

Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe

Autor(en): **Rometsch, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **147 (1967)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90669>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe

R. ROMETSCH (Mol, Belgien)

Es gehört zu den interessantesten Aufgaben der experimentellen physikalischen Chemie, Substanzen mit sehr ähnlichen Eigenschaften sauber voneinander zu trennen. Besonders fruchtbar sind Verfahren, die erlauben, kleine primäre Trenneffekte durch Vervielfachung zur möglichst vollständigen Trennung heranzuziehen.

Unterschiede in allen möglichen Materialkonstanten können dabei die Ursache des Primäreffektes sein. Um nur einige Beispiele zu nennen: Dampfdruckunterschiede führen zu Destillationsverfahren [1], Massenunterschiede zu Trennungen in Zentrifugen [2], Unterschiede in der chemischen Gleichgewichtskonstante zur Benutzung von Austauschkolonnen [3], Unterschiede im osmotischen Druck zu Membrantrennverfahren [4], wie sie die erstaunlichen Leistungen der Niere zu erklären vermögen, usw. Alle diese scheinbar so verschiedenen Trennverfahren weisen ein gemeinsames Merkmal auf: Zur Vergrößerung und Vervollständigung der Trennung werden zwei Materialströme, zwischen denen ein Trenneffekt auftritt, auf eine längere Strecke in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbei geführt, um den Primäreffekt zu vervielfachen. Das Studium solcher Gegenstrommultiplikationsverfahren bildete eines der bedeutenden Arbeitsgebiete meines verehrten Lehrers WERNER KUHN. Er hat darin richtungweisende Forschungsergebnisse erzielt und die allgemeine theoretische Behandlung auf ein sehr hohes Niveau gebracht.

In den letzten Jahren gelangte ein typischer Vertreter der Gegenstromtrennverfahren, die Gegenstromextraktion zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, zu entscheidender praktischer Anwendung in einem ganz neuen Arbeitsgebiet. Es handelt sich um die Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe. Sie stellt im wesentlichen ein Trennproblem dar, allerdings mit beträchtlichen technischen Komplikationen, gegeben durch die hohe Radioaktivität der zu behandelnden Stoffe und deren Fähigkeit, Kernspaltreaktionen einzugehen. Über die gefundenen Lösungen soll im folgenden berichtet werden.

Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen als Trennproblem

Die heutigen Nuklearkraftwerke benutzen die Kernspaltung von Uran als energispendende Reaktion. Das Uran wird in fester Form als Metall oder Oxid eingesetzt, entweder in seiner natürlichen Isotopenzusammen-

setzung, d. h. mit etwa 0,7% Uran der Massenzahl 235 und dem Rest als ^{238}U ; oder da die ^{235}U -Kerne hauptsächlich an der Spaltreaktion beteiligt sind, als «angereichertes Uran». Darunter versteht man Gemische, in denen der Gehalt an Isotop ^{235}U künstlich – übrigens ebenfalls mit Hilfe multiplikativer Trennverfahren – auf einige Prozent erhöht wurde.

Zum Einsatz als Kernbrennstoff muss das Uran sehr weitgehend von Verunreinigungen befreit, d. h. kostspieligen Reinigungsverfahren unterworfen werden. Dass Isotopenanreicherungsverfahren im allgemeinen, diejenigen für Uran im besonderen, ebenfalls einen sehr hohen Aufwand erfordern, ist bekannt. Der fertige Kernbrennstoff hat also einen beträchtlichen Wert. Demgegenüber steht die Tatsache, dass, bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Uran, nur etwas mehr als 1% des Spaltenergiewertes bei einmaligem Durchgang durch den Kernreaktor gewonnen werden kann. Aus diesem Umstand ergibt sich der wirtschaftliche Zwang, das Uran aus den abgebrannten Kernbrennstoffen wieder aufzuarbeiten, um es erneut zur Energiegewinnung einsetzen zu können.

Durch die Spaltung im Kernreaktor entstehen aus dem Uran etwa 50 verschiedene Elemente mittlerer Massenzahlen. Die meisten dieser Spaltprodukte sind radioaktive Isotopen bekannter Elemente. Viele sind ausgezeichnete Absorber für Neutronen. Ihre Ansammlung im Kernbrennstoff macht diesen untauglich; die durch Neutronenvervielfachung gesteuerte Spaltkettenreaktion im Reaktor wird abgebremst, die Kernbrennstoffe gelten als «abgebrannt».

Neben der Spaltung geht aber noch eine andere Neutronenreaktion im Kernreaktor vor sich. Das im Überschuss vorhandene Uranisotop mit der Massenzahl 238 absorbiert Neutronen und geht nach zweimaligem radioaktivem Zerfall in Plutonium über. Dieses, ein Transuranelement mit der Ordnungszahl 94, das in der Natur nur in verschwindend kleinen Mengen vorkommt, ist selber wieder mit Neutronen spaltbar; es kann also als neuer Kernbrennstoff eingesetzt werden.

Aus dem Gesagten lässt sich die Aufgabe der Kernbrennstoffregeneration definieren: Das noch vorhandene Uran, das neugebildete Plutonium und die in gewissem Sinn die Asche darstellenden Spaltprodukte müssen sauber voneinander getrennt werden.

In Tabelle 1 ist eine typische Zusammensetzung von abgebranntem Kernbrennstoff aus einem Kraftwerksreaktor wiedergegeben.

Die β -Zerfälle der meisten Spaltprodukte sind von der Aussendung durchdringender γ -Strahlen begleitet. Dadurch wird die Strahlungsintensität eines Spaltproduktgemisches nach Tabelle 1 noch um etwa ein Drittel der β -Aktivität erhöht.

Um die Trennarbeit in Angriff nehmen zu können, gilt es zunächst, das ganze Gemisch in Salpetersäure aufzulösen. Die Auflösung geht nach altbekannten chemischen Reaktionen vor sich, bietet jedoch beträchtliche technologische Schwierigkeiten. Darauf möchte ich später eingehen.

Die Wahl des Trennverfahrens wird wesentlich beeinflusst von der hohen Radioaktivität der erhaltenen Lösung. Die ersten Verfahren, 1942

Tabelle 1

Wesentliche Bestandteile in 1000 kg Uran nach Abbrand in Druckwasserreaktor mit folgenden Charakteristiken

Elektrische Leistung	257 000 kW	Abbrand	16 500 MW-Tage/t U
Anfangsanreicherung	3,5% ²³⁵ U	Abbranddauer	1000 Tage
Uranladung	50 t	Abkühldauer	120 Tage

Element	Gewicht in kg	β -Aktivität in Curie
Uran	976	0,68
Plutonium	6,2	11 000
Spaltprodukte:	10,83	2 102 000
Cäsium	1,6	96 000
Strontium	0,23	232 000
Barium	0,02	1 800
Yttrium	0,33	210 000
Lanthan	0,64	–
Cerium	0,20	633 000
übrige seltene Erden	2,50	172 000
Zirkonium	2,50	250 000
Niobium	0,05	326 000
Molybdän	1,65	–
Technetium	0,41	–
Ruthenium	0,30	117 000
Rhodium	0,20	–
übrige Elemente	0,70	15 000

entwickelt [5], beruhen auf Fällungen von Wismutsalzen, die Uran und Plutonium mitreißen. Es zeigte sich jedoch bald, dass die Behandlung grösserer Mengen radioaktiver fester Stoffe, das wiederholte Filtrieren und Auswaschen, insbesondere die mechanische Handhabung der Filterkuchen, gerade wegen der hohen Radioaktivität ein schwieriges Unterfangen darstellt. Ausserdem erwiesen sich die Ausbeuten als ungenügend.

Es ist heute üblich, Ausbeutegarantien für Uran und Plutonium von 98 bis 99% anzubieten. Die Reinheitsanforderungen an die Produkte ergeben sich einmal aus ihrer Verwendungsart als Kernbrennstoffe: Es können nur ganz kleine Mengen von neutronenabsorbierenden Verunreinigungen toleriert werden. Ausserdem muss die Radioaktivität auf ein so geringes Mass heruntergebracht werden, dass der komplizierte Fabrikationsvorgang für die neuen Brennelemente – in Abbildung 1 ist eine Auswahl gebräuchlicher Typen wiedergegeben – nicht durch die Strahlung behindert wird. Für die störenden Elemente sind erlaubte Grenzkonzentrationen in den Produktspezifikationen festgelegt. Die hauptsächlichsten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

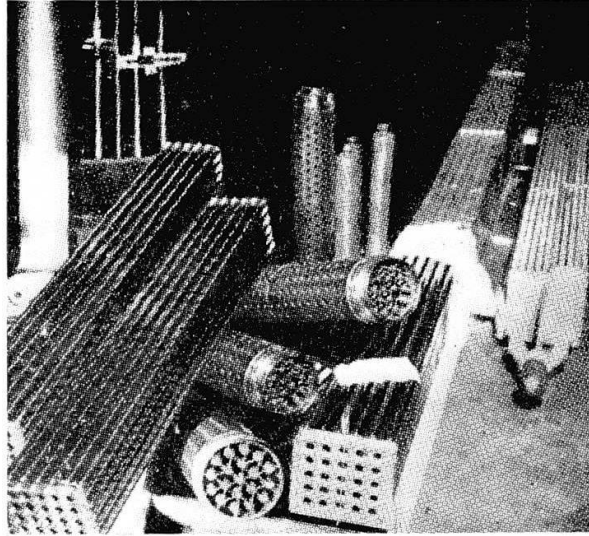


Abbildung 1
Brennelemente

Tabelle 2
Produktspezifikationen

<i>Uran</i>	
V, Cr, Mo, W	$7 \cdot 10^{-3} \%$
S, C	$7 \cdot 10^{-2} \%$
Si, P	$3 \cdot 10^{-2} \%$
Halogene	$3 \cdot 10^{-3} \%$
B	$10^{-4} \%$
Sb, Nb, Ru, Ta, Ti	$10^{-4} \%$
Pu	$10^{-6} \%$
β -Aktivität	$\leq 1,4 \cdot 10^{-3}$ Curie/kg
<i>Plutonium</i>	
Metalle	$\leq 0,5\%$
β -Aktivität	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$ Curie/kg

Vergleicht man diese Werte, vorab die β -Aktivität, mit derjenigen des ursprünglichen Gemisches, so ergibt sich die Forderung, eine ganze Anzahl von Verunreinigungskonzentrationen im Verhältnis 1:1000000 bis 1:10000000 herunterzusetzen. Man spricht von Dekontaminationsfaktoren von 10^6 bis 10^7 . Es ist offensichtlich, dass hier nur ein multiplikatives Trennverfahren zu praktischen Lösungen verhelfen kann.

Gegenstromextraktion zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten erlaubt am einfachsten, die vielfach verschiedenen chemischen Eigenschaften der abzutrennenden Stoffe zu berücksichtigen. Ausserdem sind Flüssigkeiten ferngesteuert, hinter Abschirmungen, relativ einfach zu manipulieren. Sie können beliebig von Gefäss zu Gefäss transferiert und mit anderen Flüssigkeiten in Kontakt gebracht werden.

Die Auswahl des Extraktionssystems

Es stellt sich nun die Frage, welches System von zwei Flüssigkeiten die durch die Trennaufgabe gestellten Anforderungen erfüllen kann.

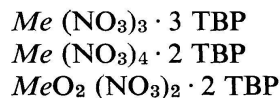
Die eine flüssige Phase muss jedenfalls aus einer wässrigen Lösung bestehen. Sie darf aus Korrosionsgründen nur Nitrate und überschüssige Salpetersäure enthalten. Das Extraktionsmittel soll selektiv Uran und Plutonium aufnehmen können. Zwischen den beiden Flüssigkeiten soll ein genügender Unterschied im spezifischen Gewicht für ein rasches Auseinanderfallen der beiden Phasen nach Vermischung sorgen. Die Viskosität muss niedrig sein; ebenfalls die Grenzflächenspannung, um Emulsionen zu vermeiden. Ausserdem dürfen die beiden Flüssigkeiten nur unwesentlich ineinander löslich sein. Schliesslich muss das Extraktionsmittel – es kommen offensichtlich nur organische Verbindungen in Frage – eine geringe Zersetzungsrate unter dem Einfluss der radioaktiven Strahlung aufweisen.

Im Ames Laboratory des Iowa State College wurde 1945 [6] zum erstenmal Tributylphosphat auf seine Eignung als Extraktionsmittel geprüft. Dieser Stoff war zufällig leicht zugänglich, da er in der Kunststoffindustrie ausgedehnte Verwendung findet. Nach Verdünnung mit Petroleumfraktionen (Kerosen) zur Anpassung der Dichte- und Viskositätseigenschaften erwies es sich als ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Uran und Plutonium. Mit grossem Aufwand betriebene Forschungen zur Auffindung eines besseren, hauptsächlich eines noch strahlenbeständigeren Extraktionsmittels haben bisher keine entscheidenden Resultate gezeitigt. Tributylphosphat wird heute in allen Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe verwendet, aber auch in vielen anderen Metallreinigungsverfahren. Unter der Abkürzungsbezeichnung TBP ist es in der Nuklearindustrie zum Begriff geworden.

Die Fähigkeit des TBP, Metallsalze in der organischen Phase löslich zu machen, beruht auf Komplexbildung. Je nach Wertigkeit der Metall- oder Metall-oxi-gruppen werden den Komplexen die in Tabelle 3 zusammengestellten Formeln zugeschrieben.

Tabelle 3

Tributylphosphat-Komplexe



Das Metallatom ist immer von 6 Liganden umgeben. Die Tendenz zur Komplexbildung bestimmt die Extrahierbarkeit; denn nur in Form von TBP-Komplexen sind die Metallsalze in der organischen Flüssigkeit löslich.

Die massgebende Konstante für die Extrahierbarkeit, und damit für den Trennvorgang in der Gegenstromextraktion, ist der Verteilungs-

koeffizient. Er ist definiert als Verhältnis der Konzentration des betreffenden Metalls in der organischen Phase zur entsprechenden Konzentration in der wässrigen Phase, wenn sich die beiden Flüssigkeiten miteinander im Gleichgewicht befinden. Im TBP-System ist dieser Verteilungskoeffizient eine Funktion der Komplexbildung. Starke Tendenz zur Komplexbildung ergibt gute Extrahierbarkeit, geringe Komplexbildung erlaubt nur niedrige Konzentrationen im Extraktionsmittel.

Danach kann man die zu trennenden Metalle im Gemisch des im Kernreaktor «abgebrannten» Urans in Gruppen einteilen. In Tabelle 4 sind sie zu 3 Hauptgruppen zusammengefasst.

Tabelle 4
Komplexbildung (KB) und Extrahierbarkeit (EB)

Gruppen	<i>KB</i>	<i>EB</i>
<i>1. Gruppe</i>		
UO ₂ , PuO ₂ , Pu ^{IV} , U, Zr, Ce ^{IV} , RuNO	stark	gut bis sehr gut
<i>2. Gruppe</i>		
Pu ^{III} , Y, Ce ^{III} , La, übrige seltene Erden, Nb	mittel	mässig
<i>3. Gruppe</i>		
Cs, Sr, Ba, Mo, Tc, Ru ^{IV} , Rh	schwach	sehr schwach

Uranyl-, Plutonyl-, Plutonium- und Uransalze sind starke Komplexbildner und befinden sich deshalb in der ersten Gruppe der gut bis sehr gut extrahierbaren Substanzen. Aber auch Zirkonium- und vierwertige Ceriumnitrate sowie Rutheniumnitrosyl-Verbindungen befinden sich in dieser Gruppe. Das bedeutet, dass zu ihrer sauberen Trennung von Uran und Plutonium hohe Multiplikation eines kleinen Trenneffektes erforderlich ist. Alle übrigen Elemente der zweiten und dritten Gruppe sind relativ leicht abtrennbar.

Die Möglichkeit, das Plutonium vom Uran zu trennen, kann ebenfalls aus der Tabelle 4 abgelesen werden. Obwohl diese beiden Elemente unter Umständen als Gemische zur Herstellung neuer Kernbrennstoffe verwendet werden können, muss doch meistens eine sehr weitgehende Trennung gewährleistet werden. Namentlich immer dann, wenn angereichertes Uran eingesetzt wird, das nach der chemischen Aufarbeitung einem Wiederanreicherungsprozess in der Isotopentrennanlage unterworfen wird, müssen die in Tabelle 2 angegebenen sehr strengen Spezifikationen bezüglich Plutoniumkonzentration im Uran eingehalten werden. Danach muss der Plutonium-Dekontaminationsfaktor des Urans mindestens 10⁶ betragen. Das dreiwertige Plutonium tritt in der mittleren Gruppe der mässig extrahierbaren Salze auf, während das Uran in allen praktisch vorkommenden Wertigkeitsstufen zu den gut extrahierbaren gehört. Das

bedeutet, dass durch Zugabe von Reduktionsmitteln, die das Plutonium in den dreiwertigen Zustand überführen, ein günstiger primärer Trenneffekt zwischen Uran und Plutonium erzielt werden kann.

In den in der organischen Phase löslichen TBP-Komplexen der Metallsalze sind auch Nitrationen eingebaut. Der Chemiker entnimmt daraus, dass die Komplexbildung und damit die Extrahierbarkeit auch mit Hilfe des Salpetersäuregehaltes der wässrigen Phase beeinflusst werden kann. Tatsächlich hängt der Verteilungskoeffizient von Uran zwischen organischer und wässriger Lösung von der Uranylнитrat- und der Salpetersäurekonzentration ab. Die funktionellen Zusammenhänge bei einer Temperatur von 25 °C sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Salze des vierwertigen Plutoniums verhalten sich grundsätzlich ähnlich.

Apparate zur Gegenstromextraktion

Aus dem bisher Gesagten könnte man ein Prinzipschema der Trennvorgänge in der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen aufbauen. Ein wesentlicher Aspekt für die praktische Durchführung ist jedoch noch hinzuzufügen: die Gestaltung der Apparate zur Gegenstromextraktion.

Während der wenigen Jahrzehnte der Entwicklungsgeschichte dieser Verfahren sind eine Vielzahl von Konstruktionsmöglichkeiten vorgeschlagen worden. Zwei Grundtypen haben in der Nuklearindustrie Eingang gefunden: die sogenannten Mischer-Abscheider und die Pulskolonnen.

Die ersteren ergeben sich aus dem Wunsch, die bekannte Laboratoriumsmethode des Ausschüttelns im Scheidetrichter kontinuierlich zu gestalten. In einem Gefäß mit Rührer, dem Mischer, werden die beiden Flüssigkeiten mechanisch zu kleinen Tröpfchen verteilt, deren grosse Grenzfläche eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen ermöglicht. Das Tröpfchengemisch fließt in einen nächsten Behälter ohne Rührer, den Abscheider, indem sich die Phasen wieder zu homogenen Schichten scheiden. Durch Überläufe wird dann dafür gesorgt, dass die beiden Schichten in entgegengesetzter Richtung zum nächsten Mischer fließen. Solche Apparate werden in den französischen, englischen und der im Bau befindlichen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage verwendet.

Pulskolonnen, wie sie in einigen amerikanischen und in der europäischen Eurochemic-Anlage eingebaut sind, erheischen eine etwas erschwerte Funktionskontrolle [7]. Sie haben jedoch den Vorteil, kürzere Kontaktzeiten zwischen den Phasen zu ermöglichen. Im Hinblick auf die begrenzte Strahlenbeständigkeit der organischen Lösungsmittel und die ständig steigenden spezifischen Aktivitäten der zur Aufarbeitung gelangenden Kernbrennstoffe kommt diesem Umstand besondere Bedeutung zu.

Das Funktionsprinzip der Pulskolonnen ist in Abbildung 3 dargestellt. In einem Rohr sind in kurzen Abständen von etwa 10 cm Siebplatten eingebaut. Die organische, leichte Phase fließt von unten nach oben; die wässrige, schwere Phase von oben nach unten. Auf ein

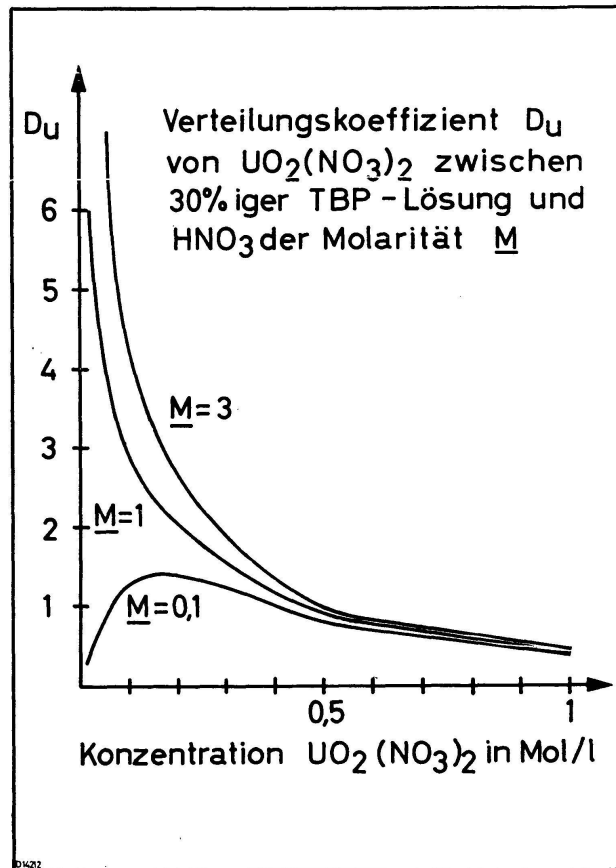


Abbildung 2

Verteilungskoeffizient D_u

kommunizierendes Rohr werden bis zu 70 Pressluftstöße je Minute gegeben. Dadurch schwingt die gesamte Flüssigkeitssäule im Kolonnenrohr auf und ab; die beiden Phasen werden abwechselnd durch die Siebplatten gepresst und verteilen sich zu kleinen Tröpfchen. Die Abscheidung erfolgt im untern, erweiterten und siebplattenlosen Teil der Kolonne [8].

Fliessbild einer Extraktionsanlage zur Kernbrennstoffaufarbeitung

Unter Verwendung von Pulskolonnen ergibt sich das Fliessbild des zentralen Extraktionsteiles einer Wiederaufarbeitungsanlage [9] für Kernbrennstoffe, wie es in Abbildung 4 dargestellt ist. Es handelt sich um den ersten Extraktionskreislauf, in dem die Auftrennung in drei Ströme erfolgt:

- Aus der ersten Kolonne fließt unten eine hochradioaktive Spaltproduktlösung ab. Sie enthält über 98% der im abgebrannten Kernbrennstoff angesammelten Spaltprodukte.

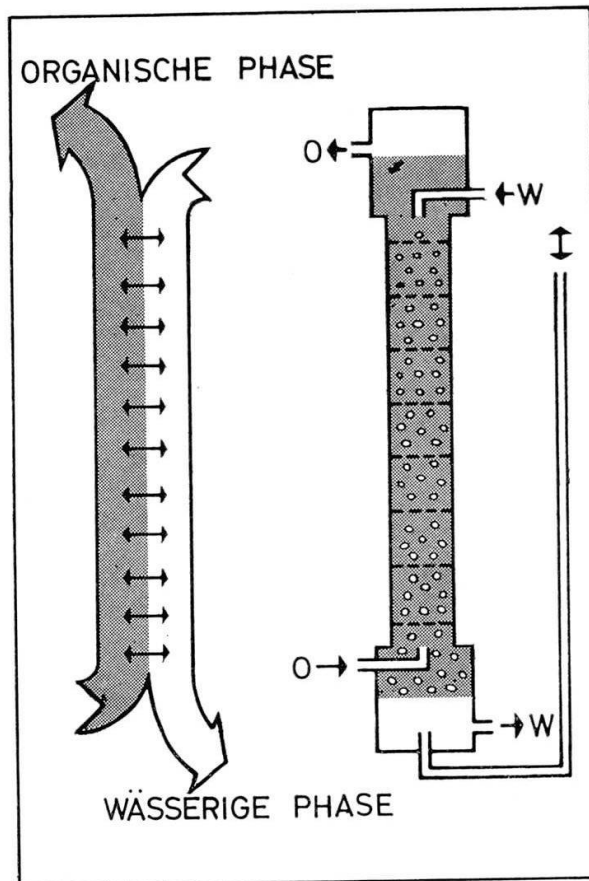


Abbildung 3
Pulskolonnenprinzip

- Aus der vierten Kolonne tritt ebenfalls in der wässrigen Phase am unteren Ende die weitgehend vorgereinigte Plutoniumlösung aus. Sie wird nach Aufkonzentration in einem Eindampfer einem zweiten Extraktionszyklus zugeführt. Dort wird durch nochmalige Extraktion in organisches Lösungsmittel und Rückextraktion in Salpetersäure die Reinigung vervollständigt. Schliesslich gelangt die Plutoniumlösung in einen kontinuierlich arbeitenden Ausfälliger, in dem Plutoniumoxalat niedergeschlagen wird. Dieses wird gewaschen, getrocknet und zu Plutoniumdioxid verglüht.
- Aus der letzten Kolonne fließt die wässrige Uranlösung ebenfalls über einen Eindampfer einem zweiten Extraktionszyklus zu. Die Uranlösung muss schliesslich noch eine Silicagel-Adsorptionskolonne passieren, in der die letzten Spuren der hartnäckig das Uran begleitenden Zirkoniumsalze zurückgehalten werden.

Die Unterteilung der ersten Auswaschung der Spaltprodukte auf die zwei Kolonnen I und II ist durch die konstruktive Begrenzung der Kolonnenlänge bedingt. Die erste Kolonne ist 12 m lang. Die Untertei-

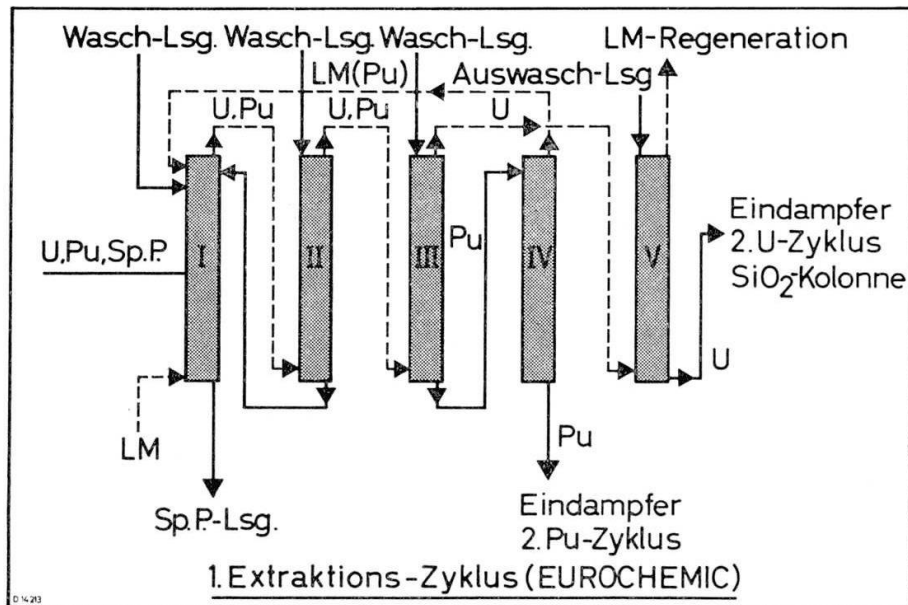


Abbildung 4

1. Extraktionszyklus

lung erlaubt jedoch auch durch Anpassung der Säurekonzentration der beiden Waschlösungen und der Kolonnentemperatur den unterschiedlichen Extraktionsbedingungen für die eine und die andere Gruppe von Spaltprodukten gerecht zu werden.

Den Waschlösungen der dritten Kolonne setzt man Reduktionsmittel zu, um das Plutonium durch Überführung in den dreiwertigen Zustand in die wässrige Phase zu zwingen. Das Uran bleibt bis zur letzten Kolonne in der organischen Phase, wo es dann erst durch Erniedrigung der Salpetersäurekonzentration, und damit Zersetzung des TBP-Komplexes, in die wässrige Lösung zurückextrahiert wird.

In allen fünf Kolonnen, die in kontinuierlichem Betrieb miteinander verkettet arbeiten, sind in allen Zu- und Abflüssen ganz bestimmte Konzentrationsbedingungen und Fließgeschwindigkeiten einzuhalten. Man ermittelt sie einerseits aus den Gleichgewichtsdaten (Verteilungskoeffizienten) und andererseits aus der experimentell bestimmten Trenngüte (Multiplikationseffekt) der Kolonnen. In ausgedehnten Entwicklungsarbeiten sind die Grundlagen der Extraktionskolonnentechnologie erarbeitet worden, auf die im folgenden kurz eingegangen sei.

Extraktionskolonnentechnologie

Einfach zu übersehende Verhältnisse in Gegenstromextraktionskolonnen ergeben sich, wenn die Verteilungskoeffizienten einen konstanten Wert beibehalten, unabhängig von der Konzentration des betrachteten Stoffes und der übrigen Gemischbestandteile. Solche Ver-

hältnisse lassen sich experimentell verwirklichen beim Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen. Betrachtet man einen beliebigen Ausschnitt aus einer Gegenstromkolonne, dessen Länge dadurch definiert ist, dass die daraus austretenden Ströme miteinander im Gleichgewicht stehen, dann gelten zwei ganz einfache Gleichungen zur Beschreibung des Extraktionsvorganges. Ein solcher Ausschnitt – man nennt ihn eine «Trennstufe» – mit seinen Grundgleichungen ist in Abbildung 5 dargestellt.

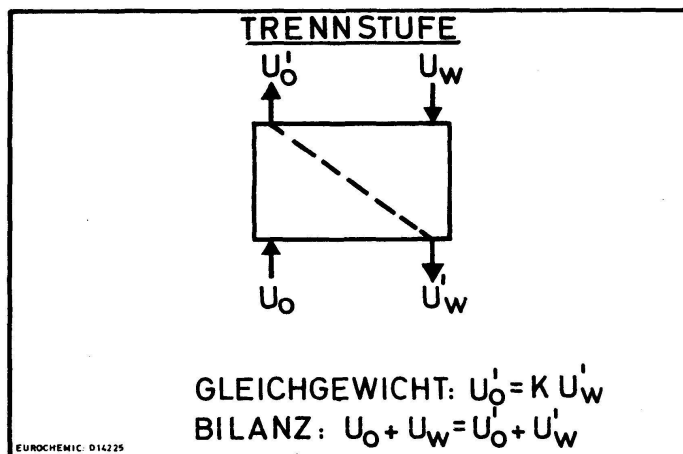


Abbildung 5
Trennstufe

Die erste Gleichung bestätigt die Definition der Trennstufe: Die austretenden Ströme sind miteinander im Gleichgewicht, die Konzentration in der organischen Phase ist mit der Konzentration in der wässrigen Phase durch einen konstanten Faktor verknüpft. Bei konstant gehaltenen Geschwindigkeiten der beiden Ströme stehen auch die austretenden Mengen gelösten Stoffes in konstantem Verhältnis. Die Konstante K stellt das Produkt aus Verteilungskoeffizient und Geschwindigkeitsverhältnis dar.

Die zweite Gleichung gibt die Stoffbilanz der Trennstufe wieder. In kontinuierlichem Betrieb muss eine Gegenstromkolonne im stationären Zustand betrieben werden. Die gelösten Stoffe dürfen sich nirgends ansammeln, alle Konzentrationen sind zeitlich konstant und nur örtlich verschieden. Die in die Trennstufe eintretenden Mengen sind den daraus austretenden gleich.

Die zwei einfachen Gleichungen über alle Trennstufen einer Kolonne miteinander verknüpft ergeben geometrische Konzentrationsreihen von Stufe zu Stufe [10]. Für zwei Stoffe durchgeführt, erhält man aus dem Konzentrationsverhältnis am oberen Ende, verglichen mit demjenigen am unteren Ende, die Trennleistung. Aus ihrer experimentellen Bestimmung errechnet man umgekehrt die Trennstufenzahl.

Für den Fall von nicht konstantem, konzentrationsabhängigem Verteilungskoeffizienten bedient man sich zur Bestimmung der notwendigen Trennstufenzahl eines graphischen Verfahrens. Man benutzt das McCabe-Thiele-Diagramm [11], wie es in Abbildung 6 für die Uranverteilung in der ersten Kolonne der Wiederaufarbeitungsanlage dargestellt ist. Auf der Ordinate sind die Konzentrationen in der organischen Phase, auf der Abszisse diejenigen in der wässrigen Phase aufgetragen. Die dick ausgezogenen Kurven geben die Gleichgewichtslinien wieder (bei konstanten Verteilungskoeffizienten wären sie Gerade), entsprechend den in den verschiedenen Teilen der Kolonne herrschenden Salpetersäurekonzentrationen. Wenn die betrachtete Kolonne ihr Arbeitsgleichgewicht erreicht hat, dann liegen die den Bilanzgleichungen jeder beliebigen Trennstufe entsprechenden Urankonzentrationen auf Geraden im McCabe-Thiele-Diagramm. Die Neigung der Geraden ergibt sich aus dem Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Ströme. Oberhalb des Speisepunktes erhält man die mit «Extrahieren» bezeichnete Bilanzlinie. Im untern Teil, in dem der wässrige Strom durch den Zufluss der Speiselösung erhöht ist, ergibt sich die mit «Waschen» angeschriebene Bilanzlinie.

Man sucht nun zunächst den der Urankonzentration in der Speiselösung entsprechenden Punkt auf der Gleichgewichtslinie auf. Aus dem auf gleicher Höhe liegenden Bilanzpunkt auf der Extraktionslinie erhält man die Urankonzentration in der organischen Phase, wie sie aus der Speisetrennstufe austritt. Senkrecht darunter liegt auf der Gleichgewichtslinie die der nächst höher liegenden Trennstufe zugehörige Gleichgewichts-

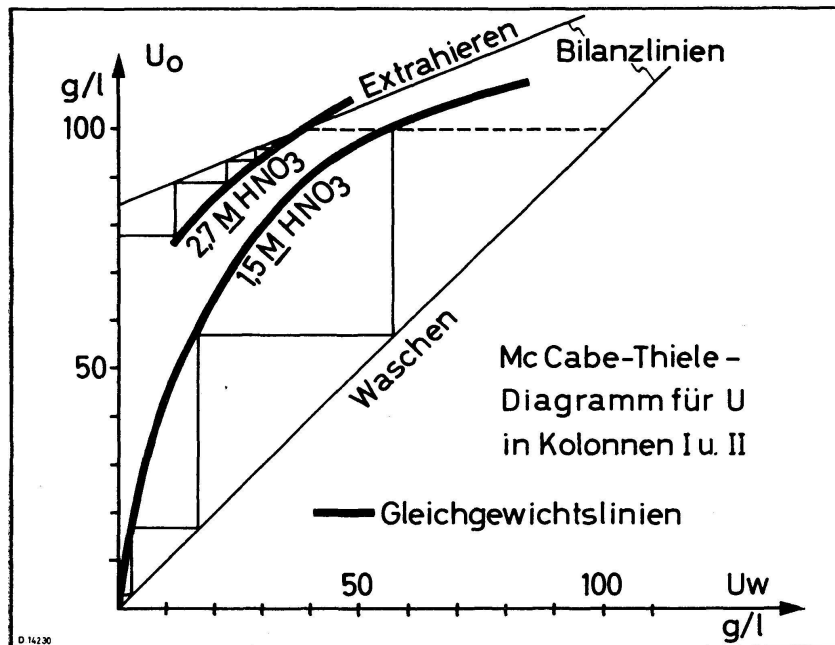


Abbildung 6

McCabe-Thiele-Diagramm

einstellung. Auf gleicher Höhe dazu, wiederum auf der Extraktionslinie, liest man die Konzentration der austretenden organischen Phase ab usw.

Jede Treppenstufe des erhaltenen Streckenzuges entspricht einer Trennstufe in der Extraktionskolonne. Die Gesamtzahl der Trennstufen vermittelt ein Bild über die Multiplikation des Trenneffektes. Auf der Ordinate liest man schliesslich die Urankonzentration in der aus der Kolonne austretenden organischen Phase ab.

Das entsprechende Verfahren für den untern Teil der Kolonne liefert die Trennstufenzahl für den Auswaschteil. Der Abszissenabschnitt der Treppenlinie gibt den Uranverlust in der wässrigen Spaltproduktlösung an. Genaue Ablesung ist nur bei Darstellung in logarithmischem Massstab möglich.

Um den Trennvorgang zu überblicken und die notwendige Trennstufenzahl für die verlangte Reinigung zu bestimmen, sind für jeden einzelnen Gemischbestandteil solche Treppenkurven aufzustellen. Gegenseitige Beeinflussung von Bestandteilen wird durch die experimentell bestimmten Gleichgewichtskurven berücksichtigt. Für die ersten beiden Kolonnen des ersten Extraktionszyklus der Wiederaufarbeitungsanlage erhält man den in Abbildung 7 dargestellten Konzentrationsverlauf für Uran und Plutonium entlang den Kolonnen. Die beiden Kolonnen, die ja nur aus konstruktiven Gründen nebeneinandergestellt sind, bilden eine Einheit und sind für die theoretische Betrachtung als übereinanderliegend angenommen. Statt die Kurven für jedes einzelne Spaltprodukt aufzuzeichnen, ist zur Vereinfachung in Abbildung 7 der experimentell ermittelte Verlauf der gesamten β -Aktivität entlang der Kolonne wiedergegeben.

Um die komplexen Extraktionsvorgänge beherrschen zu lernen, sind ausgedehnte Vorarbeiten mit inaktiven Lösungen unumgänglich. Während der Vorbereitungen für den Bau der Eurochemic-Anlage sind auch Experimente mit Glaskolonnen durchgeführt worden. Abbildung 8 vermittelt das Bild einer solchen Kolonne im Betriebszustand. Man erkennt darauf die feine Verteilung der durcheinander hindurch fliessenden Flüssigkeiten. Die grosse Phasengrenzfläche erlaubt einen raschen Austausch zwischen den Phasen, so dass eine effektive Trennstufe im günstigsten Fall nur etwa 50 cm der Kolonne beansprucht.

Die Kolonnen der Wiederaufarbeitungsanlage sind aus rostfreiem Stahl konstruiert und mit allen Zu- und Produktleitungen vollständig verschweisst. Abbildung 9 gibt einen Einblick in die Betonzelle, in der fünf Extraktionskolonnen montiert sind.

Im aktiven Betrieb werden alle Kolonnen «blind» gefahren. Nur die Messinstrumente und die Steuerorgane im Kontrollraum (Abb. 10) sind dem Operateur zugänglich. Die Kolonneninstrumentierung muss gestatten, insbesondere die Uran- und Plutoniumkonzentrationen unter strenger Kontrolle zu halten. Nicht nur um die Verluste dieser wertvollen Produkte klein zu halten, sondern auch um Ansammlungen von spaltbarem Material zu vermeiden. Mit weniger als 1 kg Plutonium in wässriger Lösung, in günstiger geometrischer Anordnung, können Ketten-

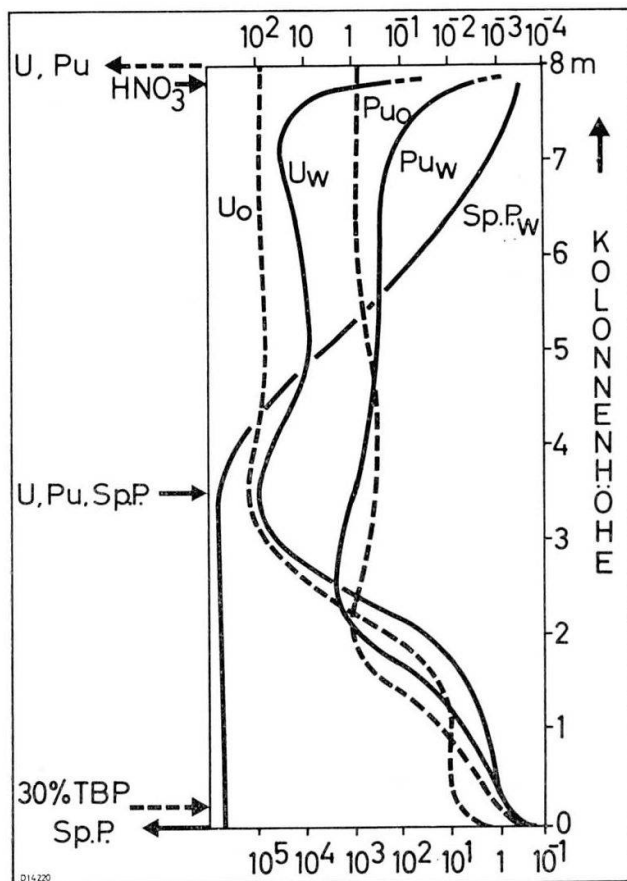


Abbildung 7
Konzentrationsverlauf U, Pu, Spaltprodukte

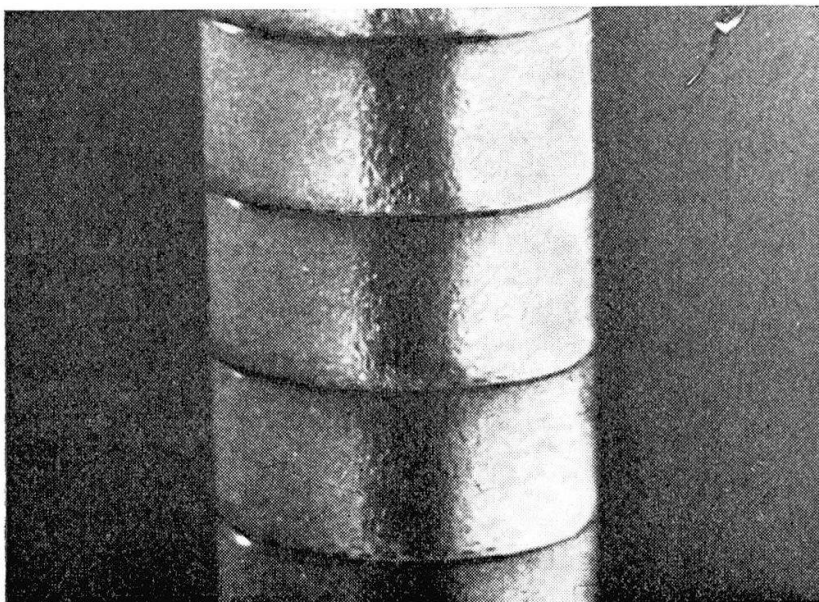


Abbildung 8
Glaskolonne

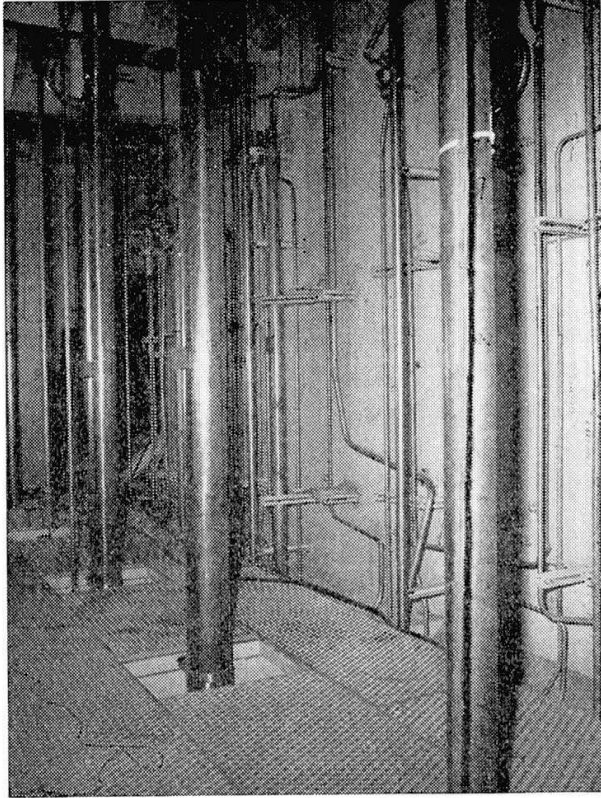


Abbildung 9
Kolonnenzelle

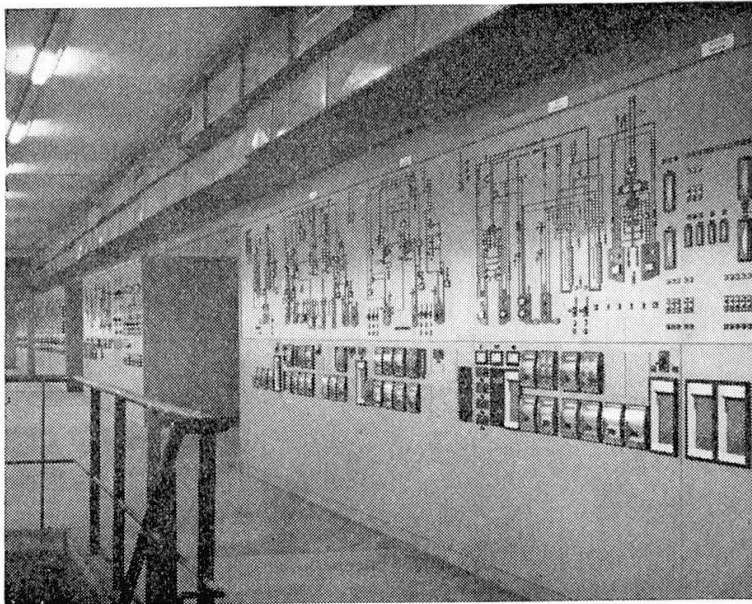


Abbildung 10
Kontrollraum

spaltreaktionen auftreten, wie sie im Kernreaktor zur Energiegewinnung unter Kontrolle durchgeführt werden. In der Aufarbeitungsanlage sind solche «kritische» Zustände mit allen Mitteln zu vermeiden. Damit kommen wir zu einem der wichtigsten technologischen Probleme der Kernbrennstoffaufbereitung.

Kritikalitätsprobleme

Eine Anordnung von spaltbarem Material, z. B. Uran 235 oder Plutonium, nennt man «kritisch», wenn eine zufällige Kernspaltung durch jederzeit und überall in geringer Zahl vorhandene Neutronen zu einer Kettenspaltreaktion führt. Jedes bei der Spaltung verbrauchte Neutron wird im Mittel durch ein neues ersetzt. Neubildung von Spaltneutronen und Neutronenverluste durch Absorption oder Herausfliegen aus der Anordnung halten sich die Waage. Falls mehr Neutronen entstehen als verschwinden, wird die Anordnung «überkritisch», die Spaltreaktion entwickelt sich lawinenartig. Grosse Wärmemengen werden in kürzester Zeit freigesetzt, und es entstehen intensive Neutronen- und γ -Strahlenfelder.

Es gibt eine ganze Anzahl Methoden, in der Aufarbeitungsanlage kritische Anordnungen zu vermeiden. Massenlimitierung ist die einfachste, ist aber nicht immer anwendbar. Wenn 20 kg Plutonium in wenigen Tagen verarbeitet werden müssen, ist die Unterteilung in Chargen unter 500 g unpraktisch. Dann werden Konzentrationsbegrenzungen oder Vergiftung mit Neutronenabsorbern eingeführt. In der Eurochemic-Anlage werden am häufigsten geometrische Begrenzungen benutzt.

Eine geometrisch sichere Anordnung erhält man dann, wenn die Oberfläche einer Spaltmateriallösung, verglichen mit ihrem Volumen, gross ist. Neutronen, die durch die Oberfläche austreten, gehen für die Kettenspaltreaktion verloren, wenn noch Reflektionsmöglichkeiten ausgeschlossen werden.

Dieses Verfahren führt zu besonderen Konstruktionsformen der Gefässe und Apparate. Abbildung 11 zeigt dies am Beispiel des Auflösapparates für Brennstoffelemente. Seine Dimensionen sind so bemessen, dass darin Uran bis 1,6% Anreicherung an ^{235}U behandelt werden kann. Danach muss die Auflösung in einem Rohr (rechts im Bild) mit 19 cm Innendurchmesser stattfinden. Um das notwendige Lösungsvolumen zu erreichen, kann die Säure in ein Ringgefäss (links oben) überfliessen und zirkuliert von dort zurück in das Löserohr. Im Ringgefäss ist die Lösungsschichtdicke auf 20 cm begrenzt.

Die Auflösung von Brennelementen mit Anreicherungen bis 5% ^{235}U verlangt eine noch speziellere Konstruktion. In einem halbkreisförmigen flachen Gefäss sind drei Löserohre eingebaut. Die Lösung zirkuliert innerhalb des Apparates zwischen den Löserohren und den flachen Zwischengefässen. In den Kreuzungsstellen, dort, wo grössere Lösungsschichtdicken auftreten, sind feste, unlösliche Pakete von Neutronenabsorbern in der Konstruktion fixiert. Beide Auflöser sind aus Kor-

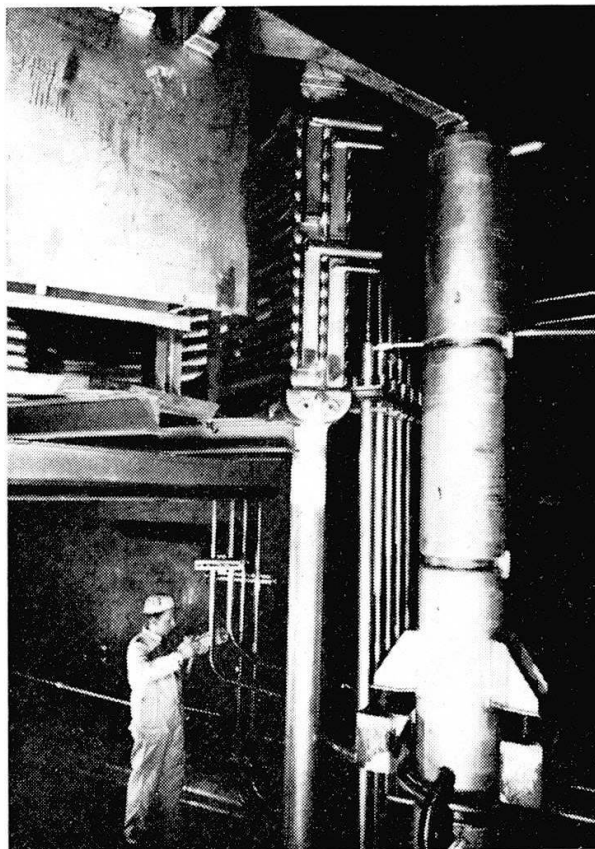


Abbildung 11

1. Auflöser

rosionsgründen aus einer besonderen Nickellegierung zusammengeschweisst.

Abschirmungen, Konzeption einer Wiederaufarbeitungsanlage

Die hohe Radioaktivität der Kernbrennstoffe bedingt, dass jede Handhabung, sei es der festen Brennelemente oder ihrer Auflösungen, immer hinter einer genügenden Abschirmung erfolgt.

Der Transport der Brennelemente geschieht in doppelwandigen Stahlgefäßen, die eine Zwischenschicht von 30 bis 40 cm Blei aufweisen. Abbildung 12 zeigt eine Auswahl solcher Transportbehälter in der Ankunftshalle der Eurochemic-Anlage. Um 1 t abgebrannten Urans zu verschicken, sind 20 bis 30 t Abschirmungen mitzuführen.

Das Ausladen der Transportbehälter wird unter Wasser vorgenommen, ebenso die Lagerung der Brennelemente vor der Auflösung. Durch eine Schicht von 3 m Wasser können alle heute vorkommenden Brennelemente gefahrlos manipuliert werden. Abbildung 13 vermittelt einen Blick in ein Lagerbecken für Kernbrennstoffe.

Sämtliche chemischen Operationen, Auflösen, Extrahieren usw. werden in Apparaten vorgenommen, die in dickwandigen Betonzellen

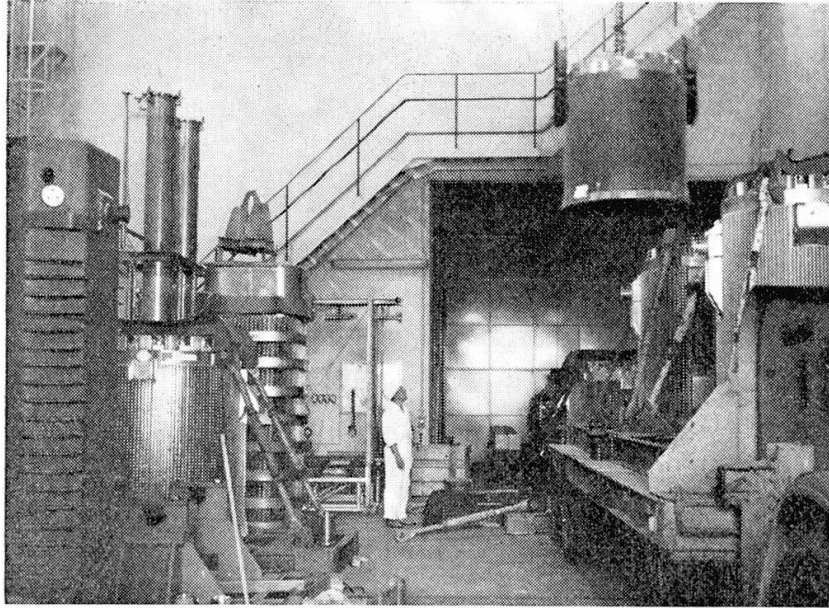


Abbildung 12

Transportbehälter

untergebracht sind. Das Kernstück einer Wiederaufarbeitungsanlage ist der Zellenblock; ein Horizontalschnitt durch denjenigen der Eurochemic-Anlage ist in Abbildung 14 wiedergegeben. Auflösung und erste Extraktion geschehen in den dickwandigen Zellen auf der linken Seite. Mit fortschreitender Reinigung gelangen die Produkte in Zellen mit geringerer Wandstärke. Auf der rechten Seite des Bildes sind die Räume für die Schlussreinigung des Plutoniums eingezeichnet. Wenn dieses Produkt hier angelangt, ist es so weit von γ -strahlenden Verunreinigungen befreit, dass es in Handschuhkästen verarbeitet werden kann.

Während des Betriebes darf der übrige Zellenblock nicht betreten werden. Selbst bei entleerter Anlage bleibt noch zuviel Aktivität zurück. Eventuelle Reparaturen in den Zellen können nur nach wochenlangem Auswaschen vorgenommen werden. Deshalb sind bewegliche Teile, Flansche und Ventile und ähnliche reparaturanfällige Apparateile im Zellenblock nicht verwendet worden. Sämtliche Apparaturen und Rohrleitungen (etwas über 100 km) in der ganzen Anlage sind aus rostfreiem Stahl oder Nickellegierungen gefertigt und von A bis Z miteinander verschweisst. Die wenigen unumgänglichen Ventile und Instrumente wurden in einer Zwischenzone zusammengefasst, die unter Vorsichtsmaßnahmen begangen werden kann. Alle normalen Operationen, wie Musterziehen, Apparatesteuerung, Transferieren von Lösungen usw., erfolgen von den im Süden angebauten zwei Reihen von Galerien aus. Abbildung 15 gibt einen Überblick über das Aufbereitungsgebäude, eine Betonkonstruktion von etwa 100 m Länge. Im Vordergrund erkennt man die Anlagen für die Lagerung der hochaktiven Spaltproduktlösungen und für die Behandlung der mittelaktiven Abwässer. Letztere gehört ebenfalls zu den entscheid-



Abbildung 13
Lagerbecken

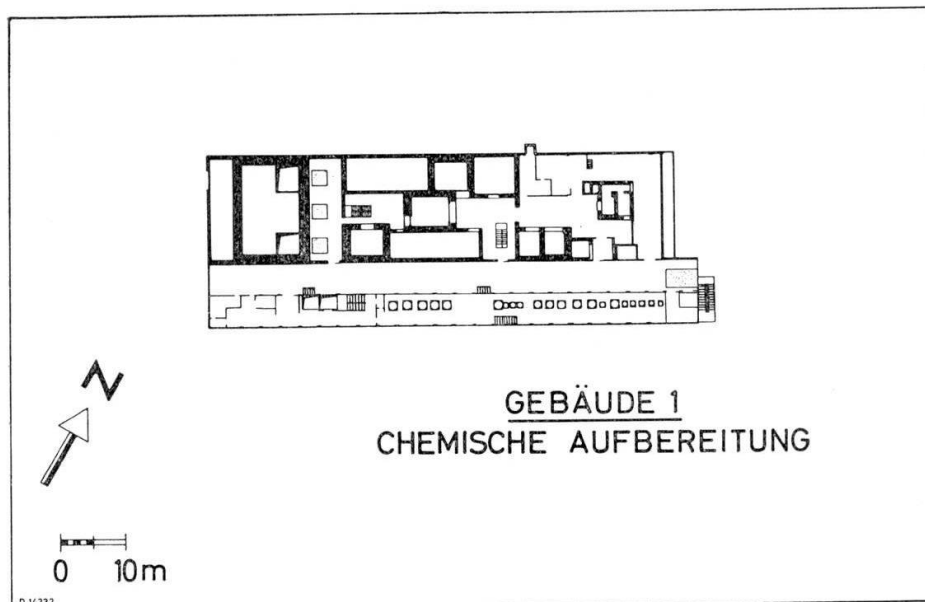


Abbildung 14
Zellenblock

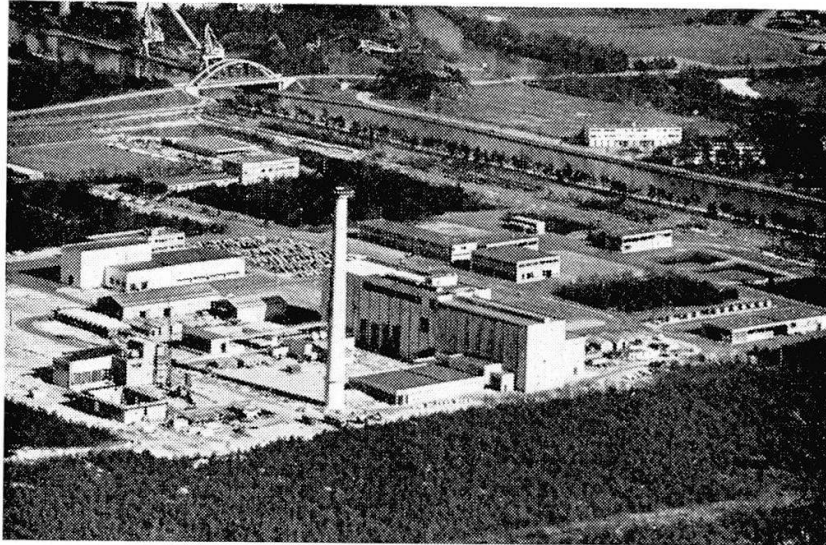


Abbildung 15
Gesamtansicht

den technologischen Problemen der Kernbrennstoffverarbeitung; ihre Besprechung an dieser Stelle würde jedoch zu weit führen.

Im ganzen gesehen, hat die Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe, trotz ihrer kurzen Entwicklungsgeschichte, einen hohen Stand praktischer Verwirklichung erreicht. Mit Ausnahme der Gegenstromextraktion, mit der ein elegantes und sehr wirksames Verfahren Eingang in die Praxis gefunden hat, werden jedoch noch sehr viele technische Notlösungen angewandt. Die heute einsetzende Breitenentwicklung der Nuklearindustrie eröffnet dem Erfindergeist ein weites Tätigkeitsfeld. Es kann auch mit Genugtuung festgestellt werden, dass zurzeit grosse Anstrengungen unternommen werden, wirksame Kontrollen einzuführen, um die Verwendung der Kerntechnik zu ausschliesslich friedlichen Zwecken sicherzustellen.

LITERATUR

1. KUHN, W.: *Helv.* 25, 252; 1942 und spätere Arbeiten.
2. KUHN, W.: *Z. physikal. Chem.* 189 A, 219; 1941.
3. THODE, H. G., und UREY, H. C.: *J. Chem. Phys.* 7, 34; 1939.
4. KUHN, W.: *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 276, 145; 1942.
5. THOMPSON, S. G., and SEABORG, G. T.: *Progr. nucl. Energy, ser. III, 1*, 163; 1956, sowie LAWROSKI, S.: *Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses. Atomic Energy, Geneva 1955, P/823* (1956).
6. WARF, J. C.: *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3257; 1949.
7. GEIER, R. G.: *Application of Pulse Columns to the Purex Process*, HW-49542, 1957.
8. DE WITTE, R.: *The Eurochemic Pulse Columns for Counter-Current Liquid-Liquid Extraction. Atompraxis* 12, 1; 1966.
9. DETILLEUX, E., et CENTENO, J.: *Applications de l'extraction liquide-liquide au traitement des combustibles irradiés. Industr. chim. belge* 32, 642; 1967.
10. ROMETSCH, R.: *Helv.* 33, 184; 1950.
11. TREYBAL, R. E.: *Liquid-Liquid Extraction*. McGraw Hill, 2nd ed.