

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

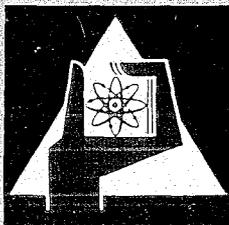
September 1970

KFK 893

Institut für Heiße Chemie

Rückgewinnung von Plutonium aus Abfällen der Brennelement-Fabrikation  
durch Extraktion mit Amin-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen

G. Koch, J. Schön, G. Franz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1970

KFK-893

Institut für Heiße Chemie

Rückgewinnung von Plutonium aus Abfällen der  
Brennelement-Fabrikation durch Extraktion mit  
Amin-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen

G. Koch, J. Schön und G. Franz

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Für die Rückgewinnung des Plutoniums aus unbestrahlten Abfällen der Brennelement-Fabrikation wurde die Extraktion mit Amin-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen untersucht. Von besonderem Interesse war die Aufarbeitung von  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Abfällen mit geringer Plutoniumkonzentration (thermische Plutonium-Recycle-Brennstoffe, Pu-Anreicherung etwa 2 %). Die untersuchten organischen Lösungsmittel waren 0,24 M Trilaurylamin (TLA) bzw. 0,5 M Amberlite-LA-2 in Tetrachlorkohlenstoff. Der vorliegende Bericht enthält die für die Ausarbeitung von Gegenstromprozessen erforderlichen Extraktionsdaten. Beide Extraktionssysteme erwiesen sich für die gestellte Aufgabe als prinzipiell geeignet. Das TLA/ $\text{CCl}_4$ -System zeigt die bessere Extraktionswirksamkeit für Plutonium und höhere Plutonium-Uran-Trennfaktoren. Für die Rückextraktion ist jedoch die Anwendung von Fremdsäuren (z.B. Essigsäure), eventuell kombiniert mit Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure, erforderlich. Im Amberlite-LA-2/ $\text{CCl}_4$ -System kann zur Plutonium-Rückextraktion hingegen auch verdünnte Salpetersäure verwendet werden.

## Abstract

The recovery of plutonium from unirradiated fuel fabrication scraps by solvent extraction with amines dissolved in carbon tetrachloride has been studied. The processing of  $UO_2$ - $PuO_2$  scraps with low plutonium content (thermal plutonium-recycle fuels, plutonium enrichment about 2 %) was of particular interest. The solvents studied were 0.24 M trilaurylamine (TLA) and 0.5 M Amberlite LA-2, respectively, dissolved in carbon tetrachloride. This report presents the extraction data required for the design of counter-current flowsheets. Both extraction systems proved to be capable, in principle, of performing the plutonium recovery. The TLA/ $CCl_4$  system shows the better extraction efficiency for plutonium, and higher plutonium/uranium separation factors. However, acids other than nitric acid (e.g. acetic acid) and possibly combined with reducing agents (e.g. ascorbic acid) must be used for the backwash of plutonium. In contrast, dilute nitric acid may be used to backwash the plutonium in the Amberlite-LA-2/ $CCl_4$  system.

## 1. Einleitung

Bei der Herstellung von Reaktorbrennelementen fallen erhebliche Mengen an unbestrahlten Brennstoffabfällen ("Schrott") an, aus denen das wertvolle spaltbare Material zurückgewonnen werden muß. Plutonium kann in Form von  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Mischoxiden als Kernbrennstoff in schnellen Brutreaktoren (Anreicherungsgrad in der Größenordnung von 20 % Pu) und in thermischen Reaktoren ("Plutonium-Recycle-Brennstoffe"; Anreicherungsgrad in der Größenordnung von 2 % Pu) eingesetzt werden. Die Aufarbeitung solcher plutoniumhaltiger Fabrikationsabfälle erfordert daher die Abtrennung des Plutoniums vom Uran sowie von Korrosionsprodukten und sonstigen Verunreinigungen, die während des Fabrikationsprozesses eingeschleppt werden.

Für die Aufarbeitung ist zunächst die Auflösung des  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  in Salpetersäure nötig. Ein Auflöseprozess für schwerlösliche  $\text{PuO}_2$ -haltige Brennstoffabfälle wurde z.B. von Maurice et al.<sup>1)</sup> angegeben. Die eigentliche Plutoniumabtrennung erfolgt gewöhnlich durch Anionenaustausch aus ca. 7 M Salpetersäure<sup>2)</sup>. Dieses bewährte Verfahren eignet sich besonders für die Aufarbeitung von plutoniumreichen Brennstoffabfällen (Schnellbrüterbrennstoffe). Hingegen ist es für die Aufarbeitung von Abfällen mit geringer Plutoniumanreicherung (thermische Plutonium-Recycle-Brennstoffe) weniger gut geeignet, weil das Uran einen - wenn auch nur relativ schwachen - Verdrängungseffekt auf das Plutonium ausübt, der sich naturgemäß bei einem hohen U:Pu-Verhältnis stärker auswirkt als bei einem niedrigen U:Pu-Verhältnis. Infolgedessen nimmt die Kapazität des Anionenaustauschers für Plutonium mit steigendem U:Pu-Verhältnis ab. Außerdem ist nachteilig, daß der Ionenaustausch ein diskontinuierlicher Prozeß ist.

---

zum Druck eingereicht am 3. September 1970

Als Alternative wurde daher, insbesondere für die Aufarbeitung von Brennstoffabfällen geringer Plutoniumanreicherung, die Extraktion mit Aminen untersucht. Die hohe Extraktionsfähigkeit und Selektivität von Amin-nitratem für vierwertiges Plutonium ist bekannt<sup>3)</sup>. Wegen der Forderung nach einem nicht brennbaren Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel gewählt. Als Extraktionsmittel wurden sowohl ein tertiäres Amin (Alamine-304<sup>x)</sup>, ein technisches Trilaurylamin) als auch ein sekundäres Amin (Amberlite LA-2<sup>xx)</sup>) studiert. In dieser Arbeit werden die für die Ausarbeitung von Gegenstromprozessen benötigten Extraktionsdaten berichtet.

## 2. Experimentelles

Zur Bestimmung der Extraktionsdaten wurden thermostatisierte Rührgefäße verwendet. Für die Messung von Gleichgewichtswerten betrug die Rührzeit 10 min. Die Temperatur war in allen Fällen 25°C.

Plutonium und Uran wurden nebeneinander durch Röntgenfluoreszenzanalyse<sup>4)</sup> bestimmt. Wässrige Lösungen wurden direkt gemessen. Zur Analyse organischer Lösungen wurden Plutonium und Uran mit dem zehnfachen Volumen 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0,25 N HNO<sub>3</sub> rückextrahiert und dann in der wässrigen Lösung gemessen. Kleine Plutoniumkonzentrationen wurden durch  $\alpha$ -Zählung bestimmt. Freie Salpetersäure wurde neben Plutonium nach Schmieder und Kuhn<sup>5)</sup>, neben Uran nach Motojima und Izawa<sup>6)</sup> bestimmt.

<sup>x)</sup> Eingetragenes Warenzeichen der General Mills, Inc., Kankakee, Ill., USA

<sup>xx)</sup> Eingetragenes Warenzeichen der Rohm & Haas Co., Philadelphia, USA

### 3. Extraktion mit Trilaurylamin (TLA) in $\text{CCl}_4$

Lösungen tertiärer Amin-nitrate in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen sind insbesondere für die Plutonium-Endreinigung bei der Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe vorgeschlagen worden. Die in verschiedenen Laboratorien ausgearbeiteten Verfahren<sup>7-9)</sup> unterscheiden sich vor allem in der Art der Rückextraktion des Plutoniums. Auch die selektive Abtrennung des Plutoniums von Uran und Spaltprodukten im ersten Extraktionszyklus ist untersucht worden<sup>10,11)</sup>, wobei im einen Falle<sup>10)</sup> die Art der Plutonium-Rückextraktion (Sorptions an Silicagel), im anderen Falle<sup>11)</sup> das Verdünnungsmittel (ein Polyäther) bemerkenswert sind.

Das von uns für die Aufarbeitung unbestrahlter Brennstoffabfälle gewählte Extraktionssystem war 15 Vol.-% (ca. 0,24 M) TLA in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel und 2 M  $\text{HNO}_3$  als wässrige Phase. Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits in einem früheren Bericht<sup>12)</sup> kurz zusammengefaßt.

#### a) Extraktion

Die Abhängigkeit der Plutonium (IV)-Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration der wässrigen Phase ist in Abb. 1 dargestellt. Außerdem sind die Uranverteilungskoeffizienten (für 100 g/l Uran) im interessierenden Säurebereich von 1 bis 3M  $\text{HNO}_3$  mit eingezeichnet.

In Abb. 2 sind die Extraktions-Gleichgewichtskurven für Plutonium bei Gegenwart verschieden hoher Urankonzentrationen dargestellt. Abb. 3 enthält die entsprechenden Gleichgewichtskurven für Uran bei Anwesenheit verschieden hoher Plutoniumkonzentrationen. Die sich hieraus ergebenden Verteilungskoeffizienten des Plutoniums und Urans sind in Abb. 4 und 5 als Funktion der Plutonium- bzw. Urankonzentration der wässrigen Phase vor der Extraktion dargestellt. Abb. 6 enthält schließlich die Trennfaktoren Plutonium/Uran als Funktion der Uran- und Plutoniumkonzentration.

Man entnimmt aus diesen Abbildungen, daß die Plutonium-Verteilungskoeffizienten, wie zu erwarten, mit steigender Uran- und Plutoniumkonzentration stark absinken, daß sie aber selbst bei den höchsten hier gemessenen Konzentrationen noch erheblich über 1 liegen ( $D(\text{Pu}) = 3$  bei 10,5 g/l Pu und 250 g/l U). Die Uran-Verteilungskoeffizienten nehmen mit steigender Urankonzentration nur relativ wenig, mit steigender Plutoniumkonzentration stärker ab. Die Plutonium/Uran-Trennfaktoren sinken demgemäß sowohl mit zunehmender Plutonium- als auch mit zunehmender Urankonzentration, bleiben aber selbst bei den höchsten hier gemessenen Konzentrationen noch sehr hoch ( $(\text{Pu}/\text{U}) = 50$  bei 10,5 g/l Pu und 250 g/l U). Aufgrund dieser Daten läßt sich prinzipiell feststellen, daß das gewählte Extraktionssystem die Plutonium-Rückgewinnung in hoher Ausbeute und hoher Reinheit schon mit einer relativ kleinen Zahl von Extraktions- und Scrubstufen gestattet.

Die Gleichgewichtskurve für die Extraktion von Salpetersäure mit 0,25 M TLA/ $\text{CCl}_4$  ist in Abb. 7 angegeben. Die Chlorid-Abspaltung aus dem Verdünnungsmittel während der Extraktion erwies sich als unbedenklich. Hierzu wurde eine Lösung von 150 g/l  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in 2 M  $\text{HNO}_3$  mit dem gleichen Volumen 0,24 M TLA· $\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$  bei Zimmertemperatur intensiv gemischt. Nach einer Kontaktzeit von 45 h betrug der Chloridgehalt der wäßrigen Phase 800 mg/l, was einer Abspaltungsrate von rund 20 mg  $\text{Cl}^-$  /l·h entspricht.

#### b) Rückextraktion

Bekanntlich macht die Rückextraktion des Plutoniums aus organischen tertiären Amminitrat-Lösungen Schwierigkeiten<sup>3)</sup>. Da die Plutonium (IV)-Verteilungskoeffizienten selbst bei sehr kleinen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen noch recht groß sind (vgl. Abb. 1), kommt verdünnte Salpetersäure als Rückextraktionsmittel nicht in Betracht.

Als geeignete Rückextraktionsmittel sind Essigsäure<sup>9,11)</sup>, Ameisensäure<sup>13)</sup>, Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemische<sup>7)</sup>, die direkte Oxalatfällung aus der organischen Phase<sup>8)</sup> sowie in der organischen Phase lösliche Reduktionsmittel<sup>9)</sup> vorgeschlagen worden.

Die Rückextraktion mit Schwefelsäure-Salpetersäure<sup>7)</sup> wurde für das hier diskutierte Verfahren nicht in Betracht gezogen, da bei der anschließenden Plutoniumoxalat-Fällung die Gefahr einer Inkorporierung von Sulfat in den Niederschlag besteht, was zu einem zu hohen Schwefelgehalt in dem daraus durch Kalzinierung erzeugten Plutoniumoxid führen könnte. Außerdem ist die Korrosivität der Schwefelsäure nachteilig. Die direkte Oxalatfällung aus der organischen Phase andererseits wurde für leichte organische Phasen ausgearbeitet<sup>8)</sup> und daher für den hier vorliegenden Fall einer schweren organischen Phase zunächst nicht weiter verfolgt. Als geeignet für die Plutonium-Rückextraktion erschien die Anwendung von Essigsäure sowie von Essigsäure-Reduktionsmittel- und von Salpetersäure-Reduktionsmittel-Gemischen. Da die Rückextraktion mit Essigsäure langsam verläuft<sup>11)</sup> und dies sich auch für die anderen untersuchten Systeme als zutreffend erwies, wurde insbesondere die zeitliche Abhängigkeit der Rückextraktion verfolgt. Die gefundenen Daten sind in Abb. 8 zusammengestellt.

Man kann aus Abb. 8 folgende Schlüsse ziehen. Die Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure und Reduktionsmitteln (salpetrige Säure, Semicarbazid, Ascorbinsäure) verläuft für praktische Anwendungen zu langsam. Rückextraktionslösungen auf Essigsäure-Basis sind hingegen gut geeignet, vorausgesetzt, daß die Mischzeit im Extraktor mehrere Minuten beträgt. Die Rückextraktionswirkung von Essigsäure, die etwas Salpetersäure enthält (z.B. 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,05 \text{ M HNO}_3$ ), ist besser als die von reiner Essigsäure. Durch Zusatz von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel kann die Rückextraktion weiter verbessert werden.

### c) Fällung von Plutoniumoxalat aus essigsaurer Lösung

Die Weiterverarbeitung der Plutoniumproduktlösungen zu Plutoniumdioxid erfolgt üblicherweise durch Fällung von Plutoniumoxalat und Kalzinierung des Oxalats. Das Oxalat wird gewöhnlich aus salpetersaurer Lösung gefällt, während hier essigsaurer Plutoniumproduktlösungen vorliegen. Daher wurde das Fällungsverhalten von drei- und vierwertigem Plutonium aus essigsaurer Lösungen kurz untersucht.

Tabelle 1 enthält Angaben über die Fällung von Plutonium(IV)-Oxalat aus essigsaurer Lösung, wobei die Essigsäurekonzentration und der Oxalsäure-Überschuß variiert wurden. In Tabelle 2 sind entsprechende Angaben über die Fällung von Plutonium(III)-Oxalat wiedergegeben. Das Plutoniumoxalat fiel in allen Fällen als schwerer, kristalliner, gut filtrierbarer Niederschlag aus. Wie Tab. 1 und 2 zeigen, kann der Plutoniumverlust in der Mutterlauge bei geeigneten Fällungsbedingungen genügend gering gehalten werden. Im Falle der Plutonium(IV)-Fällung (Tab. 1) ist ein möglichst geringer Oxalsäureüberschuß und eine Essigsäurekonzentration von etwa 2 M günstig. Noch kleinere Plutoniumverluste ergaben sich bei Fällung von Plutonium(III) (Tab. 2), wobei ebenfalls ein möglichst geringer Oxalsäureüberschuß vorteilhaft ist.

## 4. Extraktion mit Amberlite-LA-2/CCl<sub>4</sub>

### a) Wahl des Extraktionsmittels

Sekundäre Amin-nitrate extrahieren Plutonium(IV) sehr viel weniger gut als tertiäre Amin-nitrate<sup>3)</sup>. Diese Eigenschaft der

Tabelle 1: Fällung von Plutonium(IV)-oxalat aus essigsaurer Lösung ( $\text{HNO}_3$ -Konz. ca. 0,25 M). Die Plutoniumkonzentrationen in der Mutterlauge wurden 2 h nach der Ausfällung gemessen. Die Plutonium-Ausgangskonzentrationen, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mutterlauge, lagen bei 14 bis 21 g/l.

Konzentrationen in der Mutterlauge nach Fällung		
$\text{CH}_3\text{COOH}$ , M	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , M	Pu, mg/l
2,1	0,02	10
1,4	0,02	19
1,1	0,02	18
0,5	0,02	19
1,3	0,05	32
1,2	0,07	46
1,1	0,12	98

Tabelle 2: Fällung von Plutonium(III)-oxalat aus essigsaurer Lösung ( $\text{HNO}_3$ -Konz. ca. 0,05 M). Die Plutoniumkonzentrationen wurden 1 h nach der Ausfällung gemessen. Die Plutonium-Ausgangskonzentrationen, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mutterlauge, lagen bei 1,8 bis 2,0 g/l.

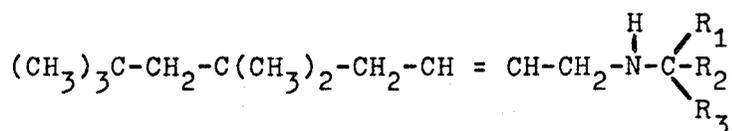
Konzentrationen in der Mutterlauge nach Fällung		
$\text{CH}_3\text{COOH}$ , M	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , M	Pu, mg/l
1,9	0,008	2
1,9	0,013	3
1,9	0,025	4
1,8	0,04	5
1,7	0,06	7
1,6	0,09	8
1,5	0,11	11

Tabelle 3: Vergleich der Extraktion von Tracermengen Plutonium(IV) (ca. 50 mg/l Pu) durch 0,38 M Amberlite-LA-1/ $\text{CCl}_4$  bzw. 0,40 M Amberlite-LA-2/ $\text{CCl}_4$ .

Wäßrig.Phase $\text{HNO}_3$ M	Verteilungskoeffizient von Pu(IV) für	
	0,38 M LA-1	0,40 M LA-2
0,1	0,03	0,004
0,3	0,12	0,007
0,5	0,16	0,017
1,0	0,62	0,12
3,0	2,8	1,8
5,0	5,0	4,4
7,0	6,1	6,6
10,3	2,7	2,3

sekundären Amine ist zwar bei der Extraktion des Plutoniums nachteilig, bringt jedoch bei der Rückextraktion Vorteile, weil diese bereits mit verdünnter Salpetersäure möglich ist. In Oak Ridge wurde daher die Anwendung sekundärer Amine sowohl für die selektive Isolierung von Plutonium aus bestrahlten Brutreaktorbrennstoffen im ersten Extraktionszyklus als auch für die Plutonium-Endreinigung in Betracht gezogen<sup>14)</sup>. Von den dort untersuchten Aminen (N-Benzyl-heptadecylamin; Di(tridecyl)-amin; Amberlite LA-1; Amine S-24) zeigte das Amberlite LA-1 die günstigsten Extraktionseigenschaften.

Amberlite LA-1<sup>x)</sup> ist ein N-Dodeceny-(trialkylmethyl)-amin, Formel I. Es enthält eine C = C-Doppelbindung. Die entsprechende



I, Amberlite LA-1

( $\text{R}_1+\text{R}_2+\text{R}_3 = 11$  bis  $14$  C-Atome)

gesättigte Verbindung, N-Dodecyl-(trialkylmethyl)-amin, ist unter dem Namen Amberlite LA-2<sup>x)</sup> im Handel. Wie Tab. 3 zeigt, ist das Extraktionsvermögen der beiden Amine für Plutonium(IV) bei mittleren Salpetersäurekonzentrationen ähnlich, während bei kleinen Säurekonzentrationen das LA-2 erheblich niedrigere Verteilungskoeffizienten zeigte. Da somit für das LA-2 das bessere Rückextraktionsverhalten zu erwarten war und da außerdem der ungesättigte Dodecenyrest im LA-1 einem chemischen Angriff (z.B. durch Oxidationsmittel) leichter unterliegen dürfte als der gesättigte Dodecylrest im LA-2, entschieden wir uns für das Amberlite LA-2.

<sup>x)</sup> Eingetragenes Warenzeichen der Rohm & Haas Co., Philadelphia, USA.

b) Wahl der Extraktionsbedingungen

Für die Wahl der günstigsten Extraktionsbedingungen (insbes. organische Aminkonzentration und wäßrige Salpetersäurekonzentration) waren folgende Gesichtspunkte maßgeblich. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration muß so gewählt werden, daß einerseits der Plutonium-Verteilungskoeffizient genügend hoch und der Plutonium/Uran-Trennfaktor möglichst groß ist, während andererseits die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration selbst möglichst niedrig sein sollte, um die Gefahr eines chemischen Angriffs auf das Lösungsmittel zu verringern. Der Plutonium-Verteilungskoeffizient kann auch durch die Aminkonzentration stark beeinflußt werden.

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit des Plutonium(IV)-Verteilungskoeffizienten für 0,4 M LA-2/ $\text{CCl}_4$  von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration dargestellt. Unterhalb von 7 M  $\text{HNO}_3$  steigt der Verteilungskoeffizient steil mit der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration an (im steilsten Teil der Kurve, zwischen etwa 0,7 und 3 M  $\text{HNO}_3$ , steigt D mit der dritten Potenz der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration). Außerdem sind in Abb. 9 die Uran(VI)-Verteilungskoeffizienten bei einer Ausgangskonzentration von 100 g/l Uran für den interessierenden Säurebereich (3 bis 6 M  $\text{HNO}_3$ ) mit eingetragen. Die sich hieraus ergebenden Trennfaktoren sind in Tab. 4 zusammengestellt. Wie man aus dieser

Tabelle 4: Trennfaktoren  $\alpha(\text{Pu}/\text{U})$  für 0,4 M LA-2/ $\text{CCl}_4$  als Funktion der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. D(Pu) bei 50 mg/l, D(U) bei 100 g/l gemessen.

$\text{HNO}_3$ , M	3	4	5	6
$\alpha(\text{Pu}/\text{U})$	22	23	28	28

Tabelle entnimmt, ändert sich der Trennfaktor mit der Säurekonzentration nur wenig. Im übrigen zeigt sich, daß die Trennfaktoren erheblich kleiner sind als im Falle des TLA/ $\text{CCl}_4$ -Systems.

Abbildung 10 enthält die Abhängigkeit des Pu(IV)-Verteilungskoeffizienten von der LA-2-Konzentration bei Extraktion aus 4 M HNO<sub>3</sub>. Der Pu(IV)-Verteilungskoeffizient steigt annähernd mit dem Quadrat der LA-2-Konzentration an.

Aufgrund dieser Daten wurde das Extraktionssystem 0,5 M LA-2/CCl<sub>4</sub> und 4 M HNO<sub>3</sub> gewählt.

Für dieses System wurde auch die Chloridabspaltung aus dem Verdünnungsmittel untersucht, indem Lösungen von 50 g/l Uran bzw. 6 g/l Plutonium in 4 M HNO<sub>3</sub> 45 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit dem gleichen Volumen 0,5 M LA-2/CCl<sub>4</sub> durchmischt wurden. Der Chloridgehalt der wässrigen Phasen betrug danach 420 bzw. 1200 mg/l Chlorid, was Abspaltungsraten von rund 10 bzw. 30 mg Cl<sup>-</sup>/l·h entspricht. Diese Abspaltungsraten sind von ähnlicher Größe wie im Falle des TLA/CCl<sub>4</sub>-Systems und können als unbedenklich gelten. In Gegenwart von Plutonium ist die Chloridabspaltung deutlich höher als mit Uran, was vermutlich auf zusätzliche  $\alpha$ -Radiolyse im Falle des Plutoniums zurückzuführen ist.

c) Extraktion im System 0,5 M LA-2/CCl<sub>4</sub> - 4 M HNO<sub>3</sub>

Abbildung 11 enthält die Extraktionsgleichgewichtskurven für Plutonium in Gegenwart verschieden hoher Urankonzentrationen. In Abb. 12 sind die entsprechenden Uran-Gleichgewichtskurven in Gegenwart verschieden hoher Plutoniumkonzentrationen wiedergegeben. Die aus Abb. 11 sich ergebenden Plutonium(IV)-Verteilungskoeffizienten sind in Abb. 13 in Abhängigkeit von der Plutonium- und Urankonzentration dargestellt. Die Urangleichgewichtskurven erwiesen sich bis zu einer wässrigen Konzentration von etwa 100 g/l praktisch als Geraden, deren Steigung von der Plutoniumkonzentration in der wässrigen Phase vor der Extraktion abhängt und die sich angenähert durch die Gleichung (1) dar-

$$(U)_o = 0,160 (U)_a \cdot (1 - 3,2 \cdot 10^{-2} (Pu) + 6,7 \cdot 10^{-4} (Pu)^2) \quad (1)$$

stellen lassen ( $(U)_o$ ,  $(U)_a$  = organische bzw. wäßrige Uran-Gleichgewichtskonzentration;  $(Pu)$  = wäßrige Plutoniumkonzentration vor der Extraktion in g/l; gültig für Volumenverhältnis wäßrig:organisch = 1:1 im Bereich  $(U)_a$  = 0 bis 100 g/l und  $(Pu)$  = 0 bis 10 g/l). Oberhalb 100 g/l Uran sinken die Verteilungskoeffizienten bei höheren Plutoniumbeladungen leicht ab.

Wie Abb. 13 zeigt, sinkt der Plutoniumverteilungskoeffizient mit zunehmender Plutoniumkonzentration etwas, mit zunehmender Urankonzentration aber nur wenig. Der Uranverteilungskoeffizient sinkt, wie Gl. (1) zeigt, mit der Plutoniumkonzentration gleichfalls etwas und ist von der Urankonzentration fast unabhängig. (Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in dem gemessenen Bereich der Uran- und Plutoniumkonzentrationen die Beladung der organischen Phase von der theoretischen Maximalbeladung noch weit entfernt ist). Infolgedessen ändern sich die Plutonium/Uran-Trennfaktoren im gemessenen Konzentrationsbereich nur wenig, im Gegensatz zu den Verhältnissen im TLA/ $CCl_4$ -System. Tatsächlich schwankten die Trennfaktoren unter allen gemessenen Verhältnissen zwischen etwa 20 und 30. Wie bereits erwähnt sind die Pu/U-Trennfaktoren im System LA-2/ $CCl_4$  erheblich niedriger als im System TLA/ $CCl_4$ .

Die Gleichgewichtskurve für die Extraktion von Salpetersäure durch 0,5 M LA-2-nitrat/ $CCl_4$  ist in Abb. 7 wiedergegeben.

#### d) Rückextraktion des Plutoniums

Die Rückextraktion von 3,5 g/l Plutonium aus der organischen Phase wurde mit folgenden Lösungen getestet: 0,2 M  $HNO_3$ ; 0,2 M  $HNO_3$ /0,03 M Ascorbinsäure; 2 M  $CH_3COOH$ /0,05 M  $HNO_3$ ; 1 M  $H_2SO_4$ /0,25 M  $HNO_3$ . Die Resultate sind in Abb. 14 wiedergegeben.

Die Rückextraktion mit 0,2 M Salpetersäure verlief überraschen-  
derweise relativ langsam, das Gleichgewicht war nach 5 Minuten  
noch nicht völlig erreicht. Durch Zusatz von Ascorbinsäure  
wurden die Verteilungskoeffizienten weiter erniedrigt. Noch  
besser ist die Rückextraktionswirkung von 2 M Essigsäure/0,05 M  
Salpetersäure und insbesondere von 1 M Schwefelsäure/0,25 M Sal-  
petersäure, doch dürfte die letztere Lösung aus den bereits für  
das TLA/ $\text{CCl}_4$ -System diskutierten Gründen für die praktische  
Anwendung weniger in Frage kommen.

---

Für die Ausführung der Analysen danken wir den Herren Dr.D. Ertel,  
W. Wettstein, R. Weiller und F. Täubel.

Literatur

- 1) M.J. Maurice, J. Fischer und G.N. Kramer, J.appl.Chem. 19, 15 (1969).
- 2) J.L. Ryan und E.J. Wheelwright, Ind.Eng.Chem. 51, 60 (1959).
- 3) Übersicht z.B. bei W. Müller, Actinides Rev. 1, 71 (1967); C.F. Coleman, in: Progress in Nuclear Energy, Ser. III, Process Chemistry, hrsgg. von C.E. Stevenson, E.A. Mason und A.T. Gresky, Pergamon Press, Oxford 1970, Band 4, S. 233.
- 4) D. Ertel und W. Wettstein, KFK-747 (1968). D. Ertel, J. Radioanal.Chem. 2, 205 (1969).
- 5) H. Schmieder und E. Kuhn, Talanta 16, 691 (1969).
- 6) K. Motojima und K. Izawa, Anal.Chem. 36, 733 (1964).
- 7) A. Chesné, G. Koehly und A. Bathellier, Nucl.Sci. Eng. 17, 557 (1963).
- 8) G. Rolandi, in: Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, OECD-ENEA, Brüssel 1963, S. 241.
- 9) C.F. Coleman, ORNL-CF-61-5-74 (1961).
- 10) A. Hultgren, in: Progress in Nuclear Energy, Ser.III, Process Chemistry, hrsgg. von C.E. Stevenson, E.A. Mason und A.T. Gresky, Pergamon Press, Oxford 1970, Band 4, S. 287.
- 11) E.S. Lane, A. Pilbeam, J.M. Fletcher, I.L. Jenkins, H.A.C. McKay, C.G.C. Shorthill, A.G. Wain, R.J.W. Streeton und M.J. Holdoway, AERE-R-4440, Pt. 1 - 3 (1965).
- 12) G. Koch, W. Ochsenfeld und E. Schwind, KFK-990 (1969).
- 13) G. Koch, in: H.A.C. McKay, T.V. Healy, I.L. Jenkins und A. Naylor (Hrsg.), Solvent Extraction Chemistry of Metals, Macmillan, London 1966, S. 247.
- 14) ORNL-4272 (1968), S. 54.

Abbildungen

- Abb. 1: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Plutonium(IV) ( $0,15 \text{ g/l Pu}^{4+}$ ) und von Uran(VI) ( $100 \text{ g/l UO}_2^{2+}$ ) von der Salpetersäurekonzentration in der wäßrigen Phase. Org. Phase -  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Abb. 2: Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Plutonium(IV) durch  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$  aus  $2 \text{ M HNO}_3$  in Gegenwart verschiedener Urankonzentrationen ( $25^\circ\text{C}$ ).
- Abb. 3: Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Uran(VI) durch  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$  aus  $2 \text{ M HNO}_3$  in Gegenwart verschiedener Plutoniumkonzentrationen ( $25^\circ\text{C}$ ).
- Abb. 4: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Plutonium(IV) von der Plutonium- und Urankonzentration der wäßrigen Phase vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäßr.:org. = 1:1. Wäßr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in  $2 \text{ M HNO}_3$ , org. Phase  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Abb. 5: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Uran(VI) von der Uran- und Plutoniumkonzentration der wäßrigen Phase vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäßr.:org. = 1:1. Wäßr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$  in  $2 \text{ M HNO}_3$ , org. Phase  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Abb. 6: Trennfaktoren  $\alpha$  für Plutonium und Uran in Abhängigkeit von der Uran- und Plutoniumkonzentration vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäßr.:org. = 1:1. Wäßr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in  $2 \text{ M HNO}_3$ , org. Phase  $0,24 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Abb. 7: Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Salpetersäure durch  $0,25 \text{ M TLA}\cdot\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$  (Kurve 1) bzw. durch

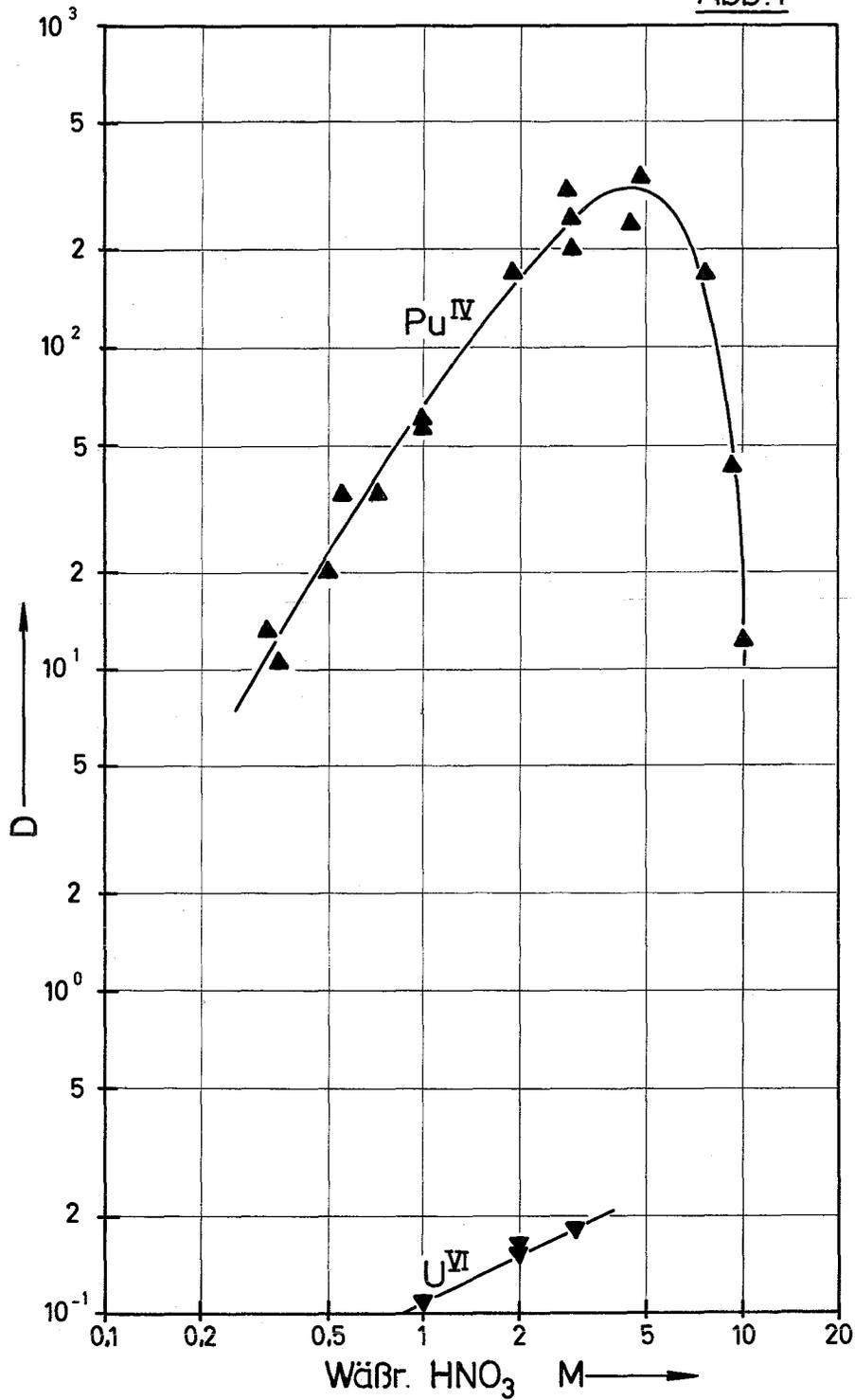
0,5 M LA-2/CCl<sub>4</sub> (Kurve 2). T= 25°C

- Abb. 8: Zeitlicher Verlauf der Rückextraktion von Plutonium(IV) aus 0,24 M TLA·HNO<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>-Lösungen bei Rührgeschwindigkeiten von etwa 800 - 1000 Upm. Anfängliche Plutoniumkonzentration der organischen Phase 5 g/l. Phasenverhältnis org.:wäBr. = 1:1. T=25°C. Kurve 1= 2 M CH<sub>3</sub>COOH; 2= 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>; 3= 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure; 4 = 1 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure; 5 = 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,1 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>; 6 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M NaNO<sub>2</sub>; 7 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Semicarbazid; 8 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure.
- Abb. 9: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Tracer Plutonium(IV) (ca. 50 mg/l Pu) und von 100 g/l U(VI) von der Salpetersäurekonzentration, Extraktion mit 0,4 M LA-2-nitrat/CCl<sub>4</sub>. T= 25°C.
- Abb. 10: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Tracer Plutonium(IV) (ca. 50 mg/l Pu) von der LA-2-Konzentration bei Extraktion aus 4 M HNO<sub>3</sub>. T= 25°C.
- Abb. 11: Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Plutonium(IV) durch 0,5 M LA-2-nitrat/CCl<sub>4</sub> aus 4 M HNO<sub>3</sub> in Gegenwart verschiedener Urankonzentrationen (25°C).
- Abb. 12: Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Uran(VI) durch 0,5 M LA-2-nitrat/CCl<sub>4</sub> aus 4 M HNO<sub>3</sub> in Gegenwart verschiedener Plutoniumkonzentrationen (25°C).
- Abb. 13: Abhängigkeit der Plutonium(IV)-Verteilungskoeffizienten von der Plutonium-Gleichgewichtskonzentration der wäßrigen Phase. Parameter: Urankonzentration der wäßrigen Phase vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäßrig: organisch = 1:1. WäBr. Phase Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in

4 M  $\text{HNO}_3$ , org. Phase 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .

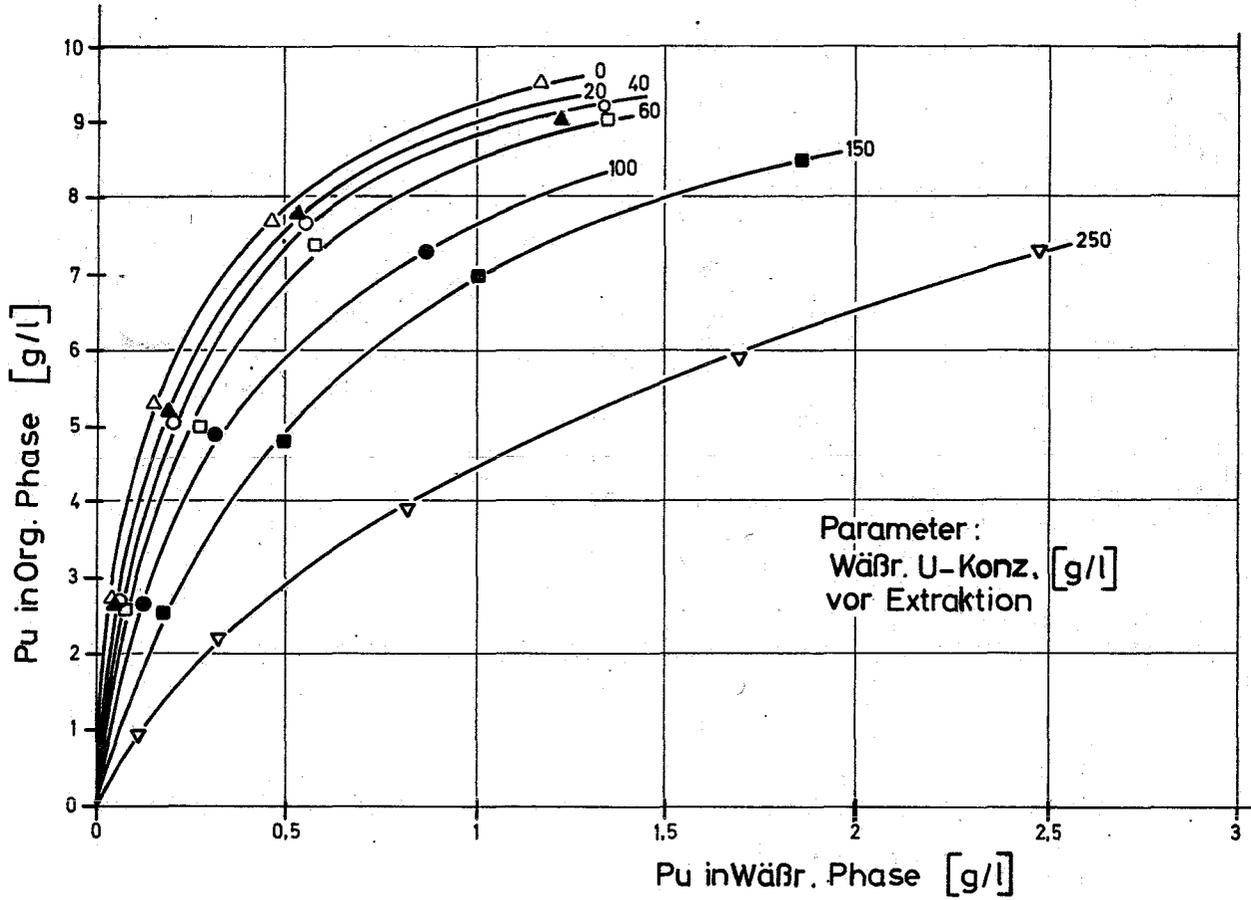
Abb. 14: Zeitlicher Verlauf der Rückextraktion von Plutonium(IV) aus 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei Rührgeschwindigkeiten von etwa 800-1000 Upm. Vor der Rückextraktion enthielt die organische Phase ca. 3,5 g/l Pu und ca. 0,14 M  $\text{HNO}_3$ . Phasenverhältnis org.:wäsr. = 1:1.  $T=25^\circ\text{C}$ .  
Kurve 1: 0,2 M  $\text{HNO}_3$ ; 2: 0,2 M  $\text{HNO}_3$ /0,03 M Ascorbinsäure;  
3: 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,05 M  $\text{HNO}_3$ ; 4: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0,25 M  $\text{HNO}_3$ .

Abb.1



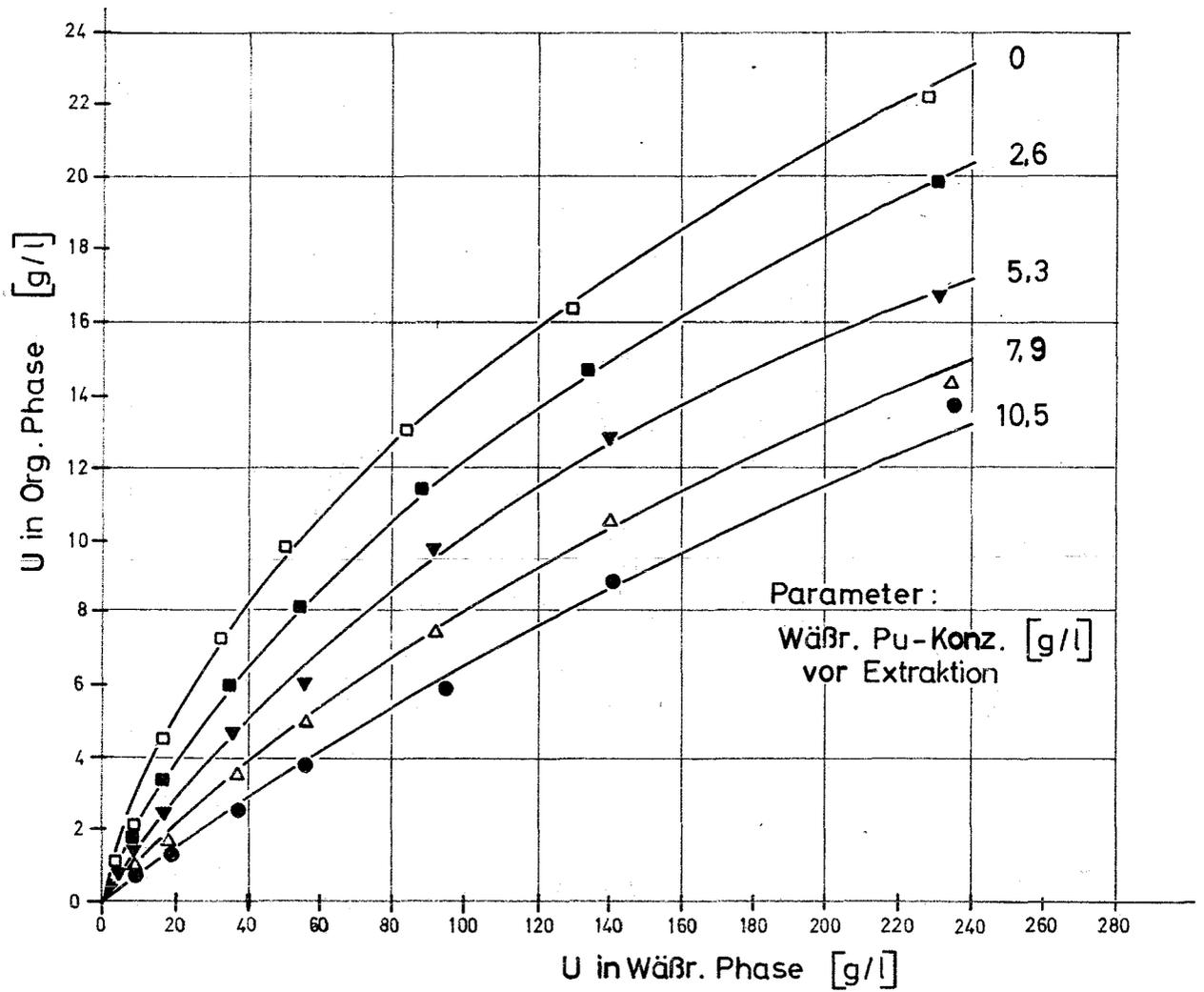
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Plutonium(IV) (0,15 g/l  $\text{Pu}^{4+}$ ) und von Uran(VI) (100 g/l  $\text{UO}_2^{2+}$ ) von der Salpetersäurekonzentration in der wässrigen Phase. Org. Phase - 0,24 M  $\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3 / \text{CCl}_4$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Abb. 2



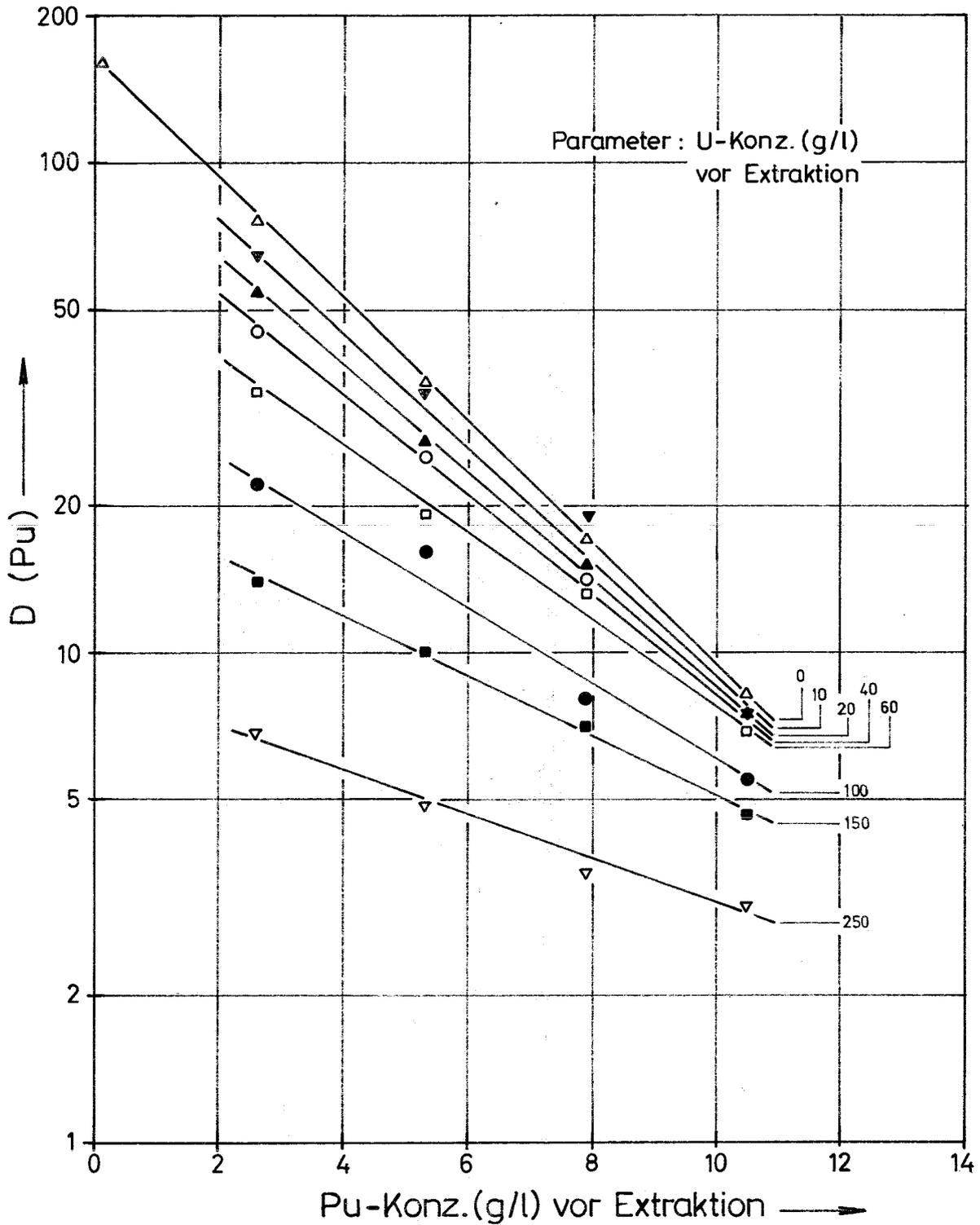
Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Plutonium(IV) durch 0,24 M TLA·HNO<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> aus 2M HNO<sub>3</sub> in Gegenwart verschiedener Urankonzentrationen (25°C).

Abb. 3



Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Uran(VI) durch 0,24 M TLA·HNO<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> aus 2 M HNO<sub>3</sub> in Gegenwart verschiedener Plutoniumkonzentrationen (25°C).

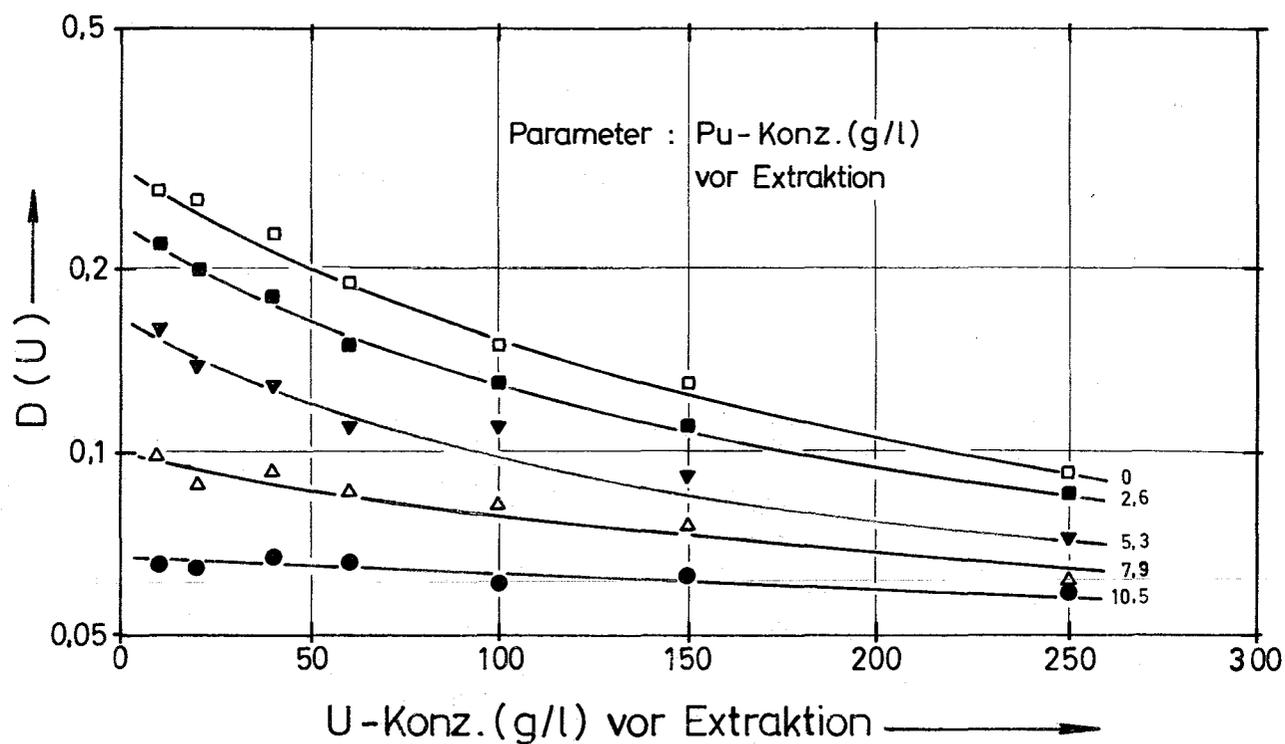
Abb. 4



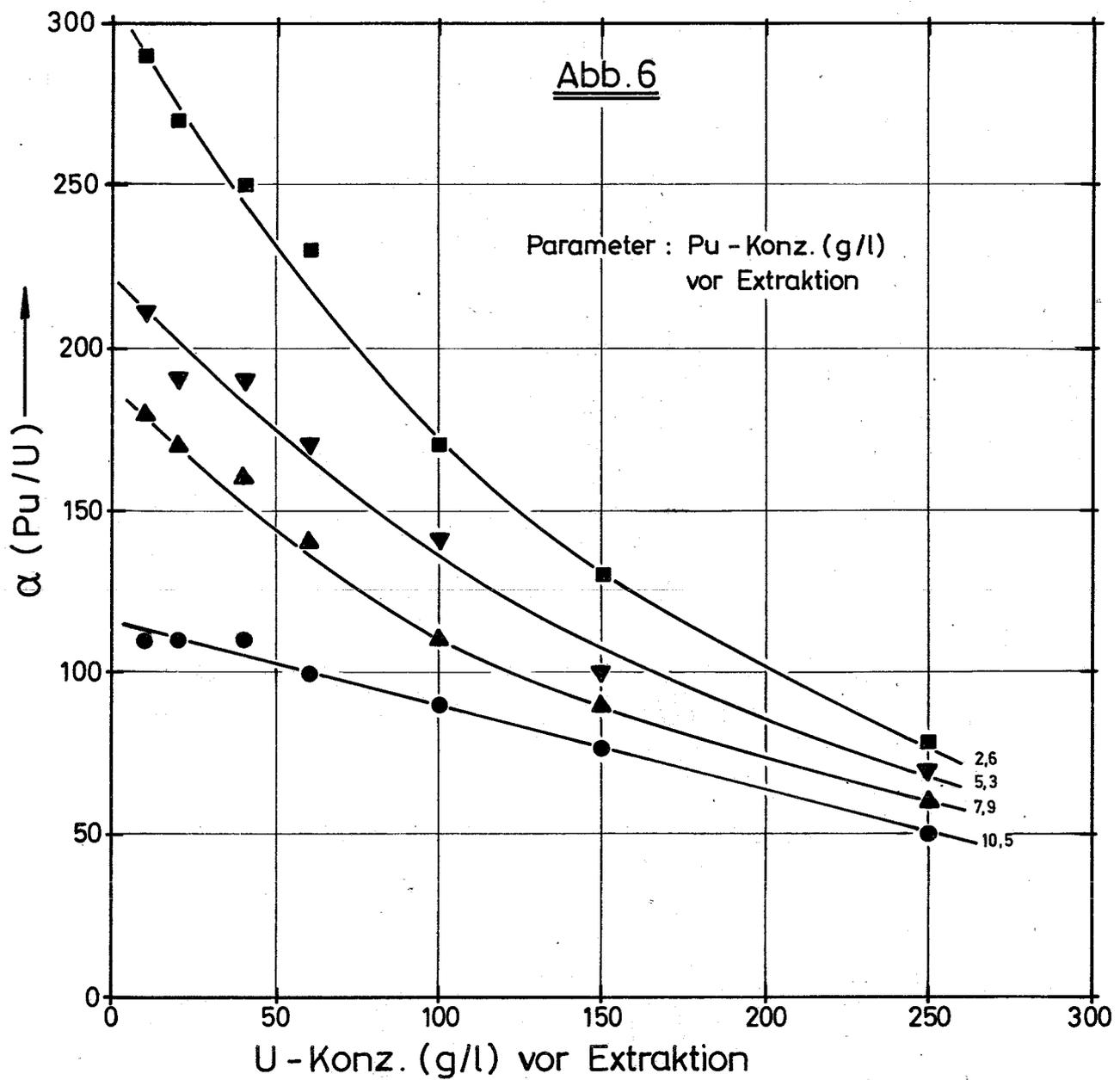
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Plutonium(IV) von der Plutonium- und Urankonzentration der wäßrigen Phase vor der Extraktion.

Volumenverhältnis wäßr.:org. = 1:1. Wäßr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in 2 M  $\text{HNO}_3$ , org. Phase 0,24 M  $\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3 / \text{CCl}_4$ .  
 $T = 25^\circ\text{C}$ .

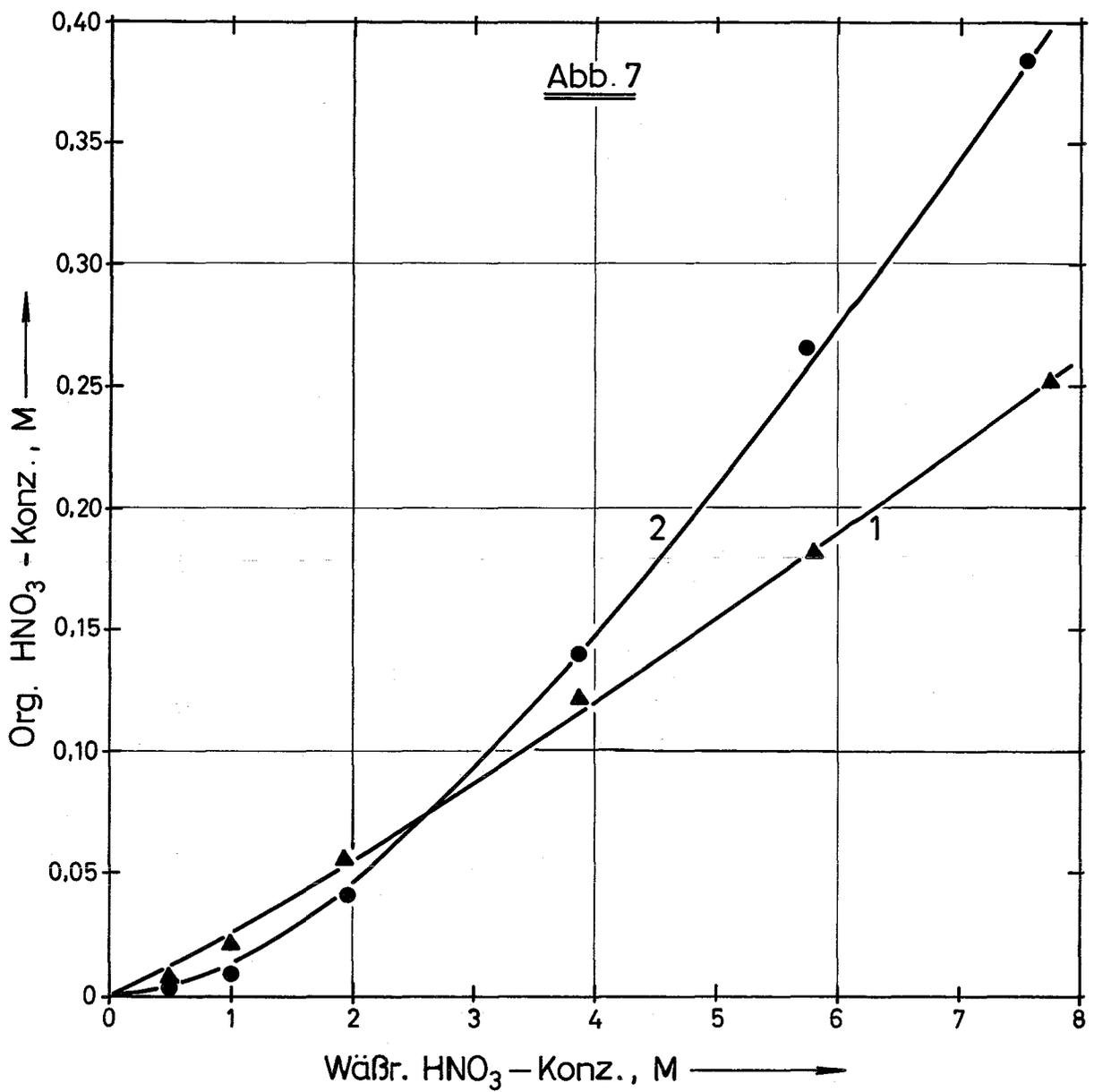
Abb. 5



Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Uran(VI) von der Uran- und Plutoniumkonzentration der wässrigen Phase vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäbr.:org. = 1:1. Wäbr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$  in 2 M  $\text{HNO}_3$ , org. Phase 0,24 M  $\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3 / \text{CCl}_4$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

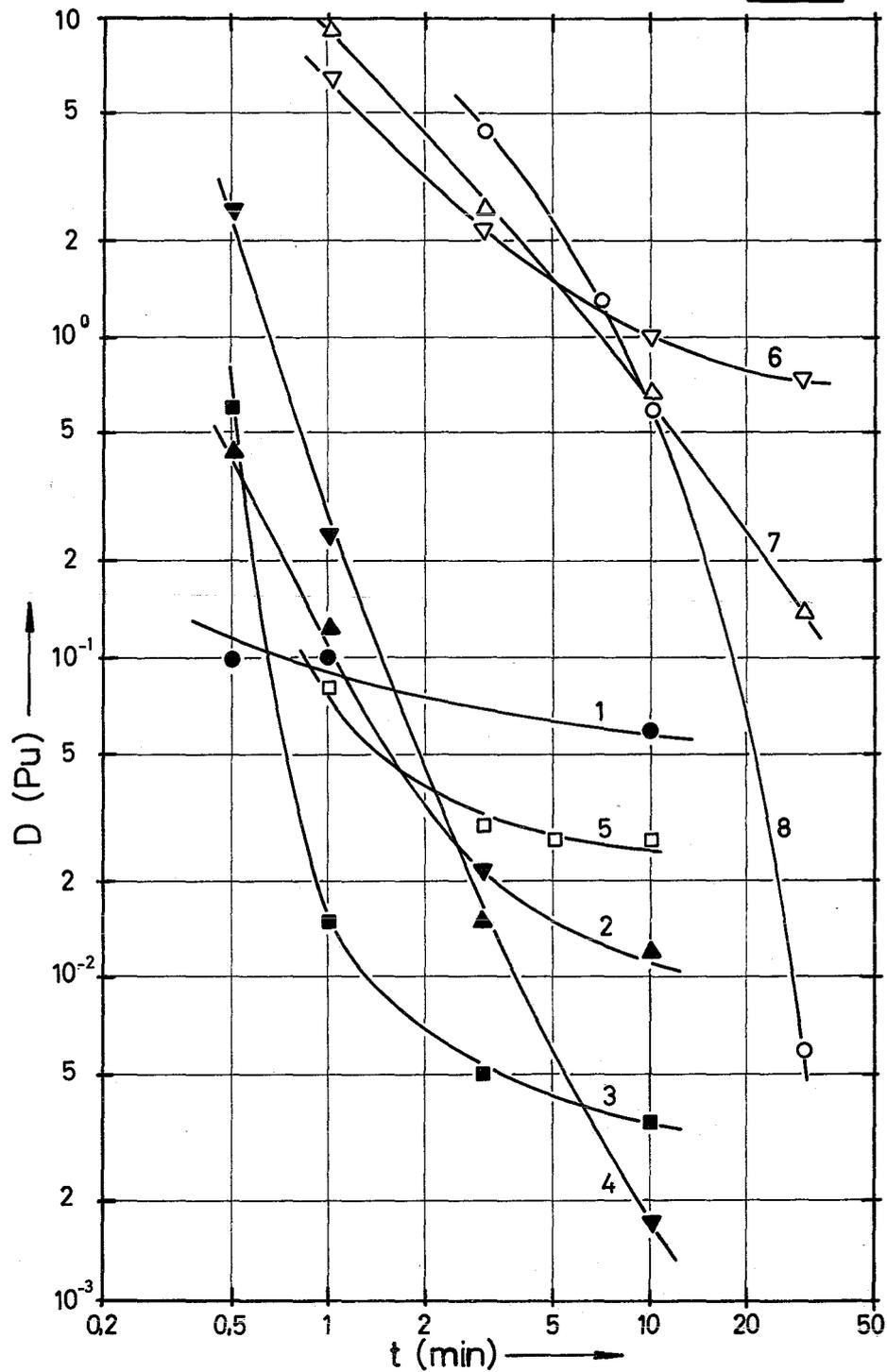


Trennfaktoren für Plutonium und Uran in Abhängigkeit von der Uran- und Plutoniumkonzentration vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäBr.:org. = 1:1. WäBr. Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in 2 M  $\text{HNO}_3$ , org. Phase 0,24 M TLA· $\text{HNO}_3/\text{CCl}_4$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .



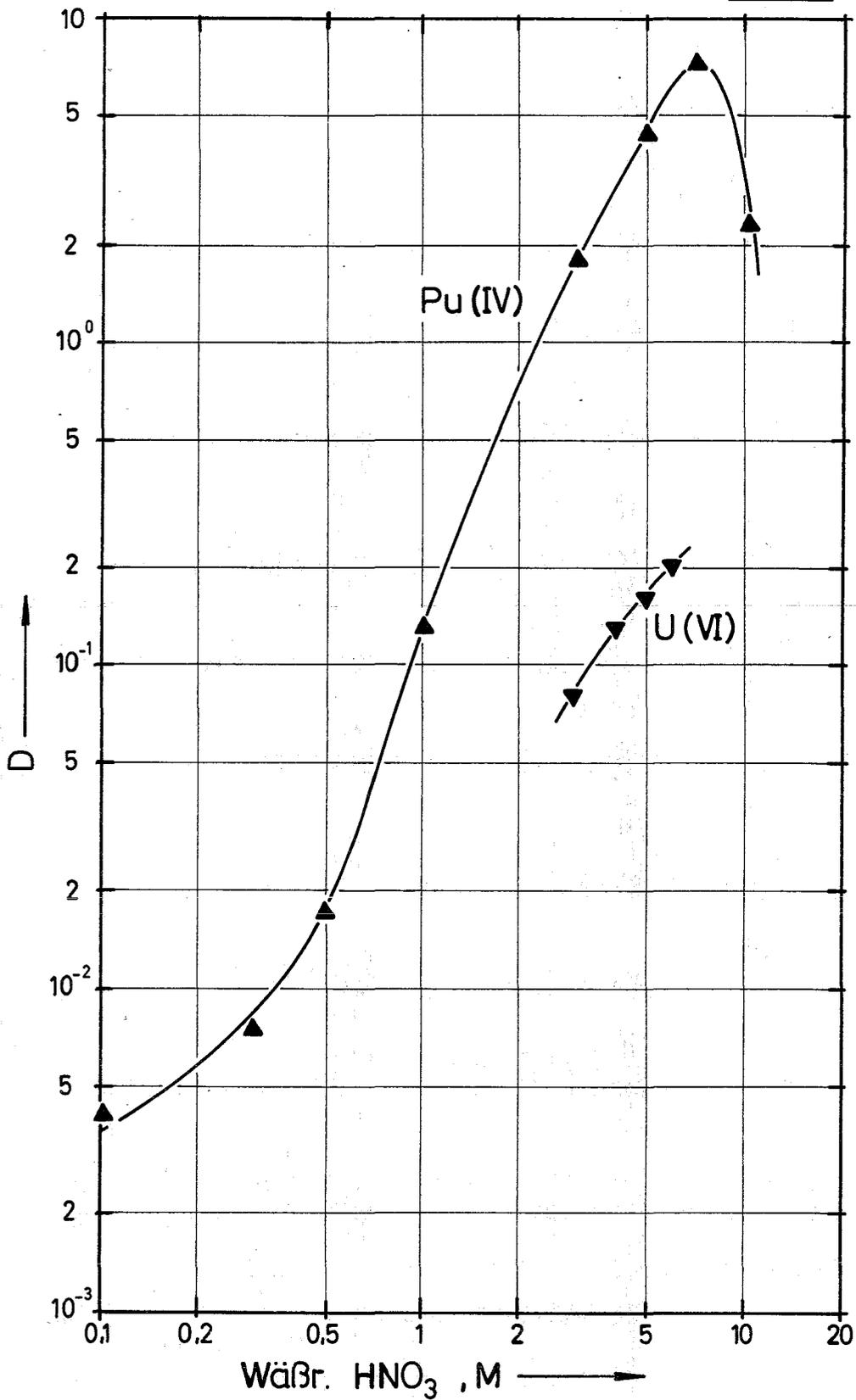
Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Salpetersäure durch  
 0,25 M TLA·HNO<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> (Kurve 1) bzw. durch 0,5 M LA-2/CCl<sub>4</sub>  
 (Kurve 2). T = 25°C.

Abb. 8



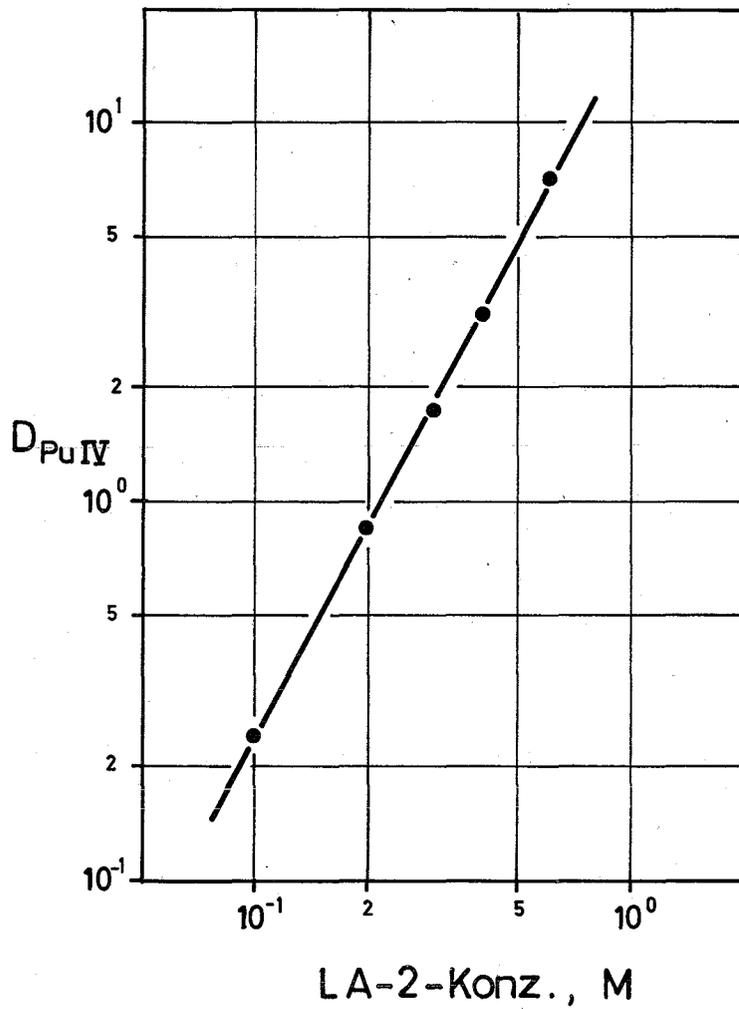
Zeitlicher Verlauf der Rückextraktion von Plutonium(IV) aus 0,24 M TLA-HNO<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>-Lösungen bei Rührgeschwindigkeiten von etwa 800 - 1000 Upm. Anfängliche Plutoniumkonzentration der organischen Phase 5 g/l. Phasenverhältnis org.:wäBr. = 1:1. T = 25°C. Kurve 1 = 2 M CH<sub>3</sub>COOH; 2 = 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>; 3 = 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure; 4 = 1 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure; 5 = 2 M CH<sub>3</sub>COOH/0,05 M HNO<sub>3</sub>/0,1 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>; 6 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M NaNO<sub>2</sub>; 7 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Semicarbazid; 8 = 0,1 M HNO<sub>3</sub>/0,03 M Ascorbinsäure.

Abb. 9

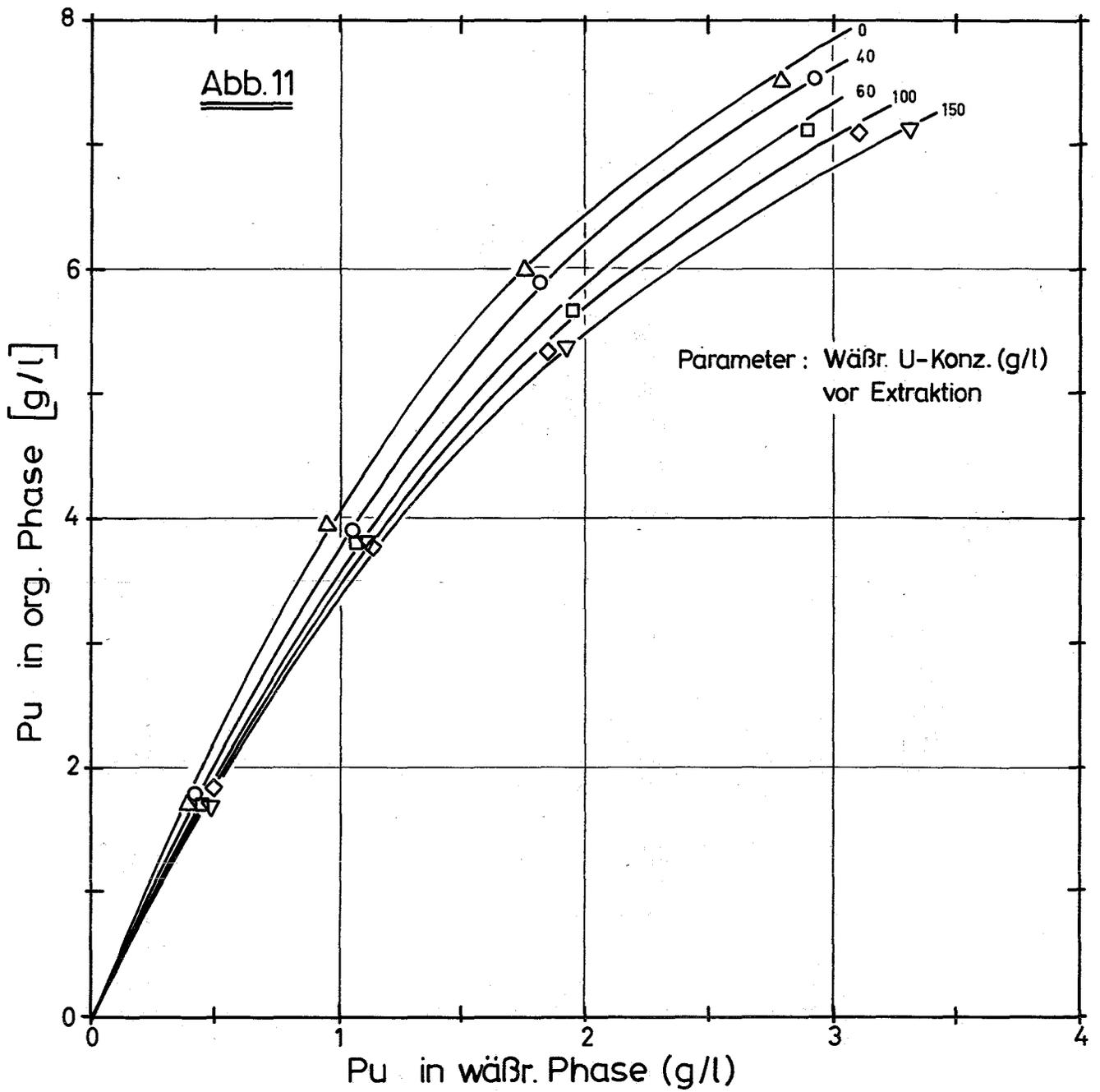


Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Tracer Plutonium(IV) (ca. 50 mg/l Pu) und von 100 g/l U(VI) von der Salpetersäurekonzentration, Extraktion mit 0,4 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Abb.10

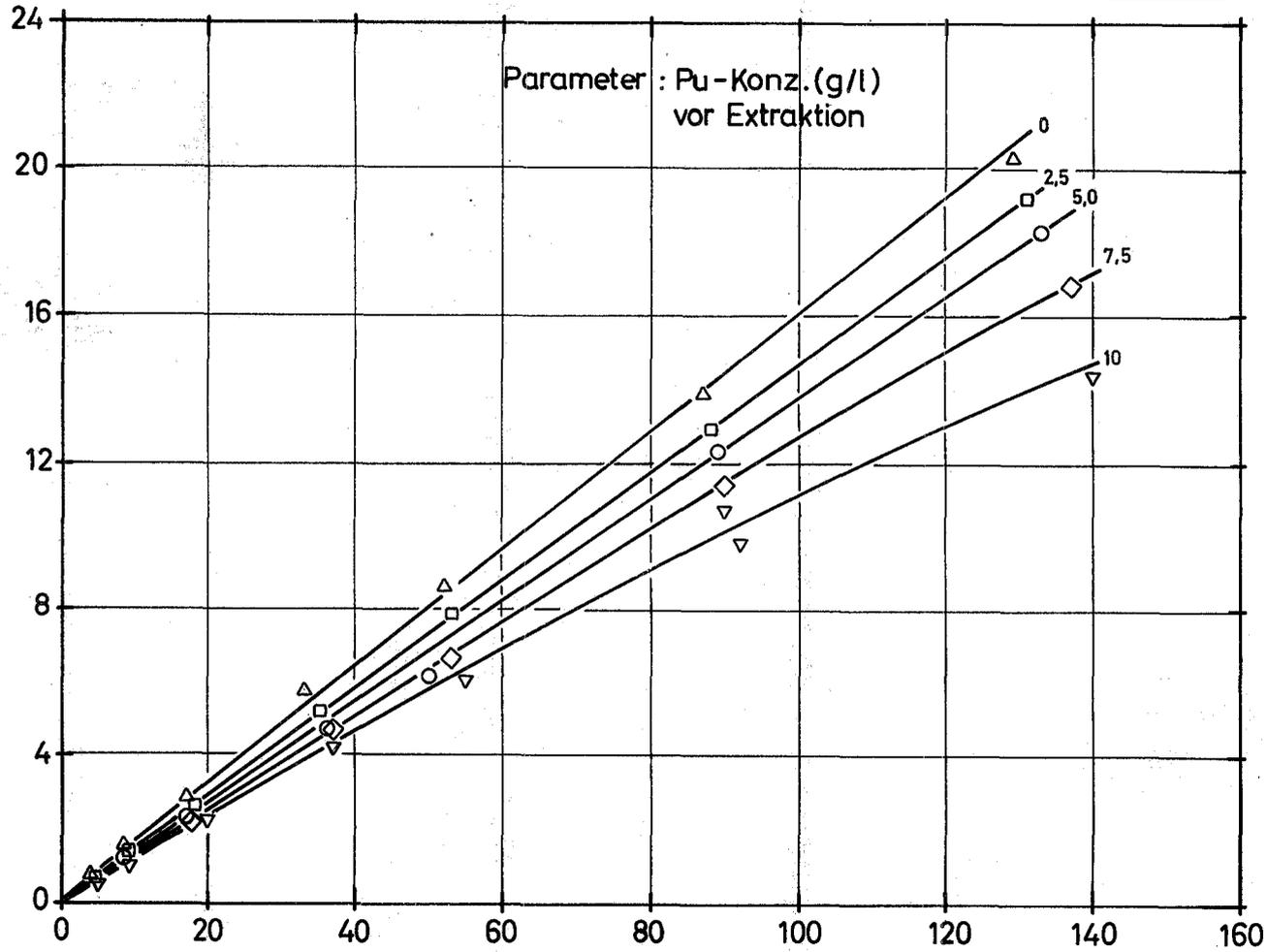


Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Tracer Plutonium(IV) (ca. 50 mg/l Pu) von der LA-2-Konzentration bei Extraktion aus 4 M  $\text{HNO}_3$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .



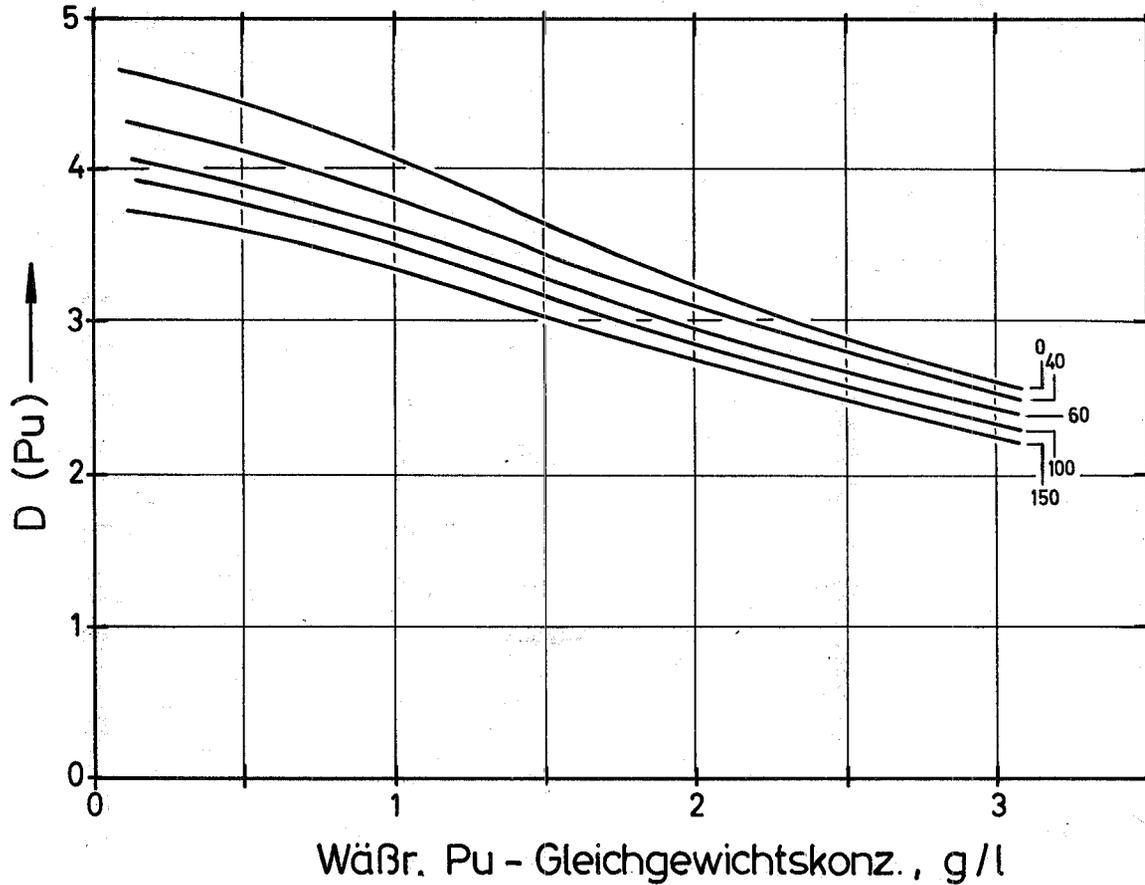
Gleichgewichtskurven für die Extraktion von Plutonium(IV) durch 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$  aus 4 M  $\text{HNO}_3$  in Gegenwart verschiedener Urankonzentrationen ( $25^\circ\text{C}$ ).

Abb. 12



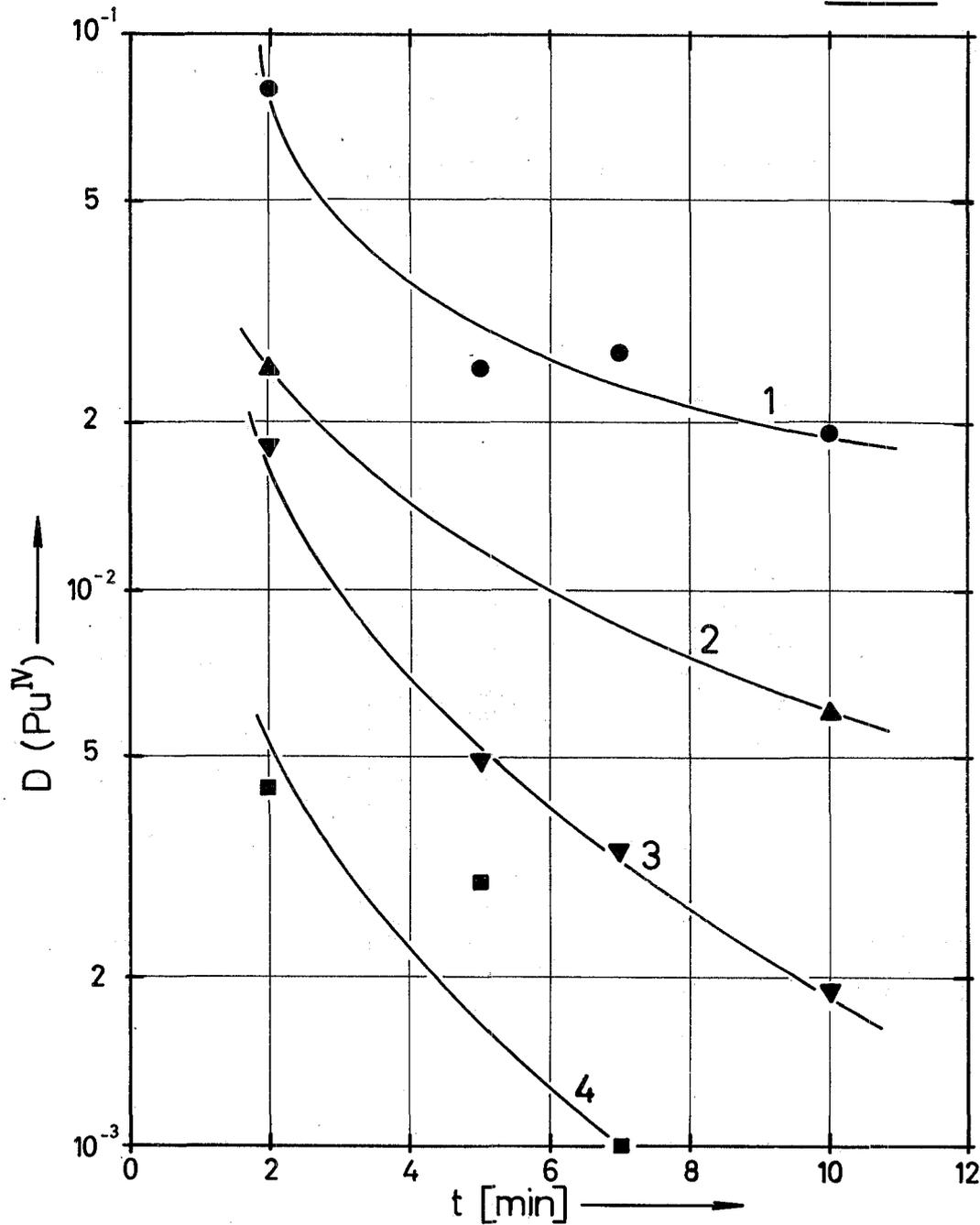
Gleichgewichtskurven für  
die Extraktion von Uran(VI)  
durch 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$   
aus 4 M  $\text{HNO}_3$  in Gegenwart  
verschiedener Plutoniumkonzentrationen ( $25^\circ\text{C}$ ).

Abb.13



Abhängigkeit der Plutonium(IV)-Verteilungskoeffizienten von der Plutonium-Gleichgewichtskonzentration der wässrigen Phase. Parameter: Urankonzentration der wässrigen Phase vor der Extraktion. Volumenverhältnis wäBr.:org. = 1:1. Wässrige Phase  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in 4 M  $\text{HNO}_3$ , org. Phase 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Abb.14



Zeitlicher Verlauf der Rückextraktion von Plutonium(IV) aus 0,5 M LA-2-nitrat/ $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei Rührgeschwindigkeiten von etwa 800 - 1000 Upm. Vor der Rückextraktion enthielt die organische Phase ca. 3,5 g/l Pu und ca. 0,14 M  $\text{HNO}_3$ . Phasenverhältnis org. : wäbr. = 1:1.  $T = 25^\circ\text{C}$ . Kurve 1: 0,2 M  $\text{HNO}_3$ ; 2: 0,2 M  $\text{HNO}_3$ /0,03 M Ascorbinsäure; 3: 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,05 M  $\text{HNO}_3$ ; 4: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0,25 M  $\text{HNO}_3$ .