

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

Dezember 1968

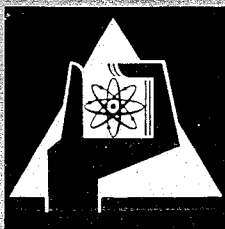
KFK 710

Institut für Heiße Chemie

Untersuchungen zur chlorierenden Aufarbeitung von Brennelementen

III. Die Chlorierung von Urandioxid/Plutoniumdioxid-Sintertabletten und  
Trennung des Plutoniumchlorids von Uranchlorid durch Vakuumsublimation

B. Kanellakopulos, H. Parthey



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



## Untersuchungen zur chlorierenden Aufarbeitung von Brennelementen

### III. Die Chlorierung von Urandioxid/Plutoniumdioxid-Sintertabletten und Trennung des Plutoniumchlorids von Uranchlorid durch Vakuumsublimation

B. KANELLAKOPOULOS und H. PARTHEY

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie

Eingegangen am 10. April 1968

*Summary.* The separation of plutonium from uranium by the fractional sublimation of the chlorides was investigated. Chlorination of the oxides was carried out with a  $\text{Cl}_2\text{-CCl}_4\text{-Ar}$  mixture. By annealing the chlorination products predominantly  $\text{UCl}_4$  in addition to  $\text{PuCl}_3$  was obtained. By subsequent fractional sublimation it is possible to separate plutonium from uranium quantitatively. The reaction temperature, the temperature gradient and the total pressure are important parameters in the separation.

*Zusammenfassung.* Es wurde die Abtrennung des Plutoniums vom Uran durch fraktionierte Sublimation der Chloride untersucht. Die Chlorierung der Oxide wurde mittels  $\text{Cl}_2\text{-CCl}_4\text{-Ar}$ -Gemisches durchgeführt. Durch Tempern der Chlorierungsprodukte wird neben dem gebildeten  $\text{PuCl}_3$  hauptsächlich  $\text{UCl}_4$  erhalten. Durch anschließende fraktionierte Sublimation ist es möglich, die beiden Elemente quantitativ zu trennen. Reaktionstemperatur, Temperaturgradient und Totaldruck sind die maßgebenden Parameter für die Trennung.

#### Einleitung

Zur Gewinnung des Plutoniums aus Uranbrennstoff von Kernreaktoren [1] gehört unumgänglich eine Plutonium-Urantrennung. Bisher wurde die Trennung im technischen Maßstab weitgehend nach Extraktionsverfahren vorgenommen [2, 3]. Versuche auf trockenem Wege beide Elemente zu trennen, brachten bisher nur unbefriedigende Resultate [4, 5].

Bei der Ausarbeitung einer Methode zur Abtrennung des Urans von den Spaltprodukten und vom Molybdän erwies sich die Vakuumsublimation als eine brauchbare Methode [6, 7].  $\text{UCl}_4$  und  $\text{PuCl}_3$  zeigen bei höheren Temperaturen merkliche Dampfdruckunterschiede, so daß die Sublimation eine Trennmöglichkeit für die beiden Elemente anbietet.

In unseren früheren Arbeiten [6, 7] wurden die experimentellen Bedingungen angegeben, unter denen aus reinem  $\text{UO}_2$  ein einheitliches Chlorid ( $\text{UCl}_4$ ) gebildet wird. Damals sind dafür 3 maßgebende Parameter bestimmt worden:

*Die Reaktionstemperatur.* Sie ist verantwortlich für die Verflüchtigungsrate, für die Bildung flüssiger Phasen und für das mechanische Mitreißen schwererflüchtiger Komponenten durch leichterflüchtige in der Gasphase.

*Der Temperaturgradient im Kondensationsraum.* Bei zu rascher Kristallisation der Chloriddämpfe werden im hohen Maße Verunreinigungen eingeschlossen.

*Der Totaldruck.* Zu niedriger Druck vergrößert die mittlere freie Weglänge der Moleküle, wodurch längere Kondensationszonen entstehen.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen mit dem Ziel, Sintertabletten von  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  durch Umsetzung mit einem Gemisch aus Chlor und Tetra-

chlorkohlenstoff in Urantetrachlorid und Plutoniumchlorid überzuführen und anschließend Uran und Plutonium über die Gasphase zu trennen.

#### Versuchsdurchführung

Die verwendeten Apparaturen entsprachen den früheren Anordnungen [7], waren jedoch wegen der Anwesenheit von Plutonium in Handschuhkästen installiert. Die Chlorierung erfolgte in auswechselbaren Quarzrohren, die vor jedem Versuch ausgeheizt wurden. Das Reaktionsgut befand sich in einem Porzellan- oder Quarzschiffchen. Das verwendete Chlorgas war mit Argon 1:1 verdünnt und bei Zimmertemperatur mit  $\text{CCl}_4$  gesättigt worden.

Untersucht wurden sowohl reine  $\text{PuO}_2$ -Tabletten als auch  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -Sintertabletten von jeweils 5 g und 15%  $\text{PuO}_2$ -Gehalt. Die Proben wurden jeweils unter Argonspülung auf die Chlorierungstemperatur gebracht, und dann mit dem  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ -Gemisch umgesetzt. Die Chloride kondensierten sich in den kälteren Teilen des Rohres.

Anschließend wurde das Kondensationsprodukt bei 200—250° C eine bis 2 Std im Argonstrom getempert, um höhere Chloride des Urans in Tetrachlorid überzuführen. Zugleich wurde dabei das Reaktionsprodukt von organischen Verunreinigungen — hauptsächlich  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  — befreit.

Die einzelnen Proben wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon) entnommen und analysiert, um Reaktionen mit Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen, die schon bei niedrigen Temperaturen stattfinden [8, 9]. Für die Analyse wurden polarographische [10], titrimetrische [11, 12] und alpha-spektrometrische Messungen eingesetzt.

Der jeweils verbliebene Rückstand wurde nach verschiedenen Reaktionszeiten zur Analyse gebracht. Die Produkte wurden nach anschließender, einmaliger Vakuumsublimation auf ihre Reinheit untersucht.

ergibt eine Zeitdauer von ungefähr 10 Std. Gleichzeitig werden etwa 15% des Pu verflüchtigt. Oberhalb von 600° C wird  $UCl_4$  dagegen rasch verdampft. Entsprechend stark wird auch der Mitreißeffect durch die rasch verdampfende Komponente wirksam, wie Abb. 1 zeigt. Die reine  $PuO_2$ -Sintertablette zeigt oberhalb 650° C noch einen deutlichen Anstieg der Pu-Verflüchtigung. Als Ursache dafür soll jetzt schon eine Transportreaktion erwähnt werden, auf die später noch näher eingegangen wird.

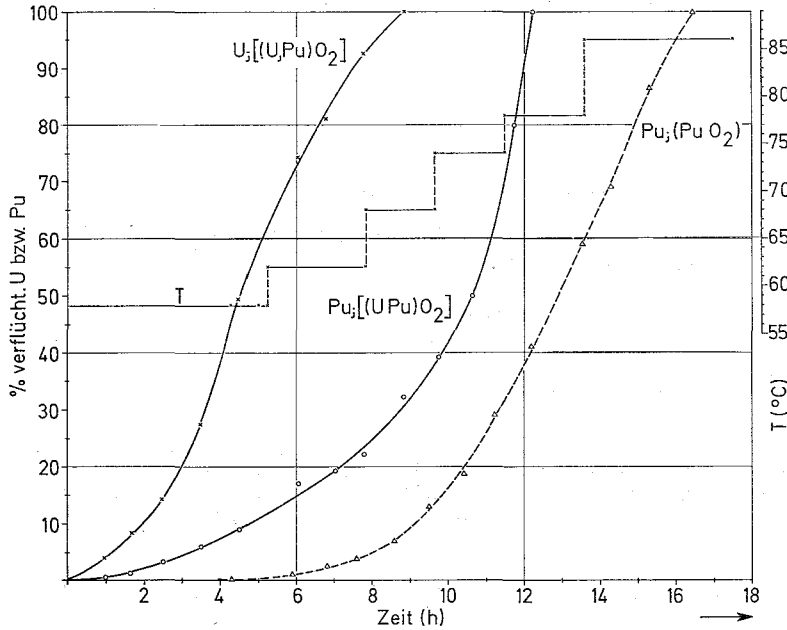


Abb. 1. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung

Versuchsergebnisse

In der Abb. 1 sind die aus dem Reaktionsraum verflüchtigten Uran- bzw. Plutoniumchloridmengen (in %) über der Versuchszeit aufgetragen. Während des Versuchs wurde die Temperatur in mehreren Stufen gesteigert, wie die Temperaturkurve anzeigt. Abb. 2 gibt die isotherme Kurve bei 580° C wieder. Es ist darin auch das Verhalten der reinen  $PuO_2$ -Sintertablette eingetragen.

Aus den Kurven geht hervor, daß bis 600° C  $UCl_4$  rascher als Pu-Chlorid verflüchtigt wird. Eine Extrapolation der Urankurve auf 100%ige Verflüchtigung

Bei einer Chlorierungstemperatur von 820° C ergeben sich fast gleiche Verflüchtigungsraten für Uran- und Plutoniumchlorid (Abb. 3). Die Kurve der reinen  $PuO_2$ -Sintertablette steigt nur etwas weniger rasch an, was mit dem fehlenden Mitreißeffect durch Uranchlorid erklärt werden kann. Die Verdampfungsrate übertrifft jedoch wesentlich den durch Mitreißen zu erwartenden Wert, der aus den Versuchen bei tieferen Temperaturen abgeschätzt werden kann.

Die ermittelten Verdampfungsgeschwindigkeiten für  $UO_2/PuO_2$  und  $PuO_2$ -Sintertabletten sind in Abb. 4 über der reziproken Zeit aufgetragen. Bis zu etwa 700° C verlaufen die Kurven parallel, danach mit stark verringertem Anstieg. Offensichtlich wird durch das Schmelzen der Chloride bzw. Oxichloride die bei der Verdampfung wirksame aktive Oberfläche des Materials stark vermindert. Als effektive Aktivierungsenergie wurden  $155 \pm 4$  kcal/Mol berechnet.

Das abhängig von der Temperatur mitgeführte Plutonium kommt außerhalb des Reaktionsraumes getrennt vom Uran zur Kondensation. 60–80% des Plutoniums können nach der Chlorierungsreaktion bereits mit weniger als 0,5‰ an Uran isoliert werden. Das vom Uranchlorid mitgerissene und bei seiner

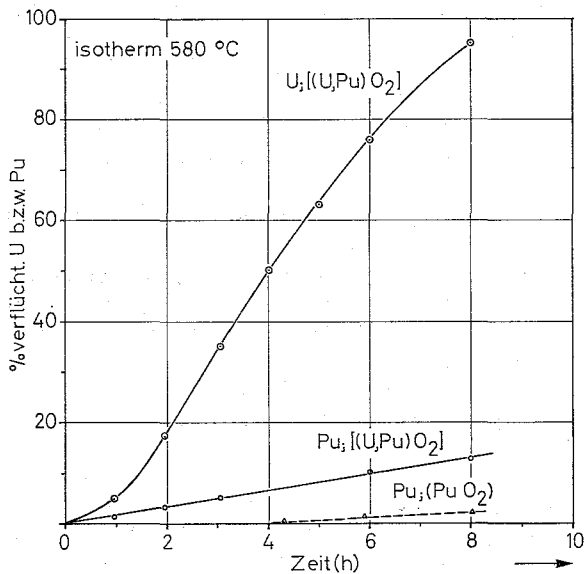


Abb. 2. Isotherme Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung bei 580° C

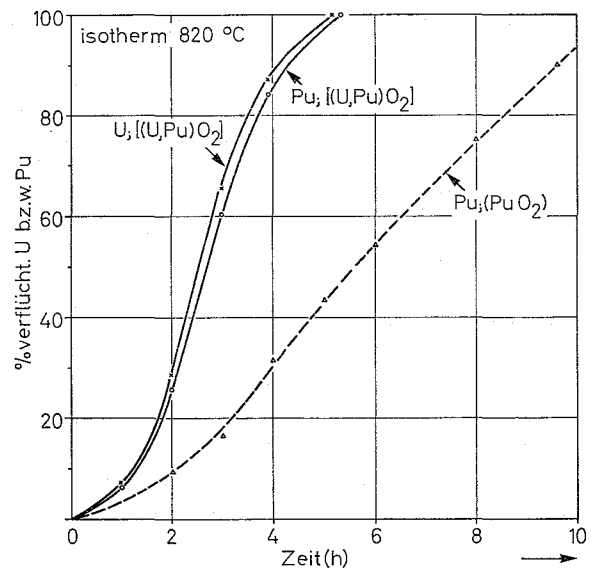


Abb. 3. Isotherme Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung bei 820° C

Kondensation eingeschlossene Plutonium kann durch nachträgliches Absublimieren des  $\text{UCl}_4$  bei etwa  $10^{-1}$  Torr und  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  mit einem Reinheitsgrad von weniger als  $0,5\text{‰}$  an Uran zurückgewonnen werden. Diese Reinheitsangabe ist von unserer Nachweisgrenze des Urans im Plutonium bestimmt. Die Verunreinigungen des Urans an Plutonium nach einfacher Sublimation betragen ebenfalls rd.  $0,5\text{‰}$ .

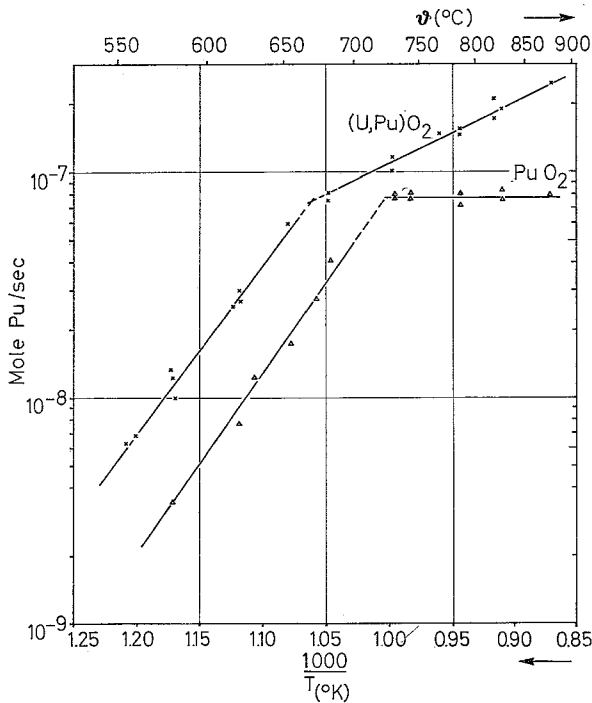
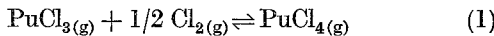


Abb. 4. Verflüchtigungsrate des Plutoniums bei der Chlorierung von  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  und  $\text{PuO}_2$ -Sintertabletten

*Diskussion der Ergebnisse*

Die Ergebnisse können aufgrund bekannter thermodynamischer Gleichgewichtsmessungen [13, 14] relativ sicher erklärt werden. Für die Verflüchtigung des Plutoniums sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

Zum einen ist die Sublimation von gasförmigen  $\text{PuCl}_3$  gemäß dem Dampfdruck der festen Substanz [15] ins Auge zu fassen, zum anderen ist  $\text{PuCl}_4$  zu betrachten, das als Gaskomponente des Gleichgewichts



bei höheren Chlorderücken und höheren Temperaturen auftritt und dessen Zerfall unter entgegengesetzten Bedingungen kinetisch ungehemmt abläuft.

Wie aus thermodynamischen Berechnungen hervorgeht, erreicht der Partialdruck des  $\text{PuCl}_4$  zwischen den üblichen Chlorierungstemperaturen  $800\text{--}900^\circ\text{C}$

rd. 10 Torr. Demnach ist ein beträchtlicher Transport des Plutoniums aus dem Reaktionsraum heraus zu erwarten, wie unsere Experimente auch bestätigten. Durch diese Transportreaktion bleibt auch die Bildung von störenden und die Reaktion hemmenden Deckschichten aus. Die normale Verdampfung des  $\text{PuCl}_3$  wird ab  $1000^\circ\text{C}$  etwa gleich stark einsetzen.

Bei der anschließend angewandten Sublimationsbedingung zur Trennung des Urans und Plutoniums bei  $400^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr bzw.  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Atm ergeben sich durch die starke Verringerung des  $\text{Cl}_2$ -Druckes  $\text{PuCl}_4$ -Partialdrucke von weniger als  $10^{-10}$  Atm. oder rd.  $10^{-7}$  Torr. Der Dampfdruck des  $\text{PuCl}_3$  hat bei der betrachteten Temperatur etwa den gleichen Wert. Daher werden außerordentlich geringe Mengen an Plutoniumchlorid transportiert oder gemäß der Herz-Knudsen-Beziehung verdampft. Das stimmt mit den experimentellen Befunden überein.

*Zusammenfassung.* Plutoniumdioxid und Plutonium-Uran-Mischoxide können zwischen  $800$  und  $900^\circ\text{C}$  quantitativ chloriert werden. Durch die Flüchtigkeit der Uranchloride und die intermediäre Bildung eines flüchtigen Plutoniumtetrachlorides werden dabei die Produkte gleichzeitig aus dem Reaktionsraum abtransportiert, wobei eine grobe Fraktionierung der beiden Elemente eintritt. Durch anschließende Sublimation im Vakuum kann eine vollständige Trennung von Uran und Plutonium erreicht werden.

Herrn Professor Dr. F. BAUMGÄRTNER danken wir für die zahlreichen Diskussionen und seine wertvollen Ratschläge. Herrn J. SCHÖN ist für die zuverlässige Ausführung der Experimente und den Herren Dr. L. KOCH und Dr. G. ACERBONI für viele alphaspektroskopische Messungen zu danken.

*Literatur.* 1. SEABORG, G. T., A. C. WAHL, and J. W. KENNEDY: Nat. Nuclear Energy Ser. IV 14 B, paper 1-4; — Phys. Rev. 69, 366 (1946). — 2. STEVENSON, C. E., and P. E. SMITH: Reactor handbook, vol. II, p. 107. New York: Interscience Publ. 1961. — 3. FAUGERAS, P.: In: Nouveau traité de chimie minérale, tome XV, p. 454. Paris: Masson & Cie. 1962. — 4. FEDER, H. M., and J. G. DILLON: Reactor handbook, vol. II, p. 314. New York: Interscience Publ. 1961. — 5. JONKE, A. A.: IAEA-Monographie Nr. 123, S. 38 (1965). — 6. PARTHEY, H.: Nukleonik 7, 471 (1965). — 7. PARTHEY, H., u. B. KANELLAKOPOULOS: Nukleonik 8, 363 (1966). — 8. KANELLAKOPOULOS, B., and H. PARTHEY: J. Inorg. & Nuclear Chem. 28, 2541 (1966). — 9. KANELLAKOPOULOS, B., and H. PARTHEY: J. Inorg. & Nuclear Chem. 30, 1209 (1968). — 10. SCHWIND, E.: Unveröffentlicht. — 11. THIELE, D., u. W. BÄHR: KFK-503 (1966). — 12. MOTOJIMOS, H., and K. IZAWA: Analyt. Chem. 36, 733 (1964). — 13. BENZ, R.: J. Inorg. & Nuclear Chem. 24, 1191 (1962). — 14. GRUEN, M. D., and C. W. DEKOCK: J. Inorg. & Nuclear Chem. 29, 2569 (1967). — 15. PHILIPPS, T. E., G. W. SEARS, R. L. SEIFERT, and O. C. SIMPSON: Nat. Nuclear Energy Ser. IV 14 B, 682 (1949).

Dr. B. KANELLAKOPOULOS  
Kernforschungszentrum  
Institut für Heiße Chemie  
7500 Karlsruhe  
Postfach 3640

Universitätsdruckerei H. Stürtz AG Würzburg