

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

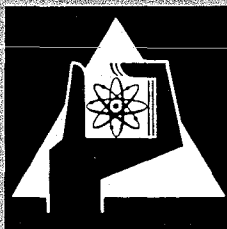
März 1971

KFK 1407

Institut für Heiße Chemie

**Entwicklungstendenzen  
bei der wäßrigen Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe**

G. Koch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



## Entwicklungstendenzen bei der wäßrigen Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe

Von Günter Koch \*

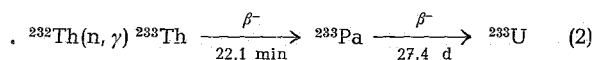
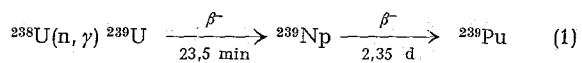
Aus dem Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Die chemische Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe erfolgt gegenwärtig durch Gegenstromextraktion mit Tributylphosphat als Extraktionsmittel. Das Verfahren wird in seinen Grundzügen beschrieben. Entwicklungsarbeiten haben insbesondere die Anpassung dieses bewährten Prozesses an die Brennstoffe zukünftiger fortgeschrittener Kernkraftwerke zum Ziel. Daneben sind die Erhöhung des Anlagendurchsatzes und die Vereinfachung einzelner Verfahrensschritte wesentliche Gesichtspunkte. Die Arbeiten konzentrieren sich auf die Entwicklung geeigneter Vorbehandlungsverfahren, die Verbesserung und Vereinfachung der Extraktion und Trennung der Kernbrenn- und Kernbrutstoffe, die Beherrschung der Radiolyseeffekte und auf apparative Entwicklungen. Auch die Isolierung von Nebenprodukten, insbesondere der Transurane Neptunium, Americium und Curium, gewinnt an Interesse.

The chemical processing of irradiated nuclear fuels is at present performed by counter-current solvent extraction with tributyl phosphate as the extractant. The basic aspects of this process are described. Development work is aimed at the accommodation of this successful technique to fuels from future advanced power reactors. Besides, rising of the plant throughput and simplification of single process steps are significant points of view. Work is concentrated on the development of head-end processes, on the improvement and simplification of the extraction and separation of fuel and breed materials, on controlling the radiolysis effects, and on the development of plant equipment. Besides, interest in the isolation of by-products, in particular of the transuranium elements neptunium, americium, and curium, is growing.

### 1. Gründe und Ziele der Aufarbeitung

Die Brennelemente eines Kernkraftwerkes müssen nach einer gewissen Betriebszeit aus dem Reaktor entfernt werden, weil durch die Abnahme an spaltbaren Kernen und die Zunahme an neutronenabsorbierenden Spaltproduktkernen die Neutronenbilanz zu schlecht geworden ist, oder weil infolge der hohen Strahlen- und Temperaturbeanspruchung der Brennelemente die mechanische Stabilität zu sehr nachgelassen hat. Die ursprünglich im Kernbrennstoff enthaltenen spaltbaren Kerne (bei den heutigen Reaktoren gewöhnlich Uran-235) sind zu diesem Zeitpunkt erst zum Teil verbraucht, und überdies sind durch Einfangreaktionen aus dem „Brutmaterial“ neue spaltbare Kerne (Plutonium-239 im Falle von Uranbrennstoffen, Uran-233 im Falle von Thoriumbrennstoffen, Gl. 1 und 2) gebildet worden.



Der Wert des noch im Brennstoff vorhandenen spaltbaren Materials übersteigt die Kosten einer chemischen Aufarbeitung bei weitem, so daß diese aus Gründen der Wirtschaftlichkeit notwendig ist.

Die Brennstoffaufarbeitung hat die Wiedergewinnung der Spalt- und Brutstoffe in reiner Form zum Ziel. Hierzu ist insbesondere eine sehr weitgehende Reinigung von den hochradioaktiven Spaltprodukten erforderlich, um die zurückgewonnenen Spaltstoffe anschließend ohne Abschirmung handhaben zu können. Die erforderlichen Dekontaminationsfaktoren (DF)<sup>1)</sup> betragen etwa 10<sup>6</sup> bis 10<sup>8</sup>, während die Spaltstoffverluste gewöhnlich wenige zehntel Prozent nicht überschreiten dürfen.

### 2. Aufarbeitung von Uran-Plutonium-Brennstoffen: Purex-Prozeß

Alle gegenwärtig existierenden technischen Aufarbeitungsanlagen bedienen sich der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel, des Purex-Prozesses oder einer seiner Varianten (Purex = Plutonium Uranium Recovery by Extraction). Nichtwäßrige Aufarbeitungsverfahren, darunter als interessantester der Fluoridverflüchtigungsprozeß [1], die in vielen Laboratorien der Welt untersucht werden, sind bisher den Nachweis der technischen Realisierbarkeit oder der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit schuldig geblieben. Auch die älteren wäßrigen Verfahren, die mit gewissen Ketonen oder Äthern als Extraktionsmittel arbeiteten, sind mittlerweile durch den überlegenen Purex-Prozeß ersetzt worden. Eine eingehende Übersicht über wäßrige Aufarbeitungsverfahren, die auch die historische Entwicklung beschreibt, findet man z. B. bei Baumgärtner und Philipp [2].

#### 2.1. Prozeßbeschreibung

##### 2.1.1. Prozeßprinzip

Die Brennelemente werden vor der Aufarbeitung für etwa 150 Tage gelagert („gekühlt“), um die kurzlebigen radioaktiven Spaltprodukte weitgehend zerfallen zu lassen. Anschließend werden die Brennelementhüllen entfernt und der Brennstoff in Salpetersäure gelöst. Es folgt der eigentliche Purex-Prozeß, welcher Uran und Plutonium in einer mehrstufigen Gegenstrom-Extraktion mittels TBP von den Spalt-

<sup>1)</sup> DF =  $\frac{\text{Verunreinigung: Produkt vor der Reinigung}}{\text{Verunreinigung: Produkt nach der Reinigung}}$

\* Dr. Günter Koch, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, 75 Karlsruhe, Postfach 3640.

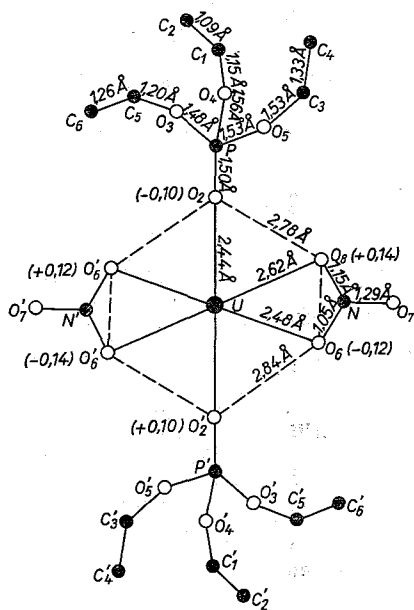
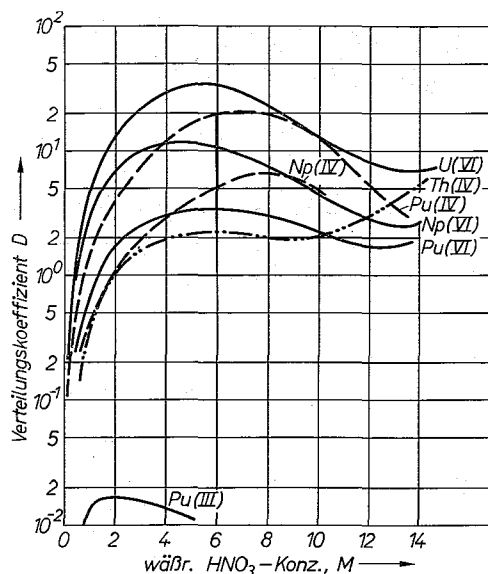


Abb. 1 (links). Struktur der Verbindung  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TEP})_2$  (TEP = Triäthylphosphat). Die sechs direkt an das Uran gebundenen Sauerstoffatome bilden einen leicht gewellten Ring (die Abweichung von der Mittelebene in Å ist angegeben). Die beiden Uranyl-Sauerstoffatome sind nicht eingezeichnet; sie liegen mit einem U—O-Bindungsabstand von 1,71 Å über bzw. unter dem Uran. Nach Fleming und Lynton [5].

Abb. 2 (rechts). Verteilungskoeffizienten einiger sechs-, vier- und dreiwertiger Actinide in Spurenkonzentration bei Extraktion mit 19% TBP/Kerosin als Funktion der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. Nach McKay et al. [3, 4].



produkten und voneinander trennt. Die Produkte werden sodann gesondert einer Endreinigung (Anionenaustausch, Amin- oder TBP-Extraktion, Silicagel-Adsorption) unterworfen.

### 2.1.2. Prozeßchemie

**Extraktion durch TBP:** Zahlreiche Metallnitrats (und andere Metallsalze) bilden mit neutralen Phosphorylverbindungen Komplexe. Besonders stabil sind die Komplexe von vier- und sechswertigen Actiniden, die mit Tributylphosphat Disolvate der Formeln  $\text{M}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$  bzw.  $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$  bilden [3, 4]. Eine Röntgenstrukturuntersuchung des Uranyl-nitrat-Triäthylphosphat-Komplexes (Abb. 1) ergab, daß die Trialkylphosphatmoleküle über Phosphorylgruppen und die Nitrationen als zweizählige Liganden an das Uran gebunden sind [5]. Die relativ großen Alkylgruppen in den höheren Alkylphosphaten bewirken, daß solche Komplexe in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

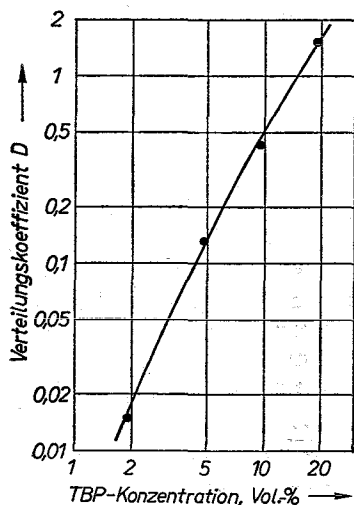
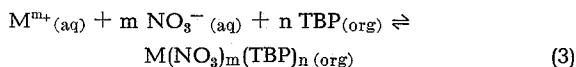


Abb. 3. Abhängigkeit der Pu(IV)-Verteilungskoeffizienten von der TBP-Konzentration (wäßrige  $\text{HNO}_3$ -Konzentration = 1,0 molar; nach Best et al. [3]).

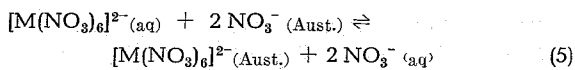
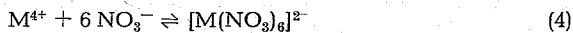
$$K = \frac{a_{\text{M}(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n}}{a_{\text{M}^{m+}} a_{\text{NO}_3^-}^m a_{\text{TBP}}^n}$$

Wie die Bildungsgleichung (3) zeigt, wird der Verteilungskoeffizient  $D = [\text{M}]_{\text{org}}/[\text{M}]_{\text{aq}}$ , der den Grad der Extraktion in die organische Phase angibt, mit zunehmender Nitrat- und TBP-Konzentration größer. Dementsprechend steigen die Verteilungskoeffizienten des Metallions  $\text{M}^{m+}$  mit zunehmender Salpetersäurekonzentration gewöhnlich an. Abb. 2, in der die Verteilungskoeffizienten einiger vier- und sechswertiger Actiniden sowie von Pu(III) eingetragen sind, bestätigt dies. (Die Verteilungskoeffizienten der meisten Spaltprodukte sind sehr viel kleiner als die der vier- und sechswertigen Actiniden, worauf der Trenneffekt beruht, vgl. auch Abb. 4.)

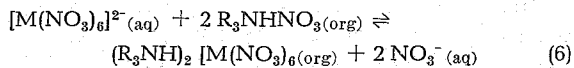
Erst bei hoher Salpetersäurekonzentration nehmen die Verteilungskoeffizienten wieder ab, erklärbar durch die Bildung anionischer Komplexspezies in der wäßrigen Phase und durch die Abnahme der Konzentration freier TBP-Moleküle infolge Bildung eines wasserstoffbrückegebundenen TBP- $\text{HNO}_3$ -Komplexes [6, 7]. Den Einfluß der TBP-Konzentration zeigt Abb. 3 am Beispiel des Plutonium(IV) [3], dessen Verteilungskoeffizienten annähernd mit der zweiten Potenz der TBP-Konzentration steigen, entsprechend der Bildung eines Disolvats  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ . Bei Anwesenheit großer Konzentrationen eines extrahierbaren Metalls wird ein wesentlicher Teil des Extraktionsmittels für die Komplexbildung in der organischen Phase verbraucht, so daß die Konzentration an freiem TBP abnimmt. Infolgedessen nehmen auch die Verteilungskoeffizienten sowohl des betreffenden Metalls selbst als auch etwa anwesender weiterer Metallionen ab (Abb. 4).

**Anionenaustausch und Amin-Extraktion:** Vierwertige Actiniden, z. B. Pu(IV), werden aus salpetersaurer Lösung durch Anionenaustauscher stark sorbiert [9] bzw. durch langkettige tertiäre oder quartäre Ammoniumnitrats stark extrahiert [10] (vgl. Abb. 5). Dieses Verhalten beruht auf der Bildung des anionischen

Hexanitratometallat(IV)-Komplexes (Gl. 4), der gegen Nitratanionen des Anionenaustauschers bzw. des in der organischen Phase gelösten Amin-nitrats ausgetauscht wird (Gl. 5 bzw. 6):



(der Index „Aust.“ bedeutet, daß die betreffende Spezies am Ionenaustauscher sorbiert ist).



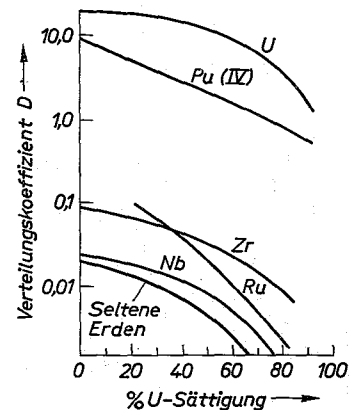
Sechswertige Actiniden, z. B. Uran(VI), vermögen ebenfalls anionische Nitratkomplexe zu bilden, die jedoch durch Anionenaustauscher sehr viel schwächer sorbiert bzw. durch langkettige Ammoniumnitrate sehr viel schwächer extrahiert werden. Daher gewährleisten beide Verfahren eine gute Trennung des Plutoniums von Uran sowie von Spaltprodukten, die ebenfalls nur geringfügig sorbiert bzw. extrahiert werden.

### 2.1.3. Prozeßdurchführung

**Enthüllung und Auflösung:** Die Brennelemente moderner Kraftwerksreaktoren enthalten gewöhnlich Uranoxid als Brennstoff und Zircalloy oder Edelstahl als Hüllmaterial. Die Entfernung der Hülle kann chemisch erfolgen – Auflösung von Zircalloy in  $NH_4F + NaNO_3$  (Zirflex-Prozeß) bzw. von Edelstahl in  $H_2SO_4$  (Sulfex-Prozeß) – woraufhin dann der freigelegte Brennstoff in  $HNO_3$  gelöst wird. Meist wendet man jedoch das „Chop and Leach“-Verfahren an, bei dem die Brennstäbe mechanisch in kurze Stücke gehackt werden und anschließend der Brennstoff durch Salpetersäure (die die genannten Hüllmaterialien nicht angreift) herausgelöst wird. Die Salpetersäure oxydiert das Uran zum U(VI), während Plutonium in der Auflösungslösung größtenteils als Pu(IV), in geringerem Maße aber auch als Pu(VI) vorliegt.

**Purex-Prozeß:** Das Prinzipfließschema des Purex-Prozesses ist in Abb. 6 dargestellt. Die Brennstofflösung wird auf etwa 1,5 bis 3 M  $HNO_3$  eingestellt und in einem mehrstufigen Gegenstromextraktor (gepulste Siebbodenkolonne oder Mischabsetzer) mit einer gewöhnlich 20- bis 30prozentigen TBP-Lösung in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff (Kerosin, n-Dode-

Abb. 4. Einfluß der TBP-Absättigung durch Uran auf die Verteilungskoeffizienten von Uran selbst und von Tracerkonzentrationen Pu(IV), Zr(IV), Nb(V), Seltene Erden und Ruthen (Gemisch verschiedener Ru-Spezies); organische Phase: 30 Vol.-% TBP; wäßrige Phase:  $HNO_3$ -Konzentration 2 molar bei 0 % TBP-Absättigung auf 3 molar bei 90 % TBP Absättigung steigend; nach Stevenson und Smith [8]).



can o. ä.) in Kontakt gebracht. Unter diesen Bedingungen werden Uran(VI) und Plutonium(IV/VI) gut, die Spaltprodukte hingegen nur sehr wenig extrahiert (vgl. Abb. 2–4). Restliche Spaltprodukte werden durch eine  $HNO_3$ -Waschlösung in mehreren Stufen aus der organischen Phase ausgewaschen. Das wäßrige Raffinat enthält praktisch die gesamten Spaltprodukte und verläßt als hochaktiver „Waste“ (HAW) den Extraktor. Die Uran und Plutonium enthaltende organische Phase gelangt in den mehrstufigen Trennextraktor, in welchem das Plutonium durch eine wäßrige Reduktionsmittellösung zum schlecht extrahierbaren (vgl. Abb. 2) dreiwertigen Zustand reduziert, in die wäßrige Phase übergeführt und dadurch vom Uran getrennt wird. Als Reduktionsmittel verwendet man Eisen(II)-sulfamat oder Uran(IV)-nitrat + Hydrazinnitrat (Sulfamat bzw. Hydrazin dienen zur Zerstörung von salpetriger Säure, die sonst das Reduktionsmittel und das Pu(III) angreifen würde). Ein organischer Waschstrom sorgt dafür, daß die geringen Mengen Uran, die in die wäßrige Phase übergehen, wieder in die organische Phase aufgenommen werden. Die organische Lösung, die nun noch das Uran enthält, gelangt in den Rück-

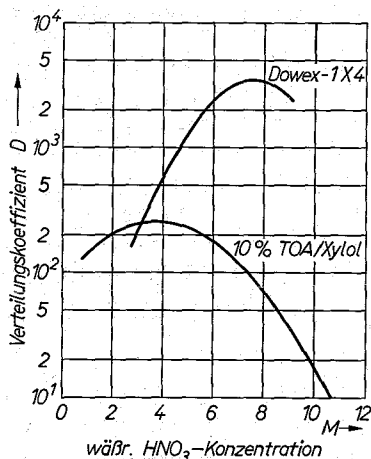
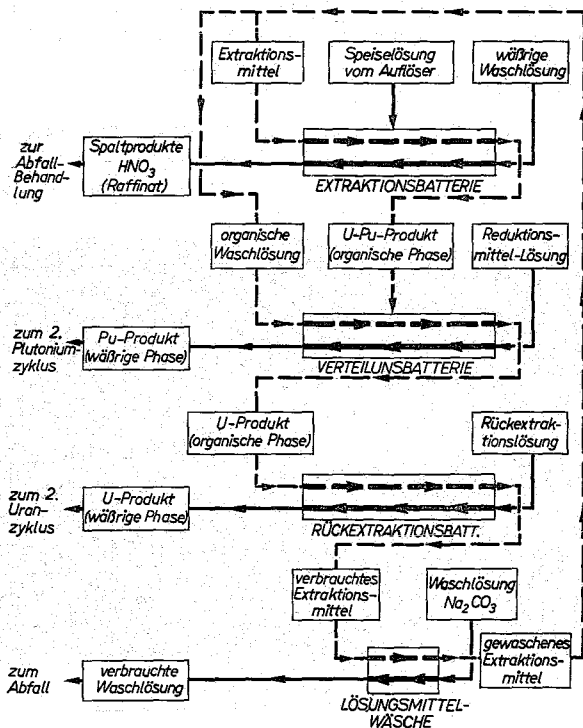


Abb. 5 (links). Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) bei Extraktion mit 10 Vol.-% Tri-n-octylamin-nitrat (TOA- $HNO_3$ ) in Xylol bzw. bei Anionenaustausch mit Dowex-1 in Abhängigkeit von der  $HNO_3$ -Konzentration (nach Keder et al. [11] bzw. Ryan et al. [9]).

Abb. 6 (rechts). Prinzipfließschema des Purex-Prozesses; Erläuterungen siehe Text.



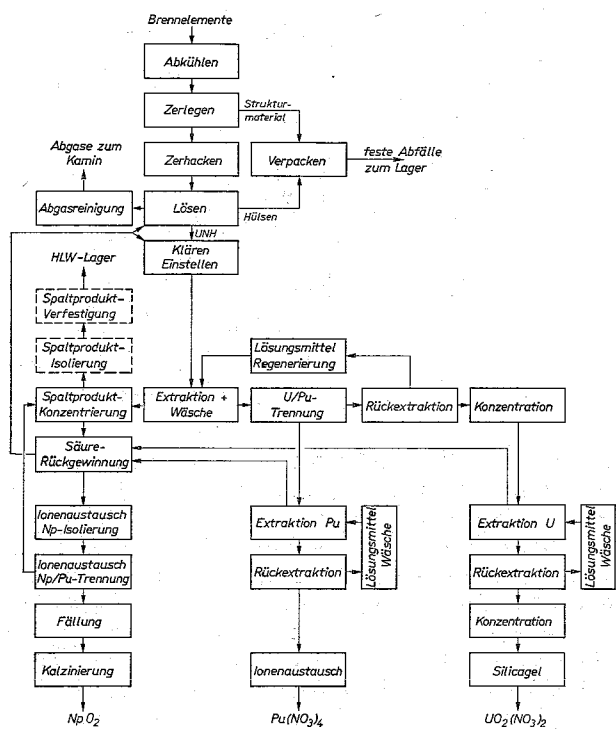


Abb. 7. Blockschema der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (nach Biltz et al. [13]).

extraktor, wo das Uran wiederum in mehreren Stufen durch sehr verdünnte  $\text{HNO}_3$  rückextrahiert wird (vgl. Abb. 2). Die organische Phase durchläuft eine alkalische Wäsche, durch welche die durch die intensive Bestrahlung des TBP erzeugten Radiolyseprodukte (vor allem Dibutylphosphat, HDBP) entfernt werden, und kehrt dann in den Prozeß zurück.

Ein solcher Extraktionszyklus liefert gewöhnlich einen Gesamt-Dekontaminationsfaktor (DF) bezüglich Spaltprodukten von einigen  $10^3$  bis  $10^4$ . Zur weiteren Reinigung werden Uran und Plutonium jedes für sich einem zweiten Purex-Zyklus (ohne Trennung) unterworfen, der nochmals einen DF von einigen  $10^2$  erbringt, so daß für zwei Purex-Zyklen ein Gesamt-DF von einigen  $10^6$  bis  $10^7$  resultiert.

**Endreinigung:** Für die Endreinigung des Urans wird gelegentlich ein dritter Purex-Zyklus verwendet. Meist begnügt man sich jedoch mit einer *Silicagel-*

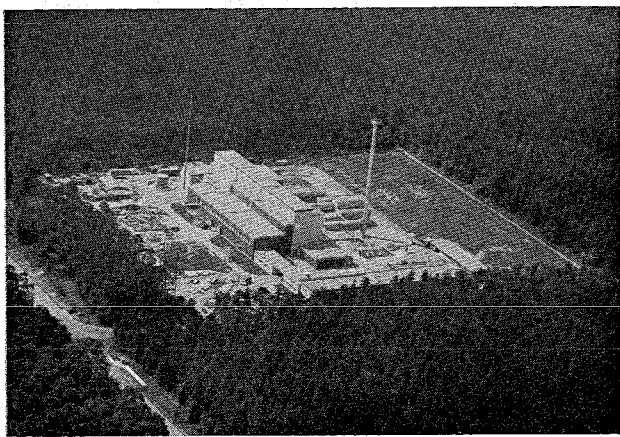


Abb. 8. Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (Bild: Gesellschaft für Kernforschung mbH/Versuchsanlagen, Karlsruhe; freigegeben durch Regierungspräsidium Nordbaden Nr. 0/1802).

*Reinigung*, indem man die Uranylнитrat-Produktlösung des zweiten Purex-Zyklus durch eine Silicagel-Kolonnen strömen läßt [8]. Zirkonium und Niob, die beiden hauptsächlichsten Spaltprodukt-Verunreinigungen dieser Lösung, werden am Silicagel mit einem DF von etwa 5 bis 10 adsorbiert.

Zur *Plutonium-Endreinigung* und Konzentrierung verwendet man gewöhnlich Anionenaustausch [9]. Die Plutoniumwertigkeit wird auf +4, die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf etwa 7 M eingestellt. Die Lösung durchströmt eine mit einem stark basischen Anionenaustauscher (z. B. *Dowex-1*, Nitratform) beschickte Kolonne. Plutonium wird sorbiert, während Uran und restliche Spaltprodukte durchlaufen. Die beladene Kolonne wird mit 7 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen und schließlich das Plutonium mit 0,35 M  $\text{HNO}_3$  eluiert, wobei man Produktkonzentrationen von etwa 50 g/l Pu und DF-Werte von mehreren  $10^2$  bis  $10^3$  erzielt.

In der französischen Aufarbeitungsanlage La Hague dient ein Amin-Extraktionszyklus zur Plutonium-Endreinigung [12]. Plutonium(IV) wird aus etwa 2 M  $\text{HNO}_3$  durch 0,15 bis 0,3 M Trilaurylamin (TLA) im Gegenstrom extrahiert (ganz analog wie beim Purex-Prozeß), während Uran und restliche Spaltprodukte im wäßrigen Raffinat bleiben. Nach einer Wäsche der organischen Phase mit etwa 0,5 M  $\text{HNO}_3$  wird das Plutonium in der Rückextraktionsbatterie durch ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ -Gemisch rückextrahiert. Auch hier werden DF-Werte von mehreren  $10^2$  bis  $10^3$  erzielt.

#### 2.1.4. Prozeßanlage

Die bisher besprochenen Prozeßschritte stellen sozusagen das „Gerippe“ für eine Aufarbeitungsanlage dar. Eine solche Anlage umfaßt darüber hinaus jedoch eine ganze Reihe weiterer Anlagenteile, die hier nicht näher diskutiert werden können. So stellen insbesondere die Einrichtungen zur Behandlung der verschiedenartigen radioaktiven Abfälle einen für die Umwelt außerordentlich wichtigen Bestandteil dar. Wie kompliziert eine solche Fabrik in der Tat ist, mag das immer noch sehr stark vereinfachende Blockschema der *Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (WAK)* (Abb. 7) zeigen. Ein Photo dieser Anlage ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Auf zwei technische Besonderheiten sei kurz hingewiesen: wegen der extrem hohen Radioaktivität der zu verarbeitenden Materialien ist eine *hohe Abschirmung* (meterdicke Betonwände) erforderlich, und die meisten Prozeßschritte müssen daher fernbedient ablaufen. Bei der Konstruktion solcher Anlagen ist hierauf (z. B. auch im Hinblick auf Reparaturen) Rücksicht zu nehmen. Die zweite Besonderheit, die bei der Anlagenkonstruktion ebenso sorgfältig beachtet werden muß, betrifft das *Kritikalitätsrisiko* der mit großen Mengen spaltbaren Materials arbeitenden Anlage. Man umgeht dieses Risiko durch eine geeignete Dimensionierung aller Apparate, Behälter usw. („geometrische Kritikalitätssicherheit“), wenn möglich in Verbindung mit einer Konzentrationsbegrenzung des spaltbaren Materials („Konzentrationsicherheit“).

#### 2.2. Weiterentwicklung des Verfahrens

Mit der Weiterentwicklung der Kraftwerksreaktoren und der Einführung neuer Brennstofftypen werden

an die Brennstoffaufarbeitung erhöhte Anforderungen gestellt:

1. Um die Wirtschaftlichkeit der Kernkraftwerke zu erhöhen, strebt man bereits für thermische Reaktoren *höhere Abbrände* und höhere spezifische Leistungen als bisher an. Die daraus resultierende Erhöhung der Spaltproduktaktivität und -konzentration erhöht die Strahlenbelastung des Extraktionsmittels und verstärkt die Abfallprobleme, insbesondere im Hinblick auf die Abgase (Jod-131, Tritium, Spaltdelgase). Ein Extrem in dieser Hinsicht werden schnelle Brutreaktoren bilden, für deren Core man Abbrände von 80 MWd/kg und mehr und spezifische Leistungen von 100 kW/kg und mehr anstrebt.
2. Speziell für schnelle Brüter strebt man eine *Verkürzung der Kühlzeiten* von heute etwa 150 Tagen auf etwa 60 Tage an, um das Plutonium schneller wiederverwendbar zu machen und damit die Brennstoff-Investitions- und -Zinskosten zu erniedrigen. Dies hat eine weitere Erhöhung der Spaltproduktaktivität zum Zeitpunkt der Aufarbeitung zur Folge, wobei wiederum besonders die Abgasprobleme (Jod-131!) drastisch steigen (vgl. z. B. (2)).
3. Die Verwendung von Plutonium als Kernbrennstoff erfordert die Anpassung des Verfahrens an *höhere Plutoniumkonzentrationen*. Ein Extrem stellen wiederum die schnellen Brüter mit einer Anfangskonzentration von 20 % Pu und mehr im Core-Brennstoff dar.

Im Hinblick auf diese Anforderungen werden in einer Reihe von Laboratorien Entwicklungsarbeiten betrieben, über die nachstehend in Ausschnitten kurz berichtet werden soll.

### 2.2.1. Vorbehandlungsverfahren

Die Auflösung von  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ -Brüterbrennstoffen in  $\text{HNO}_3$  verläuft erheblich langsamer als die von thermischen  $\text{UO}_2$ -Brennstoffen; überdies ist sie von der Vorgeschichte des Brennstoffes abhängig [14-16]. Eine Erleichterung der Auflösung und vor allem der Abgasprobleme erhofft man von einer oxydativen Vorbehandlung des Brennstoffes mit Luft oder Sauerstoff. Durch die Umwandlung von  $\text{UO}_2$  in  $\text{U}_3\text{O}_8$  erwartet man ein „Zerbröseln“ des Brennstoffes (Vergrößerung der Oberfläche) und die Freisetzung flüchtiger Spaltprodukte (Edelgase, Tritium, Jod) in einem relativ kleinen Volumen eines chemisch relativ „gutartigen“ Abgases (keine Stickoxide, geringe Luftfeuchtigkeit) [17].

### 2.2.2. Extraktion bei hohen Plutoniumkonzentrationen

Wie schon erläutert, wird der *Verteilungskoeffizient* des Plutoniums und auch des Urans selbst von der Urankonzentration beeinflusst (vgl. Abb. 4). Ist auch Plutonium in Makrokonzentrationen anwesend, so beeinflusst seine Konzentration gleichfalls beide Verteilungskoeffizienten. Da sich in einem mehrstufigen Gegenstrom-Extraktionssystem die Konzentrationen beider Partner von Stufe zu Stufe ändern, wird die *Vorausberechnung solcher Fließschemata* sehr kompliziert. Um diese Rechnungen zu vereinfachen wurde

versucht, empirische Funktionen zu finden, welche die gegenseitige Beeinflussung der Extraktion von Uran und Plutonium beschreiben. Dies gelang mit Hilfe der oben angegebenen Massenwirkungsgleichung (3), wobei jedoch anstelle der Aktivitäten die Konzentrationen verwendet wurden. Die Konstante K wird dadurch zu einer „scheinbaren“ Konstanten  $K_{app}$ , die sich empirisch als Funktion der Ionenstärke J der wäßrigen Lösung ausdrücken ließ [18]:

$$K_{app}(\text{U}) = 8,791 + 6,071 J - 6,176 J^2 + 1,579 J^3 \quad (7)$$

$$K_{app}(\text{Pu}) = 12,163 - 9,033 J + 2,230 J^2 - 0,163 J^3 \quad (8)$$

Die Verteilungskoeffizienten lassen sich dann mit Hilfe dieser scheinbaren Konstanten und der Konzentrationen der beteiligten Spezies berechnen.

Parallel laufen Bestrebungen nach einer thermodynamisch rigorosen Erfassung solcher Extraktionssysteme. Die Schwierigkeiten wachsen hierbei jedoch mit der Zahl der beteiligten Spezies stark an (vgl. z. B. die Behandlung des Systems  $\text{H}_2\text{O-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP-Verdünnungsmittel}$  [19]).

Die Nutzenanwendung solcher Funktionen liegt, wie gesagt, in der Berechnung praktischer *Gegenstromfließschemata*. Für die Extraktion des Plutoniums aus Brüterbrennstoffen gibt es dabei zwei prinzipiell verschiedene Varianten [20]. Man kann *Plutonium* – wie bei konventionellen Brennstoffen (kleinen Pu-Konzentrationen) – *direkt mit Uran mitextrahieren*. Hierzu darf die Beladung der organischen Phase mit Uran und Plutonium nicht zu hoch liegen, um auch das gegenüber Uran schlechter extrahierbare Plutonium noch genügend gut zu extrahieren. Man kann aber auch die *Beladung der organischen Phase so hoch treiben, daß Plutonium zunächst weitgehend aus ihr verdrängt wird* und in die unteren Stufen des Extraktors wandert. Hier wird es wegen der geringeren Uranbeladung wieder extrahiert und läuft mit der organischen Phase erneut in die oberen Stufen. Das Pluto-

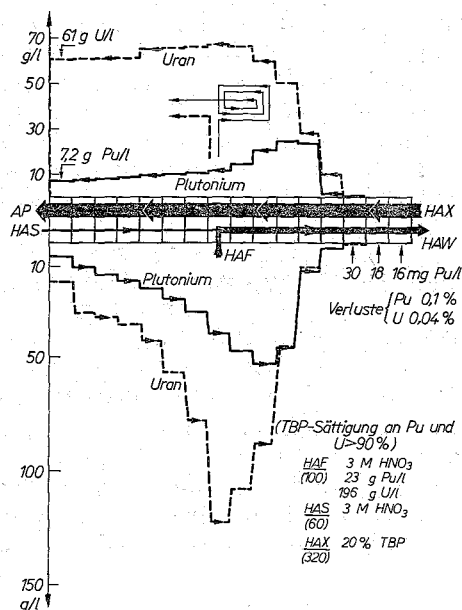


Abb. 9. Plutonium-Rezyklierungsfließschema, durchgeführt in einem 16-stufigen Mischabsetzer (9 Extraktions-, 7 Waschstufen). Die Konzentrationen in der organischen Phase sind nach oben, die in der wäßrigen Phase nach unten aufgetragen (nach Ochsenfeld et al. [20]).

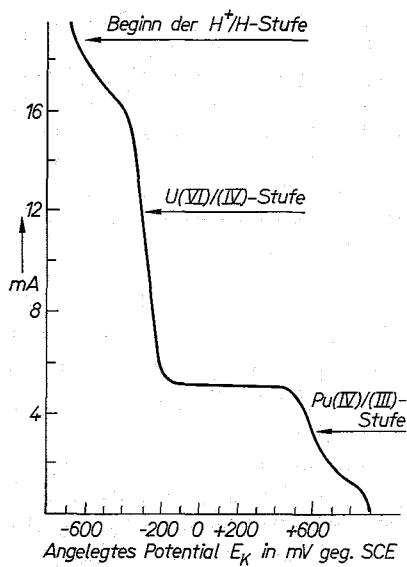


Abb. 10.  
Strom-Potential-Kurve für die elektrolytische Reduktion von Pu(IV) in Gegenwart von  $UO_2(NO_3)_2$  (nach Schwind [21]).

nium wird also im Extraktionsteil des Extraktors „rezykliert“, wobei sich seine Konzentration so lange aufschaukelt, bis es schließlich nach Erreichung des stationären Zustands mit der organischen Produktlösung „durchbricht“. Wie Abb. 9 zeigt, bauen sich dabei jedoch im mittleren Teil des Extraktors stark überkritische Plutoniumkonzentrationen auf, so daß ein solches Fließschema nur in Anlagen mit „immer sicherer“ geometrischer Auslegung angewandt werden kann.

### 2.2.3. Uran/Plutonium-Trennung

Die Uran/Plutonium-Trennung durch chemische Reduktionsmittel hat Nachteile. Eisen(II)-sulfamat schafft erhebliche Wasteprobleme, da das Eisen die Abfallmengen vermehrt und die aus der Sulfaminsäure entstehende Schwefelsäure Korrosionsprobleme verursacht. Uran(IV)-nitrat hat diese Nachteile nicht, führt aber bei thermischen Brennstoffen zu einer Veränderung des Anreicherungsgrades des durchgesetzten Brennstoffes, wenn man nicht das aus diesem Brennstoff gewonnene Uran selbst wieder reduziert und als Reduktionsmittel in den Prozeß zurückführt (was aber nur verzögert und unter Komplikationen möglich ist). Besser wäre es, die Reduktion nicht durch chemische Reduktionsmittel, sondern durch direkte kathodische Reduktion im Purex-Zweiphasensystem durchzuführen. Wie Abb. 10 zeigt, wird zwischen +400 und -100 mV gegen SCE nur das Pu(IV) zu Pu(III) reduziert, während zwischen -100 und -500 mV gegen SCE zusätzlich Uran(IV) gebildet wird, welches seinerseits als Reduktionsmittel für weiteres Pu(IV) bzw. als „Stabilisator“ für Pu(III) wirkt. Gegenstromversuche mit einem mehrstufigen Elektrolyse-Mischabsetzer führten im Labor zu ausgezeichneten Resultaten [21]. Bei der Entwicklung eines technischen Elektrolysemischabsetzers sind vor allem Probleme

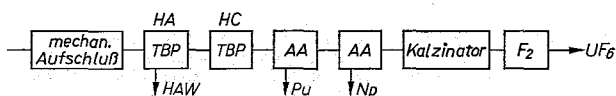


Abb. 11. Prinzip-Blockschema des Aquafluor-Prozesses (AA = Anionenaustausch; nach Reas [24]).

der Elektrodenanordnung und -stabilität, Isolierungsprobleme, Stoffübergangsfragen usw. von Bedeutung [22].

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Reduktion des Plutoniums überhaupt zu vermeiden und stattdessen Komplexbildner für die selektive Rückextraktion des Plutoniums zu verwenden. In Laborversuchen erwies sich 0,25 M Weinsäure/0,8 M  $HNO_3$  als geeignet [23]. Allerdings muß dabei sichergestellt sein, daß alles Plutonium als Pu(IV) vorliegt, da nur dieses komplexiert wird.

Auch der nachstehend beschriebene Aquafluor-Prozeß benötigt keine Plutonium-Reduktion.

### 2.2.4. Aquafluor-Prozeß

Ein vom üblichen stark abweichendes Fließschema ist für die in Illinois im Bau befindliche „Midwest Fuel Recovery Plant“ der General Electric vorgesehen. Der Aquafluor-Prozeß (Abb. 11) [24] beginnt in konventioneller Weise mit einem Purex-Kodekontaminationszyklus (d. h. U und Pu werden nicht getrennt). Dann wird die Lösung auf Pu(IV) und 7 M  $HNO_3$  eingestellt und das Plutonium durch Anionenaustausch abgetrennt und weiter gereinigt. Die durchlaufende Uranlösung enthält noch Neptunium, welches zu Np(IV) reduziert und auf einer zweiten Anionenaustauschersäule abgetrennt wird. Die Uranproduktlösung wird eingedampft, im Fließbett mit Heißdampf zu  $UO_3$  umgesetzt und in einem Fluorinator mit Fluor bei etwa 400 °C in  $UF_6$  übergeführt. Das  $UF_6$  wird durch Destillation und Absorption an NaF und  $MgF_2$  von restlichen Spaltprodukten gereinigt. Der Prozeß liefert das Uran also unmittelbar als Uranhexafluorid, welches das Ausgangsmaterial für die Wiederanreicherung darstellt.

### 2.2.5. Radiolyseprobleme

Das Extraktionsmittel erleidet im Kontakt mit den hochradioaktiven Spaltprodukten erhebliche Strahlenschäden. Die Radiolyse des TBP liefert primär Dibutylphosphorsäure (HDBP), die weiter zu Monobutylphosphorsäure ( $H_2MBP$ ) und schließlich  $H_3PO_4$  radiolysiert. Die HDBP-Bildungsrate hängt außer von der Strahlendosis auch von der  $HNO_3$ - und Uran/Plutonium-Konzentration, der Anwesenheit von Sauerstoff und sogar vom Phasenverhältnis ab [25]. HDBP ist ein starker Komplexbildner vor allem für vierwertige Metalle ( $Pu^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ). Seine Bildung führt daher zu Plutoniumverlusten und zu einer Verschlechterung der Dekontaminationsfaktoren, insbesondere von Zirkonium, weshalb man es nach jedem Extraktionszyklus durch eine alkalische Wäsche aus dem Extraktionsmittel auswaschen muß (vgl. Abb. 6). Besonders störend ist, daß es bei hohen Strahlendosen zur Bildung fester zirkonhaltiger Niederschläge kommt, die sich im Extraktor an der Grenzfläche zwischen der wäßrigen und organischen Phase ausscheiden und ansammeln. Zur Vermeidung dieser Niederschläge wurde die dosierte Zugabe von Fluorid vorgeschlagen [26].

Auch das Verdünnungsmittel erleidet Radiolyse, wobei n-Paraffine weniger anfällig sind als verzweigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Unter der Vielzahl der Radiolyseprodukte finden sich starke Kom-



plexbildner, insbesondere für Zirkonium. Entgegen der früheren Annahme, daß es sich hierbei um Hydroxamsäuren handeln könnte, haben neuere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, daß diese Komplexbildner Carbonylgruppen enthalten [27].

### 2.2.6. Schnellextraktoren

Eine wichtige Möglichkeit, die Radiolyse des Lösungsmittels zu verringern, besteht in einer Verkürzung der Kontaktzeit zwischen wäßriger und organischer Phase. Bei den herkömmlichen Extraktionsapparaten, bei denen die Phasentrennung durch Schwerkraft erfolgt (Kolonnen, Mischabsetzer), beträgt die Verweilzeit einige Minuten pro Stufe. Durch Anwendung von Fliehkraftfeldern kann die Verweilzeit auf einige Sekunden pro Stufe gesenkt werden. Für die Brennstoffaufarbeitung geeignete Schnellextraktoren sind der Hydrozyklon [28] und besonders der Zentrifugalextraktor [29, 30] (Abb. 12). Diese Apparate zeichnen sich außer durch kurze Verweilzeit der Phasen auch durch hohen Durchsatz bei kleinen Abmessungen aus, so daß man sie relativ leicht in kritisch-sicherer Bauweise ausführen kann. Eine Zentrifuge mit mehreren Extraktionsstufen im gleichen Gehäuse wird in Frankreich entwickelt [31].

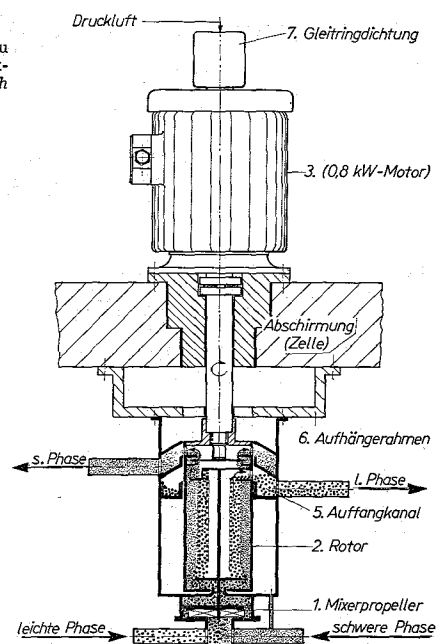
Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Schnellextraktoren wurde die Frage nach der Extraktionskinetik bedeutsam. Mittels der Methode des steigenden bzw. fallenden Tropfens konnte gezeigt werden, daß die Extraktion und Rückextraktion von Pu(IV) und U(VI) durch TBP genügend schnell verläuft, um eine praktisch vollständige Gleichgewichtseinstellung im Schnellextraktor zu gewährleisten [32, 33]. Als Beispiel sind in Abb. 13 die Anfangs-Übergangsgeschwindigkeiten für die Extraktion und Rückextraktion von Plutonium und Uran im System 20% TBP-n-Dodecan/3 M HNO<sub>3</sub> wiedergegeben. Solche Messungen ergaben auch Aufschlüsse über den Mechanismus der Extraktion. Sie verläuft offenbar über einen Grenzflächenkomplex aus Metallionen, Nitrationen und TBP-Molekülen, dessen Konzentration in der Phasengrenzfläche durch eine Langmuirsche Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann und dessen „Desorption“ in die organische oder wäßrige Phase hinein geschwindigkeitsbestimmend ist [32, 33].

## 3. Aufarbeitung von Thorium-Uran-Brennstoffen: Thorex-Prozeß

### 3.1. Prozeßprinzip

Zur Zeit gibt es nur wenige Reaktoren, die den Thorium-232/Uran-233-Zyklus (vgl. Gl. 2) zur Energieerzeugung benutzen, aber man dürfte nicht fehlgehen, wenn man diesem Reaktortyp eine große Zukunft prophezeit. Damit erhält auch die Aufarbeitung von Thorium-Brennstoffen erhöhte Aktualität. Hier kommt es besonders auf die Gewinnung des spaltbaren Urans an (derzeit gewöhnlich U-235 als Ausgangsbrennstoff, außerdem erbrütetes U-233). Daneben ist die Abtrennung des Protactinium-233 bedeutsam, das eine relativ lange Halbwertzeit hat (s. Gl. 2) und nach den üblichen Kühlzeiten von etwa 150 Tagen noch nicht völlig in seine spaltbare Tochter U-233 zerfallen ist. Die Wiedergewinnung des Thoriums selbst rentiert sich hin-

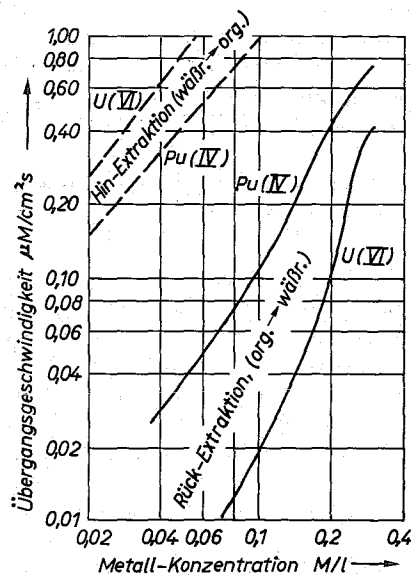
Abb. 12. Prinzipieller Aufbau einer Zentrifugalextraktorstufe (nach Roth [30]).



gegen nur dann, wenn die Gewinnungskosten niedriger bleiben als die Erzeugungskosten aus Erzen plus die zusätzlichen Lagerkosten des Thoriums mit dem hochaktiven Abfall. Infolgedessen hat man sowohl Fließschemata ohne Thoriumrückgewinnung („Interim-Prozesse“) als auch solche mit Thoriumrückgewinnung („Thorex-Prozesse“) ausgearbeitet, bei denen ebenfalls TBP als Extraktionsmittel dient. Obwohl gerade auf dem Thoriumsektor noch zahlreiche andere, darunter vor allem nichtwäßrige Trennverfahren in der Erprobung sind, dürfte für eine ökonomische Aufarbeitung zumindest in der näheren Zukunft in erster Linie ein TBP-Prozeß Aussichten haben.

Die prinzipielle Verfahrensweise läßt sich aus dem beim Purex-Prozeß Gesagten, insbesondere aus Abb. 2, herauslesen. Bei genügend hoher Nitrat- und TBP-Konzentration kann Thorium relativ gut extrahiert werden. Andererseits ist die Extrahierbarkeit des Thoriums doch so viel geringer als die des Urans, daß man bei geeigneter Wahl der Bedingungen mit relativ wenigen Extraktionsstufen auch eine Trennung

Abb. 13. Anfangs-Übergangsgeschwindigkeiten von Pu(IV) und U(VI) im System 3 n HNO<sub>3</sub>/20% TBP/n-Dodecan (nach Baumgärtner et al. [2, 33]).



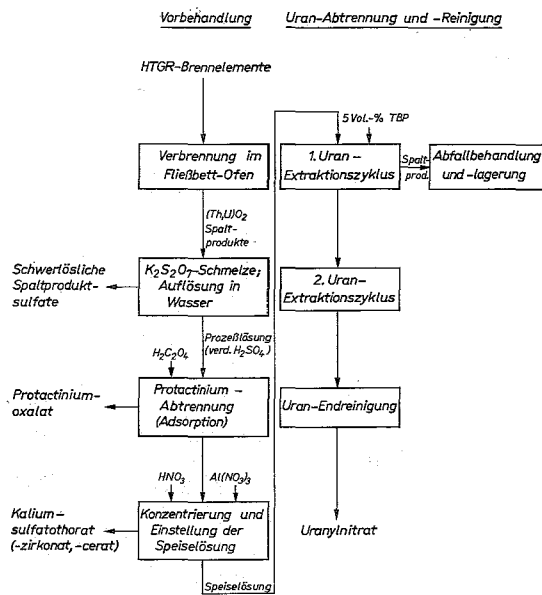


Abb. 14. Blockschema des bei der Kernforschungsanlage Jülich in Entwicklung befindlichen Thorium-Aufbereitungsverfahrens („KFA-TBP-23/25-Prozess“; nach Fischer et al. [36]).

beider Elemente erzielen kann: Wie Abb. 2 zeigt, beträgt der Trennfaktor  $\alpha(U/Th) = D(U)/D(Th)$ , der ein Maß für die Trennbarkeit ist, bei mittleren  $HNO_3$ -Konzentrationen etwa 15. Die *Interim-Prozesse* [8, 34] basieren daher auf der Extraktion des Urans mit verdünnten (etwa 2,5 bis 5 %) TBP-Lösungen, wobei das Thorium mit den Spaltprodukten in der wässrigen Phase bleibt. Bei den *Thorex-Prozessen* [8, 34] arbeitet man mit hohen (etwa 30 bis 45 %) TBP-Konzentrationen und bei wässrigen Nitrationen-Konzentrationen, die die gemeinsame Extraktion von Uran und Thorium gestatten. Die *Uran/Thorium-Trennung* wird danach durch selektive Rückextraktion des Thoriums mit verdünnter  $HNO_3$  (oder ggf. durch selektive Extraktion des Urans aus verdünnter  $HNO_3$  im zweiten Zyklus) bewerkstelligt. Die nötige Nitratkonzentration wurde bei den älteren Fließschemata durch  $Al(NO_3)_3$  als „Aussalzmittel“ erzielt, während bei den neueren Entwicklungen auch mit  $HNO_3$  gearbeitet wird („saure Prozesse“). Protactinium verbleibt gewöhnlich bei den Spaltprodukten und muß entweder gesondert isoliert werden, oder man läßt das Pa-233 zu U-233 zerfallen und trennt dieses nach längerer Lagerzeit von den Spaltprodukten. Für die Uran-Endreinigung wendet man vor allem Kationenaustausch an.

## 3.2. Weiterentwicklung des Verfahrens

### 3.2.1. Vorbehandlungsverfahren

Die Hauptschwierigkeiten bei der Thoriumaufarbeitung liegen vor der eigentlichen Extraktion. Als Brennstoff werden für moderne Thorium-Hochtemperaturreaktoren „umhüllte Partikel“ (*coated particles*) vorgesehen, bei denen kleine, kugelförmige Partikel aus Thorium-Uran-Oxid oder -Carbid von meist mehreren dünnen Hüllen aus Pyrokohlenstoff und manchmal auch Siliciumcarbid umgeben sind. Diese umhüllten Partikel sind dann gewöhnlich in einer Graphitmatrix eingebettet. Die Vorbehandlungsverfahren müssen also zunächst die Graphitmatrix und dann die

Partikel-Hüllen entfernen und schließlich die Partikel in Lösung bringen. Eine neuere Übersicht über solche Verfahren findet man bei Ferris [35]. Relativ aussichtsreich ist der „*Burn-Leach-Process*“, bei dem zunächst Graphitmatrix und Pyrokohlenstoffhüllen in einem Aluminiumoxid-Fließbett bei 600–800 °C verbrannt werden; Carbide ( $ThC_2-UC_2$ ) werden dabei zugleich in die Oxide umgewandelt. Diese werden anschließend mit Salpetersäure, die etwas Flußsäure als Katalysator enthält, aufgelöst. SiC-Hüllen werden durch dieses Verfahren nicht aufgeschlossen; sie können zwar mechanisch durch Mahlen zerstört werden („*Grind-Leach Process*“), aber bei der praktischen Erprobung stellte man fest, daß die Auflösung zu untragbaren Uranverlusten führt.

In Jülich wird ein Verfahren (Abb. 14) entwickelt, bei dem nach der Fließbett-Verbrennung der vorgebrochenen Brennelemente das  $(Th,U)O_2$  in einer Kaliumpyrosulfatschmelze bei 700–750 °C aufgeschlossen wird („*KFA-TBP-23/25-Prozess*“) [36]. Anschließend wird die Schmelze in Wasser aufgelöst. Alternativ untersucht man ein Verfahren, bei dem die Brennelemente zunächst gemahlen und dann bei 900 bis 1000 °C im Fließbett mit  $Cl_2$  chloriert werden (*Chlorinex-Prozess*). Graphit und Kohlenstoff werden hierbei nicht angegriffen, aber SiC-Hüllen werden aufgeschlossen. Die Chloride von Thorium, Uran und einigen Spaltprodukten destillieren ab, werden anschließend kondensiert, in HCl gelöst und einer wässrigen Weiterverarbeitung (TBP- oder Amin-Extraktion) zugeführt. Das Verfahren wirft jedoch schwerwiegende Korrosionsprobleme auf.

### 3.2.2. Protactinium-Isolierung

Die zur Zeit aussichtsreichste Methode zur Protactinium-233-Abtrennung besteht darin, es vor dem Extraktionsprozeß an Adsorbentien auf  $SiO_2$ -Basis (insbes. ungebranntes Vycor-Glas) zu adsorbieren [37]. Die *Adsorption* gelingt auch aus den Sulfatlösungen des KFA-TBP-Prozesses, wobei Verluste von 3 bis 4 % an nicht adsorbierbarem Pa festgestellt wurden [36].

### 3.2.3. Extraktionsfließschemata

Je nach der Zusammensetzung der durch die Vorbehandlungsverfahren erzeugten Lösungen müssen die Extraktionsverfahren entsprechend abgewandelt werden. Beim *KFA-TBP-Prozess* [36], bei dem nur das Uran gewonnen werden soll, wird die Sulfatlösung zunächst auf 20 g/l Uran aufkonzentriert, wobei der größte Teil des Thoriums als schwerlösliches Kalium-sulfatthorath ausfällt. Zugleich werden einige Spaltprodukte (Zr, Ce) weitgehend mitgefällt, während die Uranverluste unter 0,1 % bleiben. Nach Entfernung des Niederschlags wird die Lösung durch Zugabe von Salpetersäure und Aluminiumnitrat auf 2,5 M Säure und 1 M  $Al(NO_3)_3$  eingestellt, der  $SO_4^{2-}$ -Gehalt liegt unter 0,5 M. Als Extraktionsmittel für Uran dient 5 % TBP, als Waschlösung 5 M  $HNO_3$ . Die Rückextraktion erfolgt mit 0,01 M  $HNO_3$ . Zur weiteren Reinigung werden ein zweiter Extraktionszyklus und ein Endreinigungsverfahren angeschlossen.

#### 4. Gewinnung der Nebenprodukte Neptunium, Americium und Curium

Neben Plutonium, dessen großtechnischer Einsatz zur Energieerzeugung durch Kernspaltung gesichert ist, bilden sich in Kernbrennstoffen kleine Mengen weiterer Transuranoisotope (Tab. 1), für die man heute interessante Anwendungsmöglichkeiten sieht [38]. Ihre Isolierung bei der Brennstoffaufarbeitung [39–41] kann hier nur kurz gestreift werden.

##### 4.1. Neptunium

Neptunium kann in salpetersaurer Lösung in den Wertigkeitsstufen +4, +5 und +6 auftreten, von denen Np(VI) durch TBP gut, Np(IV) mäßig und Np(V) sehr wenig extrahiert wird (vgl. Abb. 2). Man kann somit das Np im Purex-Prozess entweder mit Uran und Plutonium mitextrahieren oder mit den Spaltprodukten in den hochaktiven Waste (HAW) laufen lassen und es daraus gewinnen.

Bei der Brennstoffauflösung in  $\text{HNO}_3$  fällt das Np zunächst fünfwertig an, wird aber bei längerem Kochen zum Np(VI) oxydiert [45]. Auch während der TBP-Extraktion wird Np(V) durch  $\text{HNO}_3$  zu Np(VI) oxydiert, wenn sehr kleine Mengen  $\text{HNO}_2$  als Katalysator zugegen sind [46]. Die salpetrige Säure übt einen sehr wesentlichen, aber „zwiespältigen“ Einfluß auf das Np aus, denn in größeren Konzentrationen reduziert sie Np(VI) zu Np(V). Die Mitextraktion wird in einer Reihe von Anlagen zur Gewinnung größerer Mengen Np (gewöhnlich etwa 50–80 % des gesamten Np) ausgenutzt, so in Hanford (USA) [47], Marcoule (Frankreich) [48] und nach Inbetriebnahme auch in Karlsruhe. Als Beispiel sei das Verhalten des Np im vorgesehenen Fließschema der letzten Anlage kurz skizziert (vgl. Abb. 15) [45, 49]: Im ersten Zyklus wird ein Teil des Np mitextrahiert, der andere Teil geht im HAW verloren. Bei der U/Pu-Trennung mittels U(IV) wird das mitextrahierte Np(VI) schnell zu Np(V), aber nur langsam weiter zu Np(IV) reduziert; das Np(V) begleitet das Pu(III) in die wäßrige Phase, während das Np(IV) mit dem Uran in die Rückextraktion wandert. Im zweiten Uran- und im zweiten Plutoniumzyklus hält man das Np durch Nitritzugabe in den wäßrigen Raffinatströmen, die in einem Verdampfer vereinigt und aufkonzentriert werden. Aus dem Verdampferkonzentrat wird das Np nach Reduktion zu Np(IV) durch Anionenaustausch isoliert.

Einen völlig anderen Weg beschreitet man in der Savannah-River-Anlage (USA) [50]. Hier gibt man im ersten Extraktionszyklus so viel salpetrige Säure zu, daß alles Neptunium als Np(V) in den HAW läuft. Nach Reduktion zu Np(IV) wird das Neptunium aus dem HAW durch Anionenaustausch isoliert.

Die Gewinnung des Neptuniums im Aquafleur-Prozess wurde in Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

##### 4.2. Americium und Curium

Während Neptunium in Wiederaufarbeitungsanlagen bereits routinemäßig gewonnen wird, ist das bei Americium und Curium bisher nicht der Fall. Beide Elemente liegen unter den Bedingungen des Purex-Prozesses nur dreiwertig vor und gelangen daher unvermeidlich in den HAW (vgl. Abb. 2). Größere Mengen Americium und Curium (ca. 1 kg Am-241/243 und

Tabelle 1. Neptunium-, Americium- und Curium-Konzentrationen [Gramm pro Tonne Brennstoff] in Leistungsreaktorbrennstoffen: Yankee-Druckwasserreaktor (USA), Vallecitos-Siedewasserreaktor (USA), Na-1 Schnellbrüterprojekt (Deutschland).

	Yankee PWR a)		Vallecitos BWR b)		Na-1 Brutreaktor c) berechnet für Core, mittl. Abbrand ca. 85 500 MWd/t d)
	berechnet für 22 400 MWd/t [42]	gemessen für 24 300 MWd/t [43]	berechnet für 16 070 MWd/t [42]	gemessen für 17 400 MWd/t [43]	
$^{237}\text{Np}$	460	455	123	140	420
$^{241}\text{Am}$	122	119	43	45	606
$^{243}\text{Am}$	39	e)	e)	e)	133
$^{242}\text{Cm}$	1,2	1,0	0,29	0,39	24
$^{244}\text{Cm}$	7,6	7,9	0,12	0,48	15

- a) 691 Tage nach Abschaltung des Reaktors,
- b) 476 Tage nach Abschaltung des Reaktors,
- c) bei Abschaltung des Reaktors,
- d) gemittelt aus zwei Corezonen von 94 000 und 79 000 MWd/t Abbrand und bezogen auf Tonne Metall,
- e) nicht berechnet bzw. gemessen.

50 g Cm-244) wurden aus hochaktiven Waste-Lösungen erstmals in Hanford (USA) isoliert [51]. Der HAW enthielt wegen seiner Herkunft aus dem alten Redox-Prozess (vgl. z. B. [2]) große Mengen Aluminium- und Natriumnitrat, deren starke „Aussalzwirkung“ die Extraktion des Am und Cm durch 50 % TBP gestattet. Zugleich werden dabei die chemisch sehr ähnlichen Seltenen Erden sowie einige andere Spaltprodukte mitextrahiert. Die Actiniden/Lanthaniden-Gruppe wurde durch eine zweite Extraktion mit Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP, näheres s. u.) weiter gereinigt. Schließlich wurde die Actiniden/Lanthaniden-Gruppe durch einen Kationenaustauschprozeß, der in Hanford ursprünglich zur Promethium-Gewinnung ausgearbeitet [52] und hier speziell für eine gute Americium- und Curium-Abtrennung modifiziert wurde, in die einzelnen Elemente fraktioniert.

Für eine Gewinnung von Americium und Curium aus Purex-HAW ist die soeben geschilderte TBP-Extraktion wenig geeignet, da dieser Waste keine Aussalzmittel enthält und der Zusatz von Aluminiumnitrat o. dgl. die anschließende Waste-Endbehandlung erheblich erschweren würde. Im Kernforschungs-

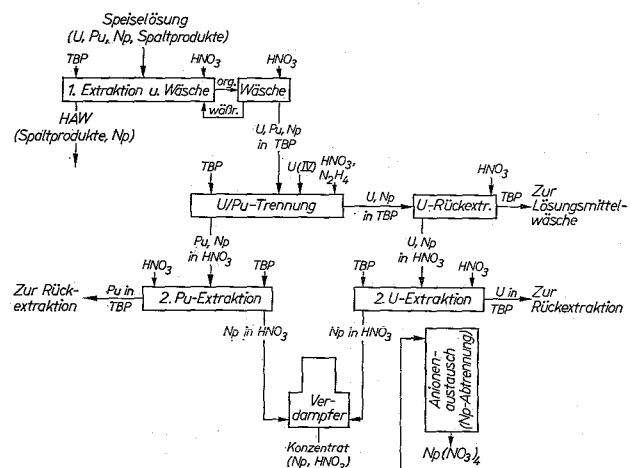
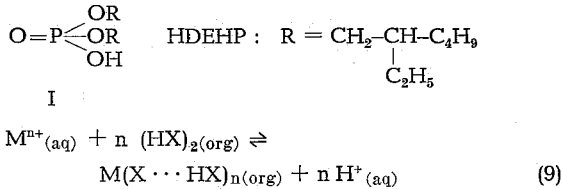


Abb. 15. Neptunium im WAK-Fließschema (vereinfacht); nach Ochsenfeld et al. [49].

zentrum Karlsruhe, wo im Rahmen eines Actiniden-Projektes [58] die Routinegewinnung dieser Elemente aus Purex-HAW verwirklicht werden soll, befindet sich ein *Extraktionsverfahren* mit dem bereits erwähnten HDEHP in Entwicklung [53]. Saure Phosphorsäureester (I), wie HDEHP, sind gute Extraktionsmittel für viele Metallionen. Da diese sauren Ester in organischen Lösungen überwiegend dimer sind, kann man die Extraktion von Metallen schematisch folgendermaßen formulieren (X = Anion von HDEHP):



Für die *Am/Cm-Extraktion* (Fließschema vgl. Abb. 16) muß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration des HAW zunächst durch chemische Denitrierung, z. B. mittels Ameisensäure [54], stark herabgesetzt werden. Die Lösung wird dann mit Komplexbildnern (Citronensäure oder Milchsäure + Nitrilotriessigsäure [55]) versetzt, die zur Stabilisierung und zur Unterdrückung der Extraktion gewisser Spaltprodukte (z. B.  $\text{Zr}^{4+}$ ) dienen. Durch eine HDEHP-Lösung werden Am, Cm und Seltene Erden extrahiert. Die Trennung der Actiniden von den Lanthaniden erfolgt nach Art des in den USA ausgearbeiteten „Talspeak-Prozesses“ [56, 57] durch selektive Rückextraktion der ersteren mit einer Lösung von 1 M Milchsäure und 0,05 M Diäthylentriamin-pentaacetat (DTPA) bei  $\text{pH} = 3$ . Die in der organischen Phase verbleibenden Lanthaniden werden schließlich mittels  $\text{HNO}_3$  rückextrahiert.

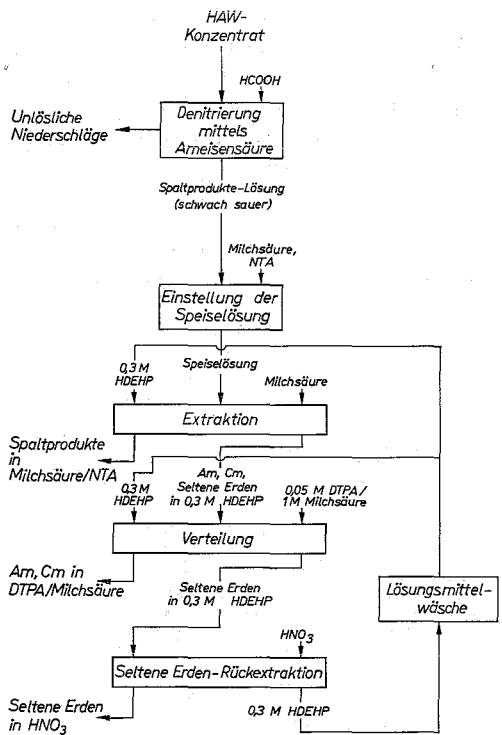


Abb. 16. Prinzip-Fließschema für die Gewinnung von Am/Cm aus Purex-HAW (nach Koch [53]; Abkürzungen: HAW = hochaktiver Waste, NTA = Nitrilotriacetat, DTPA = Diäthylentriamin-pentaacetat, HDEHP = Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure).

## Schrifttum

1. Übersicht z. B. bei J. J. Schmets, *Atomic Energy Rev.* **8** (1970) Nr. 1, 3.
2. F. Baumgärtner u. H. Philipp, *Fortschr. chem. Forsch.* **12** (1969) 711.
3. G. F. Best, H. A. C. McKay u. P. R. Woodgate, *J. inorg. nuclear Chem.* **4** (1957) 315.
4. K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford u. H. A. C. McKay, *J. inorg. nuclear Chem.* **6** (1958) 328.
5. J. E. Fleming u. H. Lynton, *Chem. and Ind.* **1960**, 1415.
6. E. Hesford u. H. A. C. McKay, *J. inorg. nuclear Chem.* **13** (1960) 156.
7. D. F. Peppard u. J. R. Ferraro, *J. inorg. nuclear Chem.* **15** (1960) 365.
8. R. L. Stevenson u. P. E. Smith, in: S. M. Stoller u. R. B. Richards, *Reactor Handbook*, Vol. II, Fuel Reprocessing, Interscience, New York 1961, S. 107.
9. J. L. Ryan u. E. J. Wheelwright, HW-55983 (1959).
10. Übersicht z. B. bei W. Müller, *Actinides Rev.* **1** (1967) 71.
11. W. E. Keder, J. C. Sheppard u. A. S. Wilson, *J. inorg. nuclear Chem.* **12** (1960) 327.
12. A. Chesné, G. Koehly u. A. Bathellier, *Nuclear Sci. Engng.* **17** (1963) 557.
13. A. W. Eitz, H. Ramdohr u. W. Schüller, *Atomwirtschaft* **15** (1970) 74.
14. A. L. Uriarte u. R. H. Rainey, ORNL-3695 (1965).
15. J. H. Goode, ORNL-3754 (1965).
16. W. Bähr u. T. Dippel, KFK-673 (1967).
17. ORNL Chem. Tech. Div. Ann. Progr. Rept., ORNL-4422 (1969) S. 67.
18. G. Baumgärtel, W. Ochsenfeld u. H. Schmieder, KFK-680 (1967).
19. W. Davis jr., J. Mrochek u. R. R. Judkins, *J. inorg. nuclear Chem.* **32** (1970) 1689.
20. W. Ochsenfeld, H. Schmieder u. S. Theiss, KFK-911 (1970).
21. G. Koch, W. Ochsenfeld u. E. Schwind, KFK-990 (1969).
22. H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker u. H. Hausberger, Vortrag Reaktortagung Bonn 1971 (in Vorbereitung).
23. J. Ortega, in: A. S. Kertes u. Y. Marcus (Hrsg.), *Solvent Extraction Research*, Wiley-Interscience, 1969, S. 391.
24. W. H. Reas, in KR-126 (1967) S. 361.
25. L. Stieglitz, W. Ochsenfeld u. H. Schmieder, KFK-691 (1969).
26. P. Faugeras u. X. Talmont, in: A. S. Kertes u. Y. Marcus (Hrsg.), *Solvent Extraction Research*, Wiley-Interscience, 1969, S. 411.
27. L. Stieglitz, Vortrag Sixth International Solvent Extraction Conference, Den Haag 1971 (in Vorbereitung).
28. M. E. Whalley u. W. M. Woods, ORNL-3533 (1964).
29. D. S. Webster, DP-370 (1962).
30. B. F. Roth, KFK-862 (1969).
31. J. Dollfus u. M. Tarnero, *Revue franc. Chim. Ind., Génie Chim.* **99** (1968) 1595.
32. F. Baumgärtner u. L. Finsterwalder, in: A. S. Kertes u. Y. Marcus, *Solvent Extraction Research*, Wiley-Interscience, 1969, S. 313.
33. F. Baumgärtner u. L. Finsterwalder, *J. physic. Chem.* **74** (1970) 108.
34. R. E. Blanco, ORNL-TM-420 (1962); ORNL-3219 (1962).
35. L. M. Ferris, in: C. E. Stevenson u. E. A. Mason (Hrsg.), *Progress in Nuclear Energy, Ser. III, Process Chemistry*, Bd. 4, S. 121, Pergamon Press, 1970.
36. E. Fischer, G. Kaiser, M. Laser, E. Merz, H. J. Riedel u. E. Witte, in IAEA-115 (1970) S. 201.
37. J. H. Goode u. J. G. Moore, ORNL-3950 (1967).
38. Übersicht: W. Müller, *Chemiker-Ztg.* **95** (1970) 285.
39. G. Koch, *Atompraxis* **15** (1969) 26.
40. G. Koch, KFK-976 (1969).
41. R. D. Baybarz, *Atomic Energy Rev.* **8** (1970) 327.
42. D. E. Deonigi u. E. A. Eschbach, BNWL-223 (1966).
43. F. P. Roberts u. H. H. VanTuyll, BNWL-45 (1965).
44. A. Jansen u. D. Gupta, KFK-681 (in Vorbereitung).
45. W. Bähr, KFK-797 (1968).
46. T. H. Siddall III u. E. K. Dukes, *J. Amer. chem. Soc.* **81** (1959) 790.
47. R. E. Isaacson u. B. F. Judson, *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.* **3** (1964) 296.
48. A. Chesné, *Ind. Atomiques* Nr. 7/8 (1966) 71.
49. W. Ochsenfeld, W. Bähr u. G. Koch, Tagungsbericht Reaktortagung Berlin 1970, S. 530.
50. W. L. Poe, A. W. Joyce u. I. R. Martens, *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.* **3** (1964) 314.
51. E. J. Wheelwright, F. P. Roberts, L. A. Bray, G. L. Ritter u. A. L. Bolt, BNWL-SA-1492 (1968).
52. E. J. Wheelwright u. F. P. Roberts, HW-78651 REV (1963).
53. G. Koch, in: A. S. Kertes u. Y. Marcus (Hrsg.), *Solvent Extraction Research*, Wiley-Interscience, 1969, S. 349.
54. S. Drobnik, in: H. Krause, KFK-1030 (1970) S. 58.
55. Z. Kolarik u. G. Koch, unveröffentlicht.
56. B. Weaver u. F. A. Kappelmann, ORNL-3559 (1964).
57. B. Weaver u. F. A. Kappelmann, *J. inorg. nuclear Chem.* **30** (1968) 263.
58. G. Höhle u. R. Gasteiger, in: Tagungsberichte „Strahlenschutzprobleme beim Umgang mit Transuranelementen“, Commission of the European Communities, Luxembourg 1971, S. 69.



