie beim Zonenschmelzen, bestätigten also die dort erhaltenen Ergebnisse: $BaCl_2$ wird am besten abgetrennt, $NaCl_4$ am schlechtesten.

SCHILDKNECHT [8] erhielt in bestimmten organischen Systemen für eine Kolonnenhöhe von 15 cm eine Trennwirksamkeit, die etwa 8–10 Trennstufen beim Zonenschmelzen entspricht. Wir erreichten mit unserer ca. 25 cm langen Kolonne allerdings nur ein Äquivalent von einigen wenigen Zonendurchgängen. Bei unseren

Versuchen mit Nitratschmelzen [15] hatte sich jedoch schon gezeigt, daß unsere Kolonne bei den angewendeten hohen Temperaturen nicht die notwendige Dichtigkeit aufbrachte, um auch bei sehr kleinen Verunreinigungskonzentrationen die gleiche Trenneffektivität zu halten, die sie beim Vorliegen größerer Konzentration sehr wohl aufwies. Das dürfte neben den

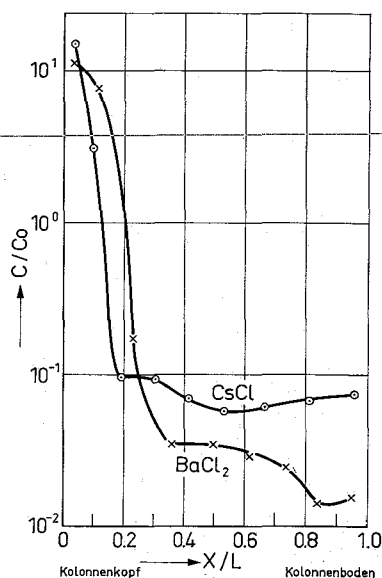


Fig. 4. Typische Konzentrationsverteilung von Verunreinigungen im $KCl-LiCl$ Eutektikum entlang der Kristallisationskolonne nach einem Durchgang. Abszisse: Bruchteil der Kolonnenlänge, X/L , wobei: X = Abstand vom Kolonnenkopf, L = Gesamtlänge. Ordinate: Verhältnis von End- zu Anfangskonzentration

Typical distribution of impurities in $KCl-LiCl$ eutectic after one run in the crystallisation column. Abscissa: Fraction of column length, X/L , with; X = distance from upper end of column, L = total length; Ordinate: Ratio of end concentration to initial concentration

Korrosionsproblemen allgemein eine der größten Schwierigkeiten sein, wenn die Kolonnenkristallisation bei hohen Temperaturen auf die Feinreinigung anorganischer Salze angewendet werden soll. Außerdem stellen sich bei geringen Konzentrationsunterschieden auch nur noch sehr geringe Temperaturunterschiede entlang der Kolonne ein (wenige Grade oder Zehntelgrade), die einen entsprechenden Regelaufwand erfordern, genauso wie die Feindestillation einen größeren apparativen Aufwand verlangt. Ein adiabatischer Betrieb der Kolonne ist bei den hohen Temperaturen ja nicht mehr möglich. Unsere Regelgenauigkeit von $\pm 1,5^\circ$ setzt also gewisse Grenzen.

Zwar wurden im Chloridsystem wegen der günstigeren Verteilungskoeffizienten zum Teil bessere Trennergebnisse erzielt als im Nitratsystem, doch bewegen sich die Faktoren in derselben Größenordnung. Auch eine Berechnung der theoretischen Stufenzahl der

24. R. E. THOMA et al., p. 23 in: ORNL-3789 (1965).

25. R. J. SHEIL and C. J. BARTON, p. 42 in: ORNL-1556 (1953).

26. B. J. THAMER, LA-3579-MS (1966).

Kolonne nach der Formel von PFANN [27]*** liefert etwa dieselben niedrigen Größen wie im Nitratsystem, nämlich Werte zwischen 1 und 3 (Tabelle). Es wird dabei die Annahme gemacht, daß es sich bei den aus den Zonenschmelzversuchen gewonnenen Verteilungskoeffizienten um die theoretischen, idealen Werte handelt.

Schlußbetrachtungen

Das eutektische Gemisch KCl–LiCl kann wie sicherlich auch andere Chloridsysteme mit einem Kristallisationsverfahren aus der Schmelze auf hervorragende Weise gereinigt werden. Wo immer nur kleinere Substanzmengen benötigt werden, bietet sich daher das Zonenschmelzen geradezu an, mit dem für manche Verunreinigungen nach wenigen Durchgängen Abreicherungsfaktoren von besser als 10^{-4} erhalten werden können. In der Terminologie der Kerntechnik sind das Dekontaminationsfaktoren, die in die Größenordnung der bei Solventextraktionsverfahren erzielbaren kommen, wie sie bei der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe Verwendung finden.

Wegen der bekannten Nachteile des Zonenschmelzverfahrens (großer Zeitaufwand, beschränkte Substanzmengen) wird diese Methode aber bei Anwendungen in größerem Maßstab von vornherein ausscheiden. Bei der Kolonnenkristallisation, die im Gegensatz dazu schnell arbeitet, leicht kontinuierlich zu betreiben ist und damit große Durchsätze erlaubt, war die Trenneffektivität unserer einfachen Apparatur bei der Feinreinigung der Schmelzen dagegen nicht so gut wie erwartet. Im allgemeinen werden aber die Vorteile diesen Nachteil überkompensieren können: so kann man für BaCl₂ nach 2 Kolonnendurchgängen

immerhin einen Abreicherungsfaktor von 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-4}$ erzielen, wenn das oberste Drittel des Barrens nach dem ersten Durchgang abgetrennt und nicht weiter verwendet wird. Durch größeren apparativen Aufwand lassen sich außerdem die Reinigungsfaktoren sicher noch verbessern. Das Korrosionsproblem ist nicht größer als bei anderen Salzschnmelzverfahren.

Durch Verwendung besonders korrosionsbeständiger Metalle, wie etwa Tantal oder Nickellegierungen ließe sich der Anwendungsbereich auch noch auf andere Schmelzen, etwa Fluoride ausdehnen.

Problematisch ist vor allem die Temperaturregelung, die bei Verwendung anderer, höher als das KCl–LiCl Eutektikum schmelzender Salze, immer schwieriger wird. Sie dürfte wohl kaum noch 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.

Herrn Prof. Dr. F. BAUMGÄRTNER danke ich für die Anregung und Unterstützung meiner Arbeit sowie Herrn Dr. K. MAAS vom org.-chem. Institut der Universität Heidelberg für wertvolle Hinweise beim Bau der Kristallisationskolonne.

*** Für den Gleichgewichtsfall nach unendlich vielen Zonendurchgängen, der auch in einer Kristallisationskolonne vorliegt, die unter totalem Rücklauf gefahren wird, gilt: $k^S = c/c_0$, wobei: k = Verteilungskoeffizient, S = theoret. Stufenzahl, c = Endkonzentration, c_0 = Anfangskonzentration.

27. W. G. PFANN, Zone Melting, John Wiley, New York, 1958.