

# Die chemische Aufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe

Von Günter Koch\*

Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie

Die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe aus Kernkraftwerken verfolgt ein doppeltes Ziel. Zum einen dient sie der Rückgewinnung nicht verbrauchter oder im Reaktor neu erzeugter Spaltstoffe und damit der Brennstoffversorgung, zum anderen bereitet sie die radioaktiven Abfallprodukte der Kernenergieerzeugung für die dauerhafte sichere Lagerung und Beseitigung vor. Herzstück des chemischen Aufbereitungsverfahrens ist der PUREX-Prozeß, ein Gegenstrom-Extraktionsverfahren mit Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel für Uran und Plutonium. Die chemischen Grundlagen und die technische Durchführung des Verfahrens werden diskutiert.

The reprocessing of nuclear fuels from atomic power stations has a twofold goal. On the one hand it is serving for fuel supply by recovering the fissile materials which have not been consumed or which have been freshly generated in the reactor. On the other hand the radioactive waste products from nuclear power generation are pretreated for long-term safe disposal. The core of the chemical processing is the PUREX Process, a counter-current solvent extraction procedure using tributyl phosphate (TBP) as the solvent for uranium and plutonium. The chemical basis and the technological performance of the process are discussed.

## 1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung der im Reaktor abgebrannten Brennelemente ist, wie in zwei anderen Beiträgen dieser Reihe [1, 2] eingehender diskutiert wird, aus zwei Gründen erforderlich: Einerseits erfordert der Gesichtspunkt der Entsorgung, daß die radioaktiven Abfallprodukte der Kernenergieerzeugung in eine Form gebracht werden, welche eine dauernde sichere Endlagerung gestatten. Andererseits erfordert der Gesichtspunkt der Versorgung die Rückgewinnung von unverbrauchten oder im Reaktor erbrüteten spaltbaren Nukliden für den Wiedereinsatz zur Energieerzeugung.

In diesem Aufsatz soll das heute und in absehbarer Zukunft für Uran-Plutonium-Brennstoffe ausschließlich verwendete Wiederaufbereitungsverfahren, der PUREX-Prozeß, ausführlich besprochen werden. Ältere, heute nicht mehr angewandte Verfahren, oder Entwicklungen, die nicht zur technischen Reife gelangt sind, werden im nächsten Abschnitt lediglich stichwortartig angeführt; im übrigen sei auf verschiedene Handbücher, Monographien und Übersichtsartikel [3–7] verwiesen, welche ausführliche Zusammenstellungen der Originalliteratur enthalten. Die Aufarbeitung von Thorium-Brennstoffen wird an anderer Stelle in dieser Reihe [8] beschrieben.

## 2. Kurzer historischer Rückblick

Bei den bisher im industriellen Maßstab angewandten Wiederaufbereitungsverfahren handelt es sich durchweg um „wäßrige“ Prozesse. Bei diesen wird der feste Brennstoff zunächst durch Auflösung in Salpetersäure in eine wäßrige Lösung übergeführt. Anschließend werden die Wertstoffe Uran und Plutonium durch ein chemisches Trennverfahren, wie Fällung, Lösungsmittelextraktion, Ionenaustausch o. dgl., abgetrennt und gereinigt.

„Nichtwäßrige“ Verfahren sind in großer Zahl untersucht worden, in der Hoffnung, zu einfacheren, billigeren Prozessen und kompakteren Anlagen zu gelangen. Diese Hoffnungen haben durchweg getrogen, und nur in zwei Fällen ist es wenigstens zu einer

Erprobung im halbtechnischen Maßstab gekommen. Die nichtwäßrigen Verfahren lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen, die Verflüchtigungs- und die pyrometallurgischen Verfahren.

Bei der Auswahl des Verfahrens spielt unter anderem der erforderliche Reinheitsgrad der Produkte eine Rolle, der wiederum stark von der Art der anschließenden Weiterverarbeitung abhängt. Wird die Brennelementherstellung – wie heute üblich – mittels „direkter Handhabungsverfahren“ gemacht, d. h. ohne  $\beta, \gamma$ -Strahlenabschirmung, sondern allenfalls (bei Pu-Brennstoffen) unter Verwendung der Handschuhkastentechnik [9], so muß die von den Spaltprodukten herrührende  $\beta, \gamma$ -Aktivität auf ein sehr niedriges Maß herabgesetzt werden, das heißt in der Praxis auf etwa das gleiche  $\beta, \gamma$ -Aktivitätsniveau, wie es im natürlichen Uran von den Tochterisotopen herrührt. Der hierfür erforderliche Dekontaminationsfaktor DF, definiert gemäß

$$DF = \frac{\text{Verunreinigung / Produkt vor der Reinigung}}{\text{Verunreinigung / Produkt nach der Reinigung}}$$

liegt bei der Verarbeitung von hochabgebrannten Kernbrennstoffen (LWR- oder SBR-Brennstoffen)<sup>1)</sup> bei etwa  $10^7$ . Derart hohe Reinigungseffekte werden nur durch mehrfach wiederholte wäßrige und eventuell Verflüchtigungs-Verfahrensschritte erzielt. Die pyrochemischen Verfahren liefern erheblich niedrigere DF-Werte, typischerweise von der Größenordnung 10, und würden daher eine fernbediente Weiterverarbeitung der Produkte erfordern, eine zur Zeit industriell nicht verfügbare Technik.

### 2.1. Ältere wäßrige Verfahren

Das erste industriell angewandte Wiederaufbereitungsverfahren war der Wismutphosphat-Prozeß, ein Fällungsverfahren. Es wurde in den USA gegen Ende des 2. Weltkriegs zunächst in einer Pilotanlage in den Clinton Works (später Oak Ridge National Laboratory) und anschließend in der ersten industriellen Plutoniumproduktionsanlage in

\* Dr. G. Koch, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe.

<sup>1)</sup> LWR = Leichtwasserreaktor; SBR = Schneller Brutreaktor

Hanford eingesetzt und dort bis 1951 ausgeübt. In groben Zügen bestand das Verfahren in folgenden Schritten: Auflösung des Brennstoffs in  $\text{HNO}_3$ , Überführung von Plutonium mittels Nitrit in  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ , Fällung durch Wismut und Phosphorsäure, wobei  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  mit dem  $\text{BiPO}_4$  mitfällt, während Uran und Spaltprodukte größtenteils in Lösung blieben. Der Niederschlag wurde gelöst, Pu durch Dichromat oder Bismutat zu  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  oxidiert und erneut  $\text{BiPO}_4$  gefällt, wobei fällbare Verunreinigungen mitfielen, während  $\text{PuO}_2^{2+}$  in Lösung blieb. Diese alternierende Fällung von  $\text{BiPO}_4$  in Gegenwart von  $\text{Pu}^{4+}$  bzw.  $\text{PuO}_2^{2+}$  wurde insgesamt sechs mal durchgeführt, anschließend folgten zwei  $\text{LaF}_3$ -Fällungen in Gegenwart von  $\text{PuO}_2^{2+}$  (Mitfällung insbesondere von Seltenen Erden, Pu bleibt in Lösung) bzw. von  $\text{Pu}^{4+}$  (Mitfällung von Pu). Das Verfahren ergab DF-Werte von etwa  $10^7$  bei ca. 95 % Pu-Ausbeute. Seine Hauptnachteile bestanden darin, daß nur Pu, nicht aber U zurückgewonnen wurde (der Prozeß diente ausschließlich der Produktion von Pu für militärische Zwecke), ferner in den relativ hohen Pu-Verlusten (ca. 5 %) und in der diskontinuierlichen Verfahrensweise; eingehendere Beschreibungen vgl. z. B. in [4, 5, 10], dort auch Hinweise auf die Originalliteratur.

Alle weiteren industriell angewandten Verfahren basierten auf der Technik der *Lösungsmittelextraktion*. Bereits 1948 wurde in der kanadischen *Chalk River Anlage* der sog. *Trigly-Prozeß* zur Gewinnung von Plutonium angewandt, welcher Triglykoldichlorid („Trigly“) als Extraktionsmittel im ersten Zyklus sowie Hexon und Thenoyltrifluoracetone (TTA) für die weitere extraktive Reinigung des Pu benützte. Nachteilig waren die diskontinuierliche Verfahrensweise, die relativ hohen Pu-Verluste (ca. 8 %), die Anwendung mehrerer Extraktionsmittel sowie ähnlich wie beim Wismutphosphat-Prozeß die Tatsache, daß Uran nicht zurückgewonnen wurde. Der Prozeß wurde mehrfach abgeändert und 1954 durch ein Ionenaustauschverfahren ersetzt, ehe die Chalk River Anlage 1956 geschlossen wurde. Näheres z. B. in [4, 5, 10].

Sehr viel besser bewährte sich das *Redox-* oder *Hexon-Verfahren*, das zwischen 1951 und 1966 in der *Redox-Anlage in Hanford*, Washington, USA, angewandt wurde und *Hexon* (Methyl-isobutylketon) als Extraktionsmittel benützte. Das Verfahren wurde als kontinuierlicher Gegenstromprozeß durchgeführt und erlaubte erstmals die gleichzeitige Rückgewinnung von Plutonium und Uran. Seinen Namen hat das Verfahren, weil zur Abtrennung des Plutoniums wechselweise Oxidations- bzw. Reduktionsschritte eingesetzt wurden. Die Extrahierbarkeit der einzelnen Plutoniumwertigkeitsstufen durch Hexon ändert sich gemäß  $\text{Pu}^{\text{VI}} > \text{Pu}^{\text{IV}} > \text{Pu}^{\text{III}}$ ; zur Extraktion wurde das Pu daher mittels  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  oxidiert, zur Abtrennung vom mitextrahierten Uran dagegen mittels Eisen(II)-amidosulfat („Eisen(II)-sulfamat“,  $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) zu  $\text{Pu}^{\text{III}}$  reduziert und unter Trennung vom Uran in eine wäßrige Lösung zurückextrahiert. Der Hauptnachteil bestand darin, daß wegen der chemischen Unbeständigkeit von Hexon gegenüber  $\text{HNO}_3$  Metallnitrate als „Aussalzmittel“ zugesetzt werden mußten; in der Praxis wurde Aluminiumnitrat verwendet. Dies hat zur Folge, daß die radioaktiven Abfall- oder „Waste“-Ströme einen hohen inaktiven Salzballast tragen, der ihre Konzentrierung begrenzt und ihre Weiterverarbeitung und Lagerung erschwert. Näheres z. B. in [4–7, 10].

In vieler Hinsicht ähnlich war der zwischen 1952 und 1964 in der *Windscale I-Anlage* in Großbritannien angewandte *Butex-Prozeß*, vgl. z. B. in [4–7, 10]. Plutonium und Uran wurden durch kontinuierliche Gegenstromextraktion gewonnen. Der als Extraktionsmittel dienende Polyäther „Butex“ oder „Dibutylcarbitol“ erlaubte jedoch die Extraktion von Plutonium (als  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  oder  $\text{Pu}^{\text{VI}}$ ) und Uran aus salpetersaurer wäßriger Lösung ohne Salzzusatz, war also „waste-freundlicher“ als Hexon; nur bei der U/Pu-Trennung, die gleichfalls durch Reduktion des vier- oder sechswertigen Pu zu  $\text{Pu}^{\text{III}}$  mittels Eisen(II)-sulfamat erfolgte,

mußte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als Aussalzmittel zugesetzt werden. Der Hauptnachteil des Verfahrens bestand darin, daß das radioaktive Spaltprodukt Ruthen durch Butex relativ gut extrahiert wird, so daß die Reinigung des U und Pu von diesem Element ungenügend war. Die Weiterreinigung der Produkte erfolgte daher durch Extraktion mit *Tributylphosphat* (TBP), dem Extraktionsmittel des Purex-Prozeß. Folgerichtig wurde in der Windscale II-Anlage, welche 1964 die alte Butex-Anlage ablöste, der Purex-Prozeß angewandt, der sich seit 1954 in den USA sehr gut bewährt hatte.

## 2.2. Nichtwäßrige Verfahren

Wie bereits eingangs erwähnt, haben nichtwäßrige Wiederaufbereitungsverfahren keine industrielle Anwendung gefunden. In den meisten Ländern sind die Entwicklungsarbeiten für solche Verfahren inzwischen stark reduziert oder ganz eingestellt worden. Die beiden Verfahren, die bis zu einer aktiven Erprobung im Pilotmaßstab entwickelt wurden, sollen nachstehend kurz skizziert werden.

Das *Fluorid-Verflüchtungsverfahren* (vgl. [11], dort weitere Literatur) benützt zur Abtrennung des U und Pu von den Spaltprodukten die hohe Flüchtigkeit der Hexafluoride dieser Elemente ( $\text{UF}_6$ , Subl.  $56,2^\circ\text{C} / 1\text{ bar}$ ;  $\text{PuF}_6$ , Sdp.  $62,1^\circ\text{C} / 1\text{ bar}$ ). Die Fluorierung des Brennstoffs geschieht vorteilhaft in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fließbett. Die Abtrennung des U und Pu von den Spaltprodukten erfolgt durch mehrere Destillations-Kondensationsschritte. Zu den Problemen des Verfahrens zählen insbesondere die thermodynamische und chemische Instabilität des  $\text{PuF}_6$ , die zu Verlusten und unkontrollierten Ablagerungen von Plutonium führen kann, die Anwendung hochkorrosiver Reaktionsmedien ( $\text{F}_2$ ) bei hoher Temperatur und damit verbundene Material- und Reparaturprobleme, eine ungenügende Dekontamination von gewissen Verunreinigungen, Schwierigkeiten bei der Abgasreinigung sowie im Gefolge dieser und anderer Probleme eine ungenügende verfahrenstechnische Beherrschung des Verfahrens. Die letztere Feststellung wurde insbesondere durch das Schicksal der „Midwest Fuel Recovery Plant“ der *General Electric* in Morris, Illinois, USA, deutlich, in welcher das Fluorierungsverfahren in einer chemisch und verfahrenstechnisch erheblich „entschärften“ Version angewandt werden sollte, nämlich als Endreinigungsschritt nur für Uran nach einem vorausgegangenen wäßrigen Purex-Zyklus („*Aquadfluor-Prozeß*“). In einer mehrjährigen „kalten“ (d. h. inaktiven) Versuchsbetriebsphase stellten sich jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten im nichtwäßrigen Teil des Verfahrens heraus, die die Inbetriebnahme der mit einem Kostenaufwand von 64 Mio \$ erstellten 300-jährigen Anlage verhinderten [12].

Der *EBR II-Prozeß* [13] gehört zu den pyrometallurgischen Verfahren [14] und wurde eine Zeit lang in einer „integrierten“ Pilotanlage zur Aufarbeitung und Refabrikation des Brennstoffs aus dem EBR II in der *National Reactor Testing Station*, Idaho, USA, durchgeführt (EBR = Experimental Breeder Reactor). Dieser Brennstoff bestand aus einer Uranlegierung mit 5 % Edelmetallen, das Uran war auf etwa 52 %  $^{235}\text{U}$  angereichert; die Plutoniumerzeugung im Brennstoff während der Bestrahlung war daher niedrig, so daß auf die Rückgewinnung des Plutoniums verzichtet werden konnte. Der Brennstoff wurde nach mechanischer Entfernung der Brennstabhülle in einem induktiv beheizten  $\text{ZrO}_2$ -Tiegel geschmolzen und unter Argon 3 h bei  $1400^\circ\text{C}$  gehalten, wobei flüchtige Spaltprodukte ausgetrieben und unedle Spaltprodukte, wie Rb, Cs, Sr, Ba und Seltene Erden, durch Reaktion mit dem Tiegelmateriale „verschlackt“, edlere Spaltprodukte wie Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Sn, Ag, Tc usw. jedoch nur geringfügig oder gar nicht abgetrennt wurden. Die Schmelze wurde sodann fernbedient zu neuen Brennstäben vergossen. Nachteile des Verfahrens sind insbesondere die Anreicherung der nicht abtrennbaren Spaltprodukte im Brennstoff, zu deren Vermeidung eine Sonderaufarbeitung eines Teilstroms des Brennstoffs nach einem anderen Verfahren erforderlich wäre, die hohen Verluste von

U (und ggf. Pu) in der Tiegelschlacke, welche eine gesonderte Verarbeitung der Schlacke erfordern würden, der geringe DF sowie die Beschränkung auf metallische Brennstoffe, was seinen Einsatz für moderne Leistungsreaktorbrennstoffe von vornherein ausschließt.

### 3. Entwicklung des Purex-Verfahrens

Der *Purex-Prozeß* ist ein *Gegenstromextraktionsverfahren*, welches mit *Tri-n-butylphosphat* (abgekürzt TBP), gelöst in einem inerten Verdünnungsmittel, arbeitet. Die Fähigkeit des TBP, vier- und sechswertige Metallnitratre zu extrahieren, wurde zuerst von *Wart* [15] erkannt. Seinen ersten halbindustriellen Einsatz fand TBP in der *Metal Recovery Plant in Oak Ridge*, Tennessee, USA, zur Rückgewinnung des Urans aus den stark salpetersauren Mutterlaugen des Wismutphosphat-Prozesses [16, 18]. Der gute Erfolg dieses Verfahrens führte dann zur Entwicklung eines Prozesses zur unmittelbaren Gewinnung von Uran und Plutonium aus bestrahlten Kernbrennstoffen, welcher im Gegensatz zum Redox-Prozeß kein Aluminiumnitrat als Aussalzmittel benötigte [17]; aus den Anfangsbuchstaben der den Prozeß charakterisierenden Kennworte Plutonium, Uran, Reduktion, EXtraktion wurde der Name PUREX gebildet [17]. 1954 wurde die erste industrielle Purex-Anlage, die *Savannah River Plant*, nahe Aiken, South Carolina, USA, in Betrieb genommen. Bereits 1956 folgte die zweite US-amerikanische Purex-Großanlage in *Hanford* im Staate Washington, in unmittelbarer Nachbarschaft zur Redox-Anlage (vgl. Abschnitt 2.1). Weitere Purex-Anlagen wurden in der Folge in Frankreich, England, Belgien, Indien, den USA, der UdSSR und der Bundesrepublik Deutschland errichtet, vgl. Abschnitt 5. Das Verfahren ist in seiner ursprünglichen Form und in seiner weiteren Entwicklung mehrfach beschrieben worden, vgl. z. B. [4–7, 10, 18–22].

Ursprünglich wurde der Purex-Prozeß zur Aufarbeitung von Natururan-Brennstoffen aus militärischen Reaktoren (sog. „Produktionsreaktoren“, d. h. Reaktoren zur Produktion von Plutonium für militärische Zwecke) verwendet. Mit der Einführung der friedlichen Nutzung der Kernspaltung zur Energieerzeugung zeigte sich, daß das Verfahren auch zur Aufarbeitung der Brennstoffe aus *Leistungsreaktoren* hervorragend geeignet ist. Leistungsreaktorbrennstoffe sind den Produktionsreaktorbrennstoffen hinsichtlich des Uran-Anreicherungsgrades ähnlich (Natururan bzw. schwach angereichertes Uran). Andererseits unterscheiden sie sich stark hinsichtlich der chemischen Form (Produktions- und ältere Leistungsreaktoren: Uranmetall; moderne Leichtwasserreaktoren:  $UO_2$ ) und des Abbrandes (Produktionsreaktoren: einige hundert MWd/t; ältere Leistungsreaktoren, z. B. vom englischen Calderhall-Typ: ca. 3000 MWd/t; moderne Leichtwasserreaktoren: ca. 35 000 MWd/t). Die Folgen für das chemische Aufarbeitungsverfahren werden in Abschnitt 5.3 ausführlicher diskutiert.

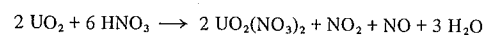
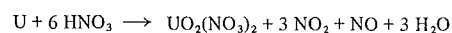
TBP-Prozesse sind auch für die Aufarbeitung andersartiger Reaktorbrennstoffe entwickelt worden. Bei *hochangereicherten Uranbrennstoffen*, wie sie vor allem in Forschungs- und Materialtestreaktoren verwendet werden (Anreicherungsgrad bis ca. 93 %  $^{235}U$ ), bestehen zwei grundsätzliche Unterschiede gegenüber Natururanbrennstoffen: Einmal ist die Bildung von Pu so gering, daß sich eine Gewinnung nicht lohnt. Zum

anderen bedingt der hohe Anteil an spaltbarem  $^{235}U$  im Einzelfall unterschiedliche Maßnahmen zur Kritikalitätskontrolle in der Anlage (vgl. hierzu Abschnitt 5.3.3.2); eine Konsequenz ist z. B. die Verwendung stärker verdünnter TBP-Lösungen in den sog. „TBP-25-Verfahren“ („TBP-25“ ist ein Codewort; die Zahl 25 ist abgeleitet aus den letzten Ziffern der Ordnungs- und der Massenzahl von  $^{235}U$ :  $Z = 92$ ,  $M = 235$ ). Die Aufarbeitung solcher Brennstoffe wird in diesem Artikel nicht besprochen, Übersichtsliteratur vgl. z. B. in [6, 7, 18]. Die Verwendung von TBP im *Thorex-Prozeß* zur Aufarbeitung von Thoriumbrennstoffen wird in einem anderen Beitrag dieser Reihe diskutiert [8].

### 4. Chemische Grundlagen des Purex-Verfahrens

#### 4.1. Auflösung

Sowohl Uranmetall als auch  $UO_2$  lösen sich gut in *siedender Salpetersäure*, entsprechend den folgenden (vereinfachten) Pauschalgleichungen:



Die entstehenden nitrosen Gase werden unter Einblasen von Luft und Entgegenleiten von verdünnter Salpetersäure zu  $HNO_3$  rekombiniert und aus dem Abgasstrom ausgewaschen, ähnlich wie dies von der Salpetersäureherstellung her bekannt ist. Bei der Auflösung gehen auch das im Brennstoff gebildete Plutonium und die Spaltprodukte in Lösung mit Ausnahme der gasförmigen oder leichtflüchtigen Spaltprodukte, welche in den Abgasstrom gelangen und aus diesem bis auf zulässige Konzentrationen ausgefiltert werden müssen; die Abgasbehandlung wird in Abschnitt 5.2 besprochen.

Im Gegensatz zum  $UO_2$  löst sich  $PuO_2$  selbst in siedender konzentrierter Salpetersäure praktisch nicht, erst mit Flußsäure als Katalysator erfolgt die Auflösung mit nennenswerter Geschwindigkeit [23]. Die Anwendung von HF ist jedoch wegen ihrer starken Korrosionswirkung unerwünscht. Für das *Auflösungsverhalten von  $UO_2$ - $PuO_2$ -Mischoxidbrennstoffen*, wie sie z. Zt. versuchsweise in Leichtwasserreaktoren („*Pu-Recycle-Brennstoffe*“ mit etwa 3 % Pu-Gehalt) sowie in Schnellbrüter-Prototypen (mit bis zu etwa 25 % Pu-Gehalt) eingesetzt werden, ist der Grad der  $(U,Pu)O_2$ -Mischkristallbildung im Brennstoff entscheidend [24, 25]. Dieser hängt wiederum von der Art der Brennstoffherstellung und von der Abbrandgeschichte des Brennstoffs im Reaktor ab. Das bisher vorliegende, begrenzte Erfahrungsmaterial ergibt folgendes Bild:  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstoffe, die durch gemeinsame Fällung („Kopräzipitierung“) hergestellt wurden und daher im Brennstoff von vornherein weitgehend als Mischkristall vorliegen, lösen sich gut in siedender halbkonzentrierter Salpetersäure [24–26]. Dagegen ist bei nicht bestrahltem Mischoxid-Brennstoff, der durch mechanisches Mischen von  $UO_2$ - und  $PuO_2$ -Pulvern hergestellt wurde, neben dem U nur ein Teil des Pu in  $HNO_3$  löslich; mit zunehmendem Abbrand im Schnellen Brutreaktor verbessert sich jedoch die Löslichkeit des Plutonium-Anteils, und bei hohen Abbränden ist der Brennstoff in  $HNO_3$  weitgehend löslich [24]. Das Lösungsverhalten von entsprechend hergestellten Pu-Recycle-Brennstoffen nach Bestrahlung in einem LWR ist z. Zt. noch nicht genügend bekannt und bedarf

ebenso wie das detaillierte Verhalten von SBR-Brennstoffen der weiteren Untersuchung.

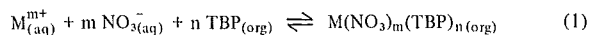
## 4.2. Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TBP

### 4.2.1. Extrahierte Komplexe

Die Extraktion des Urans und Plutoniums durch TBP aus salpetersauren wäßrigen Lösungen beruht auf der Bildung stabiler Komplexe zwischen den vier- bzw. sechswertigen Metallnitraten und der Phosphorylverbindung; ihre Zusammensetzung ist  $M^{IV}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$  bzw.  $M^{VI}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$  ( $M = \text{Actinid}$ ) [27, 28]. Wegen der relativ großen Alkylgruppen des TBP sind diese Komplexe „organophil“, d. h. in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Struktur dieser Verbindungen ist recht gut bekannt; wie die Röntgenstrukturanalyse einer Modellverbindung, des Uranyl-nitrat-bis(triäthylphosphat)-Komplexes ergab, sind die Trialkylphosphat-Gruppen über den Phosphoryl-Sauerstoff und die Nitrat-Gruppen als zweizählige Liganden gebunden, vgl. Abb. 1 [29].

### 4.2.2. Das Extraktionsgleichgewicht

Der Extraktionsvorgang für ein Kation  $M^{m+}$  läßt sich in verallgemeinerter Form durch die folgende Gleichung beschreiben:



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[M(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n_{(\text{org})}]}{[M_{(\text{aq})}^{m+}][\text{NO}_3^-]_m[\text{TBP}_{(\text{org})}]_n} F \quad (2)$$

Hierbei bedeutet  $[X]$  die Konzentration von  $X$ ,  $F$  ist das die Aktivitätskoeffizienten enthaltende Glied, und die Indices *aq* bzw. *org* bedeuten wäßrige bzw. organische Phase. Die für das Ausmaß der Extraktion charakteristische Größe, der Verteilungskoeffizient  $D$ , ist definiert gemäß

$$D = \frac{c_{M(\text{org})}}{c_{M(\text{aq})}} \quad (3)$$

wobei  $c_M$  die Gesamtkonzentration des Metalls in der betreffenden Phase bedeutet. Da das in die organische Phase extrahierte Metall im allgemeinen ausschließ-

lich in Form eines einzigen Komplexes  $M(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n$  vorliegt, gilt gewöhnlich

$$c_{M(\text{org})} = [M(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n_{(\text{org})}] \quad (4)$$

Die wäßrige Metall-Gesamtkonzentration ergibt sich als Summe der Konzentrationen der einzelnen Nitratkomplexe  $M(\text{NO}_3)_i^{m-i}$  ( $i = 0, 1, \dots, p$ ):

$$c_{M(\text{aq})} = [M_{(\text{aq})}^{m+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-]_i \right) \quad (5)$$

mit  $\beta_i = \frac{[M(\text{NO}_3)_i^{m-i}]}{[M^{m+}][\text{NO}_3^-]^i}$  = Stabilitätskonstante. Die Konzentration an „freiem“, d. h. nicht in irgendwelchen Komplexen gebundenem TBP, also  $[\text{TBP}_{(\text{org})}]$  in Gl. (2), ergibt sich aus der Differenz der TBP-Gesamtkonzentration  $c_{\text{TBP}}$  und den Konzentrationen des komplex gebundenen TBP; außer dem Metallnitrat-TBP-Komplex  $M(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n$  ist der Salpetersäure-TBP-Komplex  $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$  zu beachten, der sich zwischen TBP und extrahierten  $\text{HNO}_3$ -Molekülen bildet und dessen Konzentration gleich der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der organischen Phase,  $c_{\text{HNO}_3(\text{org})}$ , gesetzt werden kann (die mögliche Existenz anderer TBP- $\text{HNO}_3$ -Komplexe der allgemeinen Form  $x\text{HNO}_3 \cdot y\text{TBP}$  wird hierbei vernachlässigt):

$$[\text{TBP}_{(\text{org})}] = c_{\text{TBP}} - n c_{M(\text{org})} - c_{\text{HNO}_3(\text{org})} \quad (6)$$

Durch Kombination der Gl. (1) bis (6) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen  $D$  und  $K$ :

$$D = \frac{K}{F} \frac{[\text{NO}_3^-]_m (c_{\text{TBP}} - n c_{M(\text{org})} - c_{\text{HNO}_3(\text{org})})^n}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-]_i} \quad (7)$$

### 4.2.3. Einfluß der Säurekonzentration

Mit Hilfe der Gl. (7) lassen sich die experimentell gefundenen Abhängigkeiten des Verteilungskoeffizienten von den verschiedenen Parametern verstehen. In Abb. 2 ist die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten verschiedener vier- und sechswertiger Actinide sowie von  $\text{Pu}^{3+}$  bei Extraktion mit 19 Vol.-% TBP/Kerosin von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration angegeben. Mit zunehmender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration steigt  $D$  zuerst

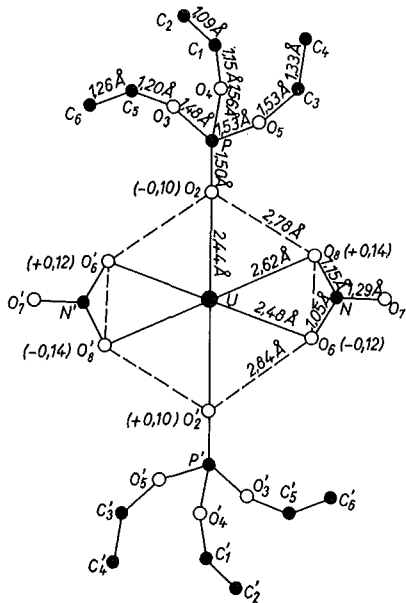
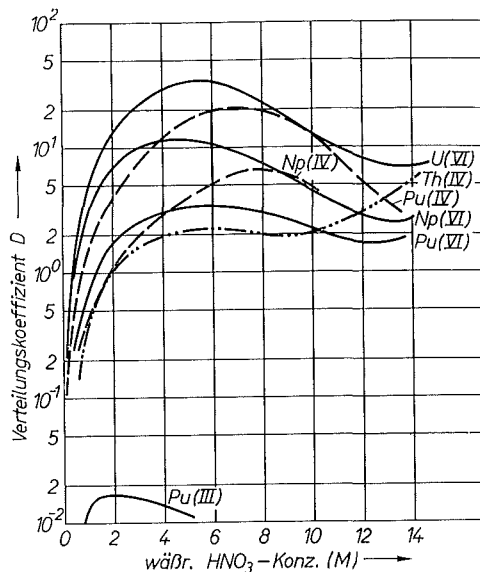


Abb. 1 (links). Struktur der Verbindung  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]\text{O}_2$ . Die beiden Uranyl-Sauerstoffatome liegen mit einem U-O-Bindungsabstand von 1,71 Å über bzw. unter dem Uran und sind nicht eingezeichnet. Die anderen sechs direkt an das U-Atom gebundenen Sauerstoffatome bilden einen leicht gewellten Ring, dessen Abweichungen von der Mittelebene (in Å) in Klammern angegeben sind [29].

Abb. 2 (rechts). Verteilungskoeffizienten von vier- und sechswertigen Actiniden sowie von  $\text{Pu}^{3+}$  (in Spurenkonzentrationen) bei Extraktion mit 19 Vol.-% TBP / Kerosin als Funktion der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration [27, 28].



steil, dann flacher an, durchläuft ein Maximum und fällt nach höheren  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen wieder ab. Wie Gl. (7) lehrt, sollte D für vierwertige Actinide ( $m = 4$ ) mit der vierten, für sechswertige Actinide ( $\text{MO}_2^{2+}$ ,  $m = 2$ ) mit der zweiten Potenz der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration steigen, sofern folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- a) F ist konstant,
- b) der Dissoziationsgrad  $\alpha$  der Salpetersäure ist konstant, so daß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration der Größe  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$  proportional ist,
- c)  $\sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}^i \ll 1$ ,
- d)  $c_{\text{TBP}} - n c_{\text{M}(\text{org})} - c_{\text{HNO}_3(\text{org})}$  ist konstant.

Die Bedingungen c) und d) sind bei kleinen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen und kleinen Metallkonzentrationen (d. h.  $c_{\text{M}(\text{org})} \approx 0$ ) annähernd erfüllt, während a) und b) selbst unter diesen Verhältnissen nur schlecht erfüllt sind, weil sowohl der Aktivitätskoeffizient  $f_{\pm}$  der Salpetersäure als auch ihr Dissoziationsgrad  $\alpha$  stark konzentrationsabhängig sind [30]. Der steile Anstieg von D mit  $[\text{HNO}_3]_{(\text{aq})}$  im linken Teil von Abb. 2 erfolgt daher nicht exakt mit der oben behaupteten vierten bzw. zweiten Potenz von  $[\text{HNO}_3]_{(\text{aq})}$ . Mit weiter steigender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration sind auch c) und d) immer weniger erfüllt; zum einen wird der Nenner  $1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}^i$  zunehmend größer als 1, d. h. die

Bildung von Nitratkomplexen in der wäßrigen Phase wird merklich; zum anderen steigt die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der organischen Phase soweit an, daß die freie TBP-Konzentration  $[\text{TBP}]_{(\text{org})}$  merklich abnimmt. Beide Effekte bewirken, daß der Verteilungskoeffizient mit zunehmender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ein Maximum durchläuft und danach wieder sinkt.

#### 4.2.4. Einfluß der Extraktionsmittelkonzentration

In Abb. 3 ist als Beispiel die Abhängigkeit des  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ -Verteilungskoeffizienten (bei Spurenkonzentrationen) von der TBP-Konzentration bei konstanter (1 M) wäßriger  $\text{HNO}_3$ -Konzentration aufgetragen. Unter diesen Bedingungen sind  $\alpha$  und  $\sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}^i$  konstant,  $c_{\text{M}(\text{org})} \approx 0$ , und  $c_{\text{HNO}_3(\text{org})} \ll c_{\text{TBP}}$ . Da der extrahierte Komplex  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$  zwei TBP-Mole-

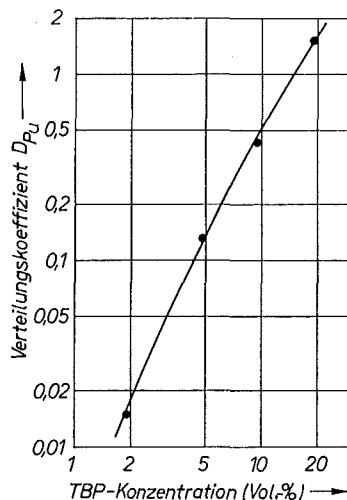


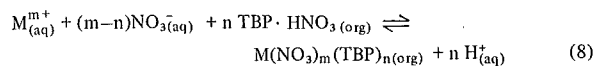
Abb. 3 (links). Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  in Spurenkonzentrationen von der TBP-Konzentration bei konstanter wäßriger  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ( $c_{\text{HNO}_3(\text{aq})} = 1,0 \text{ M}$ ); nach [27].

Abb. 4 (rechts). Abhängigkeit des  $\text{U}^{\text{VI}}$ -Verteilungskoeffizienten von der Uranbeladung der organischen Phase (20 Vol.-% TBP = 0,73 mol/l TBP in n-Dodekan) bei Extraktion aus 3,0 M  $\text{HNO}_3$ . Auf der Abszisse ist  $c_{\text{TBP}} - 2 c_{\text{U}(\text{org})}$  aufgetragen, d. h. praktisch die „freie“ TBP-Konzentration. Nach Werten von Ochsenfeld et al. [31].

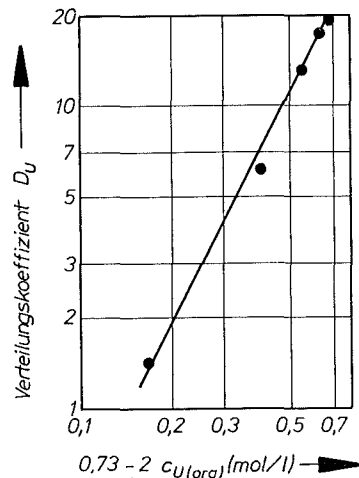
küle enthält,  $n = 2$ , ist ein Ansteigen von D mit dem Quadrat der TBP-Konzentration zu erwarten, falls der in F enthaltene Aktivitätskoeffizient des TBP nicht wesentlich konzentrationsabhängig ist. Wie die doppelt-logarithmische Auftragung in Abb. 3 zeigt, findet man tatsächlich eine *annähernd quadratische Abhängigkeit* (Gerade mit Steigung 2), was als experimentelle Stütze der oben angegebenen Zusammensetzung des extrahierten Komplexes gewertet werden kann.

#### 4.2.5. Einfluß der Metallbeladung der organischen Phase; Dreiphasenbildung

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Metallkonzentration bei konstanter  $\text{HNO}_3$ -Konzentration, da die praktische Verfahrensdurchführung naturgemäß bei möglichst hohen Metallkonzentrationen erfolgt. Unter diesen Bedingungen kann F in Gl. (7) in erster Näherung als konstant gelten.  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$  ändert sich mit zunehmender Zugabe von Metallnitrat zum System, kann aber bei genügend hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen als einigermaßen konstant angesehen werden.  $c_{\text{HNO}_3(\text{org})}$  ist gleichfalls nicht konstant, da bei zunehmender Metallkonzentration („Metallbeladung“) in der organischen Phase eine Verdrängung von  $\text{HNO}_3$  durch Metall entsprechend der summarischen Gleichung



erfolgt, jedoch kann  $c_{\text{HNO}_3(\text{org})}$  in erster (grober) Näherung überhaupt vernachlässigt werden. Als hauptsächliche Variable bleibt somit bei Systemen mit genügend hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen die organische Metallbeladung  $c_{\text{M}(\text{org})}$ , und D sollte in erster Näherung mit  $(c_{\text{TBP}} - n c_{\text{M}(\text{org})})^n$  oder mit anderen Worten mit der n-ten Potenz der – mit zunehmender Metallbeladung abnehmenden – „freien“ TBP-Konzentration variieren. Wie Abb. 4 am Beispiel der Extraktion von Uran durch 20 Vol.-% TBP zeigt, ist dies für das angegebene System in guter Näherung erfüllt (Gerade mit Steigung  $\approx 2$  in doppelt-logarithmischer Auftragung). Bei Systemen mit sehr kleiner  $\text{HNO}_3$ -Konzentration wird dagegen außer der Größe  $(c_{\text{TBP}} - n c_{\text{M}(\text{org})})$  auch die wäßrige Nitrationkonzentration zu einem dominierenden Parameter, weil sich in diesem Falle  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}$  durch das Einbringen von  $\text{M}(\text{NO}_3)_m$  drastisch erhöht. Dies hat zur Folge, daß der Verteilungs-



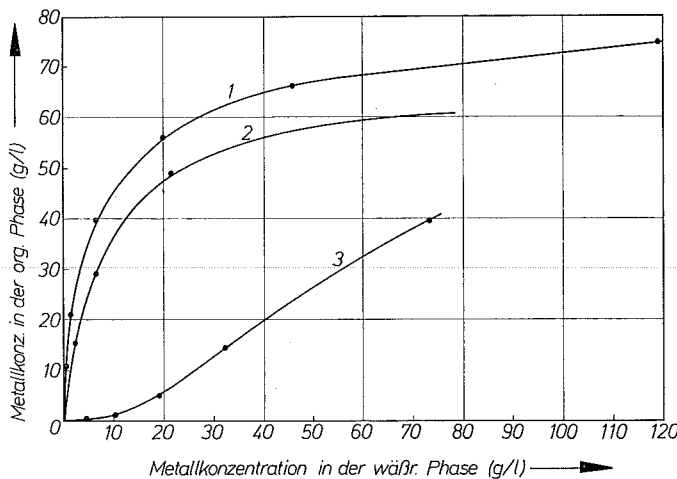


Abb. 5. Gleichgewichtskurven für die Systeme  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / 3 \text{ M HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{n-Dodekan}$  (Kurve 1),  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 / 3 \text{ M HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{n-Dodekan}$  (Kurve 2) und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / 0,02 \text{ M HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{n-Dodekan}$  (Kurve 3) [31].

koeffizient anfänglich mit zunehmender Metallkonzentration sogar ansteigen kann („Selbstaussalzungseffekt“), ehe der Beladungseffekt eine Umkehrung dieses Trends bewirkt. Man erkennt dies aus Abb. 5, die anschließend erläutert wird.

Gewöhnlich wird der Einfluß der Metallbeladung in einer für die praktische Anwendung vorteilhafteren Weise dargestellt, indem die Metallkonzentration in der organischen Phase gegen die Metallkonzentration in der wäßrigen Phase aufgetragen wird. In Abb. 5 ist die der Abb. 4 entsprechende „Gleichgewichtskurve“ des Systems  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / 3 \text{ M HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{n-Dodekan}$  zusammen mit der entsprechenden Kurve des  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  sowie einer Kurve des Systems  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / 0,02 \text{ M HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP}$  aufgetragen [31]. Die letztgenannte Kurve demonstriert den soeben diskutierten „Selbstaussalzungseffekt“; er äußert sich darin, daß die organische Urankonzentration zunächst schneller ansteigt als die wäßrige (nach oben gekrümmter Kurventeil). Mit steigender wäßriger Metallkonzentration strebt die organische Metallbeladung bei allen drei Kurven einem Grenzwert zu, der theoretisch dem völligen Verbrauch des TBP für die Bildung des TBP-Komplexes  $\text{M}(\text{NO}_3)_m(\text{TBP})_n$  entspricht, d. h. im Falle von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  ( $n = 2$ ) der halben TBP-Gesamtkonzentration.

Im Falle des sechswertigen Urans kann diese „maximale Beladung“ der organischen TBP-Lösung durch Anwendung hoher wäßriger Uran-Konzentrationen oder auch durch „Aussalzmittel“ (z. B.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) tat-

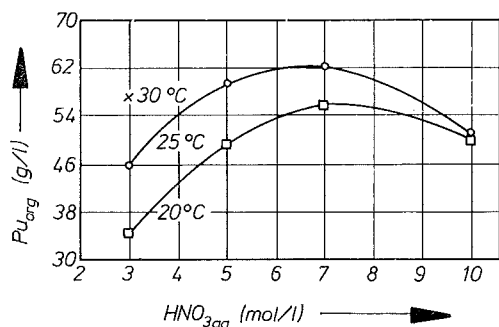
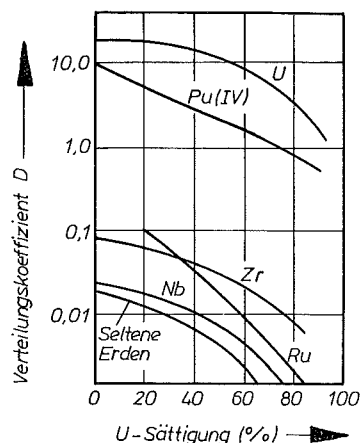


Abb. 6. Dreiphasengrenzen für das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 / \text{HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{Kerosin}$  in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration und der Temperatur, nach [32]. Unterhalb der eingetragenen Kurven liegen zwei Phasen (eine wäßrige, eine organische), oberhalb drei Phasen (eine wäßrige, zwei organische) vor.

sächlich annähernd erreicht werden. Im Falle des vierwertigen Plutoniums dagegen ist dies nicht möglich, weil bei Überschreitung einer bestimmten organischen Pu-Konzentration eine Aufspaltung in zwei organische Phasen erfolgt, eine schwerere, welche hauptsächlich  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und TBP, aber nur wenig Dodekan enthält, und eine leichtere, welche hauptsächlich Dodekan, aber nur wenig  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und TBP enthält. Das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2 / \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP} / \text{TBP} / \text{Dodekan}$  verhält sich also ähnlich wie ein Zweistoffgemisch mit beiderseitiger Randlöslichkeit und Mischungslücke. Für die praktische Anwendung von Extraktionsverfahren ist diese Dreiphasenbildung (zwei organische, eine wäßrige Phase) äußerst nachteilig, weil die in der Praxis verwendeten Extraktionsapparate immer nur zur Trennung von zwei flüssigen Phasen eingerichtet sind. Ein Extraktionsfließschema muß daher stets so ausgelegt werden, daß unterhalb der „Dreiphasengrenze“ gefahren wird. Die Dreiphasengrenze hängt von zahlreichen Parametern ab, wie chemische Natur des Lösungsmittels, TBP- und  $\text{HNO}_3$ -Konzentration und Temperatur, und kommt auch bei anderen Extraktionssystemen häufig vor. Vierwertige Actinide neigen allgemein stärker zur Dreiphasenbildung als sechswertige, aliphatische Verdünnungsmittel (wie n-Dodekan) stärker als aromatische (wie z. B. Diäthylbenzol). In Abb. 6 sind die Dreiphasengrenzen für das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 / \text{HNO}_3 / 20 \text{ Vol.-% TBP} / \text{Kerosin}$  angegeben [32], weitere Daten vgl. in [33].

Der oben diskutierte Effekt, daß der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Metallbeladung der organischen Phase sinkt, gilt nicht nur für das „beladende“ Metall selbst, sondern auch für etwa anwesende andere extrahierbare Ionen. Dies hat für den Reinigungseffekt bei extraktiven Reinigungsverfahren große Bedeutung, weil schlechter extrahierbare Verunreinigungen durch das zu reinigende, besser extrahierbare Metall mit zunehmender Beladung immer wirksamer aus der organischen Phase verdrängt werden. Sollen jedoch zwei Wertmetalle gemeinsam extrahiert werden, wie dies bei der Kernbrennstoffaufarbeitung der Fall ist ( $\text{U} + \text{Pu}$ ), so beeinflussen sich die beiden naturgemäß in ihrer Extrahierbarkeit gegenseitig. Liegt, wie es bei der Aufarbeitung von Uranbrennstoffen der Fall ist, nur das eine Wertmetall ( $\text{U}$ ) in hoher Konzentration vor, das zweite ( $\text{Pu}$ ) aber in sehr viel geringerer, so wird die Verdrängungswirkung praktisch nur durch das dominierende Metall ausgeübt. Diese Verhältnisse sind in Abb. 7

Abb. 7 (rechts). Einfluß der TBP-Sättigung mit Uran auf die Verteilungskoeffizienten von Uran selbst sowie von Spurenkonzentrationen  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{Zr}(\text{IV})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$ , Seltenern Erden und Ruthen (Gemisch verschiedener Ru-Spezies). Organische Phase = 30 Vol.-% TBP, wäßrige  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von 2 mol/l bei 0 % TBP-Sättigung auf 3 mol/l bei 90 % TBP-Sättigung steigend; nach [34].



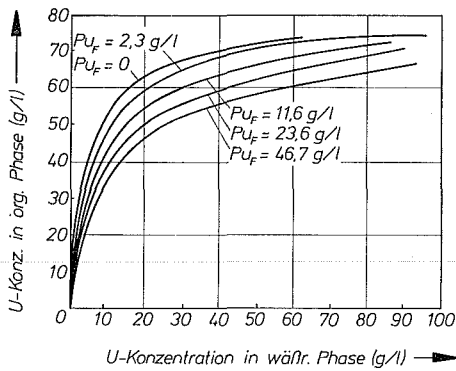


Abb. 8. Gleichgewichtskurven des Urans in Abhängigkeit von der Plutoniumkonzentration bei 25 °C.  $Pu_F$  ist die wässrige Plutoniumkonzentration vor der Extraktion, die wässrige Phase ist 3,25 M an  $HNO_3$ , die organische Phase ist 20 Vol.-% TBP in Dodekan; nach [35].

dargestellt, welche die Verdrängungswirkung des Urans sowohl gegenüber Plutonium als auch gegenüber verschiedenen Spaltprodukten wiedergibt. Liegen beide Wertmetalle in vergleichbaren Konzentrationen vor, wie es bei der Aufarbeitung von  $UO_2$ - $PuO_2$ -Brennstoffen aus Schnellen Brutreaktoren der Fall ist, so ist die Verdrängungswirkung gegenseitig, vgl. Abb. 8 und 9; im konkreten Fall bleibt das Uran das dominierende Metall, weil es einerseits besser extrahiert wird als das Plutonium und weil es andererseits auch in höherer Konzentration vorliegt. Die rechnerische Erfassung der Verhältnisse – auf der Grundlage der Gl. (7) – wird wegen der Vielzahl der zu berücksichtigenden Parameter schwierig und gelingt in der Praxis nur unter Zuhilfenahme halbempirischer [35, 36] oder empirischer [37] Funktionen.

#### 4.2.6. Einfluß der Temperatur

Der Temperatureinfluß auf die Lage von Extraktionsgleichgewichten ist im allgemeinen gering. Gewöhnlich nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur langsam ab. Diese allgemeine Regel trifft auch für die Extraktion von U [33, 34, 38] bzw. Pu [33, 38] durch TBP zu, vgl. Abb. 10.

#### 4.2.7. Kinetik der Extraktion

Die Gleichgewichtseinstellung bei der Extraktion von Uran und Plutonium durch TBP erfolgt von bei-

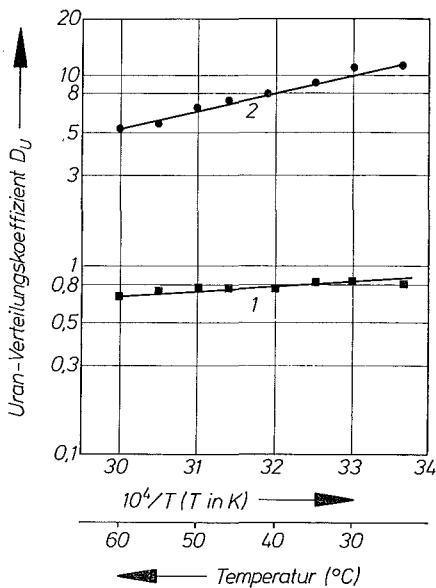


Abb. 10 (links). Einfluß der Temperatur auf den Uran-Verteilungskoeffizienten bei verschiedener Uranbeladung der organischen 15 Vol.-% TBP-n-Dodekan-Lösung [95]. Wässrige Phase vor Extraktion: 3 M  $HNO_3$ , 94 g U/l (Kurve 1) bzw. 12 g U/l (Kurve 2); Volumenverhältnis organisch:wässrig = 1 : 1.

Abb. 11 (rechts). Anfangs-Übergangsgeschwindigkeiten von Pu(IV) und U(VI) im System 3 M  $HNO_3$  / 20 Vol.-% TBP / n-Dodekan [40].

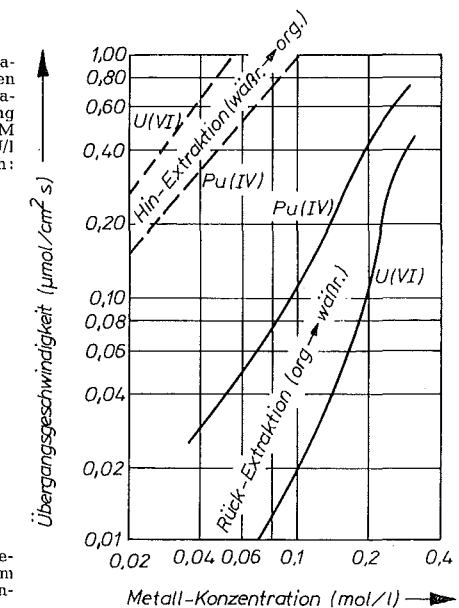
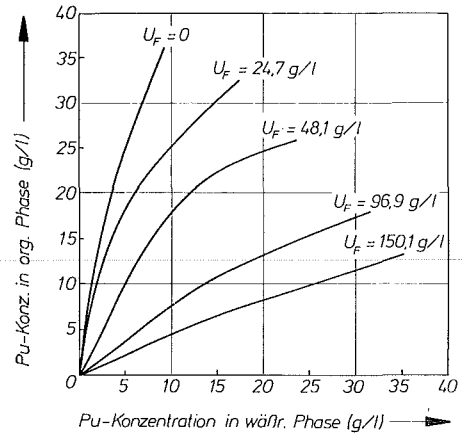


Abb. 9 (rechts). Gleichgewichtskurven des Plutoniums in Abhängigkeit von der Urankonzentration bei 25 °C.  $U_F$  = wässrige Urankonzentration vor der Extraktion, sonst wie in Abb. 8; nach [35].



den Seiten her verhältnismäßig schnell, was auf eine relativ hohe Übergangsgeschwindigkeit der Metallionen von der wässrigen in die organische Phase oder umgekehrt schließen läßt. Dies wurde durch eine detaillierte Untersuchung der Extraktionskinetik bestätigt [39, 40]; als Beispiel sind in Abb. 11 die Anfangs-Übergangsgeschwindigkeiten von  $Pu^{IV}$  bzw.  $U^{VI}$  im System 3 M  $HNO_3$  / 20 % TBP / n-Dodekan wiedergegeben, wobei sich zeigt, daß das Uran schneller extrahiert und langsamer rückextrahiert wird als das Plutonium, was eine kinetische Erklärung für den oben diskutierten „Verdrängungseffekt“ des Urans liefert [96]. Die kinetischen Daten lassen bezüglich des Extraktionsmechanismus die Deutung zu, daß an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase ein „Grenzflächenkomplex“ aus Metallionen, Nitrationen und TBP-Molekülen gebildet wird, dessen Konzentration in der Phasengrenzfläche durch eine Art Langmuirsche Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann, und dessen „Desorption“ in die organische oder wässrige Phase hinein der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [39, 40].

#### 4.2.8. Grundlagen der Fließschemaberechnung

In diesem Abschnitt soll das grundsätzliche Vorgehen bei der Aufstellung eines Gegenstrom-Extraktionsfließschemas mit Hilfe des Stufenmodells an



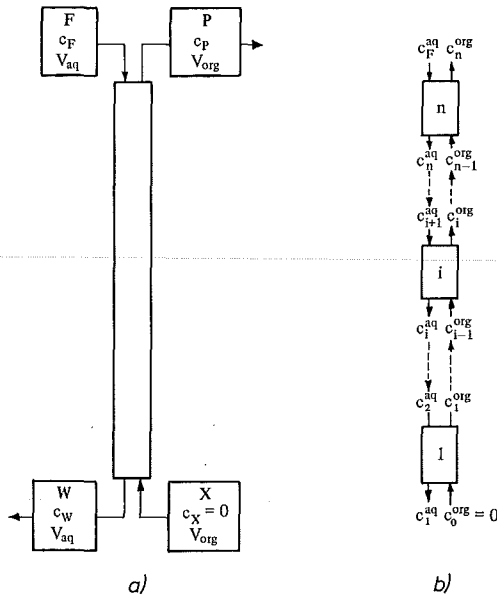


Abb. 12. a) Schematische Darstellung eines einfachen Gegenstrom-Extraktionsprozesses; Näheres s. Text.  
b) Aufteilung der Extraktionskolonne von Abb. 12a in n theoretische Stufen.

einem einfachen Beispiel erläutert werden. Eine Darstellung der Gesamtsystemproblematik ist im Rahmen dieses Beitrags nicht möglich; der interessierte Leser sei auf die Spezialliteratur (z. B. [41–43]) verwiesen.

Betrachten wir ein einfaches Gegenstrom-Extraktionssystem, wie es in Abb. 12a dargestellt ist. In den Extraktionsapparat, hier als Kolonne gezeichnet, fließt von der einen Seite (von oben) die wässrige *Speisung* (englisch feed, F), welche das zu extrahierende Metall in der Konzentration  $c_F$  enthält, mit einer Flußgeschwindigkeit  $V_{aq}$  (ausgedrückt in Volumeneinheiten pro Zeiteinheit) hinein. Ihr entgegen strömt von der anderen Seite (von unten) das mit der wässrigen Phase nicht mischbare, spezifisch leichtere *Extraktionsmittel* (X) mit der Flußgeschwindigkeit  $V_{org}$  und der Anfangs-Metallkonzentration  $c_X = 0$ . Das Extraktionsmittel belädt sich mit Metall und verläßt die Kolonne am Kopfende als *Produktlösung* P mit der Metallkonzentration  $c_P$ . Der abgereicherte wässrige Strom verläßt das Fußende der Kolonne als *Raffinat- oder Abfallstrom* (englisch waste, W) mit der Metallkonzentration  $c_W$ . Vereinfachend ist in Abb. 12 angenommen, daß sich die spezifischen Volumina von wässriger und organischer Phase und damit die Flußgeschwindigkeiten während des Extraktionsvorgangs nicht ändern.

Unter einer *theoretischen Stufe* versteht man, analog wie bei anderen Gegenstromprozessen (Destillation, Absorption usw.), einen Abschnitt des Extraktionsapparates, in dem gerade eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Die Kolonne in Abb. 12a möge, wie in Abb. 12b schematisch dargestellt, n solche theoretische Stufen enthalten; um eine einheitliche Bezeichnungsweise zu erhalten, sind die in Abb. 12a benützten Indices W, X usw. (außer F) durch Angabe der entsprechenden Stufennummern ersetzt. Für die i-te und damit für jede Stufe gelten folgende Beziehungen:

**Massenbilanz:**

$$V_{aq} c_{i+1}^{aq} + V_{org} c_{i-1}^{org} = V_{aq} c_i^{aq} + V_{org} c_i^{org} \quad (9)$$

**Gleichgewichtsbedingung:**

$$\frac{c_i^{org}}{c_i^{aq}} = D_i \quad (10)$$

wobei die Verteilungskoeffizienten  $D_i$  wegen ihrer Abhängigkeit von zahlreichen Parametern im allgemeinen von Stufe zu Stufe verschieden sind; dies gilt insbesondere bezüglich der Abhängigkeit von  $D$  von der organischen Metallbeladung (Abschnitt 4.2.5), die sich von Stufe 1 bis Stufe n gewöhnlich drastisch ändert.

Wir wollen nun folgende Annahmen machen:

- Die Feedkonzentration  $c_F^{aq}$ , die zulässige Verlustkonzentration  $c_W^{aq}$  sowie die Flüsse  $V_{aq}$  und  $V_{org}$  sind vorgegeben.
- Die  $D_i$  sind bekannt, bzw. können aus entsprechenden Gleichgewichtskurven vom Typ der Abb. 5 oder in komplizierteren Fällen vom Typ der Abb. 8 bzw. 9 entnommen werden, bzw. können aus halbempirischen oder empirischen Beziehungen errechnet werden.

Aus (a) folgt zunächst unter Berücksichtigung von  $c_n^{org} = 0$

für die organische Produktkonzentration

$$c_n^{org} = \frac{V_{aq}}{V_{org}} (c_F^{aq} - c_W^{aq}).$$

Nunmehr lassen sich mittels Gl. (9) und (10) für Systeme mit verschiedener Stufenzahl n, bei der n-ten Stufe beginnend, die Gleichgewichtskonzentrationen bis herab zur 1. Stufe berechnen. Auf diese Weise erhält man insbesondere für jedes n ein  $c_1^{aq}$ , das aber im allgemeinen mit dem Vorgabewert  $c_W^{aq}$  nicht übereinstimmt. Sucht man nun dasjenige System mit kleinster Stufenzahl n, für das soeben noch  $c_1^{aq} \leq c_W^{aq}$  gilt, so hat man auf diese Weise die zur Erreichung des Vorgabewertes  $c_W^{aq}$  erforderliche Mindestzahl theoretischer Stufen ermittelt. Umgekehrt kann man bei vorgegebener Stufenzahl n, aber nicht festgelegtem  $V_{org}$ , durch ähnliches Probieren mit verschiedenen  $V_{org}$ -Werten den Mindestwert des organischen Flusses ermitteln, der zur Erzielung des Vorgabewertes  $c_W^{aq}$  erforderlich ist.

Man erkennt bereits aus diesem sehr einfachen Beispiel, daß die rechnerische Ermittlung optimaler Stufenzahlen oder Flußverhältnisse umständlich und zeitraubend ist, sofern man sich nicht eines Computers bedient. In der Praxis zieht man deshalb eine graphische

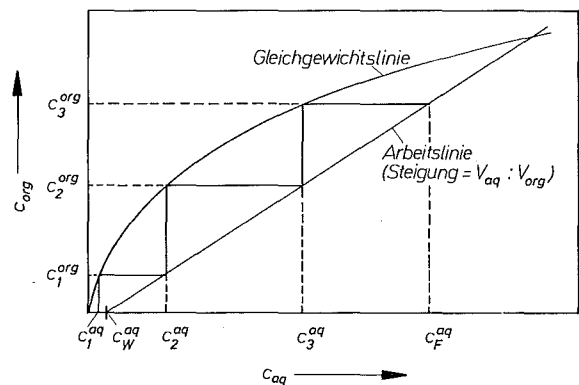


Abb. 13. McCabe-Thiele-Diagramm für ein einfaches, der Abb. 12 entsprechendes Extraktionssystem. Erläuterungen im Text.



Lösungsmethode vor, die zudem den Vorteil einer un-mittelbaren Anschaulichkeit besitzt, das sog. *McCabe-Thiele-Diagramm*. In Abb. 13 ist ein solches Diagramm für ein einfaches, der Abb. 12 entsprechendes Extraktionssystem angegeben. Im Prinzip handelt es sich um ein Gleichgewichtsdiagramm von der Art der Abb. 5, in das außer der *Gleichgewichtskurve* für das betreffende Metall auch die sog. *Arbeitslinie* eingezeichnet ist. Die Arbeitslinie ist eine Gerade, deren Steigung dem *Flußverhältnis*  $V_{aq}/V_{org}$  entspricht und die die Abszisse bei der vorgegebenen zulässigen Verlustkonzentration  $c_{W^{aq}}$  schneidet. Zwischen Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie werden Stufen in der in Abb. 13 gezeigten Weise gelegt; in unserem Beispiel sind 3 Stufen erforderlich, um den Vorgabewert  $c_{W^{aq}}$  zu erreichen bzw. zu unterbieten. Durch Änderung des Flußverhältnisses  $V_{aq}/V_{org}$  ändert sich automatisch die Stufenzahl; auf diese Weise gelingt es relativ rasch, ein für das anstehende Problem optimales Verhältnis von Flußverhältnis (im Sinne einer Minimierung des Extraktionsmittelflusses) und theoretischer Stufenzahl (im Sinne einer vernünftigen Begrenzung der Apparategröße) zu finden. Das Diagramm zeigt im übrigen sofort, daß  $V_{aq} : V_{org}$  so gewählt sein muß, daß der Schnittpunkt der Arbeitslinie mit der Gleichgewichtslinie oberhalb von  $c_{F^{aq}}$  zu liegen kommt.

## 5. Die technische Durchführung des Purex-Verfahrens

### 5.1. Transport und Lagerung der Brennelemente

Nach der Entnahme der abgebrannten Brennelemente aus dem Reaktor werden diese in einem am Reaktor selbst befindlichen „*Abklingbecken*“ für einige Monate zwischengelagert. Dabei zerfallen die kurzlebigen radioaktiven Spaltprodukte praktisch vollständig, so daß die zunächst extrem hohe spezifische Aktivität des Kernbrennstoffs und entsprechend seine Zerfallswärmeleistung relativ stark abklingen. Anschließend werden die Brennelemente in stark abgeschirmten, mit Kühleinrichtungen versehenen Behältern zur Wiederaufarbeitungsanlage transportiert, entladen und in einem Lagerbecken unter Wasser weiter gelagert. Die *gesamte Abklingzeit* („*Kühlzeit*“) bis zum Beginn der Aufarbeitung wird für LWR-Brennelemente z. Zt. auf etwa 1 Jahr veranschlagt [44].

### 5.2. Zerlegung der Brennelemente und Auflösung des Brennstoffs; Abgasreinigung

Die eigentliche Aufarbeitung der Brennelemente beginnt mit einer *mechanischen Zerkleinerung*, um den Brennstoff dem Angriff der Lösesäure zugänglich zu machen. Chemische Verfahren zur Entfernung der Brennstabhüllen, wie sie in der Eurochem-Anlage in Mol, Belgien, verwendet wurden [45], haben sich wegen zu hoher Abfallmengen und Brennstoffverluste als weniger günstig erwiesen. Bei der mechanischen Zerlegung („*mechanisches Head-End*“) wird das gesamte Brennelement mit einer Bündelschere in etwa 5 cm lange Brennstababschnitte zerschnitten, welche direkt in die *Salpetersäure* des Auflösers fallen [44]. Anschließend wird die Säure zum Sieden erhitzt und der Brennstoff aus den Hüllrohrabschnitten selektiv herausgelöst („*chemisches Head-End*“). Das gesamte Verfahren, das zuerst in den USA entwickelt wurde, wird als „*Chop-and-Leach*“ Prozeß bezeichnet.

Die chemischen Vorgänge bei der Brennstoffauflösung wurden in Abschnitt 4.1 besprochen. Bei der verfahrenstechnischen Durchführung ist besondere Rücksicht auf die *Abgasreinigung* zu nehmen, weil während der Zerkleinerung und Auflösung des Brennstoffs die gasförmigen bzw. flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  und  $^{129}\text{J}$  freigesetzt werden; diese müssen zusammen mit chemischen Schadstoffen aus dem die Anlage verlassenden Abgas so weit entfernt werden, daß die jeweils zulässigen Abgaberaten nicht überschritten werden.

Bei den z. Zt. existierenden Anlagen wird im allgemeinen das *Jod* durch wäßrige Waschverfahren aus dem Abgasstrom entfernt, während *Krypton* und *Tritium* ohne Überschreitung der zulässigen Emissionswerte an die Umgebung abgegeben werden können. Für künftige Großanlagen wird jedoch allgemein eine verbesserte Abtrennung des Jods sowie eine weitgehende Rückhaltung von Krypton und Tritium für erforderlich gehalten, um einerseits lokale Überschreitungen der zulässigen Dosiswerte und andererseits langfristige Akkumulierungsrisiken zu vermeiden [46–48], obwohl die Notwendigkeit dieser Maßnahme bezüglich  $^{129}\text{J}$  nicht unbestritten ist [49]. Unter Berücksichtigung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der genannten Elemente erscheint die folgende grundsätzliche Verfahrensweise am günstigsten [50]:

- Jod muß praktisch quantitativ aus der Auflöserlösung ausgetrieben werden, um seine Ausbreitung über andere Anlagenteile und damit die Notwendigkeit aufwendiger Jod-Rückhaltevorrichtungen in diesen Anlagenteilen zu vermeiden.
  - Das durch ternäre Spaltung im Brennstoff gebildete Tritium löst sich im Falle von LWR-Brennelementen mit Zircaloy-Hüllen zu einem erheblichen Teil – nach amerikanischen Angaben 30–60 % [51] – im Zircaloy. Das im Brennstoff verbliebene Tritium – und möglicherweise ein Teil des im Zircaloy gelösten  $^3\text{H}$  – werden bei der Brennstoffauflösung größtenteils als Tritiumwasser, HTO, freigesetzt und mit dem Wasser der Auflöserlösung vermischt; weniger als 1 % des Tritiums werden als gasförmiger Tritiumwasserstoff ( $\text{HT}$  oder  $\text{T}_2$ ) freigesetzt [52]. Um die Menge an tritiumkontaminiertem Wasser auf ein Minimum zu begrenzen, muß dieses so früh wie möglich, das heißt in der Praxis im ersten Extraktionszyklus, abgefangen und so weit wie möglich im hochaktiven Teil der Anlage rezykliert werden.
  - Krypton wird beim Zerschneiden und Auflösen des Brennstoffs quantitativ in das Abgas freigesetzt. Um optimale Bedingungen für die Abtrennung von  $^{129}\text{J}$ ,  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$  aus dem Abgas einhalten zu können, ist eine sorgfältige Kontrolle der Abgasmenge und -zusammensetzung nötig.
- Im einzelnen werden in Karlsruhe – teilweise in Zusammenarbeit mit französischen Stellen – die folgenden Verfahrensschritte entwickelt [50]:
- Jod wird durch Abdestillieren eines Teils der Lösesäure während und nach der Auflösung praktisch quantitativ in den Abgasstrom getrieben [53].
  - Tritiumhaltiges Wasser wird im ersten Extraktionszyklus durch eine „*Frischwasser-Wäsche*“ zurückge-

waschen (vgl. Abschnitt 5.3.3.1); die durch Eindampfen des hochaktiven Flüssigabfalls (HAW) zurückgewonnene tritiumhaltige Säure wird soweit wie möglich im Head-End und ersten Extraktionszyklus rezykliert [54].

- Das Head-End-Abgas wird nacheinander folgenden Reinigungsschritten unterworfen:

  - a) Auswaschen von Stickoxiden durch verdünnte Salpetersäure unter Einblasen von Luft (Rekombination zu  $\text{HNO}_3$ ),
  - b) Abscheidung von Aerosolen an einem hochwirksamen Schwebstoff-Filter mit vorgeschaltetem Naßabscheider [55],
  - c) Abscheidung des Jods an einem silberimprägnierten anorganischen Trägermaterial [55],
  - d) Abscheidung des Kryptons durch Tieftemperaturrektifikation [56].

### 5.3. Der Extraktionsprozess

#### 5.3.1. Prinzip-Fließschema

Das Prinzip-Fließschema eines Purex-Extraktionszyklus ist in Abb. 14 dargestellt. Die im *Auflöser* erzeugte Brennstofflösung enthält das Uran (als  $\text{U}^{\text{VI}}$ ), das Plutonium (als  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  und teilweise  $\text{Pu}^{\text{VI}}$ ) sowie die nichtflüchtigen Spaltprodukte. Die Lösung wird auf etwa 1 mol/l U und 1,5–3 mol/l  $\text{HNO}_3$  eingestellt und als *Speiselösung* in die Mitte der *Extraktionskolonne* eingespeist. (Da in Abb. 14 Kolonnen angedeutet sind, soll die Erläuterung an diesem Extraktortyp gegeben werden.) Von unten strömt der *Speiselösung* das spezifisch leichtere *Extraktions- oder Lösungsmittel* entgegen, 20–30 Vol.-% TBP in Kerosin oder einem anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoff. Entsprechend der Lage der Verteilungskoeffizienten von U, Pu und Spaltprodukten (vgl. insbes. Abb. 2, 5 und 7)

und der angewandten Flußverhältnisse (Speiselösung : Extraktionsmittel = 1 : 3 bis 1 : 5) werden Uran und Plutonium in die organische Phase extrahiert, während die Spaltprodukte in der wäßrigen Phase bleiben, welche die Kolonne unten als *hochradioaktive Abfall-Lösung* oder „Waste“ (HAW) verläßt. Die U und Pu enthaltende organische Phase steigt nach oben in den Waschteil der Extraktionskolonne, wo restliche Spaltprodukte durch eine *Waschlösung* ( $\text{HNO}_3$ ) ausgewaschen werden, verläßt die erste Kolonne und wird in die Mitte der *Trenn- oder Verteilungskolonne* eingespeist, in der die Trennung des U vom Pu erfolgt. Hierzu wird der organischen U+Pu-Lösung von oben eine wäßrige *Reduktionsmittellösung* (Eisen(II)-sulfamat +  $\text{HNO}_3$  oder in neueren Anlagen Uran(IV)-nitrat + Hydrazin-nitrat +  $\text{HNO}_3$ ) entgegengeschickt, welche die extrahierbaren Pu-Spezies  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  und  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  zum nicht extrahierbaren  $\text{Pu}^{\text{III}}$  (vgl. Abb. 2) reduziert; dieses geht in die wäßrige Phase über, während Uran in der organischen Phase bleibt, unterstützt durch eine ausreichende  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration in der Reduktionsmittellösung. Restliches Uran wird aus der wäßrigen Phase durch eine ihr von unten entgegenströmende *organische Waschlösung*, welche die gleiche Zusammensetzung wie das Extraktionsmittel hat, wieder extrahiert. Die *wäßrige Plutonium-Produktlösung* verläßt die Trennkolonne am unteren Ende. Die *organische Uran-Produktlösung* wird aus der Trennkolonne oben abgezogen und in die *Rückextraktionskolonne* eingespeist, wo das Uran durch stark verdünnte Salpetersäure rückextrahiert wird; zur Erhöhung des Rückextraktionseffekts wird diese Kolonne bei etwa 60 °C gefahren (vgl. Abschnitt 4.2.6), während die anderen Kolonnen bei Umgebungstemperatur arbeiten. Das vom Uran befreite *verbrauchte Lösungsmittel* wird einer *Lösungsmittelwäsche* zugeführt, durch eine

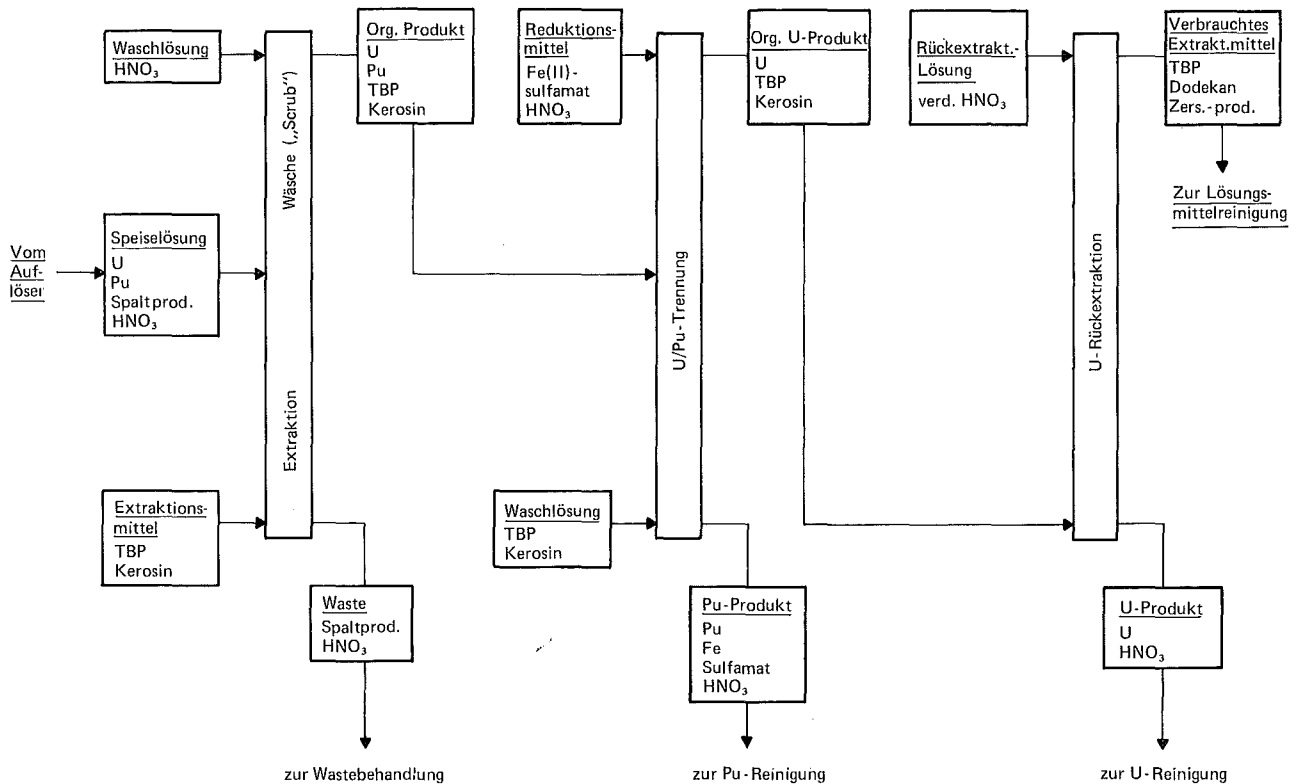


Abb. 14. Prinzipfließschema eines Purex-Extraktionszyklus, dargestellt mit stehenden Extraktionsapparaten (Extraktionskolonnen). Erläuterungen im Text.

Tabelle 1. Übersicht über in Betrieb oder im Bau befindliche Anlagen zur Aufarbeitung von Natururan- oder schwach angereicherten Brennstoffen [4, 10, 60 (ergänzt)]. Die Midwest Fuel Recovery Plant (Morris, Ill., USA) ist nicht aufgenommen, da über einen eventuellen Umbau und ein eventuelles Inbetriebnahmedatum zur Zeit nichts Konkretes bekannt ist (vgl. Abschnitt 2.2). Im Blockschema bedeutet jeder Block einen Reinigungszyklus (z. B. Extraktionszyklus). Unter dem Zyklus, in welchem die U-Pu-Trennung erfolgt, ist das verwendete Reduktionsmittel angegeben.

TBP TA	Tributylphosphat tertiäres Amin	AA SG	Anionenaustausch Silicagel	Cx F	Komplexbildner Fällung	ZV Elektr. = Elektro-Redoxverfahren	Zwischenverdampfer	Bemerkungen
Standort	Betriebsbeginn	Kapazität (t U/d)	Extraktortyp	TBP-Konz. (Vol.-%)	Blockschema			
Savannah River, S. C., USA	1954	?	Mischabsetzer, Zentrifugalextraktor	30				1966 Ersatz einer Mischabsetzerbatterie im 1. Zyklus durch Zentrifugalextraktorbatterie. Np-Gewinnung aus HAW
Hanford, Wash., USA	1956	?	Pulskolonnen	30				Ursprünglich 3 TBP-Extraktionszyklen (vorgeschalteter Purex-Codekontaminationszyklus), seit etwa 1958 Zwei-Zyklus-Prozeß. Np-Gewinnung aus Raffinat des 2. U-Zyklus
Marcoule, Frankreich	1960	1-2	Mischabsetzer, Pulskolonnen	30 (40 bis 1961)				Bis 1963 U(SO4)2 + HSO3NH2, seit 1963 U(NO3)4 + N2H4. Seit 1967 Pu-Endreinigung mittels Rezyklierungsfließschema in Pulskolonnen (20 % TBP), Np-Gewinnung aus Raffinat des 2. Pu-Zyklus
Windscale II, Großbritannien	1964	7	Mischabsetzer	20				Für LWR-Brennstoffe Vorschaltung eines Butex-Codekontaminationszyklus (Teil der stillgelegten Windscale I-Anlage) und anschließende Zwischenverdampfung; sonst keine Zwischenverdampfung
Trombay, Indien	1965	0,25	Pulskolonnen	30				Keine Angaben über Zwischenverdampfung
West Valley, N. Y., USA (NFS-Anlage)	1966	1	Pulskolonnen	30				Zur Zeit wegen Kapazitätsausweitung und Umbauten stillgelegt
Cap de la Hague, Frankreich	1966	3	Mischabsetzer, Zentrifugalextraktor	30				Pu-Endreinigung bis 1974 durch tert. Amin, seit 1974 durch TBP [78]. Seit einigen Jahren mehrstufiger Zentrifugalextraktor im 1. Zyklus [65]
Mol, Belgien (Eurochemic)	1966	0,3	Pulskolonnen	30				Seit 1969 U(NO3)4 statt FeII Anlage seit 30. 6. 74 stillgelegt
Karlsruhe, BRD (WAK)	1970	0,175	Mischabsetzer	30				
UdSSR (Standort nicht genannt)	?	?	Mischabsetzer	25				Kombinierte Pu/Np-Abtrennung mittels 25 Vol.-% TA. Keine Angabe über Zwischenverdampfung
Tokai-Mura, Japan	vorgesehen 1977	1	Mischabsetzer	30				Keine Zwischenverdampfung
Barnwell, S. C., USA (AGNS-Anlage)	vorgesehen 1977	5	Pulskolonnen, Zentrifugalextraktor	30				Mehrstufiger Zentrifugalextraktor als HA-Extraktor vorgesehen. Elektrolytische U/Pu-Trennung vorgesehen

alkalische Waschlösung von sauren Zersetzungsprodukten (insbes. Dibutylphosphorsäure) befreit und in den Prozeß zurückgeführt.

Ein solcher Extraktionszyklus liefert für das U- bzw. Pu-Produkt einen Gesamt-DF bezüglich Spaltprodukten von einigen  $10^3$ ; um DF-Werte der im Abschnitt 2 genannten Größe ( $\sim 10^7$ ) zu erzielen, müssen beide Produktlösungen je zwei weiteren *Reinigungszyklen* unterworfen werden, bei denen jedoch die U/Pu-Trennung

entfällt (bei niedriger abgebrannten Brennstoffen genügt u. U. je ein weiterer Reinigungszyklus).

Von dem hier beschriebenen Verfahrensprinzip gibt es zahlreiche *Varianten*. Insbesondere kann die U/Pu-Trennung in den zweiten Reinigungszyklus verlegt werden, so daß der erste (hochaktive) Zyklus nur aus einer gemeinsamen Extraktion / Rückextraktion des Urans und Plutoniums besteht („*Kodekontaminationszyklus*“), während der zweite Zyklus dem in Abb. 14

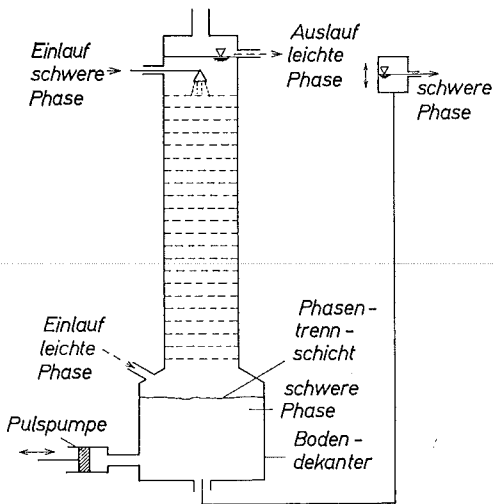


Abb. 15. Prinzipskizze einer gepulsten Siebbodenkolonne [57].

gezeigten Schema entspricht. Die Verfahrensweise in den einzelnen Anlagen ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 5.3.2. Extraktionsapparate

In der Wiederaufarbeitung werden drei Typen von *Gegenstrom-Extraktionsapparaten* eingesetzt: Kolonnen, Mischabsetzer und Zentrifugalextraktoren. Die Kolonne, mit senkrechter Strömungsrichtung der in Kontakt zu bringenden Flüssigkeiten, wird heute ausschließlich in der Form der *gepulsten Siebbodenkolonne* verwendet, vgl. die Prinzipskizze Abb. 15. Anfänglich wurden auch Füllkörperkolonnen verwendet (Windscale I-Anlage), die aber sehr große Bauhöhen erfordern und überdies lange Kontaktzeiten zwischen organischer und wässriger Phase bedingen. Eine völlig andere Bauweise – mit waagerechter Strömungsrichtung der in Kontakt zu bringenden Flüssigkeiten – weist der *Mischabsetzer* auf (Abb. 16). Er besteht aus einer Serie von Austauschereinheiten, die je eine Mischkammer (gewöhnlich mit mechanischen Rührern zur Phasendurchmischung ausgestattet) und eine anschließende Absetzkammer enthalten, wobei die in der Ab-

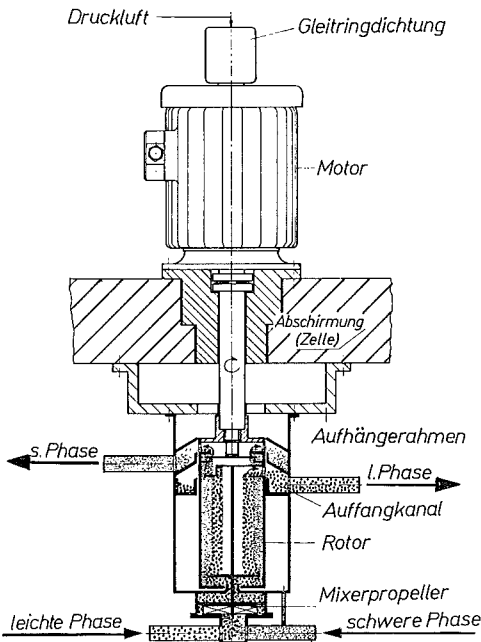
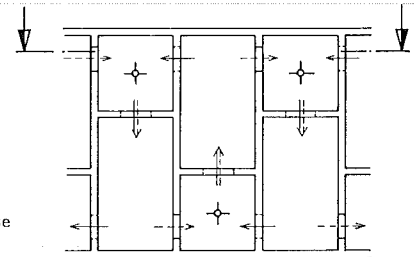
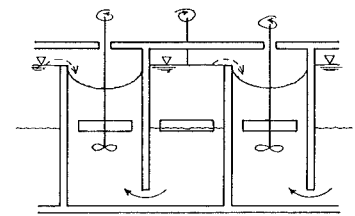


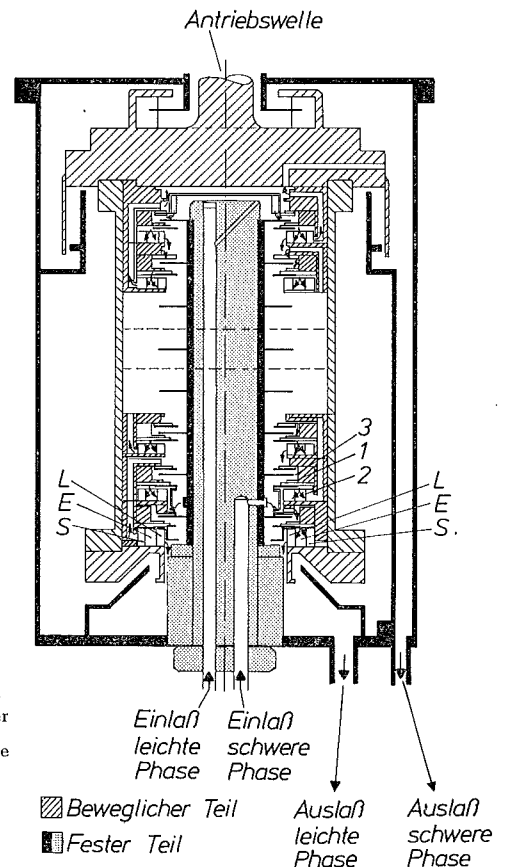
Abb. 17. Prinzipskizze eines Einzelstufen-Zentrifugalextraktors [58].



→ Wässrige Phase  
 --- Organische Phase  
 → Mischphase

Abb. 16. Prinzipskizze einer Mischabsetzerbatterie (Ausschnitt) [57].

setzkammer durch Schwerkraft getrennten reinen Phasen über Wehre im Gegenstrom in die jeweils benachbarte Mischkammer strömen. Einstufige *Zentrifugalextraktoren* (Abb. 17), welche zu mehrstufigen Batterien aneinandergereiht werden, ähneln im Prinzip dem Mischabsetzer, nur wird die Phasentrennung durch Zentrifugalkräfte bewirkt und hierdurch die Kontaktzeit wesentlich verkürzt. Im Mehrstufen-Zentrifugalextraktor (Abb. 18) schließlich sind die Einzelstufen übereinander innerhalb eines Gehäuses angeordnet. Für eine eingehendere Beschreibung dieser Apparate sei auf verschiedene Monographien [41–43] sowie auf einen Aufsatz von Goldacker [57] verwiesen. Die in den einzelnen Wiederaufarbeitungsanla-



1 Mischkammer  
 2 Absetzkammer  
 3 Rührscheibe  
 S schwere Phase  
 E Emulsion  
 L leichte Phase

Einlaß leichte Phase    Einlaß schwere Phase  
 Auslaß leichte Phase    Auslaß schwere Phase

Abb. 18. Prinzipskizze eines Achtstufen-Zentrifugalextraktors [59].

gen verwendeten Extraktoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Betriebserfahrungen mit diesen Apparaten – soweit sie in der offenen Literatur zugänglich sind – haben zu folgenden, summarisch wiedergegebenen Erkenntnissen geführt [60]: während in den Anlagen zur Wiederaufarbeitung niedrig abgebrannter Kernbrennstoffe sowohl mit Pulskolonnen als auch mit Mischabsetzern ein einwandfreier und weitgehend ungestörter Betriebsablauf erfolgt, so daß ein eindeutiger Vorteil für einen der beiden Extraktortypen nicht ersichtlich ist, hat sich bei der Wiederaufarbeitung *hochabgebrannter* Brennstoffe aus Leichtwasserreaktoren die *gepulste Siebbodenkolonne* als eindeutig überlegen erwiesen. Entsprechende Erfahrungen sind insbesondere aus dem Betrieb der beiden europäischen Prototypanlagen für LWR-Brennstoffe in Mol, Belgien (Eurochemic-Anlage) bzw. in Karlsruhe (WAK) verfügbar. In der mit Mischabsetzern ausgerüsteten WAK kam es bei der Verarbeitung von LWR-Brennstoffen mehrfach zu hydraulischen Störungen und schließlich Verstopfungen der Extraktoren infolge der Akkumulation schlammartiger Niederschläge (des sog. „Crud“, vgl. Abschnitt 5.3.3.1), wodurch Betriebsunterbrechungen erzwungen wurden [61]. Obwohl diese Probleme inzwischen durch den Einbau einer verbesserten Mischabsetzer-Version wesentlich gemildert werden konnten [62], sprechen die guten Betriebserfahrungen der Eurochemic-Anlage [63] für die bessere Eignung der dort verwendeten gepulsten Siebbodenkolonne zumindest für den ersten (hochaktiven) Zyklus einer LWR-Aufarbeitungsanlage. Einstufige Zentrifugalextraktoren werden seit 1966 im ersten Extraktionszyklus der Savannah-River-Anlage erfolgreich zur Aufarbeitung niedrig abgebrannter Brennstoffe eingesetzt [64]; die bisher fehlenden Betriebserfahrungen mit hochabgebrannten Brennstoffen erlauben trotz grundsätzlich vorteilhafter Eigenschaften keine abschließende Beurteilung dieses Extraktors. Die französische Mehrstufenzentrifuge (Abb. 18) wird probeweise in der Anlage in Cap de la Hague eingesetzt [65] und ist auch für die im Bau befindliche Barnwell-Anlage in den USA vorgesehen; aus beiden Vorhaben werden wichtige Aufschlüsse über das Betriebsverhalten dieses Extraktors erwartet.

### 5.3.3. Der erste (hochaktive) Extraktionszyklus

#### 5.3.3.1. Extraktion und Wäsche

Bei der Aufarbeitung von hochabgebrannten Leistungsreaktor-Brennstoffen, wie sie heute aus Leichtwasserreaktoren (LWR) und in Zukunft aus Schnellen Brutreaktoren (SBR) ausgestoßen werden, treten im Extraktionsprozeß eine Reihe zusätzlicher Probleme auf. Sie lassen sich im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen:

1. Der höhere Abbrand führt zu einer entsprechend höheren Spaltproduktkonzentration im Brennstoff. Infolgedessen erhöht sich in der Brennstofflösung sowohl die spezifische Aktivität (in Curie pro Liter) bzw. die Strahlungsleistung (in Watt pro Liter) als auch die chemische Konzentration der Spaltprodukte.
2. Der höhere Plutoniumgehalt erfordert eine entsprechende Anpassung des chemischen Fließschemas, hat

aber insbesondere eine Verschärfung der im Hinblick auf die Kritikalitätssicherheit erforderlichen verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Folge. Dies gilt mit steigender Schärfe in der Reihenfolge LWR-Uranbrennstoff – LWR-Plutoniumbrennstoff – SBR-Brennstoff.

Die chemischen Konsequenzen dieser beiden Ursachen sind von *Baumgärtner* [22] eingehend diskutiert worden. Die erhöhte Strahlungsleistung der LWR- oder SBR-Brennstofflösung führt in der Extraktionskolonne des ersten Zyklus zu einer verstärkten radiolytischen Zersetzung des Extraktionsmittels. Dabei wird das Tributylphosphat sukzessive zu Dibutylphosphorsäure (HDBP), Monobutylphosphorsäure ( $H_2MBP$ ) und Phosphorsäure abgebaut [66]. Die sauren Phosphorsäureester HDBP und  $H_2MBP$  sind sehr starke Extraktionsmittel besonders für vierwertige Metallionen, also einerseits für  $Pu^{4+}$  und andererseits für das radioaktive Spaltprodukt  $Zr^{4+}$ . Infolgedessen wird einerseits  $Zr^{4+}$  als Dibutylphosphatkomplex mitextrahiert und somit der Reinigungseffekt verschlechtert, andererseits läßt sich an HDBP gebundenes  $Pu^{4+}$  nur noch schwierig rückextrahieren, was zu  $Pu^{4+}$ -Verlusten in dem verbrauchten Lösungsmittel führt. Schließlich kommt es an der Phasengrenzfläche zwischen organischer und wäßriger Lösung zu unlöslichen Ausscheidungen schlammartiger Produkte, des sog. „Crud“, welche insbesondere Zirkonium und Dibutylphosphat enthalten und unter Umständen zu den in Abschnitt 5.3.2 diskutierten Betriebsstörungen führen können. Dibutyl- und Monobutylphosphorsäure müssen daher nach jedem Zyklus durch eine alkalische Lösungsmittelwäsche aus dem Lösungsmittel ausgewaschen werden (vgl. Abb. 14). Außerdem bilden sich unter Beteiligung des Verdünnungsmittels weitere Radiolyseprodukte, die z. T. ebenfalls Komplexbildereigenschaften haben und durch die alkalische Wäsche nicht aus dem Lösungsmittel entfernt werden, sich in diesem also akkumulieren; hierzu gehören insbesondere langkettige saure Phosphatester [67].

Die *Unterdrückung der Crud-Bildung* erfordert eine Kombination von verfahrenstechnischen und chemischen Maßnahmen [60]. *Verfahrenstechnisch* kommt es vor allem darauf an, einen Extraktor zu wählen, welcher keine Möglichkeit zur Ansammlung des (infolge seines Gehalts an  $^{95}Zr$  stark strahlenden) Crud und damit zu einem lawinenartigen Anwachsen der Radiolyseeffekte bietet und welcher außerdem eine möglichst kurze Kontaktzeit zwischen organischer und spaltproduktthaltiger wäßriger Phase gewährleistet. Da der Mischabsetzer im Gegensatz zur gepulsten Siebbodenkolonne in den Absetzkammern ausgedehnte Ruhezone aufweist, in welchen eine Crud-Akkumulation erfolgen kann, und da die Verweilzeiten der Lösungen im Mischabsetzer deutlich größer als in der Kolonne sind, ergibt sich die in der Betriebspraxis nachgewiesene größere Betriebszuverlässigkeit der Pulskolonne, vgl. Abschnitt 5.3.2. Im Hinblick auf eine kurze Kontaktzeit der flüssigen Phasen sind Zentrifugalextraktoren allen anderen Extraktortypen überlegen, jedoch ist ihre betriebliche Zuverlässigkeit für die Aufarbeitung hochabgebrannter Brennstoffe bisher nicht ausreichend demonstriert, vgl. Abschnitt 5.3.2. Als weitere verfahrenstechnische Maßnahme ist

es nötig, durch intensive Klärung der Speiselösung mittels Filter oder Klärzentrifuge das Eindringen feinkörniger, radioaktiver Auflöserückstände in den Extraktor zu verhindern, die dort als „Keimzelle“ für die radiolytische Crudbildung wirken können. Diese unlöslichen Auflösungsrückstände machen etwa 0,5 Gew.-% des Brennstoffs aus und bestehen hauptsächlich aus oxidischen und metallischen Spaltproduktpartikeln sowie aus feinen Hüllmaterialpartikeln [26, 60].

Als *chemische Maßnahme* zur Unterdrückung der Crud-Bildung wurde in Frankreich ein Verfahren entwickelt, bei welchem durch Zusatz von Fluorid das Zirkonium komplexiert und damit an der Bildung von HDBP-Verbindungen gehindert wird [68, 88]. Dieses Verfahren erfordert eine sehr genaue und damit aufwendige Kontrolle der Fluorid-Konzentration (um die Komplexierung bzw. Ausfällung von  $\text{Pu}^{4+}$  und damit Pu-Verluste zu vermeiden), besonders aber ist es wegen der starken Korrosionswirkung der Flußsäure als wenig geeignet für eine großtechnische Anlage anzusehen. Überraschend einfach ist demgegenüber das in Karlsruhe entwickelte Verfahren [50, 69], bei welchem die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration im Extraktionsteil der ersten Kolonne auf etwa 3 mol/l und die Uran-Plutonium-Beladung der organischen Phase am Auslauf der ersten Extraktionskolonne auf etwa 75 % des theoretischen Wertes erhöht wird (während „klassische“ Purex-Fließbilder mit etwa 65 % Beladung arbeiten). Das neue Fließschema wurde in der mit Mischabsetzern ausgerüsteten Labor-Aufarbeitungsanlage „MILLI“ des Kernforschungszentrums Karlsruhe an LWR-Brennstoffen mit Abbränden bis zu 37 000 MWd/t und an SBR-Brennstoffen mit bis zu 61 000 MWd/t Abbrand über längere Zeiträume ohne nennenswerte Betriebsstörung demonstriert [26].

Die *Wäsche* („*Scrub*“) der mit U und Pu beladenen organischen Phase durch  $\text{HNO}_3$  ist in Abb. 14, dem ursprünglichen Purex-Fließschema entsprechend, im oberen Teil der ersten Kolonne vorgesehen. Für hochabgebrannte Brennstoffe reicht diese einfache Wäsche nicht aus, vielmehr wird sie in drei Abschnitten durchgeführt [60]:

1. Wäsche mit etwa 4 M  $\text{HNO}_3$  im oberen Teil der ersten Kolonne, hierdurch wird insbesondere Ruthen ausgewaschen.
2. Wäsche mit etwa 1,5 M  $\text{HNO}_3$  in einer zusätzlichen „Scrub“-Kolonne, hierdurch wird insbesondere Zirkonium ausgewaschen.
3. „Frischwasser-Wäsche“ mit frischer, nicht rezykliert und daher tritiumfreier Salpetersäure zur Auswaschung des Tritiumwassers in einem weiteren zusätzlichen Extraktor [54]; dieser Schritt ist verfahrenstechnisch schwierig, weil bei einem sehr ungünstigen Flußverhältnis (organisch : wäßrig > 20) gearbeitet werden muß.

### 5.3.3.2. Kritikalitätskontrolle

In der Technik der Atomkernspaltung spricht man von einem „kritischen Zustand“ eines Systems, wenn in diesem System eine sich selbst erhaltende Kernspaltungs-Kettenreaktion abläuft. Es bedarf keiner Diskussion, daß eine Wiederaufarbeitungsanlage so ausgelegt sein muß, daß ein kritischer Zustand („*Kritikalitätsunfall*“) unter keinen Umständen eintreten

kann. Um dies zu gewährleisten, werden für die Kritikalitätsauslegung der Anlage nicht nur normale Betriebszustände, sondern insbesondere hypothetische Störfallzustände in Rechnung gestellt.

Grundsätzlich gibt es folgende *Maßnahmen zur Verhinderung von Kritikalität* (bezüglich Einzelheiten sei auf die Spezialliteratur, z. B. [71, 72] verwiesen):

1. Die *Massenbegrenzung*, d. h. die Begrenzung des gesamten Spaltstoffinventars auf eine Menge unterhalb der minimalkritischen Masse (für  $^{239}\text{Pu}$  ist  $M_{\min} \approx 531$  g).
2. Die *Konzentrationsbegrenzung* auf einen unterhalb der minimalkritischen Spaltstoffkonzentration liegenden Wert; z. B. ist für  $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 / \text{H}_2\text{O}$ -Gemische  $c_{\min} = 7,8 \pm 0,3$  g  $^{239}\text{Pu}/\text{l}$ .
3. Die *geometrische Kritikalitätskontrolle*, welche darauf beruht, daß mit spaltbaren Materialien gefüllte Behälter erst oberhalb bestimmter, von der geometrischen Form des Behälters abhängiger Dimensionen kritisch werden können. Zum Beispiel können zylindrische Rohre (Extraktionskolonnen!), die mit  $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen beliebiger Konzentration gefüllt sind, selbst bei unendlicher Rohrlänge bei Durchmessern unterhalb  $d_{\min} = 16,28$  cm nicht kritisch werden.
4. Die *Vergiftung durch Neutronenabsorber* („Neutronengifte“), wobei der neutronenabsorbierende Stoff entweder in gelöster Form der Spaltstofflösung zugesetzt („homogene Vergiftung“) oder aber in Form fester Einbauten in die entsprechenden Apparate und Behälter eingebracht werden kann („heterogene Vergiftung“).
5. Weiter spielen *administrative Maßnahmen* eine wichtige Rolle; beispielsweise werden Lösungen, welche normalerweise spaltstofffrei sind, im Störfall aber zumindest hypothetisch Spaltstoff enthalten können, zunächst in kritikalitätssicheren Zwischenbehältern gesammelt, aus welchen sie erst nach analytischem Nachweis der Spaltstoff-Freiheit in verriegelte Großbehälter abgegeben werden dürfen.
6. Schließlich wird durch eine strenge *analytische Prozeßkontrolle*, teilweise unter Verwendung automatisierter instrumenteller Verfahren, eine zusätzliche Sicherheit erreicht.

In einer großtechnischen Wiederaufarbeitungsanlage wird die Kritikalitätssicherheit je nach Lage des Einzelproblems durch eine Kombination der unter 2 bis 6 genannten Maßnahmen gewährleistet; die Massenbegrenzung ist wegen der Kleinheit der minimalkritischen Massen, insbesondere des Pu, in der Anlage selbst nicht anwendbar, wohl aber in bestimmten Hilfseinrichtungen wie z. B. dem analytischen Betriebslabor.

Im Purex-Prozeß – bzw. für die zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Apparate – ergeben sich hinsichtlich der Kritikalitätsauslegung besondere Beschränkungen an denjenigen Stellen, die vor der U/Pu-Trennung liegen, weil zumindest hypothetisch eine durch Störfallzustände bedingte Separierung des Pu vom (verdünnenden) U mit nachfolgender Akkumulierung des Pu in bestimmten Apparaten oder Apparateilen in Rechnung gestellt wird. Dies bedeutet, daß für den Auslöser, die erste Extraktionskolonne

mit anschließenden Waschkolonnen, die U/Pu-Trennkolonne sowie die zwischen Auflöser und Extraktion liegenden Zwischenbehälter besondere Maßnahmen nötig sind. Für Großanlagen mit Tagesdurchsätzen im Bereich von 4–5 t Uran ist eine rein geometrisch-sichere Auslegung dieser Anlagenteile wegen der durchsatzbedingten Dimensionen nicht mehr möglich. Beispielsweise beträgt der Durchmesser von Pulskolonnen für diesen Durchsatzbereich etwa 40–50 cm und liegt damit weit über dem geometrisch-sicheren Wert von rund 16 cm für  $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische. Als zusätzliche Maßnahme wird zur Zeit die *homogene Vergiftung der Lösungen*, vorzugsweise mit *Gadoliniumnitrat*, vorgesehen; die im natürlichen Gadolinium enthaltenen Isotope  $^{155}\text{Gd}$  (Häufigkeit 14,73 %) und  $^{157}\text{Gd}$  (15,68 %) haben Neutroneneinfangquerschnitte von  $\sigma = 61\,000$  bzw.  $254\,000$  barn und sind damit die besten natürlich vorkommenden Neutronenfänger überhaupt.

Der Nachteil der Methode liegt im hohen Preis und der begrenzten Verfügbarkeit des Gadoliniums, die u. U. zu einer problematischen Lieferantenabhängigkeit führen könnten. Dabei ist zu beachten, daß das in den Prozeß eingebrachte Gd in den hochaktiven Abfall (HAW) gelangt und mit diesem verlorengelht. Vor kurzem wurde ein völlig neuer Weg vorgeschlagen, der darin besteht, das Problem durch Verwendung von *Hafnium* bzw. Hafniumlegierungen als *heterogen vergiftendes Apparate-Konstruktionsmaterial* zu lösen [73]. Die im natürlichen Hafnium enthaltenen Isotope weisen Neutroneneinfangquerschnitte zwischen etwa 12 und 400 barn auf. (Die heterogene Apparatevergiftung durch konventionellere Materialien wie Borstahl ist wegen der geringeren Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig niedrigerer Vergiftungswirkung wenig attraktiv [73].) Hafnium, obwohl in der Natur selten, ist z. Zt. praktisch ein Abfallprodukt der Zirkoniumherstellung und daher in ausreichenden Mengen verfügbar. Die gegenüber Edelstahl höheren Herstellungs- und Verarbeitungskosten dürften durch Einsparung der Verbrauchskosten für Gadolinium sowie der Investitions- und Betriebskosten für die mit der Verwendung von  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  verbundenen Kontroll-einrichtungen überkompensiert werden.

#### 5.3.3.3. Uran-Plutonium-Trennung

Die Frage, ob die U/Pu-Trennung vorteilhafterweise wie in Abb. 14 gezeigt im ersten Extraktionszyklus oder – wie in einigen älteren Anlagen (vgl. Tabelle 1) – im zweiten Zyklus anzuordnen ist, wird für eine LWR-Aufarbeitungsanlage hohen Durchsatzes durch die Art der Kritikalitätskontrolle beantwortet [60, 74]. Bei dem Verfahren der homogenen Vergiftung U+Pu-haltiger Lösungen durch  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  muß die U/Pu-Trennung in den ersten Zyklus gelegt werden, um den Verbrauch an Gd möglichst niedrig zu halten und um die erforderliche Reinigung der Produkte U und Pu von Gd in den anschließenden Reinigungszyklen zu erzielen. Bei Verwendung heterogen vergifteter Extraktionskolonnen aus Hafnium entfällt dieses Argument, und die optimale Anordnung der U/Pu-Trennung müßte neu überdacht werden [50]. Für die Trennung im 2. Zyklus spricht, daß einer der separaten Plutonium-Reinigungszyklen entfallen würde und daß die Verlegung der Trennung in einen niederaktiven Zyklus Vorteile hinsichtlich der Betriebs-

sicherheit dieses Verfahrensschrittes bieten könnte. Für die Trennung im 1. Zyklus spricht, daß die Reinigung der Produkte U und Pu in je zwei s e p a r a t e n Zyklen eine optimale Auslegung für die jeweilige Produktreinigung ermöglicht.

Die U/Pu-Trennung selbst ist in Abschnitt 5.3.1 in ihren Grundzügen beschrieben worden. Als *Reduktionsmittel für Plutonium* wurde ursprünglich Eisen(II)-amidosulfat („Eisen(II)-sulfamat“) verwendet, wobei die Amidosulfonsäure die Aufgabe hatte, anwesende salpetrige Säure abzufangen, da  $\text{HNO}_2$  das  $\text{Pu}^{3+}$  wieder zu  $\text{Pu}^{4+}$  sowie das  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert. Die Nachteile des Eisen(II)-sulfamats bestehen darin, daß Eisen und Amidosulfat über die Plutoniumproduktlösung in die mittelaktive Abfall-Lösung (MAW) des anschließenden Plutonium-Reinigungszyklus gelangen. Durch chemische und radiolytische Zersetzung der Amidosulfonsäure bildet sich dort die stark korrosive Schwefelsäure, während das Eisen verhindert, daß der Waste auf kleinstmögliches Volumen eingedampft werden kann. In späteren Anlagen wurde deshalb häufig Uran(IV)-nitrat im Gemisch mit Hydrazinnitrat (als  $\text{HNO}_2$ -Fänger) als Reduktionsmittel verwendet [90], vgl. Tabelle 1. Da das  $\text{U}^{4+}$  durch TBP extrahiert wird, kann die Einspeisung nicht wie im Falle von  $\text{Fe}^{2+}$  (Abb. 14) allein in die äußerste Stufe der Trennkolonne erfolgen; gewöhnlich wird es in mehrere Stufen des oberen (Reduktions-)Teils der Trennkolonne eingespeist [87]. Vorteilhaft ist, daß die Reduktion des  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  durch  $\text{U}^{4+}$  sowohl in der wäßrigen als auch in der organischen Phase abläuft [75] und daß der aus diesem Schritt hervorgehende MAW weitgehend frei von Feststoffen ist. Nachteilig ist, daß ein hoher stöchiometrischer Überschuß an  $\text{U}^{4+}$  benötigt wird, daß die Restanreicherung des aufzuarbeitenden Urans geändert wird, sofern nicht Uran aus der gleichen Charge als Reduktionsmittel verwendet wird, und besonders daß Betriebsstörungen infolge einer weitgehenden oder vollständigen oxidativen Zerstörung des  $\text{U}^{\text{IV}}$  eintreten können [26, 76, 77], die auf die Anwesenheit von Schwermetallen [76] oder von salpetriger Säure [69, 75, 77] zurückgeführt wird.

In jüngster Zeit sind zwei weitere Reduktionsverfahren eingeführt worden, die einen weitgehend feststoff-freien MAW liefern, ohne die dem  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Verfahren anhaftenden Nachteile zu haben. Das eine, welches in den USA [64] und in Frankreich [78] entwickelt wird, verwendet Hydroxylamin-nitrat als Reduktionsmittel. Bei dem anderen Verfahren, das zuerst in Deutschland [79] und wenig später in ähnlicher Form in den USA [80] offengelegt wurde, wird das Plutonium elektrolytisch direkt im Extraktor reduziert. Diese „*In-line Elektrolyse*“ ist sowohl in Mischabsetzern als auch in Elektrolyse-Pulskolonnen realisiert [81] und u. a. mit Brutreaktor-Brennstoff von 61 000 MWd/t Abbrand in der Karlsruher „MILLI“-Anlage demonstriert worden [26, 97]. Der besondere Vorteil der kathodischen U/Pu-Trennung ist darin zu sehen, daß das Verfahren einer sehr schnell eingreifenden Regelung – durch Änderung der an den Kathoden anliegenden Stromstärke – zugänglich ist.

#### 5.3.3.4. Lösungsmittelwäsche

Während die Rückextraktion des Urans – wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben – unproblematisch ist, ist



eine wirksame *Lösungsmittelwäsche zur Entfernung störender Radiolyseprodukte* (insbes. HDBP) und festgehaltener *Spaltprodukte* von ausschlaggebender Bedeutung für einen ungestörten Betriebsablauf. Bisher wird die Wäsche mit Soda oder Soda-Natronlauge-Gemischen durchgeführt. Die entstehende MAW-Lösung enthält hauptsächlich  $\text{NaNO}_3$  (durch Neutralisation mit den im Lösungsmittel vorhandenen  $\text{HNO}_3$ -Resten entstanden) und kann wegen dieses Feststoffgehalts nur begrenzt aufkonzentriert werden, so daß die Weiterverarbeitung und Lagerung dieses mengenmäßig großen MAW-Stroms teuer ist. Ein in Karlsruhe entwickeltes Verfahren [82] vermeidet diesen Nachteil; es arbeitet mit Hydrazincarbonat-Lösung als alkalischer Waschlösung, wobei das entstehende Hydrazin-nitrat in der verbrauchten Waschlösung anodisch zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  oxidiert und somit ein weitgehend „salzfreier“ MAW erzeugt wird, der eingedampft und dem HAW zugeschlagen werden kann, so daß sich eine gesonderte Verarbeitung und Lagerung dieses MAW-Anteils erübrigt. Zur Entfernung der in Abschnitt 5.3.3.1. erwähnten, durch Alkalien nicht auswaschbaren Radiolyseprodukte wird das gewaschene Lösungsmittel über eine  $\text{PbO}_2/\text{SiO}_2$ -Kolonnen geleitet, wodurch diese Produkte weitgehend oxidativ abgebaut werden [82].

### 5.3.4. Uran-Reinigungszyklen

Die *Reinigung des Urans* erfolgt in zwei weiteren *Extraktions-Rückextraktions-Zyklen*, wobei außer der Entfernung restlicher Spaltprodukte, insbesondere Ru und Zr, besonderer Wert auf die Abtrennung von Np und Pu-Resten gelegt wird. Zur Pu-Entfernung wird der erste dieser beiden Zyklen reduzierend gefahren (Zugabe von etwas U(IV)-nitrat + Hydrazin in die Extraktionskolonne). Hierdurch wird auch das Np, das im ersten Zyklus weitgehend mitextrahiert wird, zu einem erheblichen Teil entfernt. Das restliche Np kann im dritten Uranzyklus abgetrennt werden, wobei sich der Zusatz von  $\text{NO}_2$  (zur Bildung von  $\text{HNO}_2$  und Einstellung des nicht extrahierbaren  $\text{Np}^{\text{V}}$ ) als vorteilhaft erwiesen hat [26, 50] (das komplizierte Prozeßverhalten des Np wird in [83] zusammenfassend dargestellt).

Die Speiselösung für die Uranzyklen kann aus der Uran-Produktlösung des jeweils vorangehenden Zyklus, in welcher das Uran mit etwa 80 g/l vorliegt, entweder durch Eindampfen auf etwa 300 g Uran/l erzeugt werden („konzentriertes Fließschema“), oder man startet direkt mit der verdünnten Produktlösung nach Einstellung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration („verdünntes Fließschema“). Bei einer Abwägung der Vor- und Nachteile beider Verfahrensweisen [50] ergab sich ein Bonus für das „verdünnte“ Fließschema, hauptsächlich weil die Zwischenzyklus-Verdampfer mit ihren Nebenprozessen entfallen.

Die nach drei Zyklen anfallende gereinigte Uranlösung wird häufig noch über ein Silicagel-Bett geleitet, wodurch geringfügige Reste besonders von Zr sorbiert werden.

### 5.3.5. Plutonium-Reinigungszyklen

Während die *Plutoniumreinigung* in einigen Anlagen durch Anionenaustausch [84] oder Extraktion mit langkettigen tertiären Aminen [85] erfolgt, vgl. Tabelle 1, wird für kommerzielle Großanlagen wieder

das in verschiedenen anderen Anlagen (Tabelle 1) bewährte *TBP-Verfahren* vorgezogen. Wie beim Uran sind zwei *Reinigungszyklen* nötig, um das aus LWR- oder SBR-Brennstoffen stammende Pu spezifikationsgerecht zu reinigen.

Die Pu-Produktlösung des ersten (hochaktiven) Extraktionszyklus enthält das Pu im dreiwertigen Zustand. Die Rückoxidation zum extrahierbaren  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  erfolgt mittels  $\text{NaNO}_2$  oder  $\text{NO}_2$ -Gas, ein kontinuierliches anodisches Oxidationsverfahren („ROXI“) [81] wurde zur technischen Reife entwickelt. Die Vorteile des letzteren Verfahrens sind wieder in der Erzeugung eines praktisch salzfreien MAW sowie in einer erheblich vereinfachten Abgasreinigung zu sehen. Bei der Auslegung der Plutonium-Extraktionszyklen ist besonders die Gefahr einer Dreiphasenbildung (Abschnitt 4.2.5) zu beachten; die hierdurch begrenzte Plutoniumbeladung des Lösungsmittels führt dazu, daß die erzielbaren Dekontaminationsfaktoren niedriger sind als in vergleichbaren Uranzyklen. Außerdem liegt die bei Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure erzielbare Produktkonzentration bei maximal etwa 15 g Pu/l; eine Verminderung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf Werte unter etwa 0,3 mol  $\text{HNO}_3$ /l oder eine Rückextraktion bei erhöhter Temperatur (zur Erzielung kleinerer Verteilungskoeffizienten) verbieten sich wegen der Gefahr der Hydrolyse des  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  [86]. Um dennoch höhere Pu-Produktkonzentrationen zu erzielen, kann das Plutonium reduktiv als  $\text{Pu}^{3+}$  rückextrahiert werden; als Reduktionsmittel können Uran(IV)-nitrat + Hydrazin-nitrat [88], Hydroxylamin-nitrat [78] oder die elektrolytische In-line-Reduktion [81] verwendet werden. Mit dem elektrolytischen Verfahren wurden Produktkonzentrationen von über 60 g Pu/l erzielt, was die direkte Konversion dieser Lösung zu Plutoniumoxalat durch Fällung mit Oxalsäure gestattet, eine Zwischenverdampfung also erübrigt [60].

## 6. Ausblick: Wiederaufarbeitung in der Bundesrepublik Deutschland

Der Anteil der nuklearen Energieerzeugung an der Gesamtstromerzeugung nimmt in der Bundesrepublik Deutschland wie in anderen Industriestaaten rasch zu; man rechnet mit einem Anstieg von 7 % in 1975 auf ca. 60 % in 1990 [91]. In absoluten Zahlen bedeutet dies einen *Anstieg der installierten nuklearen Leistung* von rund 3500 Megawatt elektrischer Leistung (MW<sub>e</sub>) Ende 1975 [92] auf über 70 000 MW<sub>e</sub> im Jahre 1990 [91]. Der jährlich zu erwartende *Ausstoß an bestrahltem Brennstoff* ist in Tabelle 2 wiedergegeben [93], wobei die Vergleichszahlen für die Bundesrepublik, Frankreich und Japan bzw. für Westeuropa insgesamt und die USA jeweils ähnliche Verhältnisse widerspiegeln. Kumulativ sind in der BRD bis 1990 über 10 000 t bestrahlten Brennstoffs zu erwarten [91].

Tabelle 2. Jährlicher Wiederaufarbeitungsbedarf (in Tonnen Uran) [93].

	1980	1985	1990
BRD	360	950	1600
Frankreich	120	910	1650
Japan	330	830	1700
Westeuropa	1100	3900	7700
USA	1600	3700	7200

Aus diesen Zahlen folgt zwingend die Notwendigkeit, in angemessener Zeit die entsprechenden Wiederaufarbeitungskapazitäten bereitzustellen. In der Bundesrepublik gibt es zur Zeit nur die Versuchsanlage WAK in Karlsruhe (vgl. Tabelle 1), die mit einer Kapazität von 35 t Uran/Jahr eine Reaktorleistung von maximal etwa 1400 MW<sub>e</sub> bedienen kann (pro 1000 MW<sub>e</sub> installierter LWR-Leistung fallen jährlich etwa 25 t Brennstoff mit einem mittleren Abbrand von 35 000 MWd/t an). Eine Großanlage mit einer Kapazität von 1400 t Uran/Jahr soll in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre durch die Firma KEWA (Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsgesellschaft mbH) in Betrieb genommen werden [44]. 1974 wurde unter Federführung der Gesellschaft für Kernforschung ein Grundfließschema erarbeitet und an die KEWA übergeben [94]. Das von der KEWA erstellte Anlagenkonzept ist kürzlich vorgestellt worden [44]. Es unterscheidet sich von früheren Anlagen – trotz Verwendung des gleichen Grundprozesses – zum Teil erheblich. Besonderes Augenmerk bei der Auslegung wurde auf größtmögliche Sicherheit gegen störende Einwirkungen, kleinstmögliche Emission von Schadstoffen sowie eine hohe Verfügbarkeit gelegt. Zur Überbrückung der Zeit bis zur Inbetriebnahme der Anlage soll bis 1981 ein zentrales Lagerbecken für bestrahlte Brennelemente errichtet werden [44]. Auch nach Inbetriebnahme der Anlage wird in der Bundesrepublik, wie in den europäischen Nachbarländern, eine Lücke an Wiederaufarbeitungskapazität erwartet [91, 93], hervorgerufen durch den Stau an gelagerten Brennelementen und den zu erwartenden weiteren Anstieg der nuklearen Energieerzeugung. Dies macht die Erstellung einer zweiten industriellen Wiederaufarbeitungsanlage in relativ rascher Folge erforderlich, für die z. Zt. noch keine konkreten Pläne bestehen.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß die zu Anfang des nächsten Jahrhunderts erwartete großtechnische Einführung fortgeschrittener Leistungsreakortypen – Schnelle Brutreaktoren und Thorium-Hochtemperaturreaktoren – an die rechtzeitige Erstellung spezifisch angepaßter Wiederaufarbeitungsanlagen gekoppelt ist.

#### Schrifttum

1. W.-J. Schmidt-Küster u. H.-F. Wagner, Chemiker-Ztg. **100** (1976) 460.
2. H.-J. Zech u. F. K. Pickert, Chemiker-Ztg. **101** (1977) 9.
3. G. Koch: *Transurane*, Teil A1 II, S. 177–326, Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 7b, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.
4. F. Baumgärtner u. H. Philipp, Fortschr. Chem. Forsch. **12** (1969) 712.
5. J. M. Cleveland in O. J. Wick: *Plutonium Handbook*, Bd. II, S. 523–552. Gordon & Breach, New York-London-Paris 1967.
6. J. F. Flagg: *Chemical Processing of Reactor Fuels*. Academic Press, New York 1961.
7. S. M. Stoller u. R. B. Richards: *Reactor Handbook*, Vol. II. Interscience Publishers, New York 1961.
8. E. Merz, Chemiker-Ztg. **101** (1977) 81.
9. Vgl. z. B. V. W. Schneider u. W. Lins in G. Koch: *Transurane*, Teil A2, S. 349–361, Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 8, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
10. H. A. C. McKay, D. Scargill u. A. G. Wain, in [3], S. 177–240.
11. J. J. Schmets, in [3], S. 251–265.
12. Anonym, Nucl. Industry **21**, 7 (1974) 3; R. Gillette, Science **185** (1974) 770.
13. R. K. Steunenber, R. D. Pierce u. L. Burriss in C. E. Stevenson, E. A. Mason u. A. T. Gresky, Progr. in Nucl. Energy, Ser. III Process Chem., Bd. 4, S. 461–504. Pergamon, Oxford 1970.
14. Übersicht z. B. bei R. v. Ammon in [3], S. 240–251.

15. J. C. Warf, USAEC-Reports CC-2402 (1945) und ISC-8 (1947), J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 3257.
16. C. V. Ellison, D. E. Ferguson u. T. C. Runion, USAEC-Report ORNL-258 (1949); D. E. Ferguson u. T. C. Runion, USAEC-Report ORNL-260 (1949).
17. W. B. Lanham u. T. C. Runion, USAEC-Report ORNL-479 (1949).
18. F. L. Culler in F. R. Bruce, J. M. Fletcher u. H. H. Hyman, Progr. in Nucl. Energy, Ser. III Process Chem., Bd. 1, S. 172. Pergamon, Oxford 1956.
19. B. Goldschmidt, P. Regnaut u. J. Prevot, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, Bd. 9, S. 492.
20. J. R. Flanary in [18], S. 195; V. R. Cooper u. M. T. Walling, *ibid.*, Bd. 3, S. 229. Pergamon, Oxford 1961.
21. G. Koch, Chemiker-Ztg. **95** (1971) 275.
22. F. Baumgärtner, Kerntechnik **18** (1976) 245.
23. O. K. Tallent u. J. C. Mailen, USAEC-Report ORNL-TM-5181 (1976).
24. J. H. Goode, C. L. Fitzgerald u. V. C. A. Vaughn, USAEC-Report ORNL-5015 (1975).
25. A. L. Uriarte u. R. H. Rainey, USAEC-Report ORNL-3695 (1965); J. H. Goode, USAEC-Report ORNL-3754 (1965).
26. W. Ochsenfeld, H. J. Bleyl u. D. Ertel, Reaktortagung 1976, Tagungsberichte S. 323.
27. G. F. Best, H. A. C. McKay u. P. R. Woodgate, J. Inorg. Nucl. Chem. **4** (1957) 315.
28. K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford u. H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem. **6** (1958) 328.
29. J. E. Fleming u. H. Lynton, Chem. and Ind. **1960**, 1415.
30. W. Davis jr. u. H. J. DeBruyn, J. Inorg. Nucl. Chem. **26** (1964) 1069; R. Haase, K. H. Dücker u. H. A. Küppers, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69** (1965) 97.
31. W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel, H. Schmieder u. E. Kuhn, Dtsch. Bericht KFK-671 (1967).
32. D. M. Donaldson, K. Hartley, P. Lees u. N. Parkinson, Trans. AIME **227** (1963) 191.
33. D. E. Horner, USAEC-Report ORNL-4724 (1971).
34. R. L. Stevenson u. P. E. Smith in [7], S. 107–234.
35. W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel u. H. Schmieder in A. S. Kertes u. Y. Marcus: *Solvent Extraction Research*, S. 373. Wiley-Interscience, New York 1969; vgl. auch Dtsch. Bericht KFK-680 (1967).
36. G. Petrich u. Z. Kolarik (Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe), Veröffentlichung in Vorbereitung.
37. V. E. Vereshchagin, V. B. Shevchenko u. E. V. Renard, Radiokhimiya **17** (1975) 766.
38. M. Tarnero, Franz. Bericht CEA-R-3206 (1967).
39. F. Baumgärtner u. L. Finsterwalder in A. S. Kertes u. Y. Marcus: *Solvent Extraction Research*, S. 313. Wiley-Interscience, New York 1969.
40. F. Baumgärtner u. L. Finsterwalder, J. Physic. Chem. **74** (1970) 108.
41. E. Treybal: *Liquid Extraction*. McGraw-Hill, New York 1963.
42. W. D. Jamrack: *Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques*. Pergamon Press, Oxford 1963.
43. J. T. Long: *Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing*. Gordon & Breach, New York 1967.
44. W. Issel, Kerntechnik **18** (1976) 268; Dtsch. Bericht KFK-2255 (1977).
45. T. J. Barendregt, E. Détilleux u. R. Rometsch, Chem. Eng. Progr. Sympos. Ser. **65**, 94 (1969) 1; E. Détilleux, Energie Nucléaire **11** (1969) 292.
46. H. Bonka, R. Biesell, D. Brenk, K. Brüssermann, J. Darvas, M. Laser, H. Schnez, G. Schwarz, K. J. Vogt u. P. Winske, Dtsch. Bericht Jül-1220 (1975).
47. F. Hilbert, Dtsch. Bericht KFK-2035 (1974).
48. H. Schnez, M. Laser u. E. Merz, Dtsch. Bericht Jül-1099-CT (1974).
49. H. Schüttelkopf, KFK-Nachr. **1975**, Nr. 4, 14.
50. G. Koch, W. Ochsenfeld, H. Schmieder u. W. Weinländer, Kerntechnik **18** (1976) 253.
51. D. S. Webster, A. A. Jonke, N. M. Levitz, W. E. Miller, M. J. Steindler u. R. C. Vogel, USAEC-Report ANL-7972 (1972), S. 46; L. M. Grossman u. J. O. Heyland, USAEC-Report GEAP-12205 (1971).
52. J. H. Goode, USAEC-Report ORNL-TM-3723 (1973).
53. E. Henrich, J. P. Hermann, W. Weinländer, P. Dedaldechamp, J. P. Goumandy u. A. Leseur, Reaktortagung 1976, S. 351.
54. E. Henrich, H. Schmieder, W. Weinländer, J. P. Goumandy, M. Isaac u. P. Miquel, Reaktortagung 1976, S. 522.
55. J. G. Wilhelm u. J. Furrer, Reaktortagung 1976, S. 347.
56. R. v. Ammon, E. Hutter, C. H. Leichsenring, G. Nefte u. W. Weinländer, Reaktortagung 1976, S. 339.
57. H. Goldacker, Chemie-Technik **4** (1975) 83, 135.
58. B. F. Roth, Dtsch. Bericht KFK-862 (1969).
59. C. Bernard, P. Michel u. M. Tarnero in *Solvent Extraction*, Proc. Internat. Solvent Extraction Conf. (Den Haag 1971), Soc. Chem. Ind., London 1971, Bd. II, S. 1282.
60. G. Koch, W. Ochsenfeld u. H. Schmieder, Atomwirtschaft / Atomtechnik **20** (1975) 123.
61. K. L. Huppert, W. Issel u. W. Knoch, Proc. Internat. Solvent Extraction Conf., Lyon 1974, Bd. 3, S. 1997.
62. K. L. Huppert, Dtsch. Bericht KFK-2255 (1977).

63. C. J. Joseph, E. Détilleux, J. Centeno, H. Eschrich, E. Schneider u. J. van Geel, Proc. 4th Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1971, paper No. P/028.
64. D. A. Orith, J. M. McKibben u. W. C. Scotten in [59], Bd. I, S. 514.
65. C. Buck, J. Couture u. W. Issel, Trans. ANS **20** (1975) 634.
66. L. L. Burger u. E. D. McClanahan, Ind. Eng. Chem. **50** (1958) 153; L. Stieglitz, W. Ochsenfeld u. H. Schmieder, Dtsch. Bericht KFK-691 (1968).
67. L. Stieglitz in [59] Bd. 1, S. 155; R. Becker, F. Baumgärtner u. L. Stieglitz, Dtsch. Bericht KFK-2304 (1976).
68. J. C. Boudry u. P. Miquel, Proc. Internat. Solv. Extr. Conf., Lyon 1974, Bd. 2, S. 1551.
69. G. Koch, W. Ochsenfeld, H. Schmieder u. W. Weinländer, Reaktortagung 1976, S. 327.
70. K. L. Huppert, K. P. Schulze u. H. Wiese, Kerntechnik **18** (1976) 262.
71. E. D. Clayton in [9], S. 361-384.
72. W. Thomas u. W. Weber: Handbuch zur Kritikalität. Lehrstuhl für Reaktordynamik und Reaktorsicherheit der Universität München, Garching 1970/1972.
73. E. Warnecke, W. Comper u. M. Pöttschke, Reaktortagung 1976, S. 506.
74. G. Koch, W. Ochsenfeld u. H. Schmieder, KFK-Nachr. **6**, 4 (1974) 17.
75. P. Biddle, H. A. C. McKay u. J. H. Miles in H. A. C. McKay, T. V. Healy, I. L. Jenkins u. A. Naylor: Solvent Extraction Chemistry of Metals. McMillan, London 1966, S. 133.
76. K. L. Huppert u. H. Wiese, Reaktortagung 1976, S. 319.
77. R. L. Walsler, USAEC-Report ARH-SA-69 (1970).
78. P. Patigny, J. Regnier, P. Miquel u. D. Taillard in [68], Bd. 3, S. 2019.
79. F. Baumgärtner, E. Schwind u. P. Schlosser, DB Pat. 1 905 519 (5. Febr. 1969); US Pat. 3 730 851; vgl. auch G. Koch, W. Ochsenfeld u. E. Schwind: IAEA Panel on Reprocessing of Highly Irradiated Fuels. Wien, 27.-30. Mai 1969; Bericht IAEA-115 (1969) S. 289 und Dtsch. Bericht KFK-990 (1969).
80. A. Schneider u. A. C. Ayers, US Pat. 3 616 276 (14. Apr. 1969); vgl. auch R. I. Newman, Nucl. Engng. Internat. **1972**, 938.
81. H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger u. E. Warnecke in [68], Bd. 3, S. 1997; H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker u. H. Hausberger, Dtsch. Bericht KFK-2082 (1974).
82. H. Schmieder, H. Goldacker, L. Stieglitz u. F. Steinbrunn, Reaktortagung 1976, S. 400; H. Schmieder, H. Goldacker, F. Steinbrunn u. L. Stieglitz, Kerntechnik **18** (1976) 426.
83. G. Koch in [3], S. 288-315.
84. J. L. Ryan, E. J. Wheelwright, Ind. Eng. Chem. **51** (1959) 60; USAEC-Report HW-55893 (1959); vgl. auch J. L. Ryan in G. Koch: Transurane Teil D2, S. 373-437, Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl. Bd. 21, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.
85. A. Chesné, G. Koehly, A. Bathellier, Nucl. Sci. Engng. **17** (1963) 557; F. Niezborala, Bull. Inform. Sci. Tech. (Paris) **127** (1968) 75; A. Bathellier, A. Grieneizen u. L. Plessy, Energie Nucléaire **10** (1968) 145; G. Rolandi, J. van Geel, A. Geoffroy u. E. Détilleux in Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels. Symposium Brüssel 1963, S. 241; vgl. auch die Übersicht von W. Müller in G. Koch [84], S. 325-360.
86. A. Brunstad, Ind. Eng. Chem. **51** (1959) 38.
87. J. van Geel, C. Joseph, E. Détilleux, W. Heinz, J. Centeno u. B. Gustafsson, Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Den Haag 1971, S. 577.
88. C. Breschet u. P. Miquel, Proc. Internat. Solv. Extr. Conf., Den Haag 1971, Bd. 1, S. 565.
89. P. Auchapt, J. P. Giraud u. X. Talmont, Energie Nucléaire **10** (1968) 140.
90. H. A. C. McKay, R. J. W. Streeton u. A. G. Wain in: Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels. Symposium Brüssel 1963, S. 281; B. Edwall, E. Détilleux, A. Redon, J. Centeno, W. Drent u. R. de Witte, *ibid.* S. 289.
91. H. Mandel, Symposium „Entsorgung der Kerntechnik“, Deutsches Atomforum, Mainz, 19./20. Jan. 1976, S. 9.
92. Anonym, Atomwirtschaft/Atomtechnik **21** (1976) 114.
93. J. Sornein, Symposium „Entsorgung der Kerntechnik“, Deutsches Atomforum, Mainz, 19./20. Jan. 1976, S. 125.
94. R. Kroebel, Dtsch. Bericht KFK-2255 (1977).
95. D. E. Horner, USAEC-Report ORNL-4724 (1971).
96. F. Baumgärtner, Chem.-Ing.-Techn. **42** (1970) 653.
97. W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, H. J. Bleyl, D. Ertel, G. Koch u. E. Warnecke, Dtsch. Bericht KFK-2396 (im Druck).



