

KFK-395

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1966

KFK 395

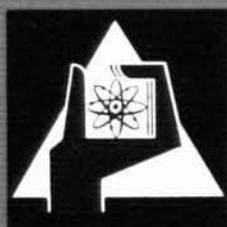
Institut für Heiße Chemie

Untersuchungen zur chlorierenden Aufbereitung von Brennelementen

II. Die Chlorierung von bestrahlten Urandioxid/Molybdän-Sintertabletten und
Trennung des Uranchlorids von Molybdänchlorid und den
Spaltproduktchloriden durch Vakuumsublimation

H. Parthey, B. Kanellakopulos

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



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Untersuchungen zur chlorierenden Aufbereitung von Brennelementen

II. Die Chlorierung von bestrahlten Urandioxid/Molybdän-Sintertabletten und Trennung des Uranchlorids von Molybdänchlorid und den Spaltproduktchloriden durch Vakuumsublimation

HARRY PARTHEY und BASIL KANELLAKOPOLOS

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Eingegangen am 21. Dezember 1965

Zusammenfassung. Im Reaktor bestrahlte UO_2 /Mo-Sintertabletten wurden mit einem Cl_2/CCl_4 -Gasgemisch zu Uranchlorid (UCl_4), Molybdänchlorid ($MoCl_5$) und Spaltproduktchloriden umgesetzt.

Jod und Spaltedelgase wurden während der Chlorierungsreaktion verflüchtigt und im Gegensatz zu den Chloriden nach Verlassen des Reaktionsraumes nicht kondensiert.

Die Chloride wurden anschließend durch Vakuumsublimation getrennt. Nach der Auflösung konnten mittels radiochemischer Methoden, γ -Spektrometrie und Röntgenfluoreszenz-Analyse die Dekontaminationsfaktoren für einige der wichtigsten Spalt-nuklide und der Trennfaktor für die Trennung des Molybdäns von Uran bestimmt werden.

Die maßgebenden Faktoren für eine gute Trennung der einzelnen Komponenten werden diskutiert.

Einleitung

An dieser Stelle wurde bereits über die Chlorierung unbestrahlter UO_2 /Mo-Sintertabletten berichtet [1].

Die Trennung der entstandenen Chloride ergab gute Resultate, nachdem die Chloride während der Sublimation aus dem Reaktionsraum nacherhitzt und anschließend getempert worden waren, wodurch einheitliche Chlorierungsprodukte (UCl_4 und $MoCl_5$) entstehen.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Dekontaminationsfaktoren für die durch Bestrahlung der Tabletten im Reaktor entstandenen Spaltprodukte nach der Abtrennung vom Uran unter den gleichen Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

Die Spaltproduktchloride wurden je nach ihrer Flüchtigkeit nach der Sublimation entweder beim Molybdänchlorid oder beim Urantetrachlorid erwartet.

Die schwerflüchtigen Chloride sollten dagegen im Reaktionsrohr, in dem die Chlorierung stattfand, zurückbleiben.

Die wichtigsten Spaltproduktchloride können entsprechend ihrer Flüchtigkeit in drei Gruppen eingeteilt werden:

1. Die leichtflüchtigen Chloride des Molybdäns (Mo), Niobs (Nb), Zirkons (Zr) und Tellurs (Te).

2. Chloride mit mittlerer Flüchtigkeit, Urantetrachlorid (UCl_4) und Ruthenchlorid ($RuCl_3$).

3. Die schwerflüchtigen Chloride der Erdalkalien und Seltenen Erden.

In Abb. 1 sind die Dampfdruckkurven einiger Chloride aufgeführt [2, 3]. Danach scheint eine weitgehende Trennung der Spaltprodukte vom Uran durch Vakuumsublimation möglich.

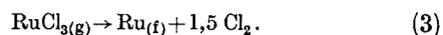
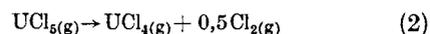
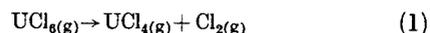
Versuchsaufbau zur Chlorierung

Die schon früher ausführlich beschriebene Versuchsanordnung (Abb. 2) bestand im wesentlichen aus zwei mit einem Schliff verbundenen Quarzrohren von rd. 40 cm Länge.

Das Rohr, in dem die bestrahlten Sintertabletten mit oder ohne zugesetzte Chloride als Träger chloriert wurden, befand sich innerhalb eines Rohrofens, während das Kondensationsrohr aus dem Ofen herausragte. Das Reaktionsgas war wiederum bei Zimmertemperatur mit CCl_4 gesättigtes Chlor (85% Chlor, 15% CCl_4), mit Argon als Träger für die Spaltedelgase. Das bei der Chlorierung frei werdende Spaltjod wurde in zwei $NaOH$ enthaltenden Gaswaschflaschen aufgefangen. Die Aktivität der Spaltedelgase konnte mit einem Zählrohr gemessen werden.

Versuchsdurchführung der Chlorierung

Für die Versuche wurden wie in früheren Arbeiten UO_2 /Mo-Sintertabletten der Fa. Nukem eingesetzt, die zuvor im FR 2 beim Fluß von $5 \cdot 10^{12} n/cm^2sec$ 1 Std bestrahlt worden waren. Das Gewicht der Chargen betrug 2—10 g. Die Proben wurden an einem Ende des Ofens bei $600^\circ C$ chloriert. Die absublimerenden Chloride wurden beim Durchgang in Ofenmitte auf etwa $800^\circ C$ zur thermischen Zersetzung höherer Chloride des Urans [4, 5] (UCl_5 und UCl_6) und des Ruthenchlorids ($RuCl_3$) nacherhitzt, um einheitliches UCl_4 zu erzeugen, wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben ist. Die gewünschten Zerfallsreaktionen sind:



Das Kondensat wurde im Argonstrom bei $200^\circ C$ getempert. Während des Versuches wurde mit einem Zählgerät die Aktivität der entweichenden Spaltedelgase gemessen.

Ausführung der Sublimation

Der Versuchsaufbau für die Sublimation entsprach vollständig der früheren Anordnung. Darüber hinaus wurde noch die Aktivität des Abgases der Vakuum-

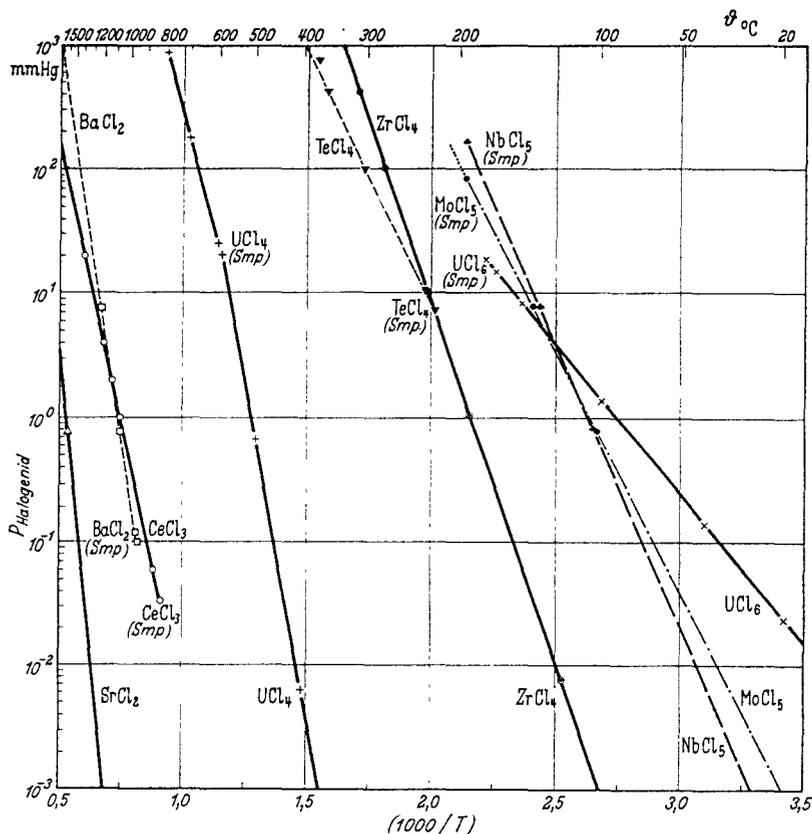


Abb. 1. Die Dampfdruckkurven von Uran- und Spaltproduktchloriden

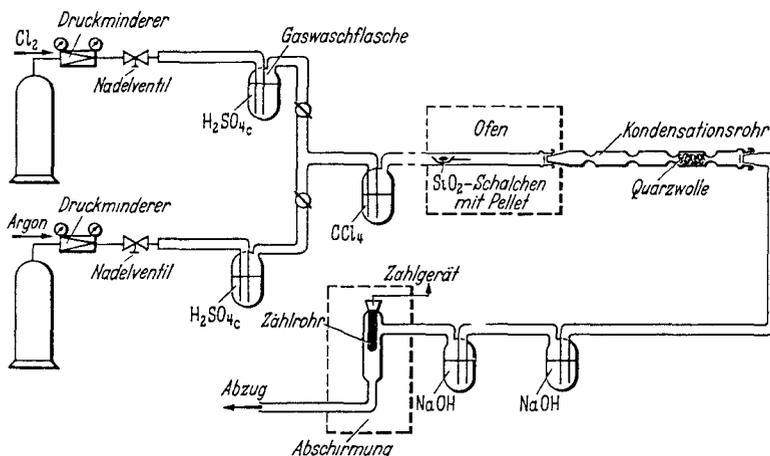


Abb. 2. Apparatur zur Chlorierung von bestrahlten UO₂/Mo-Sintertabletten

pumpen kontrolliert, die jedoch in keinem Fall merklich war.

Wie früher wurden das Molybdänchlorid und die leichtflüchtigen Spaltproduktchloride zunächst durch Erhitzen auf 50° C und nach einiger Zeit auf 100° C beim Druck von rd. 10⁻² Torr vom Uranchlorid und den schwerflüchtigen Spaltproduktchloriden abgetrieben.

Das Urantetrachlorid wurde dann nochmals umsublimiert und in einer Zone von rd. 150° C zur Kondensation gebracht.

Die Kondensate wurden am Ende des Versuches aus dem zerteilten Versuchsrohr mit Wasser und etwas Salpetersäure herausgelöst. Die im Quarzschälchen verbliebenen schwerflüchtigen Chloride wurden durch Auskochen in Wasser evtl. unter Zusatz von etwas Flußsäure zur Lösung gebracht.

Der Uran- und Molybdängehalt der einzelnen Fraktionen wurde durch kolorimetrische [6] oder Röntgenfluoreszenzanalyse [7] ermittelt. Die Spaltprodukte und deren Dekontaminationsfaktoren wurden mittels radiochemischer Methoden oder γ -Spektrometrie bestimmt.

V Versuchsergebnisse

In der Tabelle 1 sind einige längerlebige Spaltprodukte mit ihren Spaltausbeuten, Halbwertszeiten und der Flüchtigkeit ihrer Chloride aufgeführt. Dabei sind nur Nuklide berücksichtigt, deren Aktivität unter den gewählten Versuchsbedingungen gut nachweisbar war. Für jeden Flüchtigkeitsgrad der Chloride waren demnach ein oder mehrere Vertreter vorhanden.

Die erhaltenen Dekontaminationsfaktoren (DF) in der Tabelle 2 sind das Ergebnis von sieben Versuchen.

Tabelle 1

Nuklid	Spaltausbeute %	Halbwertszeit	Flüchtigkeit des Chlorids
J-131	2,9	8,05 d	sehr leicht bzw. Eigenflüchtigkeit
Xe-133	6,5	5,3 d	Eigenflüchtigkeit
Zr/Nb-95	6,4	65 d/35 d	leicht
Te-129 ^m		33 d	leicht
Ru-103	2,9	40 d	mittel
Sr-89	4,8	50 d	schwer
Ba/La-140	6,4	12,8 d/40,2 d	schwer
Ce-141	5,8	32,5 d	schwer

Tabelle 2

Element	DF	Flüchtigkeit des Chlorids
Jod, Edelgase	10 ⁴	Eigenflüchtigkeit
Molybdän	Trennfaktor > 10 ³	leicht
Zirkon, Niob	10 ⁴	leicht
Tellur	10 ⁴	leicht
Ruthen	10 ³	mittel
Strontium	> 10 ⁴	schwer
Barium	> 10 ⁵	schwer
Cer	10 ⁵	schwer

Die Werte zeigen, daß leicht- und schwerflüchtige Chloride erfolgreich vom Uran abgetrennt werden konnten.

Der DF für schwerflüchtige, zurückbleibende Chloride lag noch um eine Zehnerpotenz höher als der für leichtflüchtige. Die Werte für Barium und Strontium sind Minimalwerte, da die zu bestimmenden Mengen an oder unterhalb der Nachweisgrenze der angewandten Analysemethoden lagen.

Der Trennfaktor von Molybdän wurde durch kolorimetrische Analyse ermittelt. Da die im Uran enthaltene Molybdänmenge außerhalb der Nachweisgrenze lag, ist der angegebene Wert als untere Grenze anzusehen.

Für Ruthen und Tellur wurden in einigen Versuchen stark abweichende Werte der Größenordnung 10² gefunden. Wegen der thermischen Zersetzung des Tellurchlorids (TeCl₄) und des Ruthenchlorids (RuCl₃) oberhalb 500° C bestand offensichtlich eine Abhängigkeit von der Vollständigkeit des Zerfalls, die durch die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases in der Nacherhitzungszone (800° C) beeinflusst wurde.

Die chemische Ausbeute an Uran betrug bei der Chlorierung mehrerer Sintertabletten von rd. 10 g 99,9%. Im Falle kleiner Chargen traten Verluste von etwa 10% ein. Geringe Mengen Feuchtigkeit beim Sublimationsschritt steigerten die Uranverluste auf 30–50%; d. h. es traten einestils Rückstände (Oxichloride und Uranylchlorid) nach der Vakuumsublimation auf, andererseits wurde ein großer Teil des Urans als Uranhexachlorid in der Molybdänfraktion gefunden.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Trennung mehrerer Komponenten mittels Sublimation zu erreichen ist, wenn die Dampfdruckkurven genügend unterschiedlich verlaufen. Daneben müssen die Kondensationsbedingungen beachtet werden.

Das Verhältnis der kondensierenden Eigenmolekeln zur Zahl der Fremdmolekeln ist proportional dem sog. Trennfaktor und kann bei gleichem Molgewicht und Mengenverhältnis zu p_f/p_e abgeschätzt werden, wobei bedeuten: p_f Dampfdruck der Fremdschubstanz und p_e Dampfdruck der Substanz bei der betrachteten Temperatur.

Daneben spielen noch die Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche, evtl. auftretende sterische Hemmungen und Keimbildungsschwierigkeiten eine Rolle [8].

Das Uranchlorid (UCl₄) wurde, wie oben beschrieben, bei 150° C zur Kondensation gebracht. Nach Abb. 3 beträgt der Dampfdruck z. B. des Molybdänchlorids (MoCl₅) bei dieser Temperatur rd. 10 Torr. Der Dampfdruck des Uranchlorids kann durch Extrapolation gefunden werden und beträgt rd. 10⁻¹¹ Torr.

Demnach errechnet sich ein Trennfaktor von 10¹². Für schwerflüchtige Chloride können auf analoge Weise Trennfaktoren bzw. Dekontaminationsfaktoren errechnet werden.

Für die Abweichung der erhaltenen Werte vom Theoretischen kommen für die schwerflüchtigen Chloride in Betracht:

1. Möglicherweise werden schwerflüchtige Moleküle durch die leichteren als Träger mitgeführt, weil wegen zu großer Unterkühlung im Dampfraum homogene Keimbildung stattfindet und die rechtzeitige Abscheidung der schwerer flüchtigen Moleküle möglicherweise dadurch unterbleibt.

2. Die während des Versuches verdampfende integrale Menge wird bei längerer Versuchsdauer auch bei niedrigem Dampfdruck bedeutend.

Die leichtflüchtigen Chloride werden besonders bei zu rascher Kondensation in das Uranchlorid eingebaut.

Schlußbemerkung

Die vorliegende Untersuchung ergab für die meisten Nuklide eine Verbesserung der bisher bei der Chlorierung erzielten DF's [9–14]. Darüber hinaus erbrachten die Versuche, daß reproduzierbare Ergebnisse bei der chlorierenden Aufarbeitung von Kernbrennstoffen nur erreicht werden können, wenn die Temperatureinstellung entlang des Sublimationswegs und die Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten beherrscht werden.

Diese Bedingungen dürften in einer technischen Anlage besser einzuhalten sein als in den Laborversuchen, wodurch dann unter unseren Versuchsbedingungen noch höhere DF's zu erwarten sind.

Eine Voraussetzung für die technische Anwendung ist noch die erforderliche Abtrennung des Plutoniums vom Uran und den Spaltprodukten. Die diesbezügliche Untersuchung ist bereits im Gange.

Herrn Prof. Dr. BAUMGÄRTNER danken wir für die Diskussionen. Herrn Dr. VON BAECKMANN und Mitarb. sind wir für zahlreiche radiochemische Analysen zu Dank verpflichtet. Herrn DORNBERGER haben wir für die Mitarbeit bei der Ausführung der Experimente und Herrn GORENFLO für die Röntgenfluoreszenz-Analysen zu danken.

Literatur. [1] PARTHEY, H.: Nukleonik 7, 473/77 (1965). — [2] QUILL, L. L.: Nat. Nuclear Energy Ser. Div. IV 19B (1950). — [3] BRADLEY, D.: A. E. R. E. CE/R 2215. — [4] BRAUER, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 1256. Stuttgart: Ferdinand Enke 1960. — [5] ALTMAN, D.: RL-4.6.161-1943. — [6] AYRES, G. H., and B. L. TUFFLY: Anal. Chem. 23, No. 2, 304 (1951). — [7] PARTHEY, H.: Z. anal. Chem. 209, 398 (1965). — [8] KNACKE, O., u. I. N. STRANSKI: Ergeb. exakt. Naturw. 26, 333 (1952). — [9] SPEECKAERT, PH.: BLG-38 (1959). — [10] NAUMANN, D.: Kernenergie 6, H. 2, 73 (1963). — [11] ISHIIHARA, F., and K. HIRANO: J. Atomic Energy Soc., Japan 5, No. 7, 1 (1963). — [12] GENS, T. A.: ORNL-CE-59-4.9. — [13] GROCE, J. J.: NAA-SR-Memo-8465. — [14] GOODE, J. H.: ORNL-TM-828.

Dr. H. PARTHEY
Kernforschungszentrum Karlsruhe
75 Karlsruhe